

实验技术方法

薄层色谱荧光光谱法测定岩石中的芘

徐 濂 张湘济

(地质部石油地质中心实验室)

一、前言：

芘在各种海洋沉积物、页岩、泥炭、土壤和湖相沉积物的芳烃馏份中和某些高沸点的石油馏份中被发现。它是一个较稳定的五环芳烃，其化学结构式如图1所示：

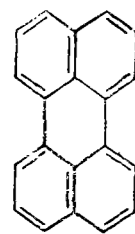


图1 芘的化学结构式

目前，有些研究者提出，芘主要是由陆地有机体产生的前驱物形成，而海洋沉积物中的芘，是由于陆地有机物随着碎屑矿物一起带到海洋，在沉积速度很快、缺氧还原条件下形成。据研究，海洋生物，特别是浮游生物中没有检出芘，因此认为芘是陆源物质的一个特征，可用来区分不同来源的有机质。在石油勘探中则用来辨认生油母质主要是陆源还是海相有机质。同时芘的存在还反映出原始沉积条件为快速搬运的还原沉积环境。根据芘的分子排列，它与萘环和其它迫位多环芳烃的多核网状结构是不同的。在同样的地质条件下，芘不能合成，是由其前驱物继承而来的。芘的这些地球化学意义，对沉积盆地的形成，石油的勘探，都能提供一些较重要的资料和信息，这是我们开展研究的主要理由。

*所用试剂都要经过硅胶柱脱芳烃

本文主要是利用薄层色谱法从芳烃馏份中分离出芘，然后利用荧光分光光度计进行定性定量检测。

二、实验方法：

1. 仪器设备

仪器：RE—502荧光分光光度计；

一厘米光程的液槽；

薄层色层缸10×8×18厘米；

普通玻璃色层板5×15厘米；

分析天平；

水浴锅及一些其它玻璃器皿。

试剂*：层析硅胶（AR），200—300目；可溶性淀粉；石膏；环己烷；正己烷；氯仿；沸程60—90℃的石油醚。

薄层展开剂：60—90℃的石油醚或正己烷。

2. 分析方法

称样：在100—250微升的尖底小管中，加入经柱色层分离而获得的芳烃（本实验所用的芳烃是氯仿沥青A族组份分析的芳烃），让溶剂氯仿挥发以后，在60℃真空干燥箱中恒重，供薄层色谱分离用。

薄层色谱分离：

（1）薄层层析板的制备：由于分离对象和目的不同，采用的薄板也不同，我们用的是5×15厘米普通窗玻璃板。制板

的具体做法是：在一小玻璃研钵中加入含有12%石膏的硅胶4克，加蒸馏水约10毫升左右，搅拌，直至石膏开始凝固时立即涂层，使其均匀，置于水平桌上，待凝固后于烘箱中110°C干燥活化一小时，然后放于干燥器中备用。薄层的厚度可控制在0.3—1毫米左右的范围内。

可根据需要确定用料，如不用石膏作粘合剂，也可用1%的可溶性淀粉，或用石膏和可溶性淀粉一起作粘合剂，对分离效果都较好。另外，我们也用浙江黄岩化学材料厂生产的硅胶板。

(2) 点样：在恒微量小尖底试管中加入50—100微升氯仿，待芳烃全部溶解后，用50微升微量注射器吸取一定的量，点于薄板上，原点直径不大于5毫米。在一块5×15厘米的薄板上点二个样，原点间的距离为1.5—2厘米，原点与玻璃板下端边缘的距离为1.5厘米，薄板浸入展开剂高度为0.5—1.0厘米，展开后的溶剂前沿距板顶0.5—1厘米。

(3) 展层：点好样的薄板，待溶剂挥发后在室温下立即放于沸程60—90°C的石油醚中进行展层。时间大约1.5小时左右。薄层展开以后，取出放于通风橱中，待石油醚挥发以后，将薄板置于荧光灯下，可以清楚的看到如图2所示的五段。

