

文章编号: 0254-5357(2011)01-0001-06

地质样品正构烷烃组分分离纯化的部分问题探究

王欢业^{1,2}, 刘卫国^{1,3*}, 张普^{1,2}

(1. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪国家重点实验室, 陕西 西安 710075;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 西安交通大学人居与环境学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 用实验室自配的标准正构烷烃样品分别经硅胶或氧化铝柱层析后发现, 等量溶剂洗脱的情况下硅胶对长链正构烷烃无吸附而氧化铝具有一定吸附性。进一步通过用植物样品测试4种层析柱填充方法, 发现不论是只用氧化铝填充还是上部硅胶下部氧化铝和上部氧化铝下部硅胶, 都会对长链正构烷烃产生一定的吸附, 且这种吸附效果随着碳链的增长而增强。在实验条件下, 当碳链加长到 C_{36} 时, 用硅胶加氧化铝填充层析柱的吸附量已达到20%左右, 而只用氧化铝填充层析柱的吸附量则高达50%。故建议对研究高碳数正构烷烃的地质样品组分提取时用单一的硅胶柱层析方法。同时, 实验显示对于一些杂质多的正构烷烃样品经过尿素络合后比络合前“干净”得多。18个黄土-古土壤和植物样品平均回收率为50%左右, 经过尿素络合后的样品正构烷烃各组分相对含量基本不会发生改变, 也不会产生明显的同位素分馏效应。因此在进行非正构组分干扰较大的正构烷烃各组分相对含量或同位素分析时, 可以选择尿素络合的方法来将其纯化。

关键词: 正构烷烃; 地质样品; 柱层析填充材料; 尿素络合

中图分类号: O623.11

文献标识码: A

Exploration of Some Problems in the Separation and Purification of *n*-alkanes in Geological Samples

WANG Huan-ye^{1,2}, LIU Wei-guo^{1,3*}, ZHANG Pu^{1,2}

(1. The State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Human Settlement and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Adsorption characteristics of silica gel and alumina for *n*-alkanes were tested by column chromatography under equivalent solvent elution. The results showed that alumina could adsorb long chain *n*-alkanes in certain extent, while silica gel exhibited the opposite characteristic. The further experiments using plant samples and chromatographic columns filled with different materials were carried out. The experiment results indicated whether the columns filled with alumina and silica gel or with alumina alone, it exhibited adsorption characteristics for long chain *n*-alkanes and the adsorption effect became explicit with increasing of length of carbon chain. Under the proposed experiment condition, when the chain length reached C_{36} , adsorbed amounts by the columns filled with silica gel-alumina and with alumina alone reached up to 20% and 50%, respectively. Therefore, silica gel chromatographic column could be the better choice when long chain *n*-alkanes in geological samples were analyzed. Moreover, the experiment results also indicated that

收稿日期: 2010-01-15; 修订日期: 2010-06-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973计划)基金资助(2010CB833403); 国家自然科学基金项目资助(40873011)

作者简介: 王欢业(1986-), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 环境科学专业, 研究方向为稳定同位素地球化学。E-mail: why@mail.ustc.edu.cn。

通讯作者: 刘卫国(1958-), 男, 陕西长安人, 研究员, 从事同位素生物地球化学研究。E-mail: liuwg@loess.llqg.ac.cn。

urea was an effective purification agent in pretreatment of some very "dirty" samples. The average recovery for *n*-alkanes in 18 loess, paleosoil and plant samples was about 50% and relative abundance for each component of *n*-alkanes in samples kept unchanged and without distinct isotopic fractionation after sample purification with urea. Therefore, urea could be used in purification of complex geological samples to avoid the serious interference from non-*n*-alkanes species in determination of relative abundance and isotope composition of *n*-alkanes.

