

文章编号: 0254-5357(2014)03-0438-06

油气化探样品前处理条件对稠环芳烃测定结果的影响

李忠煜, 赵江华, 何峻

(中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 在油气化探工作中, 稠环芳烃含量对区域油气异常有着重要的指示作用。对于稠环芳烃的测定, 诸多前处理条件对稠环芳烃的提取效率有显著的影响。本文研究了油气化探样品振荡提取法的多种前处理条件(提取溶剂、样品粒径、振荡时间和静置时间、提取温度)对荧光强度测定结果的影响。实验结果表明, 提取溶剂不同, 测定结果存在较大差异, 各提取溶剂的提取效率大小依次为: 二氯甲烷 > 正己烷 > 乙酸乙酯 > 石油醚。综合考虑溶剂背景值对测定结果的影响, 选择以正己烷为提取溶剂进行条件实验。在研究的粒径范围内, 荧光强度随样品粒径的减小而增大, 但粒径过小荧光强度反而降低, 粒径在 0.125 ~ 0.090 mm 之间的样品荧光强度最高; 荧光强度随着振荡时间和静置时间的增加而增强, 其中静置时间的影响较大, 静置 9 h 后荧光强度提高不显著; 振荡时间的影响相对较小, 振荡 20 min 后提取效率提高不显著; 提取温度对荧光强度的影响最为显著, 在相同条件下, 提取温度越高荧光强度越大, 且提取温度是影响稠环芳烃测定结果重现性的关键因素。油气化探样品前处理的最优化条件为: 采用粒径在 0.090 ~ 0.177 mm 之间的样品, 以色谱纯正己烷为溶剂, 提取温度 25℃, 振荡时间 20 min, 静置时间 12 h。

关键词: 油气化探样品; 稠环芳烃; 前处理; 振荡萃取法

中图分类号: TE135.4; O625.15 **文献标识码:** A

20 世纪 30 年代, 前苏联科学家 B. A. 索科洛夫与德国科学家 G. 劳伯梅耶, 通过测定近地表土壤的酸解气体中烷烃含量指示深层油气藏^[1-2], 从而开创了油气化探技术^[3], 该技术是一种油气勘探前期的化学分析手段^[4-6]。荧光光谱分析指标^[7]反映了样品中的稠环芳烃物质信息^[8-10], 稠环芳烃指标在油气化探测试工作中, 主要反映的是原油的组成、性质、成熟度以及沉积环境等信息^[11-13], 对油气勘探具有十分重要的意义。现行的稠环芳烃测定前处理通常采用固液振荡萃取法^[14]。固液振荡萃取是一种常用的将固态样品中的组分抽提到溶剂中的方法, 广泛应用于药物、制糖、油脂的工业生产领域以及食品卫生、环境安全等分析行业^[15-17]。现行方法采用正己烷为溶剂, 在一定温度条件下, 振荡提取土壤样品, 然后用荧光分光光度计测定特征荧光强度。样品前处理过程对测试结果的影响尤为关键, 其影响因素包括: 提取溶剂、样品粒径、振荡时间、静置时间以及提取温度。贾国相^[18]在探讨土壤油气综合化探异常的影响因素研究中发现, 沙土、亚黏

土、黏土等不同土壤性质和粒径的样品在波长 320 nm 下的荧光强度存在很大差异。吴启航等^[19]在珠江广州河段高污染沉积物中多环芳烃和有机氯农药赋存状态的研究中指出, 轻组分(粒径小)中多环芳烃的富集能力比重组分(粒径大)高 1 ~ 2 个数量级。宋社娟等^[20]在荧光法测定油气化探土壤样品中的芳烃研究中通过实验证明了氯仿、己烷和石油醚均可用作前处理溶剂。在其他萃取方法的研究中, 如加速溶剂萃取、超临界二氧化碳萃取, 都认为温度是影响萃取效率的重要因素^[21-23]。

