



## 紫外分光光度法分析油气化探样品中芳烃及其衍生物类化合物

王 娜

中国地质调查局 沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110032

**摘 要:** 应用紫外分光光度法分析芳烃及芳烃衍生物, 以苯、萘、菲 3 种物质作为代表性物质, 选用正己烷为溶剂, 在 5 个特征波长下测试物质的吸光强度. 检出限为  $12.9 \times 10^{-9}$ – $20.5 \times 10^{-9}$ , 空白加标准确度为 98.9%–101.4%, 精密度为 3.73%–4.51%, 实际样品的加标回收分析基本满足要求. 在分析测试方法上做了优化, 对环境污染小, 对人体毒害低, 安全性高, 既缩减了成本又提高了效率. 该方法的准确度精密度高, 简便易行, 可满足地质行业分析测试的要求, 适用于油气化探样品中芳烃类的大批量集中分析测试.

**关键词:** 紫外分光光度法; 芳烃及芳烃衍生物; 苯-萘-菲; 正己烷; 特征波长; 油气化探

## ANALYSIS OF AROMATICS AND THEIR DERIVATIVES IN OIL-GAS GEOCHEMICAL SAMPLES BY ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRY

WANG Na

Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110032, China

**Abstract:** The ultraviolet spectrophotometry is used to analyze aromatics and their derivatives. Taking benzene, naphthalene and phenanthrene as representative substances, n-hexane as solvent, the photon absorbing intensity of the substances is measured at 5 characteristic wavelengths. The results show the detection limit of  $12.9 \times 10^{-9}$ – $20.5 \times 10^{-9}$ , accuracy of standard-addition in blank 98.9%–101.4% and precision 3.73%–4.51%, and the standard recovery analysis of practical samples basically meets the requirements. The analysis testing method is optimized, with low pollution to environment, low toxicity to human body and high safety, which both reduces cost and improves efficiency. The method is simple and feasible, with high accuracy and precision, and can meet the requirements for analysis and testing of geological industry, suitable for mass analysis testing of aromatics in oil-gas geochemical samples.

**Key words:** ultraviolet spectrophotometry; aromatics and derivatives; benzene-naphthalene-phenanthrene; n-hexane; characteristic wavelength; oil-gas geochemical exploration

### 0 引言

油气化探是有效的、可靠的、有较强适应性的且发展潜力巨大的油气勘探方法. 从 20 世纪 80 年代开始, 我国在地质勘探油气化探扫面工作中寻找油气藏

踪迹<sup>[1-3]</sup>. 油气藏中的烃类通过扩散-渗透-水动力方式不断地向油床上方及附近的地下水和土层中提供烃源<sup>[4-8]</sup>. 芳烃类作为主要的油气示踪类物质, 单环、双环、稠环芳烃、芳烃及衍生物是石油的重要组成部分

收稿日期: 2020-07-21; 修回日期: 2020-11-25. 编辑: 李兰英.

基金项目: 中国地质调查局项目“国家地质大数据汇聚与管理”(编号 DD20190383).

作者简介: 王娜(1980—), 女, 硕士, 高级工程师, 从事地质信息工作, 通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河大街 280 号, E-mail//53091480@qq.com

分<sup>[9-12]</sup>,具有特有的,明显的紫外、荧光特性,传统的紫外、荧光分光光度法可以有效地分析此类物质的含量.利用紫外分光光度法测定油气化探样品中芳烃及其衍生物<sup>[13-20]</sup>,建立含量与地下油气贮集间的相应关系,在油气化探上是一项值得研究的工作.笔者在分析测试方法上做了优化与改进,方法简便易行,对环境污染小,对人体毒害低,既缩减了成本又提高了效率,准确度和重复性满足要求,适用于油气化探样品中芳烃类的大批量集中分析测试.

## 1 试验部分

### 1.1 仪器设备

紫外分光光度计:美国 PE Lambda 650. 仪器参数:紫外光源,波长范围 200~400 nm;狭缝宽度为 2.0 nm. 检测器响应时间:0.2 s. 程序波长为 209 nm、220 nm、260 nm、275 nm、296 nm. 水平振荡器:分析天平.