Key words: *n*-alkanes; geological sample; column chromatography filling material; urea inclusion

正构烷烃是一种典型的类脂生物标志物,它的碳分子数分布范围具有自然的连续性,结构简单,这些分子中因含有高能的C—C单键,结构非常稳定,不易降解,能够很大程度地保留原有的结构特征以及生物的遗传特征^[1]。不同生物体来源的正构烷烃的分布具有各自的特征^[2-9],生物体的生存环境或者代谢途径的不同,又会使其产生的正构烷烃具有不同的同位素组成^[10-12],因此可以利用环境样品中正构烷烃组成以及其稳定同位素的变化来判别有机质的输入来源,进而恢复古植被乃至古环境的变化^[12-15]。

作为正构烷烃及其同位素组成分析的关键过程之一,样品前处理的结果是否理想对能否经过仪器分析得出可信结果具有至关重要的意义,但却常常被研究者们忽视。其中最主要的样品中正构烷烃的分离纯化处理过程包括以下步骤:首先,需要将饱和烃组分从复杂的有机物中分离出来,柱层析方法是有机地球化学工作者最常用的方法。按填充材料的不同可分为:硅胶、氧化铝、上部硅胶下部氧化铝和上部氧化铝下部硅胶4种填充方法。这几种方法都被用来提取饱和烃或正构烷烃组分^[11-23]。李勇志等^[20]探讨了氧化铝和硅胶分离重质油组分的性能, Jiang等^[21]指出氧化铝层析柱对饱和烃和单环芳烃的不完全分离,朱雷等^[22]则探讨了不同填充方法柱层析分离原油及沥青砂岩抽提物的饱和烃地球化学特征。他们都注意到原油和重质油等样品分析时氧化铝对长链正构烷烃的吸附问题。其次,很多研究都表明对于硅胶柱层析后异构组分较多的样品,不论怎样改变柱层析的条件,如改变硅胶活化温度、洗脱剂用量,甚至向柱中添加氧化铝等,都无法得到纯净的正构烷烃组分。这些非正构的组分在气相色谱图中常以“鼓包”或杂峰的形式出现,甚至与正构的组分有部分共流出,可能会干扰正构烷烃各组分含量及其同位素值的测定。目前提取饱和烃中正构烷烃的方法主要有5Å分子筛吸附法与尿素络合的方法^[24-28],二者都被认为可以分离出比较纯净的正构烷烃组分。

前人对正构烷烃的分离纯化方法探讨多局限于石

油类样品^[20-28],但是大部分地质样品的正构烷烃含量低,而且碳链长度小于40,这与石油类样品有很大区别。目前在地质样品的正构烷烃组分分析中对上述样品前处理的使用不尽相同,而不同的处理方法可能会导致不同的结果(含量、相对丰度和同位素比值等),但各实验室对不同处理方法的比较研究较少。

本文通过对植物样品和黄土-古土壤样品正构烷烃分离纯化过程的一系列实验,对柱层析方法填充材料的选择以及尿素络合的方法进行探究,以选取该类地质样品中正构烷烃组分分离纯化的适当方法。

1 实验部分

1.1 样品和主要试剂

正构烷烃标准样品(含C₂₅、C₂₇、C₂₉、C₃₁和C₃₃,且各碳数正构烷烃含量相同)为实验室自配,其余实验样品来自植物样品和黄土-古土壤样品抽提所得脂类成分。

正己烷(色谱级,美国Sigma-Aldrich公司);甲苯(高效液相色谱/光谱级,美国TEDIA公司);三甲基戊烷[ACS级(美国化学学会标准),美国Alfar Aesar公司];尿素(ACS级,美国Alfar Aesar公司);中性氧化铝(柱层析用,0.074~0.147 mm,国药集团);硅胶(0.074 mm,美国Merck公司);HCl(分析纯,西安三浦精细化工厂)等。

1.2 实验方法

柱层析用硅胶或(和)氧化铝作吸附剂,柱层析内径5.8 mm,吸附剂充填长度5 cm。实验前层析柱均用二氯甲烷和正己烷依次预淋洗3次,然后用3 mL正己烷作洗脱溶剂淋洗,得到饱和烃组分(实验前的条件实验证明,对于硅胶柱层析,1 mL正己烷足以将正构烷烃组分全部洗脱下来)。洗脱得到的溶液在氮气下吹至近干,转移到内插管中定容。

