

文章编号: 0254 - 5357(2012)01 - 0178 - 06

5A 分子筛吸附混合溶剂洗脱 - 气相色谱 - 同位素质谱分析 土壤中正构烷烃单体碳同位素

张逐月^{1,2,3}, 刘美美², 谢曼曼⁴, 王道聪³, 凌 媛², 尚文郁³, 刘舒波³, 岑 况³, 孙 青^{2*}

(1. 天津市地质调查研究院, 天津 300191; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;

4. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要: 利用 5A 分子筛吸附, 环己烷 - 正戊烷混合溶剂洗脱分离富集正构烷烃, 用气相色谱法测定正构烷烃含量, 气相色谱 - 气体同位素质谱(GC - C - IRMS)测定土壤样品中正构烷烃单体碳同位素。实验优化了 5A 分子筛用量和洗脱剂的比例, 需要络合的正构烷烃的量与分子筛加入量呈线性关系, 络合 x mg 的正构烷烃, 需加入 $2.75x$ g 分子筛, 络合环己烷 - 正戊烷最佳比例为 9 : 91。探讨了络合过程中 5A 分子筛对不同链长正构烷烃的络合规律, 短链正构烷烃被 5A 分子筛优先吸附, 长链正构烷烃的络合相对滞后。正构烷烃的络合洗脱回收率为 44% ~ 72%, 精密度(RSD, $n=6$)为 4% ~ 8%; 正构烷烃单体碳同位素分析精度为 0.04‰ ~ 0.38‰(1σ)。采用 5A 分子筛净化混合溶剂洗脱方法, 分析加油站附近的实际土壤样品, 未分峰基本消除, 获得良好的净化效果, 满足正构烷烃单体碳同位素分析的要求。

关键词: 正构烷烃; 单体碳同位素; 气相色谱法; 5A 分子筛

Specific Carbon Isotopic Analysis of *n*-Alkanes in Soils by Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry with 5A Molecular Sieve Adsorption and Mixed Solvent Elution

ZHANG Zhu-yue^{1,2,3}, LIU Mei-mei², XIE Man-man⁴, WANG Dao-cong³, LING Yuan², SHANG Wen-yu³, LIU Shu-bo³, CEN Kuang³, SUN Qing^{2*}

(1. Tianjin Institute of Geological Survey, Tianjin 300191, China;

2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geoscience, Beijing 100083, China;

4. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: *n*-alkanes were concentrated after separating by a 5A molecular sieve and extracted by a mixture solvent of cyclohexane and *n*-pentane. In this study, the amount of 5A molecular sieve and the ratios of cyclohexane and *n*-pentane were optimized as 2.76 g and 9 : 91, respectively. It was discovered that short carbon chain *n*-alkanes were readily absorbed by a 5A molecular sieve, compared to the long carbon chain *n*-alkanes. The complexation efficiency is higher for long carbon chain *n*-alkanes than that of short carbon chain *n*-alkanes with enough 5A molecular material at higher temperature. In this study, *n*-alkanes contents were determined by Gas Chromatography (GC) and compound specific carbon isotope ratios of individual *n*-alkanes in soil were measured by Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-IRMS). The recoveries of *n*-alkanes ranged from

收稿日期: 2010 - 11 - 27; 接受日期: 2011 - 01 - 26

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972121); 国土资源地质大调查项目(121010816028, 1212011120281); 国土资源部公益性行业科研专项经费项目(200911043 - 29)

作者简介: 张逐月, 助理工程师, 研究方向为地球化学。E-mail: dayue201007@163.com。

通讯作者: 孙青, 研究员, 研究方向为地球化学。E-mail: sunqingemail@yahoo.com.cn。

44% to 72‰ with a precision of 4% - 8%. The accuracies of compound specific carbon isotopes of *n*-alkanes ranged from 0.04‰ to 0.38‰ (1 σ). The 5A molecular sieve procedure was used to analyse soil samples around a gas station. The results indicate that almost all of the unseparated and interference peaks were eliminated and the purification of *n*-alkanes met the requirements of stable carbon isotope analysis.