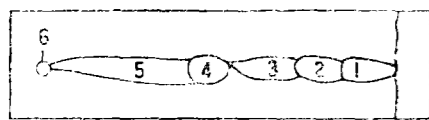


图2 薄层色谱展层后的谱图

第一段呈紫色。我们用紫外吸收光谱鉴定，其吸收波长在230毫微米左右，是属双环芳烃类化合物；第二段一般呈绿色，吸收波长为256毫微米左右，是属三环芳烃类

化合物；第三段呈棕黄色，根据其在薄板上的位置，可以认为是属四环、五环芳烃；第四段发强烈的带黄色的荧光，就是要分离的花。另外，因为花带黄色，因此，熟悉其位置以后，不在荧光灯下也能定出花。定位以后，刮下硅胶，用苯或环己烷洗涤，根据含量，洗至一定体积，然后进行荧光检测。

3. 定性测定

荧光分析法是利用某些物质被紫外光照射后所发生的、能够反映出该物质的荧光，对该物质进行定性定量分析的方法。由于荧光分析法具有选择性强、灵敏度高等特点，其最小检测浓度可达 10^{-10} 克/毫升，它要比紫外吸收光谱法灵敏2—3个数量级。由于花有强烈的荧光，所需样品少，因此荧光分析为精确测量花提供了一个简便的方法。

经上述薄层分离后得到的花馏份，在RF—502荧光分光光度计上进行测量。自动扫描、定性鉴定方法如下：

a. 荧光光谱的制作：把激发波长调放到410毫微米，荧光波长在415毫微米，开始扫描。这样的操作条件可避免激发光对荧光干扰，并获得满意的荧光光谱图。图3是从沉积物样品中分离出来的花的激发光谱和荧光光谱图。

b. 激发光谱的制作：从花的荧光光谱图可以看到，其荧光波长的位置是442、473、506和540毫微米，因此，在制作激发光谱时，把荧光波长调节在442毫微米，取这一波长是因为荧光最大强度的波长在442毫微米处。激发波长从350毫微米开始扫描，自动记录，即得如图3所示的激发光谱。仪器操作条件：激发波长狭缝宽度为9毫微米，荧光波长狭缝宽度为4毫微米，负高压调节到950V，扫描速度为4厘米/分。

从图3的激发光谱和荧光光谱的谱图来看，我们可以发现，两种光谱之间是“镜像对称”关系，荧光光谱好像吸收光谱照在镜子中的像，但又比吸收光谱缺少了一些短波长的吸收峰，这是荧光光谱鉴定的特征现象。

为了对我们分离的花寻找定性根据，查阅了一些文献资料。图4是从芳香分子的荧光手册(I. B. Berlman 著 1971)中列出的标准花的荧光光谱和激发光谱图。可以看到，其四个相应吸收峰的位置是完全重合的。

在荧光光谱和激发光谱取得花的定性资料以后，我们又对花进行紫外分光光度法检测。

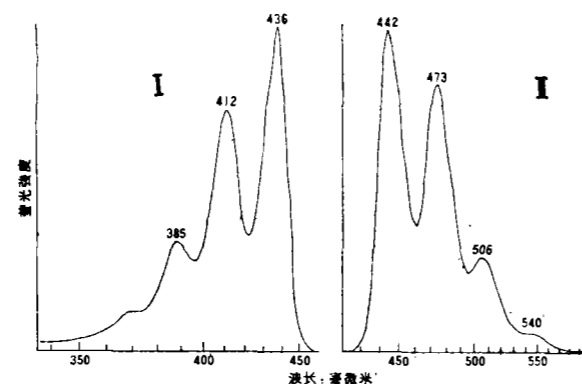


图3 从沉积物中分离出来的花的激发光谱(I)和荧光光谱(II)
(在环己烷溶剂中测定)