作者在实际工作中也发现, 同一样品在不同季节测定结果差异较大; 不同粒径的样品测定结果也有较大差异; 另外提取条件控制不严格可导致重现性差, 在一定程度上影响了地质调查区域背景资料的获取。为了了解各因素对测试结果的影响, 本文参考《油气化探试样测定方法》(SY/T 6009.8—2003), 对油气化探样品的不同处理条件(提取溶剂、样品粒径、振荡时间和静置时间、提取温度)分别做单因素实验, 探讨各个因素对测定油气化探样

收稿日期: 2013-07-30; 接受日期: 2013-08-15

作者简介: 李忠煜, 工程师, 主要从事地质地矿有机分析工作。E-mail: lzywww1@gmail.com。

品中稠环芳烃的影响。一方面,对野外样品采集的粒径要求提供数据证明;另一方面,得出实验室测试稠环芳烃的最佳前处理方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

LS 55 荧光分光光度计(美国 PerkinElmer 公司)。

振荡器(江苏金坛市,双华 HY-10 大型水平摇床);超声清洗器,鼓风干燥箱,瓶口分液器等。

正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯:均为色谱纯(美国 TEDIA 公司)。

石油醚:分析纯,60~90℃(天津天力公司),使用前经二次蒸馏处理。

1.2 实验样品和前处理方法

沙土样:本单位油气中心提供,采自内蒙古额济纳旗,收取通过 0.380 mm 筛的样品。对样品过筛,根据粒径大小分级:0 号样品(原样未经筛分),1 号样品(粒径 0.380~0.177 mm),2 号样品(粒径 0.177~0.125 mm),3 号样品(粒径 0.125~0.090 mm),4 号样品(粒径≤0.090 mm)。低含量样品定为 5 号样品(原样未经筛分)。

准确称取 10.0 g 试样至 100 mL 具塞三角瓶内,每份加入 25 mL 正己烷,放入摇床振荡提取 20 min,静置 12 h 以上,再振荡 20 min,放置 1 h,澄清。将上清液转入 25 mL 具塞比色管中,待测。

1.3 荧光分光光度计测定方法

根据 SY/T 6009.8—2003 第 8 部分:稠环芳烃测定 荧光法。采用上述制备的上清液,在荧光分光光度计上按以下条件测定:激发波长 265 nm,狭缝宽度 8 mm,采用 Wavelength Program 方法,分别测试在 320 nm、360 nm、405 nm 发射波长下的荧光强度。

2 前处理条件影响分析

对方法涉及的试验条件,如提取溶剂、样品粒径、振荡时间和静置时间、提取温度,分别设置不同梯度,依次进行试验测定,每个处理(包括溶剂空白)均设置 7 个重复,分析其对荧光强度的影响。

2.1 提取溶剂

根据相似相溶原理,稠环芳烃在不同溶剂中的溶解度也会不同,因此选择合适的溶剂对测定结果的影响十分重要。有机溶剂作为样品的萃取剂首先不能有太高的背景值,其次对于稠环芳烃应该有较高的提取率。实验室常用的溶剂中,环己烷、正己烷、辛烷、氯仿及石油醚等均可作为稠环芳烃的提取剂^[24]。

试验采用 2 号样品(粒径 0.177~0.125 mm)。溶剂依次选用正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚,其他测试条件不变,测定其荧光强度。由表 1 结果可知:经过实验室二次蒸馏处理后,石油醚空白荧光强度仍然很高,根据文献如果使用石油醚作为溶剂需进行更严格的净化处理:重蒸后,过 200℃活化的层析硅胶柱,再通过 550℃活化的 13X 分子筛,并且要在 320~360 nm 荧光发射波长下无峰出现,处理方法十分繁琐。正己烷的空白荧光强度最小,二氯甲烷、乙酸乙酯的空白荧光强度较小。由于待测组分的溶解度不同,测定结果差异比较显著。二氯甲烷处理后样品的荧光强度最高,石油醚最小。