Key words: *n*-alkanes; specific carbon isotope; gas chromatography; 5A molecular sieve

正构烷烃在植物中主要用来维持叶片表面的水分平衡^[1]。植物死亡后被保留在土壤、沉积物、石油和煤等地质体中,保存于地质体中的正构烷烃对微生物作用具有较强的抵制力,一般不易发生降解,能够真实地反映生物体贡献的原始正构烷烃分布^[2],而且沉积后期作用对碳同位素组成影响不大,因此可以认为单体分子标志物的碳同位素组成主要是由生物作用过程造成的^[3]。正构烷烃单体碳同位素为古气候变化以及沉积物中有机质来源、古植被历史恢复、沉积环境、源区的气候条件分布信息提供了良好依据^[4]。但是,在气相色谱-气体同位素质谱(GC-C-IRMS)分析正构烷烃单体碳同位素之前,需要对饱和烃样品中正构烷烃和异构烷烃进行预分离处理,目的是减少不同构型的分子化合物之间的相互影响,提高测定的精密度和准确度^[5]。

目前,常用的分离饱和烃中正构烷烃和异构烷烃的方法有尿素络合法和5A分子筛吸附法^[6-11]。尿素络合法分离不用HF溶解,但分离的正构烷烃中还包含少量的支链、环烷烃,而且尿素络合法实验条件难以掌握,人为影响因素大,实验过程易受到污染^[6-8]。5A分子筛是人工合成沸石,是一种强极性吸附剂,分子组成为CaNa₄[Al₁₂Si₁₂O₄₈]·29H₂O,其Ca²⁺和Na⁺补偿硅铝酸盐骨架上阴离子部分的剩余负电荷,控制晶体结构中微孔孔径的大小,骨架形成的空穴为水分子所占据^[12]。5A分子筛吸附法操作简便,人为因素影响少,无污染,分离完全,是通常采用的一种分离方法。一些研究者利用5A分子筛络合法分离正构烷烃和异构烷烃、环烷烃,消除未分峰,分析正构烷烃单体碳同位素^[13-15]。朱雷等^[12]的试验中,分子筛的加入量与饱和烃的质量比约为50:1,但并未探讨不同质量分子筛与正构烷烃总量的对应关系。常规的5A分子筛吸附法需要使用HF溶解5A分子筛,而HF毒性较大。Grice等^[13]利用不同比例的环己烷、正戊烷回流提取分子筛吸附的10mg石油饱和烷烃馏分中的正构烷烃,用于单体碳同位素分析研究,但是在环境研究尤其是古气候古环境研究中样品量小,正构烷烃含量低,

基体效应不同。本文利用5A分子筛吸附法分离正构烷烃,优化了5A分子筛用量和洗脱剂的比例,用GC-C-IRMS分析土壤样品中正构烷烃单体碳同位素,并分析了加油站附近的土壤样品,对实验方法的可行性进行验证。

1 实验部分

1.1 仪器

气体同位素质谱仪:Trace 2000气相色谱仪-GC Combustion III接口-MAT 253质谱仪(美国热电公司)。

GC-2010气相色谱仪(日本岛津公司);KL 512氮吹仪(北京康林科技有限责任公司)。

EG20A plus电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司);XMTA-C9000马弗炉(天津市泰斯特仪器有限公司)。

载气:高纯氮气和高纯氦气,含量 $\geq 99.999\%$ (北京市北温气体制造厂)。

DB-5MS色谱柱(30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m,美国J&W公司)。

1.2 主要试剂

正己烷、正戊烷:农残级(Tedia公司);环己烷:农残级(Fisher公司);C₁₄~C₁₆正构烷烃混合标准(国家标准物质研究中心);二氯甲烷:农残级(JT-Baker公司);甲醇:农残级(百灵威公司);无水乙醇:优级纯(北京化工厂)。

