

文章编号: 0254-5357(2013)05-0791-05

加速溶剂萃取技术在油气化探样品稠环芳烃测定前处理中的应用

赵江华, 李忠煜, 何峻, 郑民奇*

(中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 油气化探样品测定芳烃物质的提取方法通常采用振荡提取, 在实际的样品测试过程中, 这种前处理方法效率较低, 得到的提取液用于分析测定的结果重现性较差。本文对油气化探样品稠环芳烃的提取方法进行改进, 采用加速溶剂萃取技术, 对实际样品进行试验, 考察了压力、静态萃取时间和萃取温度对稠环芳烃萃取效率的影响, 确定最佳的萃取条件为: 萃取压力 8.3 MPa, 静态时间 5 min, 萃取温度 80 °C。对比了加速溶剂萃取与传统振荡提取应用于油气化探样品前处理的提取效率, 证实了加速溶剂萃取技术可以显著提高萃取效率, 稠环芳烃的荧光强度提高 60.5% ~ 152.6%, 方法的稳定性好, 测定结果的精密度高, 相对标准偏差 (RSD, $n=7$) 低于 4%。加速溶剂萃取技术优于传统振荡法, 更能满足油气化探样品分析测试的准确度与精密密度要求, 可以应用于油气化探样品前处理过程。

关键词: 油气化探样品; 稠环芳烃; 样品前处理; 加速溶剂萃取

中图分类号: TE135.4; O625.15; O658.2 **文献标识码:** B

油气化探技术始于 1933 年, 是一种前期油气勘探的化学分析手段^[1-6]。在油气化探方法的指标中, 荧光指标^[7-10]反映了样品中的芳烃物质信息, 而芳烃是原油和生油岩中重要的组成部分, 该类物质成分复杂且结构稳定, 一般不受生物降解的影响, 对其研究可以用来进行油源对比、估计生油岩和原油的成熟度, 确定沉积环境及研究石油的初次运移规律等^[11-13], 对油气藏勘探有着十分重要的意义。

在荧光法测定油气化探样品稠环芳烃的实验中, 有效提取样品中的有机物成分是实验可靠与否的关键, 因此选择合适的萃取方法十分重要。现行的稠环芳烃提取方法通常采用振荡萃取的方法^[14], 此方法提取过程长达 12 h 以上, 效率较低, 溶剂用量大, 萃取结果受实验室环境因素(如温度、湿度等)影响大, 重现性较差。加速溶剂萃取 (ASE)^[15-18]是近些年发展起来的一种快速、高效的有机物提取技术, 广泛应用于固体、半固体中目标化合物的前处理过程^[19-21]。近年来, 学者们开展了利用 ASE 技术提取、富集石油地质样品中稠环芳烃的相关研究工作, 取得了较好的成果。龚迎莉等^[22]对生油岩中的有机质进行测定, 对比了 ASE 与索氏提

取的实验结果, 探讨了炔源岩氯仿沥青抽提的各种前处理方法^[23], 证实了 ASE 技术可有效地应用于炔源岩的有机地球化学分析测试及样品前处理。王潇磊等^[24]利用 ASE 对土壤中的 16 种多环芳烃进行前处理, 研究表明 ASE 的萃取效果优于索氏提取。李庆玲等^[25]利用 ASE 处理测定海洋沉积物中的痕量多环芳烃, 目标化合物的检测限与精密密度均达到了痕量测试的要求。

作为固液萃取的先进方法, ASE 技术在油气化探样品分析前处理方面的应用较少。本文拟将 ASE 方法应用于油气化探样品的前处理过程中, 利用内蒙古地区的油气化探样品, 参照 SY/T 6009.8—2003《油气化探试样测定方法》第 8 部分荧光法测定稠环芳烃的行业标准, 探讨压力、静态时间、温度对 ASE 技术的影响, 确定优化的仪器工作参数, 并与传统振荡提取方法进行比较, 探讨该方法的精密密度与稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