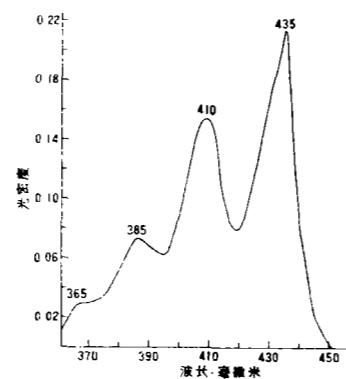


图5 花的紫外吸收光谱图

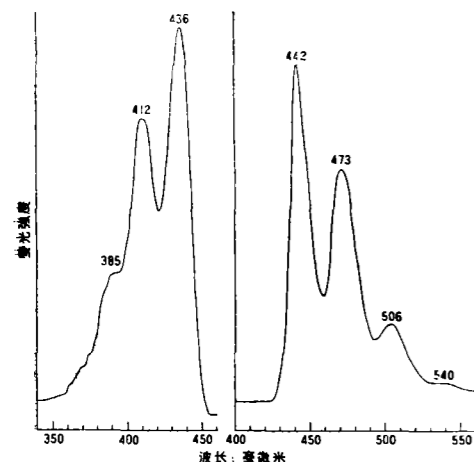


图4：标准花的激发光谱(1)和荧光光谱(2)
(I. B. Berlman)

图5是花的紫外吸收光谱谱图(花的紫外光谱法定性定量检测另文发表)，从图中可看到四个典型的峰，其波长位置是：435、410、385和365毫微米处。我们是从350—460毫微米范围内测量其各个波

长的光密度数值，然后以波长作横坐标，以测量到的各个波长的光密度值作纵坐标，绘制成曲线，即得到花的紫外吸收图谱，它与一些文献资料上报导的标准花的紫外吸收光谱图相符。例如G·W·霍特松(Hodg Son等)1968年用紫外分光光度法测得的最大吸收波长是434毫微米，与埃曾肖塔特(Aizenshtat)1973年报导的花的紫外图谱一致。

从花的紫外吸收光谱图还可以发现，它与在RF-502荧光分光光度计上所作的

激发光谱图二者完全一致。

据花的荧光光谱、激发光谱、紫外光谱的定性鉴定，我们对花的定性确信无疑。

4. 定量计算：

(1) 标准曲线的绘制：花的标准样品，我们没有买到，因此，我们从已知含量较高的岩样和海洋沉积物样品中分离提取。具体做法是：把含花量较高的芳烃馏份合并，然后制备薄层分离。将分离后的花，集中起来，第二次制备薄层，并纯化。经过二次薄层纯化以后，再用紫外吸收光谱测定其消光系数，在基本上达到标准花的数值时，我们就用来作为标准。

在十万分之一天平上精确称取恒重以后的标准花，配制成不同的浓度，完全按照样品的分析步骤和仪器的操作条件测量荧光光谱。选择最强的荧光吸收峰442毫微米，作为定量计算和制作标准曲线的基础。图6是花的定量标准曲线。像图6这样的定量曲线，我们按照样品中花含量的差别，共做了四条标准曲线，即浓度比图6小2.5倍的一条，大一倍和二倍各一条。以适应定量查找的需要。

(2) 定量计算：测量样品的荧光强度，然后查标准曲线，找出所测样品中每毫升溶液中含有多少微克的花，然后换算成花在芳烃中的PPm浓度，其换算公式如下：

$$C = \frac{D \cdot E \cdot M}{G \cdot A} \text{PPm}$$

- 式中：D—相当于标准每毫升的微克数
- E—薄层分离后比色液的体积（毫升）
- M—总芳烃稀释的体积（毫升）
- G—芳烃馏份重量（克）

A—薄层点样体积（毫升）

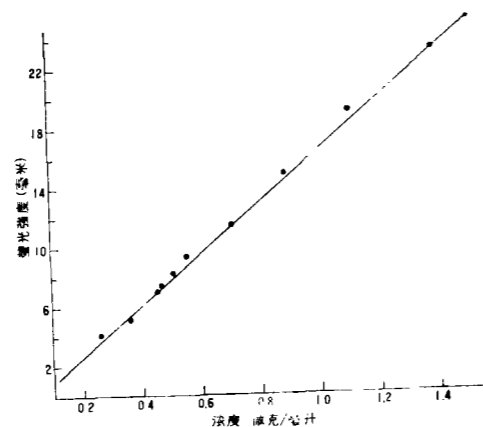


图6 花的定量标准曲线图
(放大倍数在59毫伏下操作)

