Vol. 33, No. 4 561 ~ 569

文章编号: 0254-5357(2014)04-0561-09

荧光光谱法分析油气化探样品中的芳烃

李庆霞,刘亚轩,陈卫明,刘 彬,张 勤 (中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,河北廊坊065000)

摘要:荧光光谱法避免了色谱法所需的大量分离工作,具有灵敏度高、检测 限低、分析速度快等特点,非常适用于油气化探样品分析。本文对常规荧光 光谱分析的样品前处理方法和仪器测定参数进行优化,建立了适用于测定 油气化探样品中芳烃的荧光光谱分析方法。实验采用农残级正已烷作为溶 剂,简化了溶剂提纯操作,采用振荡器间歇振荡方式有效地提高了芳烃的提 取效果。在优化的仪器条件下对油气化探样品中的芳烃进行检测,选择萘、 菲、䓛三种标准物质,采用单点外标法对样品激发波长 265 nm,发射波长为 320 nm、360 nm、405 nm 的三个特征光谱峰进行定量分析,测定结果采用量 化后的浓度值代替常用的荧光强度值,使不同实验室、不同型号仪器间的荧 光指标具有统一的定量标准,提高了数据的可比性。本方法检测限为1.8



ng/g(以萘计算),优于行业标准(SY/T 6009.8—2003)规定的检出限≤2 ng/g 要求,方法精密度(RSD,n=12) 为4.5%(320 nm)、9.6%(360 nm)、14.7%(405 nm)。通过质量控制与质量管理体系的完善,本方法已经在大 庆地区油气化探工作中得到实际应用,荧光指标对样品采样深度确定及异常点发现具有良好的指示作用。

关键词:油气化探样品;芳烃;荧光光谱法 中图分类号:0657.3;0625.11 _______文献标识码:A

芳烃是原油和生油岩的重要组分,一般占总烃 的10%~45%,其含量仅次于烷烃和环烷烃,富含 特殊的地球化学信息^[1]。芳烃混合物较为复杂而 稳定,一般不受生物降解的影响,分析油气化探样品 中芳烃的成分及其含量,不仅可以研究原油的组成 和性质,而且可以研究生油岩和原油的成熟度,进行 油源对比以及确定沉积环境及研究油气运移 等^[2-5]。因此,芳烃混合物的组成和含量是评价样 品油气性的重要指标,加强芳烃分析技术的研究不 仅对油气勘探具有指导作用,而且对油气资源评价

具有深远影响^[6]。 芳烃常用的分析方法有气相色谱 – 质谱法(GC - MS)、气相色谱 – 飞行时间质谱法(GC – TOFMS)、高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱 – 质 谱法(LC – MS)、紫外光谱法和荧光光谱法等^[7]。 利用 GC - MS 分析芳烃,由于质谱的灵敏度高、鉴别 能力强,仪器检出限可达2 ng/g,已经成为环境样品 中痕量芳烃分析的主要手段^[8],但由于大多数芳烃 的沸点较高,存在样品分析温度较高、组分分离不尽 理想的问题。HPLC 法利用被测物质在流动相和固 定相之间的分配原理,可使待测组分有效分离。胡 斌等^[9]通过二极管阵列紫外检测器与荧光检测器 (DAD - FD)联用,使得 HPLC 的选择性和灵敏度得 到了显著改善。虽然色谱分析具有很强的分离能 力,但在色谱分析前都需要进行大量的分离和提纯 工作,操作繁琐,分析效率低,不适合大规模油气化 探样品的分析检测。

紫外光谱法测定芳烃是二十世纪七十年代引入 油气化探领域的分析技术^[10],方法操作简便快速,不 需分离,可直接测定芳烃含量,且具有较高的准确度

收稿日期: 2013-06-18; 修回日期: 2013-09-24; 接受日期: 2014-01-20

基金项目:中国地质调查局地质矿产调查评价专项(12120114004101);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(AS2011J04)