硅胶:Silica gel 60(40~63 μ m),德国Merck公司。

1.3 气相色谱和气体同位素质谱分析条件

气相色谱(GC)分析参数:总程序时间为45 min,程序升温条件:柱箱起始温度80 $^{\circ}$ C,以6 $^{\circ}$ C/min升至320 $^{\circ}$ C,平衡1 min;进样口(SPL)温度300 $^{\circ}$ C,进样方式为不分流;氢火焰离子检测器(FID)温度为330 $^{\circ}$ C;采样速度为20 m/s;流量控制程序为尾吹,尾吹流量30 mL/min。外标法定量,正构烷烃浓度=正构烷烃的面积 \times 标准中C₁₄正构烷烃的浓度/标准中C₁₄正构烷烃的面积。

气体同位素质谱分析参数:GC Combustion III接

口条件:氧化炉温度 950℃,还原炉温度 640℃,进样口模式为 PTV splitless,分流时间 1.5 min,进样口温度 55℃,蒸发温度 320℃。色谱柱程序升温条件:初始温度 80℃,以 6℃/min 升至 320℃,保持 10 min,载气流速为 2.0 mL/min;色谱柱分析时间 50 min;进样量为 5 μL。

1.4 样品来源

某加油站附近表层 0~5 cm 土壤样品。

1.5 样品分析

1.5.1 正构烷烃含量的测定

利用加速溶剂萃取(ASE)提取土壤样品中类脂化合物,过硅胶柱获得烷烃馏分,气相色谱法测定正构烷烃含量^[16]。

1.5.2 5A 分子筛络合

取适量饱和烷烃馏分于 ASE 接收瓶中,加入不同量的活化好的 5A 分子筛,往瓶中加入环己烷,至瓶中液面高度为 2~3 cm(防止分子筛在加热过程中喷出液面影响分析结果),置于加热板上 80℃ 加热 24 h,冷却至室温后将溶液用滴管吸出,并且用环己烷冲洗分子筛表面。分子筛保留在 ASE 接收瓶中备用,对未络合进入分子筛的物质合并浓缩后进行气相色谱分析,计算样品中正构烷烃被完全络合时的 5A 分子筛用量。

1.5.3 5A 分子筛洗脱与分析

在装有络合的正构烷烃的 5A 分子筛的 ASE 接收瓶中,加入不同比例的正戊烷和环己烷,液面高度为 4 cm,85℃ 加热 8 h,一次洗脱后将洗脱液浓缩,定容后用气相色谱测定正构烷烃含量,二次洗脱后将两次的洗脱液合并浓缩,气相色谱测定正构烷烃含量^[16],GC-C-IRMS 测定正构烷烃单体碳同位素。

本实验的回收率等于 ASE 提取、柱色谱分离后获得的烷烃馏分经过 5A 分子筛络合洗脱之后所得的正构烷烃含量除以 ASE 提取、柱色谱分离后获得的烷烃中正构烷烃的含量。

2 结果与讨论

2.1 5A 分子筛络合

土壤提取物的烷烃馏分中正构烷烃总量为 0.254 μg,在此烷烃馏分中加入了一系列不同质量的 5A 分子筛(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 g)。图 1 是加入不同质量 5A 分子筛后未被络合的烷烃气相色谱图。图 1(a)为 ASE 提取、柱色谱分离获得的饱和烷烃色谱图,图 1(b)至

图 1(k) 依次为加入 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 g 和 1.0 g 的 5A 分子筛后未被络合的烷烃气相色谱图。从图 1 可以看出,随着 5A 分子筛加入量的增加,未被络合的烷烃中正构烷烃量减少,短链正构烷烃被 5A 分子筛优先吸附,长链正构烷烃的络合相对滞后;当 5A 分子筛加入量为 0.5 g 时未被络合的长链正构烷烃才明显减少;当 5A 分子筛大于 0.7 g 时,正构烷烃基本被 5A 分子筛络合。