尿素络合采用如下方法:①称取1 g尿素(过量)置于15 mL玻璃管中,加入4 mL甲醇,配制近沸趋于饱和的尿素甲醇溶液;②用二氯甲烷溶解样品,趁热转移到上述配好的溶液中;③稍振荡后置于冰箱中过夜;④离

心,移去甲醇,加 2~3 mL 三甲基戊烷,振荡;⑤ 离心,移去三甲基戊烷,加 2~3 mL 稀 HCl,2 mL 正己烷,机械振荡,提取上层有机组分至 4 mL 小瓶,再用 1 mL 正己烷萃取两次;⑥ 氮气下吹干,定容,气相色谱(GC)测试。

为保证实验流程的质量,实验过程中均附有空白实验,测试结果未发现文中所讨论的有机组分。

1.3 仪器及工作条件

Agilent 6890A 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),HP-PLOT Q 毛细管柱(30 m×0.32 mm)。载气为氦气(流量 1.3 mL/min),分流比为 4:1,汽化室温度 310℃,进样量 2 μL。升温程序:40℃ 保持 1 min,10℃/min 升温至 150℃,6℃/min 升温至 315℃,保持 20 min。正构烷烃的定性由标准样品和碳数规律得出。

气相色谱-燃烧-同位素比值(GC-C-IRMS)分析在 HP-6890 气相色谱仪串联 Finnigan MAT Delta⁺-XL 质谱仪(菲尼根质谱公司)上进行,在每 6 次样品注射后均测量一套具有已知同位素值的正构烷烃标准来检测分析的准确性,分析误差在 ±0.6‰。土壤类脂物正构烷烃组分分布和同位素分析实验在中国科学院地球环境研究所同位素实验室完成。

2 结果和讨论

2.1 柱填充材料的选择

2.1.1 硅胶和氧化铝吸附效果

为考察氧化铝和硅胶对长链正构烷烃的吸附效果,本文用各碳数均为 2 μg 的正构烷烃标准样品进行试验。相同含量的标准样品分别经直接 GC 测试(样品编号 ST01)、在等量溶剂洗脱下(3 mL)过硅胶柱然后 GC 测试(编号 STDS)和过氧化铝柱然后 GC 测试(编号 STDA1),结果列于表 1。以标准直接经 GC 测试后各碳数组分正构烷烃量为 1,STDA12 样品是 3 mL 溶剂洗脱氧化铝柱后,再用 3 mL 洗脱剂淋洗所得组分。表 1 结果显示,对于长链的正构烷烃,用少量的正己烷洗脱,硅胶基本无吸附,而氧化铝则具有一定的吸附性。

实验前的条件实验已证明,对于硅胶柱层析,1 mL 正己烷足以将正构烷烃洗脱完全;而在本实验条件下,6 mL 正己烷仍不能将吸附在氧化铝上的 C₃₃ 正构烷烃全部洗脱下来(见表 1,STDA1 + STDA12 共 6 mL 正己烷洗脱后 C₃₃ 回收率为 0.80 + 0.12 = 0.92)。可见,即使可以用足量的正己烷将吸附在氧化铝上的长链正构烷烃完全洗脱下来,其用量也必定比用硅胶柱作吸附剂时的用量大得多,这将造成大量溶剂的浪费,并且不利于接下来的浓缩过程。

表 1 硅胶和氧化铝对长链正构烷烃吸附效果

Table 1 The adsorption effect of silica gel and alumina for long chain *n*-alkanes

样品编号	吸附率				
	C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃
ST01	1	1	1	1	1
STDS	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99
STDA1	1.01	1.02	1.00	0.97	0.80
STDA12	0.00	0.00	0.00	0.03	0.12