ASE 200 加速溶剂萃取仪(美国戴安公司), 萃

收稿日期: 2012-11-06; 接受日期: 2013-03-19

作者简介: 赵江华, 工程师, 主要从事有机化学分析工作。E-mail: jianghua8366@gmail.com。

通讯作者: 郑民奇, 教授级高级工程师, 主要从事岩矿微量、痕量元素分析与分析质量管理工作。E-mail: zminqi2003@163.com。

取池 11 mL。

LS 55 荧光分光光度计(美国 PerkinElmer 公司)。

振荡器,超声清洗器,有机瓶口分液器等。

佛罗里硅土(Florisil): 粒径 0.165 ~ 0.245 mm, 于 400℃ 条件下烘 4 h, 冷却至常温, 贮存在干燥器中。

正己烷(美国 J. T. Baker 公司, 农残级)。

1.2 油气样品

沙土样: 由本单位油气中心提供的油气化探样品, 样品粒径 0.177 mm。

1.3 样品前处理方法

1.3.1 振荡萃取法

按照石油天然气行业标准 SY/T 6009.8—2003 方法^[14], 准确称取 10.0 g 试样(7 份)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, 备用。

1.3.2 加速溶剂萃取法

准确称取 10.0 g 试样(7 份), 加入 3.0 g 佛罗里硅土作为分散剂, 混匀^[16], 放入事先垫有纤维滤膜的 ASE 萃取池内, 按照仪器工作条件进行萃取: 萃取溶剂为正己烷, 温度 80℃, 压力 8.3 MPa, 静态时间 5 min。将萃取出的上清液转入 25 mL 具塞比色管中, 定容至 25 mL, 备用。

1.4 荧光分光光度测定方法

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 程序, 分别测定 320、360、405 nm 发射波长下的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 ASE 萃取条件研究

ASE 萃取过程的主要影响因素是压力和温度, 在一定压力下, 升高温度提高萃取效率。另一影响因素是静态时间, 即一定温度和压力下萃取过程持续的时间, 静态时间越长, 萃取效率越高。

2.1.1 压力对提取效果的影响

根据加速溶剂萃取仪的推荐工作条件, 通常要将样品和溶剂加热到 100℃ 左右, 为了保证溶剂在高温下仍处于液态并与固体样品充分接触, 通常压力设定在 6.9 ~ 10.3 MPa。因此, 设定仪器的萃取温度为 100℃, 静态时间为 5 min。分别选择压力为 6.9 MPa、8.3 MPa 与 10.3 MPa 进行萃取, 重复 5

次, 萃取液上机测试。表 1 的实验结果表明, 在 6.9 MPa 压力下, 结果的重现性较差; 8.3 MPa 与 10.3 MPa 的压力下提取结果没有明显差异, 与 Richter 等^[26]的研究结果一致。考虑到重现性与安全性, 本文最终选择压力为 8.3 MPa。

表 1 不同压力条件下测量的荧光强度

Table 1 The fluorescence intensity under different extraction pressure

压力 <i>p</i> /MPa	320 nm		360 nm		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/%
6.9	375.93	3.39	208.74	6.34	47.01	7.61
8.3	382.39	0.84	203.17	1.38	50.46	2.21
10.3	381.92	1.65	205.67	1.01	53.72	3.36

2.1.2 静态时间对提取效果的影响

固定压力为 8.3 MPa, 温度为 100℃。分别选择静态时间为 3、5、7、10 min 进行萃取, 重复 5 次, 萃取液上机测试。表 2 的实验结果表明, 静态时间对实验结果有一定影响, 时间越长提取率越高; 时间短则测定结果不稳定, 重现性较差, 但是 5 min 到 10 min 提高并不明显。为了提高效率, 本文选择 5 min 为静态时间。

表 2 不同静态时间条件下测量的荧光强度

Table 2 The fluorescence intensity under different static extraction time

静态时间 <i>t</i> /min	320 nm		360 nm		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	369.65	3.06	193.06	2.76	47.68	5.31
5	381.28	1.25	204.20	1.02	52.91	4.04
7	380.16	1.41	207.59	1.45	54.66	1.88
10	384.66	0.92	208.98	1.21	60.46	2.70