作者简介:李庆霞,硕士,高级工程师,主要从事有机分析研究。E-mail: liqingxia - 1978@163.com。

和精密度,是一种比较实用的分析方法[11-12],但紫外 检测器对芳烃的灵敏度远低于荧光检测器。荧光光 谱法包括固定波长荧光光谱、同步荧光光谱法、三维 荧光光谱法等,是芳烃分析常用的方法之一^[13-15],该 方法具有灵敏度高、检测限低(最低达10⁻¹²~10⁻¹³ mol/L)、操作简单(不需要进行样品的分离提纯)、分 析速度快等特点[16-17]。荧光光谱法在大面积地表化 探样品中的应用,目的在于圈定化探异常或用于井中 化探的油气层预测^[18]。本文对常规荧光光谱分析的 样品前处理方法和仪器测定参数进行优化,建立了适 用于测定油气化探样品中芳烃的荧光光谱分析方法。 实验采用农残级正己烷进行芳烃提取简化溶剂提纯 的操作,采用振荡器间歇振荡方式提高芳烃的提取效 果。在优化的仪器条件下,选择萘(二环)、菲(三 环)、萹(四环)为标准物质,采用单点外标法对油气 化探样品激发波长 265 nm,发射波长 320 nm、360 nm、405 nm 处的荧光强度指标进行量化处理,测定结 果采用量化后的浓度值代替常用的相对荧光强度值, 统一了数据尺度,使得不同实验室、不同型号仪器所 得油气化探样品的荧光指标具有可比性,以满足大量 油气化探样品分析的需求。

1 实验部分

1.1 仪器和装置

F-4000 荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司)。

HY-10 大型水平摇床(金坛文华仪器有限公司);101-2AB 型电热鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司);KQ-500DB 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司)。

10 mL 瓶口分液器(德国 Bland 公司)。

石英比色皿(四面透光且带有聚四氟乙烯盖), 具塞三角瓶(100 mL)。

1.2 主要试剂

-562 -

正己烷:农残级,购自美国 J. T. Baker 公司。

无水硫酸钠:优级纯,购自北京化学试剂厂,在 烘箱中(105±2)℃烘2h,置于干燥器中冷却备用。

碱性洗液:购自德国 Merck 公司。

1.3 土壤样品采集和处理

按要求在一定深度范围内,取岩性一致的样品, 用玻璃纸外衬牛皮纸或纸袋包装,记录编号。野外 采集的样品在阴凉通风的室内晾干,手工碎样,全部 通过孔径为0.176 mm(80 目)筛,混匀。缩分后,取 约160g装于牛皮纸样品袋内供测定用(含盐碱、易 返潮的试样用带磨口塞的广口瓶装),样品采集后 应尽快分析。

称取 20.0 g(精确至 0.2 g)粒径为 0.176 mm 的试样,置于 100 mL 具塞三角瓶中,加 30 mL 农残 级正己烷,摇匀,放入振荡器中振荡 20 min,放置 12 h 以上,再振荡 20 min,放置 1 h,澄清。将清液直接 倾倒转入 100 mL 具塞三角瓶中,再往具塞三角瓶中 加入 0.5 g 无水硫酸钠,待测。

1.4 荧光光谱仪测定条件

采用波长扫描方式进行样品测定,波长扫描范 围为300~420 nm,波长扫描速度120 nm/min,狭缝 宽度5 nm,记录激发波长265 nm 和发射波长320 nm、360 nm、405 nm 处的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

2.1.1 提取溶剂

多环芳烃大多数为非极性化合物,在水中溶解 度很小,一般在 μg/L~mg/L范围内^[18],但在有机 溶剂中具有较大的溶解度。因此,可用有机溶剂萃 取土壤中的芳烃。实验室提取芳烃常用溶剂有石油 醚、环己烷、正己烷及辛烷等。在常规分析中多用石 油醚作溶剂,主要是因为石油醚的价格相对便宜,但 石油醚必须经过脱芳烃处理^[18],并且经过检验符合 测定要求方能使用;而正己烷与环己烷的萃取率高 于石油醚。本研究中采用农残级的正己烷作为提取 溶剂,溶剂的提取效率高,而且农残级的正己烷纯度 高,可省去溶剂纯化的繁杂过程,使工作强度降低, 适用于样品数量巨大的油气化探样品分析。

2.1.2 提取方式

(1)机械振荡

加入正己烷后的样品放入振荡器中,以160 r/min转速振荡20 min,放置12 h以上,再以160 r/min振荡20 min,放置1 h,澄清,待测。

对于振荡器转速的选择主要从以下两方面考虑:①尽量将土壤样品与正己烷溶剂混匀;②由于正己烷是挥发性溶剂,如果转速过高就会加速正己烷的挥发,可能会使正己烷蒸气冲开三角瓶瓶塞造成样品和溶剂的损失。基于上述原因及实际的实验操作观察,将振荡器的转速定为160 r/min。