### 1.2 材料和试剂

三角烧瓶、1 cm 四透明池比色皿、优级纯石英砂、色谱纯正己烷、优级纯无水硫酸钠,在烘箱中于 105±2 °C 烘 2 h,置于干燥器中冷却备用. 标准物质:纯苯,5 mL,上海麦克林生物化学有限公司;纯萘,1 g,上海麦克林生物化学有限公司;纯菲,1 g,Aladdin 工业公司.

### 1.3 标准溶液的制备

#### 1.3.1 苯、萘、菲标准溶液的制备

称取 0.100 g 的色谱纯苯、萘、菲标准物质,分别置于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷溶解,稀释至刻度,标准溶液的浓度  $\rho=1.00$  mg/mL. 将上述标准液再用正己烷稀释 100 倍作为标准工作溶液,  $\rho=10$   $\mu$ g/mL.

#### 1.3.2 苯、萘、菲标准曲线的制备

将浓度为  $\rho=10$   $\mu$ g/mL 的标准溶液加入正己烷制备成不同浓度的标准系列,在波长为 200~360 nm 的范围内以正己烷为空白,扫描标准系列,读取它们特征峰的吸光度“A”值,绘制吸光度-浓度标准曲线.

### 1.4 样品分析流程

称取土壤样品 20 g,粒径为 0.176 mm (过 80 目筛),加入 30 mL 正己烷,振荡 1 h,静置 12 h 以上,再振荡 30 min,静置 1 h,待沉淀后澄清,将上清液导出加入 0.5 g 无水硫酸钠,静置待测. 将清液倒入比色

皿,在紫外分光光度计上进行扫描,记录各特征波长下的紫外光强度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 试剂的选择

选择正己烷作为溶解试剂,相比较石油天然气行业标准中使用的石油醚、环己烷,使用成本低,安全性高,对环境污染小,对人体毒害更低,适用于大批量样品的集中检测. 用 10 mm 比色池于波长在 200~360 nm 范围进行扫描,正己烷的吸光强度曲线与基线噪声基本一致.

### 2.2 苯、萘、菲特征波长的确定

以苯、萘、菲作为芳烃及其衍生物的代表性物质,以每种物质的单标进行检测,确定苯在 209 nm 处有最大吸收峰,萘在 220 nm、260 nm 处有最大吸收峰,菲在 275 nm、296 nm 处有最大吸收峰. 最终选取 5 个波长下的吸收峰强度计算样品的吸光度值. 相比较石油天然气行业标准中样品在 200~360 nm 内大范围扫描,本研究样品测试的准确度、精密度更高.

### 2.3 标准曲线

以每种物质的浓度标准系列,对应不同波长下的各自特征峰的吸光度“A”值,绘制吸光度-浓度工作曲线. 选取 5 个波长下的浓度对应吸光度值的工作曲线内容见表 1.

### 2.4 检出限、回收率及重复性分析

取 7 份正己烷空白试剂,加入苯、萘、菲 3 种物质的标准工作溶液,使加标浓度为 100  $\mu$ g/L,选定 5 个波长下连续测定 7 次,计算检出限的值;取 7 份正己烷空白试剂,加入苯、萘、菲 3 种物质的标准工作溶液,使加标浓度为 500  $\mu$ g/L,选定 5 个波长下连续测定 7 次,计算回收率和相对标准偏差,结果见表 2、3.

### 2.5 样品分析

取 3 个实际土壤样品,处理后测定含量. 向处理后的样品溶液中加入苯、萘、菲 3 种物质的标准溶液,每个样品根据含量加入 3 份不同质量的标准溶液,测定后计算回收率,结果见表 4.