三、结果和讨论

芳烃具有较好的稳定性，不易风化，又不受细菌等的侵蚀，花也同样具有这些特性。目前认为，花是由陆地生物产生的4.9—二羟基花-3.10醌（图7）衍生而来的。而完全由海洋来的有机质没有检出花。根据这一特征，我们对苏北油田，高邮凹陷二个井的岩心样品进行了测定，分析结果见表1。

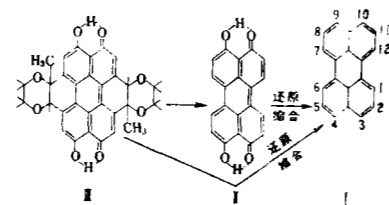


图7：花的形成设想途径
(I) 花
(II) 4.9—二羟基花-3.10醌
(III) 红虾色素

(1)

表 1 苏北油田花含量分析结果

分析号	井 深 (米)	岩 性	层 位	氯仿沥 青A %	芳 烃 %	花含量PPb
1	1919.5~1921.9	深灰色灰岩	Ed ¹	0.041	12.15	47.50
2	1973.7~1976	黑色泥岩	Ef ⁴	0.051	17.14	50.74
3	2038~2041	黑色泥岩	Ef ⁴	0.063	10.06	82.39
4	2096~2099	” ”	Ef ⁴	0.081	11.65	177.96
5	2280.4~2281.9	” ”	Ef ³	0.016	15.49	1010.20
6	2331~2335.3	” ”	Ef ³	0.014	12.74	431.6
7	2384~2387.6	” ”	Ef ²	0.102	11.43	571.27
8	2500~2502	” ”	Ef ²	0.193	13.10	323.6
9	2502~2505	” ”	Ef ²	0.059	14.27	132.18
10	1589.8~1589.9	灰色泥岩	Es ¹	0.021	9.98	5736.20
11	1591.05~1591.10	黑色泥岩	Es ¹	0.035	5.00	518.00
12	2024.6~2024.8	” ”	Ed ¹	0.024	10.69	3009.45
13	2259.57~2261.12	灰黑色泥岩	Ef ⁴	0.054	11.12	228.78
14	2359.3~2359.45	黑色泥岩	Ef ⁴	0.011	14.46	46.12
15	2504.95~2506.7	灰黑色泥岩	Ef ³	0.020	10.29	83.14
16	2616~2617.41	” ”	Ef ³	0.022	12.24	1801.50

备注、样品1—9号是取自苏高128井

样品10—16号是取自苏高122井

花的含量是占岩样的数值

另外，我们对苏北油田金湖凹陷的一些岩芯样品和三水盆地的样品进行了分析，结果列于表2中。

图8、9、10分别是苏北油田高邮凹陷苏高128井、苏高122井和三水盆地样品中花含量与深度的关系曲线图。分析结果表明，苏北油田和三水盆地分析的样品中大都含有花存在，而且有的样品中花含量相当高。例如，苏金139井1468.31—1469.71米层段的样品中，花含量占芳烃的40.9%（表2）；苏106井的1319米层段的样品，花含量占芳烃量的31.9%。花含量的下限

都在占芳烃含量的0.1%以上。我国是陆相生油，因此，在含油盆地岩样中分析到有花的存在，是符合陆源有机质特征的。

从花含量的数据来看，由于花主要来源于陆生生物，因此，花含量高的地层反映陆源有机物多。从生油条件来看，可能不利，同时也反映出，要向石油转化，其条件也要比海相有机质高。