(2)手动振摇

加入正己烷后的样品手动振摇1 min,12 h 之内

手动振荡4次后,再放置1h,澄清,待测。

(3)机械振荡与手动振摇的比较

在以上机械振荡与手动振摇平行实验条件下, 对样品 T4648、P220、P230、P241 用农残级正己烷进 行萃取后测定,结果见图 1。结果表明:在相同的激 发波长 265 nm 下,测定的发射波长 320 nm(图 1a)、 360 nm(图 1b)、405 nm(图 1c)的荧光强度均表现 为机械振荡效果明显优于手动振摇,所以提取方式 选择机械振荡。

2.2 荧光检测方法条件的选择

油气化探样品分析过程中,荧光光谱仪的扫描 速度、扫描方式及萃取液的存放时间对测定结果有 较大的影响。在对仪器的测定条件优化过程中,要 对其进行系统研究才能确定最优条件。

2.2.1 扫描速度的选择

测定稠环芳烃所使用的荧光光谱仪是日本 Hitachi 公司的 F - 4000,与新一代荧光光谱仪相比 测定速度相对较慢(F - 4000 扫描速度最快为 600 nm/min,而 Hitachi 公司最新型号的荧光光谱仪扫 描速度最快为 60000 nm/min)。对样品扫描速度进 行选择是十分必要的。扫描速度过慢,不能有效地 提高仪器利用效率,而且更重要的是光照时间过长 会造成样品性质发生变化,降低测试结果的准确度; 扫描速度过快,会使测定结果的精密度变差,也会影 响测定结果的准确度。

称取 20.0 g(精确至 0.2 g)粒径为 0.176 mm 的试样,置于 100 mL 具塞三角瓶中,加入 30 mL 农 残级正己烷,摇匀,放入振荡器中以 160 r/min 振荡 20 min,放置 12 h 以上,再以 160 r/min 振荡 20 min, 放置 1 h,澄清;将清液转入 100 mL 具塞三角瓶中, 加入 0.5 g 无水硫酸钠;将萃取液转移至比色皿中, 选择 2、15、30、60、120、240、600 nm/min 不同的扫描 速度对样品 T4648、P220、P230、P241 进行波长程序 扫描测定。在激发波长 265 nm 和不同发射波长 (320 nm、360 nm、405 nm)下扫描速度对样品荧光 强度的影响见图 2。

从图 2 结果可知:随着波长扫描速度的加快,在 2~120 nm/min 范围内,不同发射波长下的荧光强 度值均呈上升趋势;扫描速度在 120~600 nm/min 范围内,发射波长 320 nm 的荧光强度变化趋于平 稳,基本保持不变;而发射波长 405 nm 的荧光强度 略有上升,但由于发射波长 405 nm 处的样品含量相 对都较低,荧光强度上升的绝对值变化较小,故选择 扫描速度为 120 nm/min 作为样品的测定条件。



图 1 在发射波长 320 nm(a)、360 nm(b)、405 nm(c)下机械 振荡与手动振摇对样品荧光强度的影响

Fig. 1 Effect of machine oscillation and hand-shaking on fluorescence intensity of samples at emission wavelength of 320 nm (a), 360 nm (b), 405 nm (c)

2.2.2 扫描方式的选择

F4000 荧光光谱仪具有波长程序扫描和固定波 长扫描两种扫描方式,对两种扫描方式对荧光强度 的影响进行了对比研究。

选择波长程序扫描(扫描速度为 120 nm/min)





Fig. 2 Effect of scanning speed on fluorescence intensity of samples at emission wavelength of 320 nm (a), 360 nm (b), 405 nm (c)

与固定波长扫描两种方式对样品 T4648、P220、 P230、P241 进行测定,测定结果见图3。由图3 实验 结果可知:波长扫描速度为120 nm/min 的荧光强度 与固定波长同步扫描所得荧光强度相当。而采用固 定波长扫描不能同时测定三个发射波长,故选择波 长扫描作为实验测定条件。

2.2.3 萃取液放置时间对测定结果的影响
正己烷是一种挥发性溶剂而芳烃也属于半挥发
- 564 —



图 3 在发射波长 320 nm(a)、360 nm(b)、405 nm(c)下波 长程序扫描与固定波长扫描对样品荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of wavelength programmed scanning and fixedwavelength scanning on fluorescence intensity of samples at emission wavelength of 320 nm (a), 360 nm (b), 405 nm (c)