## 3 结论

本研究在分析方法上做了优化,使用正己烷作为溶解试剂,使用成本低,安全性高,对环境污染小,对人

表 1 苯、萘、菲 3 种物质工作曲线的相关数据

Table 1 Relevant data of working curves for benzene, naphthalene and phenanthrene

序号	浓度/( $\mu\text{g/L}$ )	吸光度值(A)				
		苯	萘		菲	
		209 nm	220 nm	260 nm	275 nm	296 nm
1	0	0	0	0	0	0
2	50	0.0029	0.0539	0.0018	0.0539	0.00175
3	100	0.0054	0.0897	0.0034	0.0897	0.0034
4	200	0.0112	0.1794	0.007	0.1794	0.007
5	500	0.0281	0.439	0.0175	0.439	0.0175
6	800	0.045	0.6674	0.0267	0.6674	0.0267
7	1000	0.0545	0.8412	0.0344	0.8412	0.0344
相关系数 $r^2$		0.9995	0.9994	0.9994	0.999	0.9995
线性方程		$y=6\times 10^{-5}x+0.0001$	$y=0.0008x+0.009$	$y=3\times 10^{-5}x+7\times 10^{-5}$	$y=7\times 10^{-5}x+0.0006$	$y=1\times 10^{-5}x+2\times 10^{-5}$

表 2 检出限分析

Table 2 Detection limit analysis

物质名称	波长/ nm	加标浓度/ ( $\mu\text{g/L}$ )	芳烃含量测定值/ $10^{-9}$							平均值/ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差/ (s)	在土壤中的 检出限/ $10^{-9}$
			1	2	3	4	5	6	7			
苯	209	100	103.1	104.2	97.6	94.9	105.9	103.7	105.0	102.1	4.1	19.4
	220	100	102.8	99.6	101.3	103.5	103.8	98.4	96.2	100.8	2.9	13.4
萘	260	100	105.4	96.5	102.8	105.8	103.5	99.1	97.5	101.5	3.8	17.8
	275	100	107.9	103.2	97.6	99.4	94.6	103.4	101.8	101.1	4.4	20.5
菲	296	100	96.4	103.6	98.4	101.4	98.0	103.0	101.4	100.3	2.7	12.9

表 3 准确度和精密度分析

Table 3 Accuracy and precision analysis

物质名称	波长/nm	加标浓度/( $\mu\text{g/L}$ )	芳烃含量测定值/ $10^{-9}$							平均值/( $\mu\text{g/L}$ )	回收率/%	RSD/%
			1	2	3	4	5	6	7			
苯	209	500	526.7	496.0	534.7	516.0	475.3	482.7	491.3	503.2	100.6	4.5
	220	500	478.7	502.2	485.7	522.0	482.7	476.2	515.0	494.6	98.9	3.7
萘	260	500	515.2	516.4	507.9	472.1	495.6	508.5	534.2	507.1	101.4	3.8
	275	500	493.0	515.0	465.0	525.0	508.0	495.0	481.0	497.4	99.5	4.1
菲	296	500	519.0	525.0	531.0	488.0	491.0	512.0	483.0	507.0	101.4	3.8