考虑到二氯甲烷的空白值较大,对于低含量的样品测试可能会存在一定干扰,本文选用低含量的 5 号样品,用二氯甲烷和正己烷提取再次进行试验。结果见表 2。由表 2 数据可知,对于低含量样品,二氯甲烷较高的空白值导致样品实测的荧光强度偏高,并且与溶剂背景值无法区分。因此,本文确定正己烷为最佳提取溶剂。

表 1 提取溶剂对稠环芳烃荧光强度的影响

Table 1 The fluorescence intensity of poly-nuclear aromatic hydrocarbons with different solvent agents

溶剂	样品	发射波长 320 nm		发射波长 360 nm		发射波长 405 nm	
		荧光强度平均值	RSD(%)	荧光强度平均值	RSD(%)	荧光强度平均值	RSD(%)
正己烷	空白	1.49	3.50	0.56	4.32	0.38	4.81
	2 号样品	391.36	1.40	234.38	4.59	55.66	4.64
二氯甲烷	空白	12.68	2.05	16.78	2.44	9.52	2.00
	2 号样品	505.99	1.81	407.55	2.51	101.40	4.58
乙酸乙酯	空白	13.38	3.53	12.95	3.12	8.59	2.44
	2 号样品	341.04	3.90	193.09	3.56	48.03	3.61
石油醚	空白	144.96	5.02	45.15	3.06	23.08	7.71
	2 号样品	300.19	3.28	115.18	4.54	83.65	3.83

2.2 样品粒径

粒径反映了样品的粗细程度,粒径越小的样品比表面积越大,吸附能力越强。贾国相^[18]在探讨土壤油气综合化探异常的影响因素研究中发现,沙土、亚黏土、黏土等不同性质的土壤对荧光320 nm发射波长下的强度有不同的影响,而几种土壤的最大区别就是粒径不同。邹辉等^[25]在研究加速溶剂萃取技术处理土壤样品时,也肯定了粒度对萃取结果的影响,因此本文认为主要影响因素之一可能为样品粒径的大小。

试验采用振荡萃取法,溶剂采用正己烷,对五个不同粒径的样品同时处理,其他测试条件不变,测定其荧光强度。由表3可以看出样品粒径对荧光强度有显著的影响,随着粒径的减小,荧光强度增大;当粒径 ≤ 0.090 mm时,荧光强度减小;粒径在0.125~0.090 mm之间时,其荧光强度最高。原因可能是同等质量的样品,粒径越小,样品的表面积越大,吸附的芳烃类物质相对较多;但粒径过小时,在振荡提取时易结块导致芳烃类物质提取不完全,使荧光强度减小。

表2 提取溶剂对低含量样品稠环芳烃荧光强度的影响

Table 2 The fluorescence intensity of low content poly-nuclear aromatic hydrocarbons with different solvent agents

溶剂	样品	发射波长 320 nm		发射波长 360 nm		发射波长 405 nm	
		荧光强度平均值	RSD(%)	荧光强度平均值	RSD(%)	荧光强度平均值	RSD(%)
正己烷	空白	1.53	3.76	0.64	4.55	0.36	3.96
	5号样品	10.63	2.15	8.55	3.87	4.38	4.01
二氯甲烷	空白	13.82	2.45	17.27	3.09	10.06	2.67
	5号样品	14.25	3.82	18.99	2.96	12.84	3.85

表3 样品粒径对荧光强度的影响

Table 3 The fluorescence intensity of poly-nuclear aromatic hydrocarbons with different particle sizes