性物质,因此用正己烷萃取样品中芳烃所得的萃取 液极具挥发性,30 mL 萃取液在三角瓶中敞口放置 1 h即可发挥完全,夏天温度高时挥发速度会更快。 具塞三角瓶虽能减少萃取液的挥发,但也不是长期 存放的有效手段,因此考察萃取液在具塞三角瓶中 的存放时间对测定结果的影响十分必要。

对4件样品(2#、3#、4#、5#、6#)的萃取液放置在

低温且避光条件下,在不同时间段(0、1、4、8、24、48 h)进行测定,测定结果见图4。实验表明:样品萃取 液在密封性良好的具塞式三角瓶中存放24h对样品 测定结果基本无影响;存放48h对含量较高的样品 测定结果影响较小(图4a、图4b),而对于含量较低的 样品稍有影响(图4c)。因此,样品萃取所得的萃取 液应在具塞三角瓶中放置24h内测定完毕。



图 4 在发射波长 320 nm(a)、360 nm(b)、405 nm(c)下 萃取液放置时间对样品荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of storage time of extraction solution on fluorescence intensity of samples at emission wavelength of 320 nm (a), 360 nm (b), 405 nm (c)

2.3 稠环芳烃的定量

对于油气化探样品的荧光光谱分析,由于样品中 芳烃组成复杂,各组分荧光光谱相互重叠,因此具有 代表性的 320 nm、360 nm、405 nm 三个光谱峰均可能 是几种甚至几十种芳烃组分的共同体现,无法对各个 芳烃组分逐一定性、定量描述。目前普遍的测试方法 是:固定激发波长,读取不同发射波长的荧光强度,依 据它们与油气之间的关系预测油气藏。但是不同型 号的荧光光谱仪对同一样品测出的荧光强度可能也 会有所不同,导致数据没有统一尺度,不具可比性。

油气化探样品的荧光光谱法是在激发波长为 265 nm 时,读取发射波长为320 nm、360 nm、405 nm 的特征光谱峰的强度值,并认为依次代表了由轻到 重的芳烃组分^[19]。据此,根据文献[19]报道并在现 有的标准内,选用萘(二环)、菲(三环)、菌(四环) 三种标准物质来分别匹配上述三个光谱峰,这样同 一波长处的光谱峰所代表的所有芳烃的总含量就可 以用标准物质进行表征,其数据就具有了统一尺度, 所得到的数据也就具有了可比性;并且使用相同浓 度的同一标准物质来校准仪器,使其荧光强度的响 应值在此浓度时为固定值,这样在此仪器状况下所 测数据同样具有可比性。

对于荧光物质的稀溶液,在一定波长和强度的 射线照射下,它所发生的荧光的强度和该溶液的浓 度成正比^[19],计算公式可表达为:

 $F = 2.3 \Phi I_0 \varepsilon cl$

式中:F为荧光强度, Φ 为荧光效率, I_0 为激发光强度, ε 为吸光系数,c为溶液浓度,l为样品池厚度。

该公式为荧光光谱分析的定量依据。

表1为两个实验室不同仪器测定相同样品按照 量化方法得到的测试结果。结果表明:虽然不同实 验室的两台仪器所测荧光强度各不相同,但经量化 处理后的结果已相当吻合。

2.4 仪器精密度

在优化的荧光光谱仪仪器条件下,测定萘、菲、 菌标准溶液的荧光强度计算仪器精密度。

表2为连续测定12次标准溶液中萘、菲、菌荧 光强度的精密度,相对标准偏差(RSD)为0.8%~ 1.6%;表3为7天内间隔测定12次标准溶液中萘、 菲、菌荧光强度的长期精密度,RSD为7.8%~ 8.3%。方法精密度满足国家标准《油气化探试样 测定方法》第8部分:稠环芳烃测定荧光法》(SY/T 6009.8—2003)的质量要求^[20](方法绝对精密度按 GB/T 6379—1986的规定统计,置信度95%)。

表 1 不同仪器测定相同样品量化测试结果对比

Table 1 Comparison of quantitative results for the same sample determined with different instruments