体毒害低,方法简便易行,适用于大批量样品的集中检测.以苯、萘、菲作为芳烃及其衍生物的代表性物质来

测试其在样品中的含量,通过单标确定每种物质的特征波长,利用其特征波长值扫描,样品分析的准确度、

表4 实际样品分析  
Table 4 Analysis of practical samples

样品号	1号					2号					3号				
波长/nm	209	220	260	275	296	209	220	260	275	296	209	220	260	275	296
原含量/ $10^{-9}$	222.0	4.5	8.0	12.9	22.5	540.0	64.5	213.0	57.9	450.0	1023	261.0	763.0	270.0	1665
加标浓度 I/ $10^{-9}$	15					60					270				
测定值/ $10^{-9}$	237.8	21.4	25.3	27.1	38.4	605.0	130.3	276.0	115.6	509.4	1281	514.3	1068	523.1	2000
回收量/ $10^{-9}$	15.8	16.9	17.3	14.2	15.9	65.0	65.8	63.0	57.7	59.4	257.6	253.3	305.3	253.1	335.1
回收率/%	105.3	112.7	115.3	95.0	106.0	108.3	109.7	105.0	96.2	99.0	95.4	93.8	113.1	93.7	124.1
加标浓度 II/ $10^{-9}$	30					210					750				
测定值/ $10^{-9}$	250.3	36.8	34.9	39.8	49.7	734.1	257.2	416.7	259.4	642.5	1681	966.1	1450	1103	2756
回收量/ $10^{-9}$	28.3	32.3	26.9	26.9	27.2	194.1	192.7	203.7	201.5	192.5	657.6	705.1	687	833.1	1091
回收率/%	94.3	107.7	89.7	89.8	90.7	92.4	91.8	97.0	96.0	91.7	87.7	94.0	91.6	111.1	145.5
加标浓度 III/ $10^{-9}$	210					480					1200				
测定值/ $10^{-9}$	456.2	224.8	206.5	240.3	256.4	1006	578.6	685.6	514.0	882.4	1897	1292	1652	1265	3654
回收量/ $10^{-9}$	234.2	220.3	198.5	227.4	233.9	465.6	514.1	472.6	456.1	432.4	873.5	1031	889.3	995.4	1989
回收率/%	111.5	104.9	94.5	108.3	111.4	97.0	107.1	98.5	95.0	90.1	72.8	85.9	74.1	83.0	165.8

精密度更高. 该方法可满足地质行业分析测试的要求, 适用于油气化探样品中芳烃类物质的大批量集中分析测试.

由于紫外光谱在测定芳烃时易受外界干扰, 影响因素较多, 有时重复性较差, 结果不受控制, 应进一步排查干扰因素.

#### 参考文献(References):

- [1] 蒋涛, 汤玉平, 李武, 等. 分析和认识我国油气化探技术[J]. 物探与化探, 2011, 35(1):7-11, 16.  
Jiang T, Tang Y P, Li W, et al. A tentative discussion on some problems concerning oil and gas geochemical exploration technique in China[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2011, 35(1): 7-11, 16.
- [2] 汤玉平, 赵克斌, 吴传芝, 等. 中国油气化探的近期进展和发展方向[J]. 地质通报, 2009, 28(11):1614-1619.  
Tang Y P, Zhao K B, Wu C Z, et al. Recent advances and developing trend of hydrocarbon geochemical exploration in China[J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(11):1614-1619.
- [3] 吴传璧. 中国油气化探 50 年[J]. 地质通报, 2009, 8(11): 1572-1604.  
Wu C B. Fifty years history of Chinese oil and gas geo-chemical exploration[J]. Geological Bulletin of China, 2009, 8(11): 1572-1604.
- [4] 蒋涛, 赵克斌, 荣发准, 等. 油气藏烃类垂向微渗漏及近地表化探异常的油气地质意义[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(5):901-908.  
Jiang T, Zhao K B, Rong F Z, et al. Vertical micro-migration of hydrocarbons from subsurface reservoirs and geological significance in near-surface geochemical exploration for oil and gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 22(5):901-908.
- [5] 汤玉平, 刘运黎. 烃类垂向微运移的地球化学效应及其机理讨论[J]. 石油实验地质, 2002, 24(5): 431-436.  
Tang Y P, Liu Y L. Study on the geochemical effects of vertical hydrocarbon micromigration and their mechanism [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2002, 24(5): 431-436.
- [6] 汤玉平, 王国建, 程同锦. 烃类垂向微渗漏理论研究现状及发展趋势[J]. 物探与化探, 2008, 32(5): 465-469.  
Tang Y P, Wang G J, Cheng T J. Present research situation and development trend of hydrocarbon vertical microseepage theory [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2008, 32(5): 465-469.
- [7] 程同锦, 王者顺, 吴学明, 等. 烃类运移的近地表显示与地球化学勘探[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999:12.  
Cheng T J, Wang Z S, Wu X M, et al. Near surface display and geochemical exploration for hydrocarbon migration [M]. Beijing:

- Petroleum Industry Press, 1999:12. (in Chinese)
- [8]陈致林, 李素娟, 王忠. 低-中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 192-197.
- Chen Z L, Li S J, Wang Z. A study on maturity indicators of some aromatics in low-midmature thermal evolution zones [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 192-197.
- [9]吴向华, 程同锦, 邓天龙. 油气化探分析检测技术现状及发展趋势[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(1):78-81.
- Wu X H, Cheng T J, Deng T L. Progresses on measuremental techniques for the samples of gas-oil chemical reconnaissance [J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(1):78-81.
- [10]李广之, 胡斌, 邓天龙, 等. 不同赋存状态轻烃的分析技术及石油地质意义[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(1): 111-116.
- Li G Z, Hu B, Deng T L, et al. Analytic techniques and petroleum geological significance of different existing states of light hydrocarbons [J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1): 111-116.
- [11]宋继梅, 李武, 胡斌. 油气化探中芳烃油气性的辨识[J]. 物探与化探, 2006, 30(1): 45-47, 54.
- Song J M, Li W, Hu B. Distinguishing for interfere factors of aromatic hydrocarbon in oil and gas geochemical exploration [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2006, 30(1): 45-47, 54.
- [12]贾国相. 土壤油气综合化探异常的影响因素[J]. 矿产与地质, 2000, 14(S1): 551-555.
- Jia G X. Influence factors of soil hydrocarbon comprehensive geochemical anomaly [J]. Mineral Resources and Geology, 2000, 14 (S1): 551-555. (in Chinese)
- [13]国家经济贸易委员会. SY/T 6009.9-2003 油气化探试样测定方法第9部分: 芳烃及其衍生物总量测定 紫外光谱法[S]. 北京: 石油工业出版社, 2003.
- State Economic and Trade Commission. SY/T 6009.9-2003 Test method of samples of geochemical exploration for oil and gas, Part 9: Determination of the gross amount of aromatic hydrocarbons and their ramifications ultraviolet spectroscopy[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003.
- [14]李忠煜, 赵江华, 何峻. 油气化探样品前处理条件对稠环芳烃测定结果的影响[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3):433-438.
- Li Z Y, Zhao J H, He J. Study on the influence of pre-treatment conditions of poly-nuclear aromatic hydrocarbons samples of geochemical exploration for oil and gas[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33 (3):433-438.
- [15]董发昕, 贾婴童, 袁红安, 等. 紫外-荧光分光光度法测定化探样品中痕量芳香烃[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2006, 36(2): 243-246.
- Dong F X, Jia Y Q, Yuan H A, et al. Determination for trace aromatic hydrocarbon in geochemical samples by ultraviolet and fluorometric spectrophotometry [J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2006, 36(2):243-246.
- [16]杨良年. 用紫外分光光度法测定水中多环芳烃[J]. 环境研究与监测, 1988(2):41-44. (in Chinese)
- Yang L N. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by ultraviolet spectrophotometry [J]. Environmental Research and Monitoring, 1988(2):41-44. (in Chinese)
- [17]崔树宝. 紫外分光光度法测定石油产品中芳烃含量[J]. 天津化工, 2006, 20(6):51-52.
- Cui S B. The content of aromatics in petroleum products was determined by ultraviolet spectrophotometry [J]. Tianjin Chemical Industry, 2006, 20(6):51-52. (in Chinese)
- [18]王晓东, 王智. 紫外分光光度法测定石油产品中芳烃含量[J]. 石油化工, 1998, 27(3):209-211.
- Wang X D, Wang Z. UV-spectrophotometric determination of aromatics in petroleum products [J]. Petrochemical Technology, 1998, 27(3):209-211.
- [19]赵红梅, 刘天才. 紫外分光光度法测定特种溶剂的芳烃含量[J]. 广东化工, 2002, 29(6):31-33, 19.
- Zhao H M, Liu T C. Ultraviolet-spectrophotometric determination of aromatic in specialty solvents [J]. Guangdong Chemical Industry, 2002, 29(6):31-33, 19.
- [20]隋芝宇, 张永惠, 王梦迪, 等. 紫外分光光度法测量柴油中芳烃含量[J]. 化工管理, 2014(8):69, 71.
- Sui Z Y, Zhang Y H, Wang M D, et al. The content of aromatics in diesel oil was measured by ultraviolet spectrophotometry[J]. Chemical Enterprise Management, 2014(8):69, 71. (in Chinese)