2.1.3 温度对提取效果的影响

固定压力 8.3 MPa, 静态时间为 5 min, 温度选择 40℃、70℃、100℃ 进行萃取, 萃取液上机测试。表 3 的实验结果表明, 改变温度对实验结果的影响比较大, 随着温度升高荧光强度值也明显提高。在一定压力下, 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。温度可能是影响 ASE 对芳烃提取的关键因素, 有必要对温度条件进一步研究。

表3 不同温度条件下测量的荧光强度

Table 3 The fluorescence intensity under different temperature

温度 $\theta/^\circ\text{C}$	320 nm		360 nm		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/%
40	300.26	2.99	137.79	1.74	35.14	5.84
70	366.25	3.13	197.24	1.60	52.22	3.96
100	395.75	1.17	214.47	1.57	54.74	1.49

为了确定最佳的萃取温度,固定压力为 8.3 MPa,静态时间为 5 min,温度在 40 ~ 110 $^\circ\text{C}$ 之间进行实验,萃取液上机测试。由图 1 的实验结果可以看出,当温度到 80 $^\circ\text{C}$ 后,提高温度已经无法再明显提高荧光强度,因此 80 $^\circ\text{C}$ 最为合适。基于上述结果,确定最佳萃取条件为:压力 8.3 MPa,萃取温度 80 $^\circ\text{C}$,静态时间 5 min。

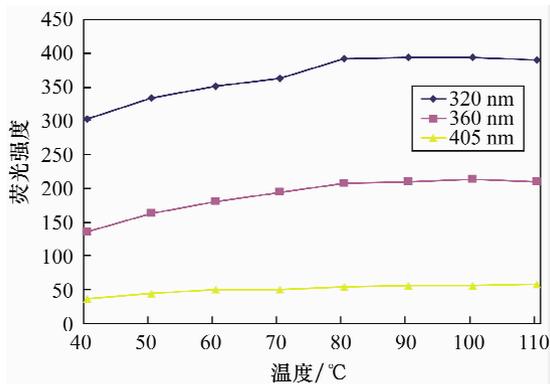


图1 不同温度条件下测量的荧光强度

Fig.1 The fluorescence intensity under different temperature

2.2 加速溶剂萃取与传统振荡提取的萃取效率比较

以上述确定的实验条件对 3 个不同样品重复萃取 5 次,然后上机测定,同时采用振荡提取法进行对比。表 4 的实验结果表明:ASE 处理样品后得到更高的荧光强度,这说明与振荡方法相比能明显提高萃取效率,3 个不同样品的荧光强度提高 60.5% ~ 152.6%,由于条件控制精确而具有更好的重现性。随着发射波长的增加,荧光强度提高显著,激发波长 405 nm 的荧光强度甚至是振荡提取条件下的 2.5 倍。原因可能是:405 nm 的激发波长代表的化合物分子量大,结构复杂,在萃取池高温高压条件下更有利于其在正己烷中的溶解。

2.3 方法精密度与稳定性

准确称取 10.0 g 试样(7 份),按照确定的最佳萃取条件(压力 8.3 MPa,萃取温度 80 $^\circ\text{C}$,静态时间

表4 振荡提取和 ASE 提取方法测量的荧光强度

Table 4 The fluorescence intensities under the oscillations-extraction and ASE

提取方法	发射波长 λ/nm	样品 1		样品 2		样品 3	
		荧光强度 平均值	RSD/%	荧光强度 平均值	RSD/%	荧光强度 平均值	RSD/%
振荡提取	320	128.15	4.62	239.48	5.21	356.87	4.51
	360	54.23	4.84	107.58	4.32	174.53	4.29
	405	8.51	5.65	21.11	5.25	36.22	3.78
ASE 提取	320	213.32	2.82	384.57	1.89	576.24	2.10
	360	117.54	2.14	206.38	1.28	321.17	1.56
	405	19.83	1.83	53.32	1.03	81.07	1.22

5 min)进行试验。图 2 的数据表明,加速溶剂萃取技术的萃取条件由仪器控制,萃取环境比较稳定,重现性好。针对所萃取的油气化探样品,不同发射波长下的荧光强度值的相对标准偏差(RSD)分别为 0.98%、1.46%、3.83%。