激发波长为 265 nm 时 的发射波长	样品 编号	。 参数	T4648	P220	P230	P241			
320 nm	1	荧光强度	34.35	30.23	12.63	12.39			
		芳烃浓度(μg/g)	7.875	6.839	2.735	2.628			
	2	荧光强度	101.4	87.40	49.70	49.20			
	2	芳烃浓度(μg/g)	8.068	7.029	2.93	2.913			
360 nm	1	荧光强度	16.70	15.28	5.983	4.953			
	1	芳烃浓度(μg/g)	0.123	0.111	0.041	0.033			
	2	荧光强度	79.60	66.80	40.00	38.80			
		芳烃浓度(μg/g)	0.142	0.122	0.043	0.035			
405 nm	1	荧光强度	3.533	2.753	1.177	0.918			
	1	芳烃浓度(μg/g)	0.071	0.054	0.018	4.953 0.033 38.80 0.035 0.918 0.014 6.800 0.015			
	2	荧光强度	16.80	11.70	9.900	6.800			
		芳烃浓度(μg/g)	0.079	0.060	0.022	0.015			

注:1号样品由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所测定,2号样品 由天津医科大学测定。

Table 2 The precision tests of 2 μ g/mL naphthalin, phenanthrene, chrysene as standard samples determined by fluorescence spectrometry

测定次数	激发波长为265 nm 时各发射波长的荧光强度					
	发射波长 320 nm	发射波长 360 nm	发射波长 405 nm			
1	11.83	353.6	139.9			
2	11.78	353.9	140.1			
3	11.86	353.6	140.2			
4	11.56	350.5	140.1			
5	11.68	351.6	140.3			
6	11.75	352.3	140.5			
7	11.62	350.5	140.0			
8	11.26	335.5	138.9			
9	11.48	345.1	137.6			
10	11.57	354.6	141.7			
11	11.68	356.0	141.1			
12	11.68	354.1	141.7			
RSD(%)	1.4	1.6	0.8			

2.5 分析实际样品中稠环芳烃的精密度及检出限

对 10 号样品重复提取 7 次,用荧光光谱仪测定 稠环芳烃发射波长为 320 nm、360 nm、405 nm 的特 征光谱峰的强度值,计算其精密度(RSD, n = 7),结 果见表 4。各发射波长检测结果的精密度分别为 4.5%(320 nm)、9.6%(360 nm)、14.7%(405 nm)。

以3倍信噪比对应的浓度计算方法检出限为 1.8 ng/g(以发射波长 320 nm 计算),优于行业标准 规定的检出限≤2 ng/g的要求。

表 3 荧光光谱法测定 2 μg/mL 萘、菲、蓝标准品荧光强度 的长期精密度

Table 3 The long-term precision tests of 2 μ g/mL naphthalin, phenanthrene, chrysene as standard samples determined by fluorescence spectrometry

测定次数	激发波长为 265 nm 时各发射波长的荧光强度					
	发射波长 320 nm	发射波长 360 nm	发射波长 405 nm			
1	13.08	395.1	155.5			
2	13.43	403.2	156.5			
3	13.15	396.3	154.7			
4	12.57	378.5	148.5			
5	12.63	379.9	148.1			
6	12.06	361.5	139.4			
7	10.88	328.4	129.0			
8	10.72	324.7	127.9			
9	10.60	321.1	126.1			
10	11.46	348.3	136.8			
11	11.36	347.0	135.4			
12	11.58	351.0	138.1			
长期 RSD(%)	8.3	8.0	7.8			

表 4 荧光光谱法测定实际样品(10 号样品)中芳烃的 精密度

Table 4 The precision tests of aromatic hydrocarbon in actual sample (No. 10) determined by fluorescence

pectrometr	v
F	~

测定次数	激发波长为265 nm 时各发射波长的荧光强度					
	发射波长 320 nm	n 发射波长 360 nm	发射波长 405 nm			
1	9.146	5.410	1.484			
2	9.043	4.924	1.212			
3	8.329	4.810	1.220			
4	8.868	5.291	1.142			
5	9.563	4.516	1.469			
6	8.794	5.776	1.686			
7	9.388	5.871	1.562			
标准偏差	0.41	0.50	0.21			
平均值	9.02	5.23	1.40			
RSD(%)	4.5	9.6	14.7			

2.6 质量控制与质量管理

为了保证分析样品的质量,本实验室建立并逐 渐完善了质量管理体系,每10个样品插入一个管理 样(2 μg/mL 萘、菲、菌标准溶液)和一个重复样(批 次内的实际样品)。参照地质矿产实验室测试质量 管理规范,对于标准品的质量要求,相对误差 ≤±12%,相对标准偏差(RSD)≤10%;重复样的相 对偏差≤20%。目前分析的20000多件油气化探样 品的合格率为100%。