样品及其粒径	发射波长 320 nm		发射波长 360 nm		发射波长 405 nm	
	荧光强度平均值	RSD(%)	荧光强度平均值	RSD(%)	荧光强度平均值	RSD(%)
0号样品(未筛分)	350.92	2.49	195.23	3.92	42.74	4.46
1号样品(0.380~0.177 mm)	378.26	1.76	224.59	3.72	50.31	4.20
2号样品(0.177~0.125 mm)	395.27	3.67	237.54	3.14	53.16	4.35
3号样品(0.125~0.090 mm)	534.98	2.82	323.05	1.18	68.65	3.85
4号样品(≤ 0.090 mm)	380.87	3.23	203.85	4.63	45.38	4.16

2.3 振荡时间和静置时间

一般认为,溶剂与目标化合物达到萃取平衡之前,处理时间越长提取效率越高,为了找到既能节省时间又能满足分析要求的处理时间,针对振荡时间与静置时间,开展了以下两个试验。

2.3.1 振荡时间

试验以正己烷作为溶剂,对2号样品进行处理。振荡时间依次设置为10、20、30、40 min,其他测试条件不变,测定其荧光强度。由表4可以看出振荡时间对萃取结果影响不明显。随着振荡时间增加,荧光强度增大;超过20 min后荧光强度增加缓慢,但精密度略有提高。因此在油气化探样品的前处理中,振荡时间应不低于20 min。

2.3.2 静置时间

试验以正己烷作为溶剂,对2号样品进行处理。静置时间依次设置为3、6、9、12 h,其他测试条件不

变,测定其荧光强度。由表5可以看出沙样处理的静置时间对荧光强度有较大的影响。随着静置时间的增加,荧光强度增大;静置9 h后,荧光强度增加不显著。因此在实际生产中,应保证静置时间不少于9 h。

表4 振荡时间条件下对荧光强度的影响

Table 4 The fluorescence intensity of poly-nuclear aromatic hydrocarbons under different oscillation time

振荡时间 (min)	发射波长 320 nm		发射波长 360 nm		发射波长 405 nm	
	荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)
10	379.53	3.64	231.32	3.06	47.41	2.55
20	385.11	2.39	240.32	4.53	52.12	3.61
30	389.33	1.33	243.52	2.05	54.21	2.43
40	388.51	2.96	245.75	2.18	55.98	3.67

表5 静置时间对荧光强度值的影响

Table 5 The fluorescence intensity of poly-nuclear aromatic hydrocarbons with different standing time

静置时间 (h)	发射波长 320 nm		发射波长 360 nm		发射波长 405 nm	
	荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)
3	335.79	1.86	162.43	1.29	32.01	2.04
6	368.86	4.50	198.74	3.93	43.83	4.06
9	386.48	3.15	240.53	3.55	49.36	3.87
12	390.03	2.60	237.91	3.63	52.12	2.12

2.4 提取温度

根据以往对加速溶剂萃取技术^[22]以及超临界二氧化碳技术^[23-24]的研究表明,温度对提取效率有重要影响,并且温度越高提取效率越高。然而实验依据的标准方法(SY/T 6009.9—2003)中,并没有对提取温度的控制作出明确的规定和说明。

本试验采用振荡萃取法,溶剂采用正己烷,测试样品采用2号样品。样品处理温度依次设置为15℃、20℃、25℃,其他测试条件不变,测定其荧光强度。由表6可以看出温度对样品的荧光强度的影响较大,随着处理温度升高,荧光强度逐渐增大,且提升显著。较高的温度加快了分子的热运动,使分子间缔合的机会增加,从而增大了被萃取物的溶解度,有效地提取出基质中的芳烃物质。因此,本文推断严格控制提取温度是提高测试结果重现性的关键。

表6 提取温度条件对荧光强度的影响

Table 6 The fluorescence intensity under different temperature of sand sample

温度/℃	发射波长 320 nm		发射波长 360 nm		发射波长 405 nm	
	荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)
15	286.07	3.26	175.84	4.16	36.35	3.69
20	355.73	2.97	214.62	3.68	44.96	4.05
25	389.59	2.67	243.26	3.14	54.65	3.35