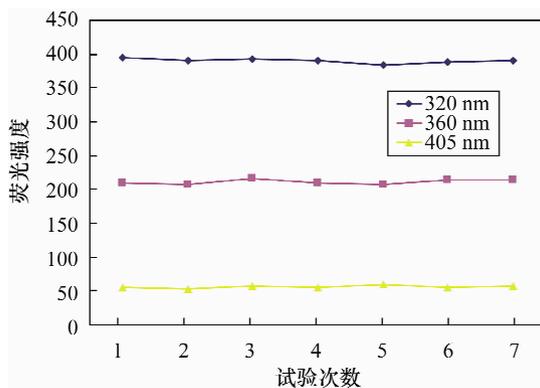


图2 重复7次测量的荧光强度

Fig.2 The fluorescence intensity for 7 repeated measurements

按照上述萃取条件,每隔一周进行稳定性试验,实验重复 5 次,分析结果见图 3。

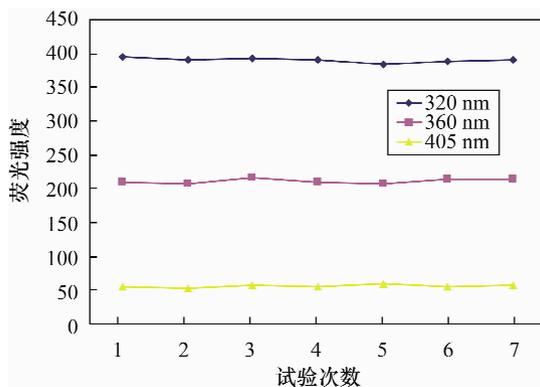


图3 不同时间段测量的荧光强度

Fig.3 The fluorescence intensity for different period

图3结果表明,不同发射波长下的荧光强度的RSD分别为2.73%、3.94%、4.22%。利用ASE方法萃取油气化探样品,检测结果在两个月的分析时间内稳定。

3 结语

在油气化探样品测试前处理过程中,ASE技术与传统的振荡提取法相比,能明显提高萃取效率,三个不同样品荧光强度提高60.5%~152.6%,并且具有自动化程度高、条件控制精确、测定结果精密度好以及溶剂消耗少等优势。本研究在优化仪器参数时发现温度是影响提取效率的关键因素,最佳的萃取温度(80℃)、萃取压力与静态时间等提取条件均易于实现,便于推广。

在油气资源区域调查工作中,ASE技术具有广阔的应用发展前景,利用ASE技术能够更高效、准确地获取研究区的稠环芳烃物质信息,可为研究局部地质背景异常提供更丰富的数据资料。然而本法仅限于对沙土样品的研究,对于其他类型样品(如岩心样、黏土样)有必要开展进一步的研究。

4 参考文献

- [1] 吴传璧,邱郁文,陈玉明. 油气化探发展脉络与思考[M]. 北京:地质出版社,1996:9-18.
- [2] 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.
- [3] 吴传璧. 中国油气化探50年[J]. 地质通报,2009,28(11):1572-1604.
- [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] 刘静. 戴安公司ASE快速溶剂萃取技术——解决您化学实验样品前处理的最新技术[J]. 检验检疫科学,2003,13(2):58.
- [16] 牟世芬,刘勇建. 加速溶剂萃取的原理及应用[J]. 现代科学仪器,2001(3):18-20.
- [17] John E. ASE of pesticide residue in food products [J]. *GIT Laboratory Journal*,2000,4(1):17-19.
- [18] Sekine T, Hasegawa Y. Solvent Extraction Chemistry: Fundamentals and Applications [M]. New York: Marcel Dekker,1977.
- [19] 赵海香,袁光耀. 加速溶剂萃取技术(ASE)在农药残留分析中的应用[J]. 农药,2006,45(1):15-17.
- [20] 李兵,朱铁群,王金谨,肖文帅. 加速溶剂萃取技术在多环芳烃提取及检测中的应用[J]. 广东化工,2012(1):55-56.
- [21] 王丽媛,周灵辉. 快速溶剂萃取技术在环境监测中的应用[J]. 黑龙江环境通报,2011,35(4):59-61.
- [22] 龚迎莉,孙玮琳,汪双清,沈斌. 生油岩中有机质加速溶剂萃取和索氏萃取方法对比[J]. 岩矿测试,2009,28(5):416-422.
- [23] 龚迎莉. 加速溶剂萃取技术(ASE)在烃源岩氯仿沥青抽提中的应用[D]. 北京:中国地质科学院,2008.
- [24] 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.
- [25] 李庆玲,徐晓琴,黎先春,王小如. 加速溶剂萃取-气相色谱-质谱测定海洋沉积物中的痕量多环芳烃[J]. 分析测试学报,2006,25(5):33-37.
- [26] Richter B E, Jones B A, Ezzell J L, Porter N L. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation [J]. *Analytical Chemistry*,1996,68(6):1033-1039.