3 实际样品分析以及在大庆油田勘探中的 应用

表5为实际样品中芳烃重复分析的结果,重复

表 5 实际样品中芳烃重复分析的结果

Table 5 The reduplicate analysis of aromatic hydrocarbon in actual samples

发射波长	样品 T4648 的荧光强度 样是		样品 P220	样品 P220 的荧光强度		样品 P230 的荧光强度		样品 P241 的荧光强度	
	第1次	第2次	第1次	第2次	第1次	第2次	第1次	第2次	
320 nm	34.10	34.35	29.63	30.23	12.37	12.63	11.98	12.39	
360 nm	16.23	16.70	14.93	15.28	5.811	5.983	4.794	4.953	
405 nm	3.533	3.588	2.753	2.819	1.177	1.171	0.918	0.935	
以 320 nm 萘计算的相对偏差	0.52%		1.4	2%	1.47%		0.53%		

将本方法应用于大庆地区油气化探工作。图6 为本研究分析的数据制作的大庆油田不同地区土壤 中芳烃荧光光谱发射波长 320 nm、360 nm 剖面图。 由图6可见,不同地区土壤剖面中芳烃荧光强度在 近地表最高,但是近地表受石油污染的影响较大。 从污染黑钙土图中(图6d)可以看出,荧光指标在近 地表污染最为严重,而且石油污染物渗入土壤的深 度都在40 cm 以上,其样品不能真实地反映地下油 气微渗漏特征;其余三种不同类型的土壤(黑土、黑 钙土、草甸土)剖面中荧光强度在160 cm 深度附近 出现次高值特征(图6a、b、c),采集此深度附近的土 壤样品能够反映地下油气微渗漏特征。实际油气样 品分析显示,荧光指标对油气化探样品采样深度的 确定及异常点的发现具有良好的指示作用。



图 6 大庆油田不同地区土壤中芳烃荧光光谱发射波长 320 nm、360 nm 剖面图

Fig. 6 The section charts of aromatic hydrocarbon in different region soils of Daqing oil field determined by fluorescence spectrometry at emission wavelength of 320 nm and 360 nm

4 结语

2003)

本文通过对样品前处理方法和仪器测定参数的 研究,优化了适用于油气化探样品中稠环芳烃测定 的荧光光谱法。采用农残级正己烷作为提取溶剂, 省去了繁杂的溶剂提纯步骤,有利于样品数量巨大 的油气化探样品的测定。选用萘、菲、䓛三种标准物 质分别匹配发射波长为 320 nm、360 nm、405 nm 的 三个特征光谱峰进行定量分析,避免了用荧光强度 表征稠环芳烃含量时不同仪器间数据没有可比性的 问题,利用该定量方法同一样品在不同仪器上测得 的数据结果十分吻合。

两次分析发射波长 320 nm 处的相对偏差能够满足

油气化探样品分析的质量要求(SY/T 6009.9-

优化后的稠环芳烃荧光光谱分析法已应用于油 气化探实际样品分析,并在应用过程中完善了质量 控制与质量管理体系。本方法的检出限为1.8 ng/g (以萘 320 nm 计算),优于行业标准 SY/T 6009.8— 2003 中规定的检出限≤2 ng/g 的要求,应用本方法 已对大庆油田部分地区的两万多件油气化探样品进 行了分析,经统计合格率为100%,取得了良好的实 际应用效果。

本文所采用的机械振荡提取方式在提取效率、 提取液的测定精密度等方面要逊于正在快速发展的 加速溶剂萃取技术,但目前加速溶剂萃取技术在油 气化探样品中的应用存在两个主要问题:一是其设 备费用远远大于机械振荡;二是其大批量样品处理 能力要差于机械振荡提取方式。如果加速溶剂萃取 技术的大批量样品处理能力能够得到提高,将会是 取代机械振荡的一个有利选择。