2.5 优化的前处理条件

通过各种条件实验,在运用荧光法测定油气化探样品中的稠环芳烃过程中,各前处理因素均对测试结果有显著的影响。其中,选择合适的溶剂是整个实验结果真实可靠的先决条件;足够的振荡时间和静置时间是保证提取效率的关键;而提取温度是影响稠环芳烃测定结果的重要因素,除了影响提取效率,还是影响测定结果重现性的关键。通过本文研究得出优化后的前处理条件为:采用色谱纯的正己烷为溶剂,实验室温度控制在25℃,振荡时间20

min,静置时间12 h。运用此条件对3号样品进行处理,结果见表7。根据数据可知,在优化的实验条件下,正己烷的提取效率较原实验条件下有明显提高,数据重现性较好。实际应用结果满意。

表7 优化条件下样品测试结果

Table 7 The fluorescence intensity under optimization conditions

溶剂	样品	发射波长 320 nm		发射波长 360 nm		发射波长 405 nm	
		荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)	荧光强度 平均值	RSD (%)
正己烷	空白	1.74	2.23	0.72	3.75	0.53	4.02
	3号样品	542.13	3.15	330.24	2.67	71.40	3.26

另外,根据粒度试验的结果,为了让实验室数据更加可靠,对野外采样提出如下建议:目前稠环芳烃测定(荧光法)的野外采样通常取通过0.177 mm筛的所有样品。本文通过对粒径影响荧光强度的研究,证明样品粒径过小(<0.090 mm)其荧光强度反而降低,因此野外采样应该严格控制样品粒径,保证粒径大小在0.090~0.177 mm之间,建议采样方法为:先过0.177 mm筛后,再过0.090 mm筛,保留0.090~0.177 mm粒径之间的样品。

3 结语

本文研究了荧光法测定油气化探样品中稠环芳烃的前处理条件对测试结果的影响,明确了各前处理条件对结果的影响方式与程度,确定了优化的实验条件。因为现行标准中没有提及对温度的控制,本研究是对该方法的一个补充。通过样品粒度的研究,对野外采样提出了具体可行的建议,也使实验室提供数据的可靠性和稳定性得到提升。然而,本文的研究只是个开端,研究过程还存在一些问题需要探讨:①需要增加几种有代表性的有机溶剂,扩大筛选范围,并保证纯度一致。②需要对各种提取溶剂的萃取物组分开展进一步研究。

4 参考文献

- [1] 刘崇喜. 本世纪初我国油气化探的发展方向[J]. 油气化探, 2001, 8(2): 7-18.
- [2] 吴传璧. 中国油气化探50年[J]. 地质通报, 2009, 8(11): 1572-1604.
- [3] Schumacher D. Surface geochemical exploration for oil and gas: New life for an old technology[J]. *The Leading Edge*, 19(3): 258-261.