根据近代湖沉积物中花的研究表明，花的浓度通常是随着沉积深度的增加而增加，其它多环芳烃则降低。因此花在较深和较老的沉积层中浓度较高。在表层沉积

表 2 苏北油田金湖凹陷和三水样品花的含量表*

井号	井深(米)	岩性	层位	氯仿沥青A%	芳烃%	花含量PPb
金湖陷						
东53	2379	灰黑色泥岩	Ef ⁴	0.013	12.64	64.08
东70	2607	” ”	Ef ³	0.015	10.06	3309.24
东70	2719	灰黑色泥页岩	Ef ²	0.166	14.50	288.80
苏106	1319	深灰色泥岩	Ef ³	0.011	8.26	2898.43
天浅9	864	灰暗灰色泥岩	Ed	0.144	12.43	7123.88
天浅12	745	绿灰色泥岩	Ef ²	0.041	2.17	微量
天浅11	2091.83	深灰色黑色泥岩	Ef ³	0.011	8.33	19.24
苏金138	2114.12	灰黑色泥岩	Ed ¹	0.015	8.86	952.90
苏金139	2446.09~2339.06	黑色泥岩	Ef ⁴	0.098	8.94	1711.50
苏金139	1403.33~1403.87	泥岩	Ef ³	0.010	8.94	27.71
苏金139	1468.31~1469.71	” ”	Ef ³	0.008	8.85	2895.70
三水盆地						
1	260~262	泥岩		0.00577	13.22	181.62
2	474~478	” ”		0.00587	10.4	48.90
3	603~607	灰质泥岩		0.00506	17.17	99.30
4	694~698	” ”		0.00755	17.78	140.80
5	787~791	泥岩		0.0564	15.13	798.72
6	892~897	” ”		0.021	17.84	548.8

* 表1、2花的薄层分离由庄玉人同志提供深表感谢。

层，花大约占总芳烃的1—4%。在深度为1米和较深的沉积物中，花含量大约为总芳烃的70—90%。在近代淡水和海洋沉积物中，已经观察到花超过其它多环芳烃而占优势的许多定性定量范围。花含量的变化也反映原始环境、气候等的变化。例如古气候逐渐变暖和、湖水干固、植物群由浮游生物、苔鲜植物而逐渐过渡到森林，从而造成有机质本质上的差异。同样，繁

盛的水生生物，是沉积物中有机质的主要来源，那末花含量当然就降低。因此花的含量是与湖盆的历史、环境的变化相联系的。

我们认为应用薄层色谱和荧光光谱相结合的方法，对岩石芳烃馏份进行花含量的测定，提供了一个微量的方法。薄层色谱分离所需吸附剂和溶剂量比用柱色层分离大为减少，既经济又节省时间。更重要