致谢:感谢中国地质科学院地球物理地球化学勘查 研究所孙忠军教授提供了实验样品。

5 参考文献

- [1] 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.
- [2] Requejo A G, Sassen R, Mcdonald T, Denoux G, Kennicutt II M C, Brooks J M. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils[J]. Organic Geochemistry, 1996,25(11):1017-1033.
- [3] 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):
 49-57.
- [4] 宋继梅,胡刚.芳烃分析在油气化探中的作用和意义 [J].物探与化探,2003,27(2):97-100.
- [5] 宋继海,黄建军.油气化探样品芳烃分析中干扰因素 的识别[J].化学通报,2004(9):695-699.
- [6] 蒋涛,汤玉平,李武,张恒启.分析和认识我国油气化 探技术[J].物探与化探,2011,35(1):7-11.
- [7] Jonny B, Grete J, Cinta P, Margaret M K, Freek A. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2010, 35:224-244.
- [8] 李庆霞,刘亚轩,王正武,陈卫明,张勤. 微波辅助萃取 及其联用技术在有机污染物分析中的应用[J]. 物探 与化探,2010,34(2):134-140.
- [9] 胡斌,李武,程桂. HPLC DAD FD 联用检测油气化 探样品的芳烃[J]. 物探与化探,2003,27(2):101 103.

- [10] 李武,雍克岚. 三维荧光光谱指纹技术应用研究[J]. 石油勘探与开发,1996,23(4):32-34.
- [11] 孙忠军. 真武油田水中紫外荧光异常与油气关系 [J]. 世界地质,1990(3):94-97.
- [12] 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.
- [13] 宁丽荣,汤玉平,赵克斌,李吉鹏,陈浙春,蒋涛.油气 勘探荧光光谱法在土壤与其上方积雪的对比实验
 [J].物探与化探,2011,35(3):337-339.
- [14] 程军,刘伟,程正发,宋明水,李学田.近地表荧光光 谱特征及其与烃源岩关系初探——以合肥盆地为例
 [J].安徽地质,2004,14(4):277-281.
- [15] 程同锦,戴联善.油气化探技术的现状与发展、问题 与对策[C]//第四届全国油气化探学术会议论文集. 武汉:中国地质大学出版社,1998:7-13.
- [16] 陈国珍,黄贤纠,郑朱梓.荧光分析法(第二版)[M]. 北京:科学出版社,1990:31-57.
- [17] Hegazi E, Hamdan A, Mastromarino J. New approach for spectral characterization of crude oil using timeresolved fluorescence spectra [J]. Applied Spectroscopy, 2001,55(2):202 - 207.
- [18] 宁丽荣,沈洪久,李武,张庆珍,王波舫.影响荧光光
 谱分析质量的因素[J].物探与化探,2008,32(6):
 675-677.
- [19] 胡斌,赵淑华,王凌峰,程桂英.油气化探荧光指标量化 方法初探[J].物探与化探,2001,25(1):132-134.
- [20] 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].

Analysis of Aromatic Hydrocarbons in Oil and Gas Geochemical Exploration Samples by Fluorescence Spectrometry

LI Qing-xia, LIU Ya-xuan, CHEN Wei-ming, LIU Bin, ZHANG Qin

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: Fluorescence Spectrometry, with the characteristics of high sensitivity, low detection limits and rapid analysis, avoids complex separating work in the chromatography method, and is suitable for oil and gas geochemical exploration samples requiring a large number of assays. In this paper, sample pretreatment methods and analytical conditions that were optimized in order to analyse aromatic hydrocarbons in oil samples by fluorescence spectrometry are reported. Ultra pesticide residue grade *n*-hexane was selected as the extraction solvent, which simplified the purification operation, and intermittent oscillation was selected to improve the extraction effect of aromatics. Through selecting proper standard materials (naphthalene, phenanthrene and chrysene) and adopting an external standard method, aromatic hydrocarbon in the samples was determined under the optimal analytical conditions. With the excitation wavelength of 265 nm and the emission wavelength of 320 nm, 360 nm and 405 nm, the fluorescent spectra of aromatic hydrocarbon were studied. The relative intensities were converted into the concentration of a certain standard material, which could then be used to compare the fluorescence data between different laboratories and different instruments. The detection limit of the method was 1.8 ng/g (naphthalene), which was lower than the limit of the national industry standard (2.0 ng/g, SY/T 6009.8-2003). The precision results of the method (RSD, n = 12) were 4.5% (320 nm), 9.6% (360 nm) and 14.7% (405 nm), respectively. Through improving the quality control and management, the proposed method has been conducted successfully in the Daqin oil field, and it was found that the fluorescent data could effectively indicate sampling depth and anomalies.

Key words: oil and gas geochemical exploration samples; aromatic hydrocarbon; Fluorescence Spectrometry