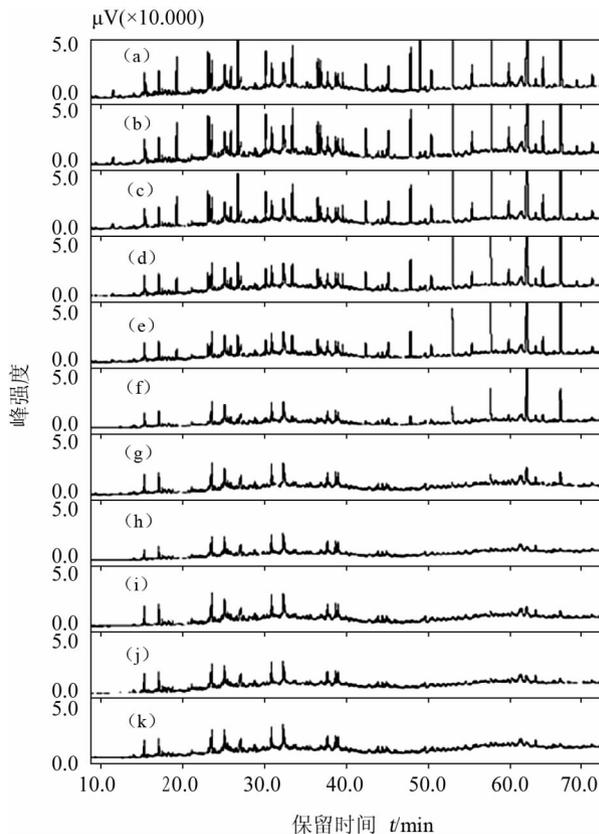


图 1 不同质量的分子筛络合正构烷烃效果

Fig. 1 Gas chromatograms of *n*-alkanes complexed by different amount of 5A molecular sieves

不同分子筛加入量与正构烷烃回收率的关系表明(图 2),当 5A 分子筛的加入量小于 0.7 g 时,正构烷烃回收率随 5A 分子筛的加入量增加而增加;当 5A 分子筛的加入量大于 0.7 g 时,正构烷烃回收率基本不变,说明络合 0.254 mg 正构烷烃的最优分子筛加入量为 0.7 g。根据谢曼曼等未发表的数据,络合 0.34 mg 正构烷烃需要 0.93 g 的 5A 分子筛量,络合正构烷烃的最优分子筛加入量呈线性关系。络合 x mg 的正构烷烃,需加入 $2.75x$ g 分子筛。

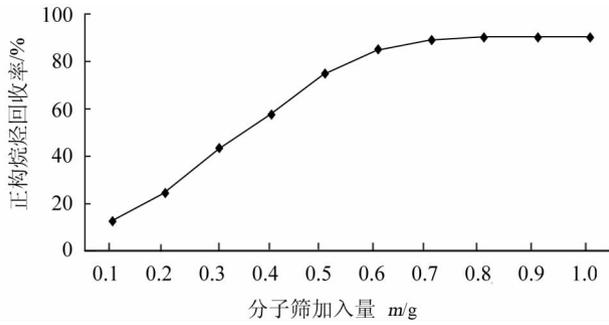


图 2 不同加入量分子筛与正构烷烃回收率的关系

Fig. 2 Relationship between amount of molecular sieve and recovery of *n*-alkanes

2.2 正构烷烃洗脱液的选择

小于分子筛孔径的正构烷烃组分被 5A 分子筛吸附在孔穴中,一般采用 HF 溶解 5A 分子筛释放正构烷烃。Grice 等^[13]采用 12% 的环己烷与 88% 的正戊烷混合溶剂洗脱正构烷烃效果最优,在洗脱过程中,正戊烷将分子筛内的正构烷烃置换出来,加入一定比例的环己烷来提高洗脱液的沸点^[13],提高洗脱效率。本文实验采用正戊烷与环己烷的体积比为 0 : 100、3 : 97、5 : 95、8 : 92、10 : 90 和 20 : 80,不同比例的正戊烷-环己烷混合溶剂一次洗脱和二次洗脱正构烷烃的累加回收率如图 2 所示(图 2 中环己烷与正戊烷的体积比依次为 0 : 100、3 : 97、5 : 95、8 : 92、10 : 90、20 : 80)。