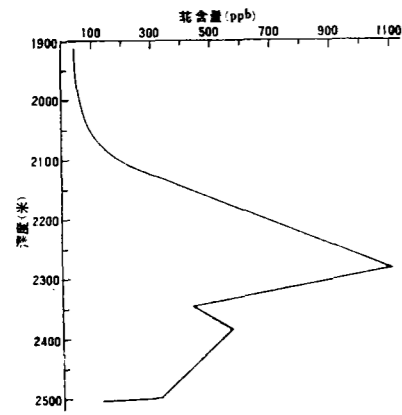


图8 苏北油田、高邮凹陷、苏高128井花含量与深度的关系曲线

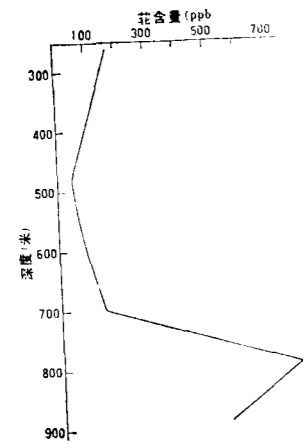


图9 苏北油田、高邮凹陷、苏高122井花含量与深度的关系曲线

的是由于分析流程的缩短，减少了许多蒸馏浓缩等分离过程中可能存在着的各种量的损失，所需分析用芳烃量也大为减少。荧光检测法灵敏度高，根据我们提取的标

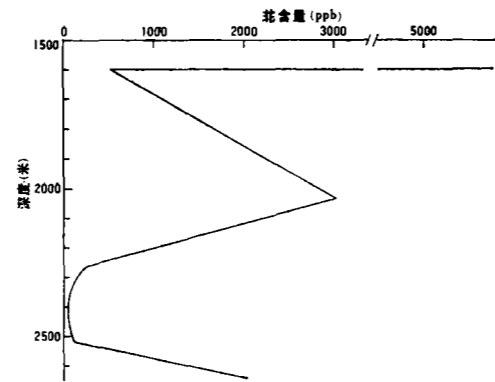


图10 三水盆地样品，花含量与深度的关系曲线

准花配制的浓度进行检测，在每毫升环己烷溶液中花含量为0.05PPm时可以被检出，它要比紫外分光光度法灵敏十倍以上。

在我们分析的样品中，大都含有花，其含量随深度的变化不等，上限和下限相差几十倍。造成这种差别的原因可认为是由花的前驱物产生的，也就是说可以反映原始有机质陆生来源的量的变化。即说明成油母质的优劣。花含量高的层段，反映陆源物质多，从生油观点出发可能是不利的。反过来，花含量少，而有机质含量丰富，说明陆源有机质少，有利于生油。但也可能是原始沉积环境造成花含量的变化，例如氧化还原环境，水体介质等等的变化均可使花的含量发生变化。我们认为可以参考地质资料进行解释。

(收稿日期：1981.1.8)

参 考 文 献

- 1.徐濂、张湘济、庄玉人 (1980) 岩石原油中双、叁环芳烃的分析方法及其地质意义的初步探讨《石油实验地质》№2
- 2.徐濂 (1973) 卟啉化合物有机色素的分析方法及其在地质上应用的初步探讨《地球化学》№1
- 3.徐濂、邵文兰 (1978) 吉林陨石中有机色素和卟啉化合物的初步研究《地球化学》№1

下转第118页


 简 讯

我室普通地质基础知识短训班胜利结束

为了适应四化建设需要,提高我室有关党政和实验分析、测试等人员的地质科学知识,于1980年11月——1981年3月底举办了普通地质基础知识短训班。室领导很重视这次短训班,党委书记邵杰、副总工程师陈丕济、办公室主任陶宗保、高级工程师李执以及政工、后勤、情报、资料、化验、测试等有关同志和车间领导、青工、共50人左右积极参加学习了。

课程包括:宇宙中的地球、地壳;地质作用、成岩作用;沉积相和外生矿床;地壳运动与地质构造;地壳的历史等八个部分。针对学员状况,着重讲述了地质学的基础理论和基本知识。从宇宙中的地球入手,在说明地壳的物质组成的基础上,重点阐述了地质作用与地质现象,以及地质作用的内在联系,还讲授了其它有关方面的内容。其目的是使同志们对地质学有一个总的概念和认识,使自己在今后工作中作出更大贡献。

这期短训班主讲人备课认真、课堂讲授深入浅出、通俗易懂,以实物标本、挂图及幻灯图片等形式结合课文讲解,方式灵活,内容丰富集中,效果较好。为了巩固教育效果,还安排了宁镇地区为期八天的野外地质实习。请南京大学地质系老师介绍了宁镇地区的地质情况,使同志们进一步加深了地质基本知识的学习。观察了宁镇地区从震旦系——白垩系的地质剖面,作到了短训班理论学习与实践相结合。实习结束后,每个学员都写出了实习小结。

通过这期短训班,学员们学到了不少知识,反映是比较好的,达到了预期的目的。为今后举办《石油地质基础知识》讲座,提高全室技术人员的科技水平,搞好职工的全员培训工作,打下了基础。

(地质部石油地质中心实验室吴德源、王爱玉供稿) 81.4.22

上接125页

4. Aizenshat A. (1973) Perylene and its Geochemical Significance *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 559-567
5. Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W., Boon J.J. and De Leeuw J.W. (1979) Perylene in Sediments from the Namibian Shelf *Geochim. Cosmochim. Acta* 43 1141-1144
6. Wakeham S.G., Schaffner C., Giger, w., Boon J.J. and De Leeuw J.W. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake Sediments—I, Compounds having anthropogenic origins vol. 44 No 3 403-413
7. Wakeham S.G., Schaffner C., Giger, w., Boon J.J. and De Leeuw J.W. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake Sediments——I Compounds devived from biogenic Precursors during early diagenesis Vol. 44 No3 415-427
8. Berlman I.B. (1971) Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic molecules