2.1.2 不同柱层析填充材料的吸附效果

为进一步探究不同柱层析填充材料对地质样品正构烷烃分析的影响,本文选择长链组分含量相对较高的某植物样品 YXT 等分为 4 份,分别用硅胶(YXT-1)、氧化铝(YXT-2)、上部硅胶下部氧化铝(YXT-3)和上部氧化铝下部硅胶(YXT-4)四种填充方式进行柱层析正构烷烃组分离。4 种填充方式对正构烷烃分离结果如图 1 所示(将样品经硅胶柱处理后各碳数正构烷烃量作为 1,即认为其回收率为 1,3% 之内的差别可以看作样品不是完全等量造成的)。

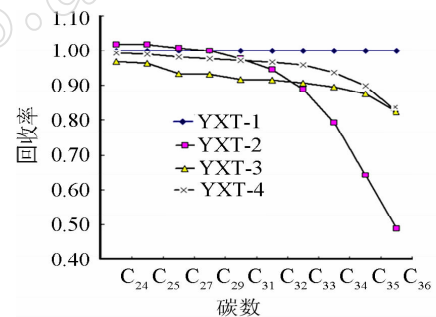


图 1 4 种填充方式对正构烷烃分离结果

Fig. 1 Separation results of *n*-alkanes with four column filling methods

图 1 结果表明,层析柱填充方法不论是只用氧化铝,还是上部硅胶下部氧化铝和上部氧化铝下部硅胶,都会对长链正构烷烃产生一定的吸附,而且这种吸附效果随着碳链的增长而增强。在本实验条件下,当碳链加长到 C₃₆时,用硅胶加氧化铝填充层析柱方法的吸附量已达到 20% 左右,而只用氧化铝填充层析柱方法的吸附量则高达 50%。这种吸附效果与样品、吸附剂和洗脱剂的相对比例以及氧化铝含水量等有关。

徐世平等认为硅胶对极性低的低环芳烃不具有氧化铝相同的阻滞能力,因而在使用硅胶柱层析方法时低环芳烃可能也会出现在饱和烃组分中^[23];但低环芳

烃与长链正构烷烃的保留时间相差很大,这对研究地质样品中的正构烷烃尤其是碳链稍长的正构烷烃影响极小,因此应根据研究样品和研究目的的不同选取适当的填充材料。研究植物来源样品中的长链正构烷烃时,以硅胶作为层析柱填充材料具有一定优势,而且地质样品正构烷烃含量通常较低,所以氧化铝对长链正构烷烃的吸附不容忽视。

2.2 尿素络合实验

对黄土-古土壤和植物样品的络合实验结果显示,采用尿素络合的方法可以较好地提纯正构烷烃(图2)。然而,在实验过程中需要对尿素进行选择,而且不同样品的回收率存在明显的不同,下面讨论具体的实验过程。

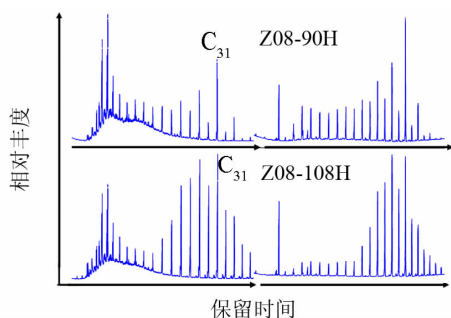


图2 样品 Z08-90H 和 Z08-108H 包含前后谱图对比
Fig. 2 Urea inclusion effect for Z08-90H and Z08-108H samples

2.2.1 尿素试剂的选择

本文用甲醇浸泡“洗”过的分析纯(AR)尿素粉末做全流程空白时发现,色谱图中会出现一系列正构烷烃的峰,而用 ACS 级尿素则不存在这个问题(图3)。分析纯尿素用 HCl 溶解,然后用正己烷萃取得到组分谱图(图4)与图3中分析纯尿素络合得到的结果几乎相同,说明分析纯尿素中可能含有正构烷烃的污染,无法通过直接用有机溶剂浸泡清洗的方法将其除去,这恰又证明了尿素对正构烷烃的包合提纯作用。