由图 3 可以看出,二次洗脱整体上比一次洗脱回收率高;碳链长度小于 18 的正构烷烃回收率低;碳链长度大于和等于 18 的正构烷烃回收率较高。与 Grice 等^[13]实验结果相比,该回收率较低,一方面可能因为 Grice 等使用的样品量较大,为 10 mg 饱和石油烃,而我们的样品为微量;另一方面可能因为 Grice 等在实验过程中采取冷凝回流方法,避免了蒸发损失,而本文正构烷烃在加热过程中损失,其他处理如氮吹浓缩过程可能会降低碳链长度小于 18 的正构烷烃的回收率。不同比例的洗脱液条件下的正构烷烃回收率存在明显差别,当洗脱液为正戊烷,正构烷烃回收率总体偏低,当混合溶剂中正戊烷与环己烷体积比大于 8 : 92 时,正构烷烃回收率相对较高且相对稳定,与不同比例的环己烷、正戊烷回流提取分子筛吸附石油饱和烷烃馏分中的正构烷烃^[13]的规律一致,但环己烷与正戊烷的最优比例与 Grice 等^[13]的结果略有差别,可能是与实验选用的分子筛品牌和批次有关。本文选择的混合洗脱液环己烷-正戊烷体积比为 9 : 91。

优化后的 5A 分子筛络合洗脱正构烷烃方法是根据饱和烷烃馏分中正构烷烃的量添加 5A 分子筛,加入 5A 分子筛与需络合正构烷烃的质量比是 2.76 g/mg, 80℃ 加热 24 h 络合正构烷烃后,用环己烷-正戊烷混合溶剂(体积比 9 : 91)在 85℃ 下洗脱分子筛中的正构烷烃 2 次,合并洗脱液,浓缩定容后上机测定。