Applications of Accelerated Solvent Extraction in Preparation of Poly-nuclear Aromatic Hydrocarbons in Oil and Gas Geochemical Exploration Samples

ZHAO Jiang-hua, LI Zhong-yu, HE Jun, ZHENG Min-qi*

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

Abstract: The method of oscillations-extraction was used to obtain target compounds for the analysis of geochemical exploration of oil and gas. The efficiency and precision of the results were unsatisfactory for practical samples when using this method. In order to improve the conventional method, accelerated solvent extraction technology was used to prepare poly-nuclear aromatic hydrocarbons samples. The experimental conditions (pressure, static extraction time and extraction temperature) are discussed and optimized with an extraction pressure of 8.3 MPa, extraction temperature of 80°C and heating time of 5 min. Under the optimized experimental conditions, a comparison of the extraction efficiency of the accelerated solvent extraction with the conventional oscillation method was performed. The extraction efficiencies of 3 different samples were improved from 60.5% to 152.6%, and the satisfactory precision and stability were obtained with RSDs ($n = 7$) of less than 4%. Accelerated Solvent Extraction technology is superior to traditional methods and gives more satisfactory results in accuracy and precision requirements. It can be applied to oil and gas geochemical exploration samples by pre-treatment processing.

Key words: oil and gas geochemical exploration samples; poly-nuclear aromatic hydrocarbons; sample preparation; accelerated solvent extraction

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《岩矿测试》2014年征订启事

国内统一刊号: CN 11-2131/TD 国内邮发代号: 2-313 国际刊名代码 CODEN: YACEEK
国际标准刊号: ISSN 0254-5357 国外代号: BM 4089 广告经营许可证: 京西工商广字第 0227 号

《岩矿测试》1982年创刊,是中国地质学会岩矿测试技术专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的学术期刊。是中文核心期刊(“地质学”类),中国科技核心期刊,中国期刊方阵双效期刊。2012年的影响因子为1.319,在1998种中国科技核心期刊中排名第46位。被美国《化学文摘》、俄罗斯《文摘杂志》、美国《剑桥科学文摘》、美国《乌利希期刊指南》、英国《皇家化学学会》系列文摘的《分析文摘》和《质谱学通报-增补》、波兰《哥白尼索引》、《中国科学引文数据库》(CSCD)、《中国期刊网》(CNKI)、《中文科技期刊全文数据库》、《万方数据——科技化期刊群》等国内外数据库和文摘收录。

《岩矿测试》以国家需求为导向,坚持地质实验技术创新、面向应用、服务基层的方针和基本定位。以发表优秀的地质与地球化学分析研究成果为核心目标,报道国内外地质科学、环境保护、石油化工、冶金、煤炭及其相关领域的基础性、前瞻性和创新性研究成果,关注地质领域中的热点问题及边缘学科,促进我国分析测试技术的发展。注重学术的参考价值,追求技术创新方法实用,研究思路和写作内涵能够给读者启迪与借鉴。本刊适合于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等行业从事分析测试的科技工作者及大专院校师生阅读。

《岩矿测试》远程稿件采编系统(<http://www.ykcs.ac.cn>),实现了稿件采编自动化,信息发布实时化,过刊全文可免费下载。

《岩矿测试》为双月刊,大16开,单月15日出版;国内外公开发行。2014年定价30.0元/本,全年180.00元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

通讯地址:北京西城区百万庄大街26号 国家地质实验测试中心(邮政编码100037)

电话:010-68999562 传真:010-68999563 E-mail: ykcs_zazhi@163.com