2.2.2 尿素络合的回收率和同位素变化

粗略计算了 18 个样品尿素络合方法的回收率(表2)。对于不同的样品,回收率波动很大(0.21 ~ 1.00),其原因可能是尿素、甲醇以及三甲基戊烷与不同样品的相对含量不同,另外不同样品各组分间的相对含量也不相同(如正构组分与异构组分等),这些因素都会影响尿素络合的回收率^[29-30]。尽管如此,本实验总体的平均回收率已达到 50% 左右,说明对地质样品用尿素络合方法不会产生正构烷烃含量数量级上的变化。

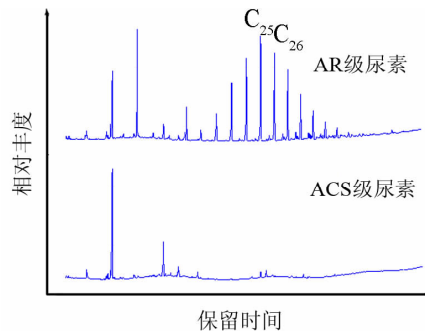


图3 分析纯与 ACS 级尿素络合全流程空白对比
Fig. 3 Comparison of analytical grade urea blank and ACS grade urea blank

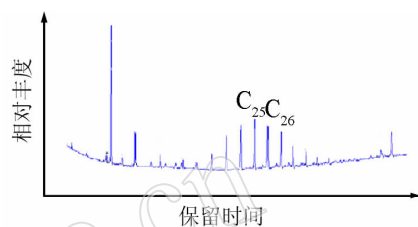


图4 分析纯尿素 HCl 溶解后提取的饱和烃组分色谱图
Fig. 4 Chromatogram of alkanes in analytical grade urea with HCl dissolution

表2 尿素络合各样品的回收率

Table 2 Recovery rates of urea inclusion for each sample

样品编号	回收率	样品编号	回收率	样品编号	回收率
38H	0.63	89H	0.23	106H	0.47
44R	0.67	90H	0.71	108H	0.57
49H	1.00	94H	0.45	112H	0.49
84H	0.49	102H	0.38	117H	0.35
85H	0.36	104H	0.45	120H	0.21
87H	0.40	105H	0.30	H3	0.74

对于同一样品中不同碳数的正构烷烃,回收率也不尽相同(表3)。这可能是因为络合前的“鼓包”拖尾太长,后出峰的一些组分架于其上,干扰了对这些峰的积分。样品 H3 是较为新鲜的植物样品,饱和烃组分中正构烷烃比较纯净,所以其各碳数回收率基本相同。换句话说,正是因为尿素络合产生了效果,所以同一样品中各碳数正构烷烃表现的回收率可能不同,但变化后各组分的相对含量反而更接近真实值。

对两个“鼓包”较小(C₂₅以后基本未受其影响)的黄土-古土壤正构烷烃样品络合前后同位素变化分析(表4)可以看出,该方法本身不会引起碳同位素的分

馏。前人曾对饱和烃经 5Å 分子筛络合前后各组分同位素变化做过对比分析研究,也认为该方法本身不会造成同位素的分馏效应,未经络合的正构烷烃各组分碳同位素值由于异构烷烃等杂质的干扰,检测结果会有一定的偏差,而络合后各组分碳同位素值应更真实^[24-25]。

同位素分馏的根本原因在于不同同位素间的质量

差异引起的分子理化性质的差异^[31],所以一般认为,同位素相对质量的差异引起的同位素分馏效应只有在小分子过程中才能较明显地体现出来。从尿素络合的原理^[32-33]来看,正构烷烃没有发生分解,也没有新的正构烷烃合成,所以该过程正构烷烃不会发生明显的同位素分馏效应。