- [4] 刘崇禧,徐世荣. 油气化探方法与应用[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1992:71-72.
- [5] 程同锦. 油气化探技术的现状与发展、问题与对策[J]. 油气化探,1997,4(3):6-11.
- [6] 杨育斌,张金来,吴学明. 油气地球化学勘查[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1995:46-75.
- [7] 许金钩,王尊本. 荧光分析法[M]. 北京:科学出版社,2006:137-140.
- [8] 李本超,李明,雷剑泉. 荧光法在油气化探中的有效应用[J]. 油气化探,1997,4(2):39-40.
- [9] 戴家才,郭海敏. 石油荧光检测方法及其在生产测井中的应用初探[J]. 石油天然气学报,2009(4):96-99.
- [10] 朱扬明. 塔里木原油芳烃的地球化学特征[J]. 地球化学,1996,25(1):10-18.
- [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.
- [12] Requejo A G, Sassen R, Msdonild T. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 1996,25(11):1017-1033.
- [13] 刘洛夫,王伟华,徐新德,毛东风. 塔里木盆地群5井原油芳烃地球化学研究[J]. 沉积学报,1996,14(2):47-55.
- [14] SY/T 6009. 8—2003, 油气化探试样测定方法 第8部分:稠环芳烃测定 荧光法[S].
- [15] 孙美琴,彭超英. 甘蔗制糖副产品蔗渣的综合利用[J]. 中国糖料, 2003(2):58-60.
- [16] 邢克江,白涛,孙国良. 连续逆流提取在天然药物提取中的应用开发[J]. 医药工程设计, 2007, 28(5):23-25.
- [17] 高锦章,赵苏,侯经国,胡广林,康敬万,白光弼. 固液萃取法分离稀土元素时的影响因素[J]. 西北师范大学学报,1992,28(2):44-49.
- [18] 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(增刊):551-555.
- [19] 吴启航,麦碧娴,杨清书,彭平安,傅家谟. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药赋存状态[J]. 中国环境科学 2004,24(1):89-93.
- [20] 宋社娟,沈珠琴,田桂英,李清贞,张延安. 荧光光谱法测定油气化探土壤样品中的烃[J]. 铀矿地质, 1996,12(4):234-237.
- [21] 王潇磊,王玲玲,李斐. 土壤中多环芳烃的 ASE 前处理方法研究[J]. 环境科学导刊,2009,28(5):1-2.
- [22] 翁建华,黄连芬. 超临界二氧化碳萃取-GC/MS 测定土壤中的多环芳烃[J]. 中国环境监测,1996,12(2):9-12.
- [23] Lee H B, Peart T E. Supercritical carbon dioxide extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments [J]. *Journal of Chromatography A*, 1993(653):83-91.
- [24] 宋继梅,吴杰颖,王凌峰. 荧光分析法在油气化探中的应用[J]. 物探与化探,2002,26(5):347-349.
- [25] 邹辉,罗岳平,陈一清,杜宁宁. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中16种多环芳烃[J]. 分析试验室, 2008, 27(增刊):37-39.

Study on the Influence of Pre-treatment Conditions of Poly-nuclear Aromatic Hydrocarbons Samples of Geochemical Exploration for Oil and Gas

LI Zhong-yu, ZHAO Jiang-hua, HE Jun

(Xi'an Geological Survey Center, China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

Abstract: The content of poly-nuclear Aromatic Hydrocarbons is a very important index to trace abnormalities in regional oil and gas for geochemical exploration samples. The extraction efficiency of the target compounds is influenced by many pre-treatment conditions such as extraction solvents, grain size, shaking time, standing time and extraction temperature. The above-mentioned conditions were studied systematically in this research with oscillation extraction for oil and gas geochemical exploration samples. Based on research results, the solvent plays an important role in preparation. The extraction efficiency of solvents in turn from high to low are dichloromethane, *n*-hexane, ethyl acetate and petroleum ether. Considering the background effect of different solvents to measured results, the *n*-hexane was selected to study the experimental conditions. The fluorescence intensity was reduced when grain size was below 0.090 mm. Satisfactory data can be obtained when sample grain size is between 0.125 – 0.090 mm. The fluorescence intensity was increased simultaneously with increasing oscillation time and hold time. When the hold time extended to 9 h, the extraction efficiency was improved insignificantly. The oscillation time has a minor effect on extraction efficiency while more than 20 min oscillation time does not improve the extraction efficiency. The extraction temperature plays an important role for extraction efficiency. Under the same conditions, the fluorescence intensity was increased when the temperature was raised. The temperature is the most important factor for the repeatability test. The experimental conditions were optimized with grain size of 0.125 – 0.090 mm, solvent of dichloromethane, extraction temperature of 25°C, 20 min shaking time, and 12 h hold time.

Key words: oil and gas exploration samples; poly-nuclear aromatic hydrocarbons; pre-treatment; oscillation extraction