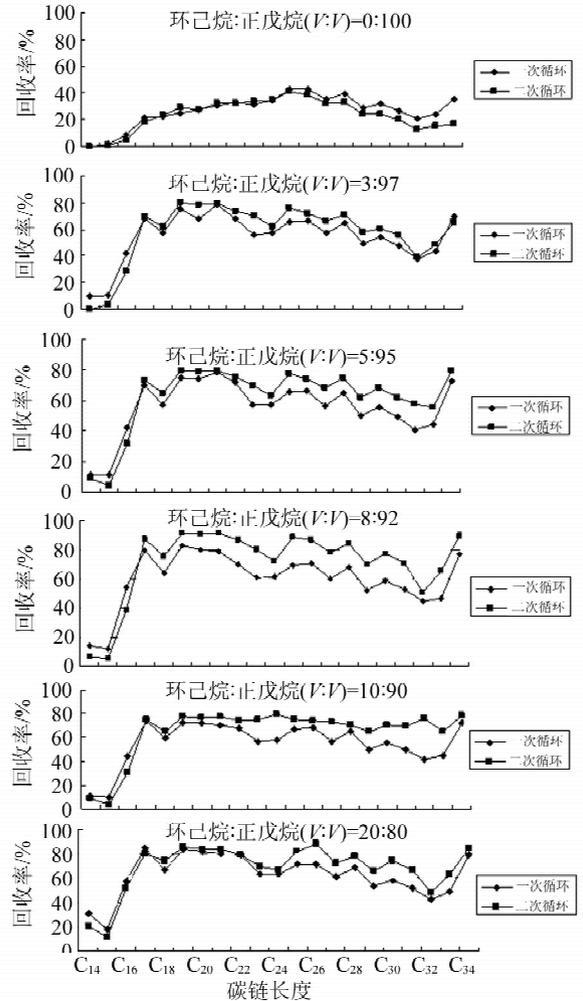


图 3 正构烷烃在不同比例洗脱液条件下的回收率

Fig. 3 Recoveries of *n*-alkanes with eluting solutions of different proportion

2.3 5A 分子筛络合洗脱正构烷烃方法的精密度

土壤样品平行 6 次分析,正构烷烃的络合洗脱回收率为 44% ~ 72%,精密密度为 4% ~ 8%,低于大样量石油样品的回收率,方法优化后分析正构烷烃单体碳同位素分析精度为 0.04‰ ~ 0.38‰ (1σ, 见表 1)。采用 5A 分子筛络合,环己烷-正戊烷混合溶剂洗脱正构烷烃的回收率与 5A 分子筛络合-HF 溶解-萃取法的回收率和单体碳同位素分析精度^[11]相似。

表1 正构烷烃的络合洗脱回收率、精密度及正构烷烃单体碳同位素分析精度

Table 1 Recoveries and precisions of *n*-alkanes after complexation and elution, and accuracy of *n*-alkanes carbon isotope analysis

目标物	正构烷烃的络合洗脱回收率/%								正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$							
	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD(1 σ)
C ₁₇	72	56	56	71	66	55	63	8	-27.94	-28.25	-28.01	-28.41	-28.48	-28.20	-28.22	0.21
C ₁₈	80	67	67	76	74	65	72	6	-28.23	-28.41	-28.15	-28.34	-28.00	-28.35	-28.25	0.15
C ₁₉	79	69	70	74	74	67	72	5	-27.88	-28.24	-28.63	-28.43	-28.29	-28.35	-28.30	0.25
C ₂₀	79	70	71	73	74	67	72	4	-28.00	-28.18	-27.91	-28.22	-28.18	-28.03	-28.09	0.13
C ₂₁	77	68	69	71	72	65	70	4	-28.89	-28.71	-29.43	-29.22	-29.16	-29.32	-29.12	0.27
C ₂₂	61	54	52	55	56	50	55	4	-28.63	-29.19	-28.48	-28.75	-28.75	-28.72	-28.75	0.24
C ₂₃	72	64	62	64	65	58	64	5	-29.81	-29.62	-30.04	-29.66	-29.74	-29.65	-29.75	0.16
C ₂₄	68	60	57	60	60	53	60	5	-29.40	-29.17	-29.02	-29.15	-29.25	-29.39	-29.23	0.15
C ₂₅	58	52	48	49	51	45	50	4	-30.43	-30.78	-30.55	-30.44	-30.78	-30.54	-30.59	0.16
C ₂₆	64	59	53	53	56	49	56	5	-29.78	-29.75	-29.70	-30.30	-29.11	-30.02	-29.77	0.40
C ₂₇	59	55	49	50	52	46	52	5	-30.85	-30.82	-30.88	-30.78	-30.81	-30.81	-30.82	0.04
C ₂₈	63	60	53	52	55	49	55	5	-30.06	-29.96	-29.78	-30.86	-30.30	-30.31	-30.21	0.38
C ₂₉	54	50	43	44	46	41	46	5	-31.22	-31.08	-31.15	-31.16	-31.11	-31.07	-31.13	0.05
C ₃₀	60	59	52	49	52	46	53	6	-29.98	-29.24	-29.17	-28.99	-29.42	-29.54	-29.39	0.35
C ₃₁	51	48	42	42	44	39	44	5	-31.44	-31.45	-31.49	-31.68	-31.25	-31.41	-31.45	0.14
C ₃₃	68	66	57	56	59	52	60	6	-31.24	-30.49	-30.83	-31.13	-30.93	-31.08	-30.95	0.27

表2 实际土壤样品中正构烷烃含量及单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析结果Table 2 Analytical results of *n*-alkanes in practical soil samples and specific carbon isotope values