表 3 各碳数回收率

Table 3 Recovery rates of each *n*-alkane in samples

碳数	回收率																		
	38H	44R	49H	84H	85H	87H	89H	90H	94H	102H	104H	105H	106H	108H	117H	112H	120H	碳数	H3
C ₂₇	0.67	0.65	0.87	0.50	0.37	0.36	0.31	0.69	0.47	0.39	0.37	0.25	0.47	0.61	0.40	0.54	0.19	C ₃₁	0.74
C ₂₉	0.68	0.67	1.02	0.49	0.37	0.41	0.28	0.70	0.47	0.39	0.48	0.28	0.46	0.58	0.36	0.52	0.21	C ₃₃	0.74
C ₃₁	0.62	0.69	1.04	0.49	0.35	0.40	0.23	0.72	0.45	0.38	0.47	0.32	0.47	0.56	0.34	0.49	0.21	C ₃₄	0.74
C ₃₃	0.52	0.69	1.11	0.48	0.33	0.40	0.15	0.73	0.42	0.38	0.42	0.31	0.48	0.55	0.33	0.43	0.19	C ₃₅	0.74

表 4 尿素络合前后同位素对比

Table 4 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ before and after urea inclusion

样品编号	络合	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$				
		C ₂₅	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃
LW-0	络合前	-30.6	-32.7	-34.1	-35.3	-34.4
	络合后	-31.2	-32.8	-34.3	-35.1	-34.7
LW-160	络合前	-30.3	-30.7	-31.0	-31.5	-31.4
	络合后	-30.2	-29.4	-30.7	-31.5	-30.9

3 结语

通过对一些地质样品中正构烷烃组分分离纯化前处理过程的探究,可以得到以下结论。

层析柱填充方式不论是只用氧化铝,还是上部硅胶下部氧化铝和上部氧化铝下部硅胶,都会对长链的正构烷烃产生一定的吸附,而且这种吸附效果对于不同碳数正构烷烃是不均一的,因此应根据研究样品和研究目的的不同选取适当的填充材料。一些植物来源地质样品高碳数正构烷烃较多,研究这类样品时建议以硅胶作为层析柱填充材料。

本文研究结果也显示,一些杂质多的正构烷烃样品经过尿素络合后比络合前“干净”得多。实验所用 18 个样品的平均回收率在 50% 左右,而且经过尿素络合后的样品正构烷烃各组分实际相对含量基本不会发生改变,也不会产生明显的同位素分馏效应。因此在进行地质样品中非正构组分干扰较大的正构烷烃各组分相对含量或同位素分析时,可以选择尿素络合的方法来将其纯化,但需要保证尿素试剂中不含正构烷烃杂质。

致谢:感谢中国科学院地球环境研究所王政助理研究员和何亚怀先生在实验过程和野外工作中提供的帮助,感谢评审专家提出的宝贵意见和建议。

4 参考文献

- [1] 卢冰,周怀阳,陈荣华,朱纯,叶新荣,薛斌. 北极现代沉积物中正构烷烃的分子组合特征及其与不同纬度的海域对比[J]. 极地研究,2004,16(4):281-293.
- [2] Jones J E. Studies on lipids of soil micro-organism with particular reference to hydrocarbons [J]. *Journal of General Microbiology*, 1969, 59:145-152.
- [3] Gelpi E, Schneider H, Mann J, Oro J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9: 603-612.
- [4] Blumer M, Guillard R L, Chase T. Hydrocarbons of marine phytoplankton[J]. *Marine Biology*, 1971, 8:183-189.
- [5] Albro P W. Bacterial waxes[M]//Chemistry and biochemistry of natural waxes. Kolattukudy P E, eds. Amsterdam: Elsevier,1976: 419-450.
- [6] Weete J D. Algal and fungal waxes[M]//Chemistry and biochemistry of natural waxes. Kolattukudy P E, eds. Amsterdam: Elsevier,1976: 349-418.
- [7] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11:513-527.
- [8] Rieley G, Collier R J. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK-I, Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17:901-912.