目标物	正构烷烃的含量 $w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析结果/ ‰ ^①				
	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
C ₁₇	1.0	2.3	1.2	2.4	6.8	-30.64	-29.70	-36.40	-33.82	-30.33
C ₁₈	2.2	1.8	1.6	2.2	8.2	-30.34	-28.70	-28.63	-27.18	-28.99
C ₁₉	2.0	1.6	2.1	2.5	8.2	-29.88	-30.41	-30.46	-29.41	-29.47
C ₂₀	2.6	6.1	1.9	2.3	8.1	-30.22	-32.49	-30.43	-29.31	-30.45
C ₂₁	2.4	1.5	2.5	2.5	7.3	-29.59	-30.39	-31.55	-28.85	-29.99
C ₂₂	2.5	1.5	2.4	2.8	6.4	-31.64	-33.51	-32.71	-31.87	-30.02
C ₂₃	3.4	1.7	3.6	3.8	6.2	-30.19	-31.32	-31.53	-30.43	-30.13
C ₂₄	3.4	1.4	3.8	4.6	6.0	-30.19	-30.62	-30.85	-30.43	-29.79
C ₂₅	5.9	2.6	6.5	5.1	10.7	-31.48	-30.77	-31.12	-31.67	-28.71
C ₂₆	3.6	1.5	5.9	3.6	5.4	-33.07	-30.76	-30.83	-34.45	-28.25
C ₂₇	9.8	11.9	11.9	25.8	11.4	-31.35	-30.50	-30.88	-32.35	-27.74
C ₂₈	3.2	1.6	4.5	4.0	4.9	-31.27	-29.72	-30.83	-30.25	-27.21
C ₂₉	11.0	4.4	5.3	21.3	16.2	-31.44	-27.96	-29.15	-32.50	-27.96
C ₃₀	2.8	1.7	2.1	3.4	3.7	-31.24	-28.35	-30.10	-30.20	-29.51
C ₃₁	10.6	3.8	4.0	19.5	14.4	-32.80	-32.21	-22.39	-34.25	-30.29
C ₃₂	2.6	1.4	1.7	2.3	3.5	-29.53	-31.20	-37.14	-40.58	-29.97
C ₃₃	2.8	1.4	1.7	7.4	4.8	-31.36	-29.07	-30.05	-34.74	-28.69
C ₃₄	1.6	1.1	0.4	0.6	2.0	-	-11.87	-28.18	-	-27.57
C ₃₅	1.1	6.0	3.0	10.1	1.4	-	-30.59	-29.92	-31.27	-30.81

① 样品采集区附近存在槭树和车前草类植物,可能是土壤中某些正构烷烃单体碳同位素偏负^[17-18]的原因。

3 加油站附近土壤正构烷烃单体碳同位素分析

按优化后的实验条件,对加油站附近实际土壤样品经 ASE 萃取-硅胶柱色谱分离 5A 分子筛络合净化,用 GC-FID 测定样品中正构烷烃含量,GC-

C-IRMS 分析样品中正构烷烃单体碳同位素组成。

采自加油站附近的样品由于受到汽油、柴油等物质的污染,样品中支链烷烃、环烷烃含量非常高,经过简单的硅胶柱色谱净化,未分峰(UCM 峰)非常显著

(图4),采用5A分子筛净化方法后,获得良好的净化效果,UCM峰基本消除,达到了正构烷烃单体碳同位素分析的要求。实际样品分析结果见表2。

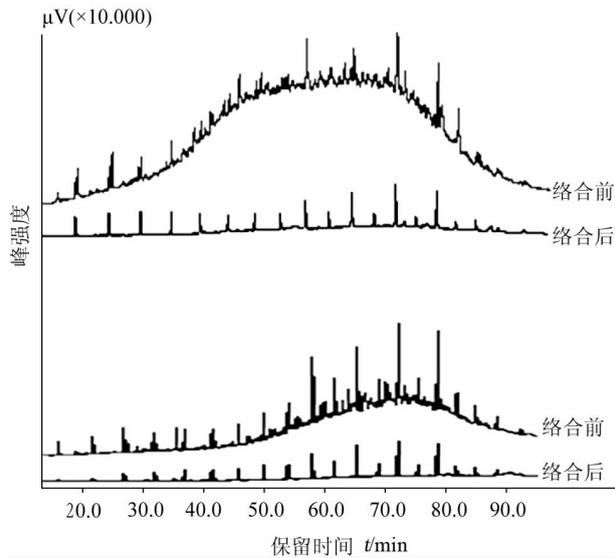


图4 实际土壤样品用5A分子筛络合前后色谱图

Fig. 4 Chromatograms of practical soil samples before and after treated by 5A molecular sieve

4 结语

采用5A分子筛络合,环己烷-正戊烷混合溶剂洗脱,用气相色谱法测定正构烷烃含量,GC-C-IRMS法测定土壤样品中正构烷烃单体碳同位素,正构烷烃的络合洗脱回收率为44%~72%,精密度为4%~8%;正构烷烃单体碳同位素分析精度为0.04‰~0.38‰(1σ)。该方法省略了HF溶解和其后的萃取步骤,易于操作,回收率较高、稳定,同位素测量精度高,适合实际土壤和高石油烃污染区土壤中正构烷烃单体的碳同位素分析。

致谢:感谢国家地质实验测试中心李丽、刘艳和王晓华等同志在工作中给予的帮助。

5 参考文献

[1] 张杰,贾国东. 植物正构烷烃及其单体氢同位素在古环境研究中的应用[J]. 地球科学进展, 2009, 24(8): 874-881.

[2] 郑艳红,程鹏,周卫建. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(1): 99-104.

[3] 王晓华,石丽明,刘美美,孙青,储国强. 古气候古环境研究中类脂化合物单体同位素分析[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 435-440.

[4] Huang Y, Lockheart M J, Collister J W. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: Hydrocarbons and alcohols [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 785-801.

[5] 李钜源. 单分子烃碳同位素分析方法及影响因素探讨[J]. 地球学报, 2004, 25(2): 109-113.

[6] Tolosa I, Ogrinc N. Utility of 5Å molecular sieves to measure carbon isotope ratios in lipid biomarkers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1165(1-2): 172-181.

[7] Ficken K J, Barber K E, Eglinton G. Lipid biomarker, $\delta^{13}\text{C}$ and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(3-4): 217-237.

[8] Nott C J, Xie S C, Avsejs L A, Maddy D, Chambers F M, Evershed R P. *n*-alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(2-3): 231-235.

[9] Eglinton G, Hamilton R G. Leaf epicuticular waxes [J]. *Science*, 1967, 156: 322-335.

[10] Cranwell P A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to postglacial environmental change [J]. *Freshwater Biology*, 1973, 3(3): 259-265.

[11] O'Leary M H. Biochemical basis of carbon isotope fractionation: Stable isotopes and plant carbon-water relations [M]. San Diego: Academic Press, 1993: 19-28.

[12] 朱雷,史权. 吸附法分离饱和和烃组分在石油地球化学中的应用 [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1999, 23(2): 30-34.

[13] Grice K, de Mesmay R, Glucina A, Wang S. An improved and rapid 5A molecular sieve method for gas chromatography isotope ratio mass spectrometry of *n*-alkanes ($\text{C}_8\text{-C}_{30+}$) [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(3): 284-288.

[14] 杜丽,李立武,孟仟祥,房玄,丁万仁,王广. 饱和烃经5A分子筛络合前后单体烃碳同位素分析对比研究 [J]. 沉积学报, 2005, 23(4): 747-752.

[15] 王传远,车桂美,盛彦清,李延太,秦志江. 碳同位素在溢油鉴定中的应用研究 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31(7): 21-24.

[16] 石丽明,刘美美,王晓华,孙青,储国强. 加速溶剂萃取提取土壤中正构烷烃的方法研究 [J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 104-108.

[17] Chikaraishi Y, Naraoka H. Compound-specific δD - $\delta^{13}\text{C}$ analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(3): 361-371.

[18] Chikaraishi Y, Naraoka H. $\delta^{13}\text{C}$ and δD relationships among three *n*-alkyl compound classes (*n*-alkanoic acid, *n*-alkane and *n*-alkanol) of terrestrial higher plants [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(2): 198-215.