- [9] Ficken K J, Barber K E, Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating fresh water aquatic macrophytes [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 745–749.
- [10] Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, Hoham C H. Compound-specific isotope analysis: A novel tool for reconstruction of biochemical processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16:1115–1128.
- [11] Liu W G, Yang H. Multiple controls for the variability of hydrogen isotopic compositions in higher plant *n*-alkanes from modern ecosystems [J]. *Global Change Biology*, 2008, 14(9), 2166–2177.
- [12] Jia G D, Wei K, Chen F J, Peng P A. Soil *n*-alkane δD vs. altitude gradients along Mount Gongga, China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 5165–5174.
- [13] Zhao M, Dupont L, Eglinton G, Teece M. *n*-alkanes and pollen reconstruction of terrestrial climate and vegetation for N. W. Africa over the last 160kyr [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 131–143.
- [14] Liu W G, Huang Y S. Compound specific D/H ratios and molecular distributions of higher plant leaf waxes as novel paleoenvironmental indicators in the Chinese Loess Plateau [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36:851–860.
- [15] Huang Y, Street-perrott F A, Metcalfe S E, Brenner M, Moreland M, Freeman K H. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variations in C_5 and C_4 plant abundance [J]. *Science*, 2001, 293:1647–1651.
- [16] SY/T 5119—1995, 岩石可溶有机物和原油正构烷烃组分柱层析分析方法 [S].
- [17] Later D W, Lee M L, Bartle K D, Kong R C, Vassilaros D L. Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels [J]. *Analytical Chemistry*, 1981, 53(11):1612–1620.
- [18] Liu W G, Yang H, Li L W. Hydrogen isotope compositions of *n*-alkanes from terrestrial plants correlate with their ecological life forms [J]. *Oecologia*, 2006, 150:330–338.
- [19] Coban-Yildiz Y, Gaines A F, Keating P E, Love G D, McLoughlin D, Snape C E. Hydrocarbons generated by hydrolysis of suspended marine particulate organic matter: Relationship to the oceanography of the Black Sea and the Rhodes Gyre [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(2): 270–282.
- [20] 李勇志, 邓先梁, 俞惟乐. 对氧化铝和硅胶分离重质油族组分的性能的新认识 [J]. *石油学报*, 1998, 14(2):75–80.
- [21] Jiang C Q, Li M W, van Duin A C T. Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(7–8):751–756.
- [22] 朱雷, 王月辉, 杨永才, 秦黎明, 张宏友. 不同填充方法色谱柱分离原油及沥青砂岩抽提物的饱和烃地球化学特征 [J]. *地球科学与环境学报*, 2008, 30(4):389–395.
- [23] 徐世平, 孙永革. 一种适用于沉积有机质族组分分离的微型柱色谱法 [J]. *地球化学*, 2006, 35(6):681–688.
- [24] 董爱正, 张林晔, 黄第藩. 饱和烃单体化合物稳定碳同位素测定方法 [J]. *石油勘探与开发*, 1996, 23(2): 98–102.
- [25] 杜丽, 李立武, 孟仟祥, 房玄, 丁万仁, 王广. 饱和烃经 5Å 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.
- [26] Mark P, Katherine H F, Michael A A. Isotope analyses of molecular and total organic carbon from miocene sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(1): 37–49.
- [27] Nikolai P, Katherine H F, Nicholas B H. Different response of δD values of *n*-alkanes, isoprenoids, and kerogen during thermal maturation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(8): 2063–2072.
- [28] Xu S P, Sun Y G. An improved method for the micro-separation of straight chain and branched/cyclic alkanes: Urea inclusion paper layer chromatography [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36:1334–1338.
- [29] 冯玉海, 沈本贤, 陈新, 高晋生. 用改进的尿素络合法测定石蜡、微晶蜡中正异构烷烃含量 [J]. *华东理工大学学报*, 2001, 27(2):173–176.
- [30] 曹雪玲, 唐晓东, 宋梦桃, 胡军. 尿素络合法测定脱硫后天然气凝析油中的正构烷烃含硫后天然气凝析油中的正构烷烃含量 [J]. *石油与天然化工*, 2009, 38(1):4–6.
- [31] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000:10.
- [32] Huang L, Vasanthan N, Tonelli A E. Polymer-polymer composites fabricated by the in situ release and coalescence of polymer chains from their inclusion compounds with urea into a carrier polymer phase [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(2):281–287.
- [33] 李奇, 石梅, 麦松威. 尿素/硫脲/硒脲晶体及其管状包合物的结构化学 [J]. *自然科学进展*, 2002, 12(4): 337–343.