

有机地球化学分析中样品污染 谈谈常用样品包装物的危害

吴德云*

(地质部石油地质综合大队101队)

一个时期以来,在生油和有机地球化学研究中,常因样品包装物问题,造成样品污染,使分析结果失真,得出错误结论。例如采用塑料袋包装的不同时代、不同深度的岩样,均得到相同的红外光谱图及族组份的反常结果。对常用包装物(如塑料袋、布袋、牛皮纸、玻璃纸等)所包装的岩样进行抽提分析,并与空矿样进行对比,发现上述包装物对样品中的可溶有机质都有严重污染,甚至改变了可溶有机质的性质、结构和组成,使岩样在生油研究中的主要参数都在生油门限值范围之内。

岩样的吸附作用是造成污染的主要原因。这种污染也曾在外国文献中见到^[1]。是一个值得重视的普遍性的问题。如陕西渭河盆地、华北开6井、纯化镇、东明及内蒙等地的地化样品,经塑料袋包装后所得的红外光谱图所说明的污染程度即为一例(见图一)。

一、污染源的可溶有机质含量、组成及其空矿模拟试验

污染源** (指各种样品包装物) 的可

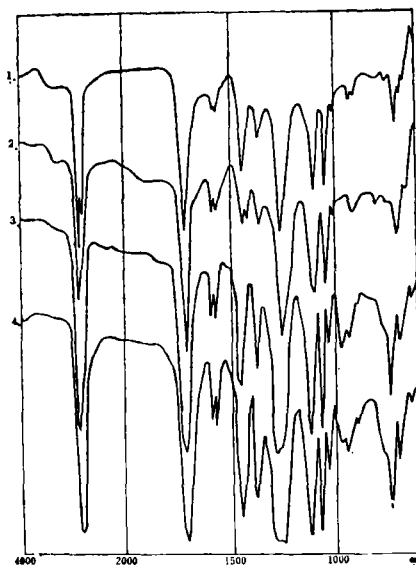


图1 被污染图谱

1. 渭河盆地生油岩 沥青A
2. 纯化镇土壤 芳烃
3. 东明土壤 芳烃
4. 内蒙白音都兰土壤 芳烃

溶有机质含量、组成极不相同。见表1。塑料袋可溶有机质含量占其本身重量达32—35%以上,主要由芳烃和非烃组成。布和纸的可溶有机质还不及本身重量的1%,而这不到1%的可溶有机质的90—99

* 参加此项工作的还有:姚志温、皮慧芳、李贵友、龚维琪、丁雅秋、程桂英等同志。图件由钟国荣同志清绘。

** 国外现在直接与样品接触的是铝箔(俗称锡纸)。

污染源的可溶有机质含量、组成

表 1

污染源	氯仿抽提物			烷 烃		芳 烃		沥 青 质		非 烃	
	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
薄塑料袋	353760	1344	0.38	188306	53.23	33643	0.51	130467	36.88		
厚塑料袋	324380	2368	0.73	184670	56.93	23679	7.30	113663	35.04		
粗布袋	2039	43	2.10	5	0.24	1490	73.07	501	24.57		
布袋	8940	350	3.91	740	8.28	2790	31.21	5060	56.59		
牛皮纸	4220	12	0.28	5	0.11	1240	29.38	2963	70.21		
劣质牛皮纸	3450	130	3.77	40	1.16	1090	31.59	2190	63.48		
玻璃纸	80	2	2.33	4	4.65	28	34.88	46	58.14		
一般粉红色纸	2686	14	0.53	14	0.53	1129	42.02	1529	56.92		

%是由非烃和沥青质所组成。玻璃纸中的可溶有机质尽管也主要由非烃和沥青质组成，但其总抽提量仅占其本身重量的万分之一。另外，不同塑料、布或纸的可溶有机质含量和组成也有差异。同时，不同包装物可溶有机质的结构也各具特征。塑料袋的红外图谱展现出增塑剂——“邻苯二甲酸酯类”的结构特征；布和纸为烷基酯、酸的结构特征；玻璃纸则为甲基丙烯酸甲酯的聚合结构特征（图二）。不同包装物的饱和烃含量变化也较大，但多数仅占可溶有机质总量的4%以下。经试验后多数塑料袋的正构烷烃碳数分布在 nC_{10} —— nC_{32} ，主峰碳为 nC_{25} 或 nC_{27} ，呈正态分布，OEP值在1左右。由于塑料的种类和工艺的差异，也发现部分塑料样品袋的正构烷烃色谱图型非常简单，仅在 nC_{21} 、 nC_{24} 、 nC_{28} 位置左右出现三个强度不等的峰，且以 nC_{28} 位置左右的峰最强（图三）。经用标准 nC_{21} 、 nC_{28} 作内标检查，位置并非与 nC_{21} 、 nC_{28} 相同（图四）。而且由于它们的加入又严重干扰了邻近峰的测定。

这类污染的实质是样品吸收外界杂质

改变本身可溶有机质含量、组成、结构和性质所引起的。它不仅取决于样品的吸附能力和容量，而且受污染源本身释放物质的成份和数量所控制。鉴于这个机理，采用抽提过的层析硅胶作空矿试验（未经活化处理），在与正常工作条件相近的情况下，进行了释放成份和数量的模拟试验。试验结果见表2。

表2说明，在正常条件下，短时间之内各种污染源都能释放出一定量的可溶有机质造成污染。模拟试验后几种污染源释放出污染物质的数量短期内即可达到上百个ppm，而实际工作中样品从采样到分析远比模拟试验时间长得多，接受的污染物质也多，这对化探工作和其他含可溶有机质较低的样品所造成的后果更为严重。

另外，不同类型的塑料袋对样品污染的成份和程度各不相同，并与样品存放时的温度有关。国内的食品塑料袋和德意志联邦地学和原料研究院（1980）所用的样品袋就不含邻苯二甲酸酯类，并采用冷冻存放，它对样品的污染就轻微。

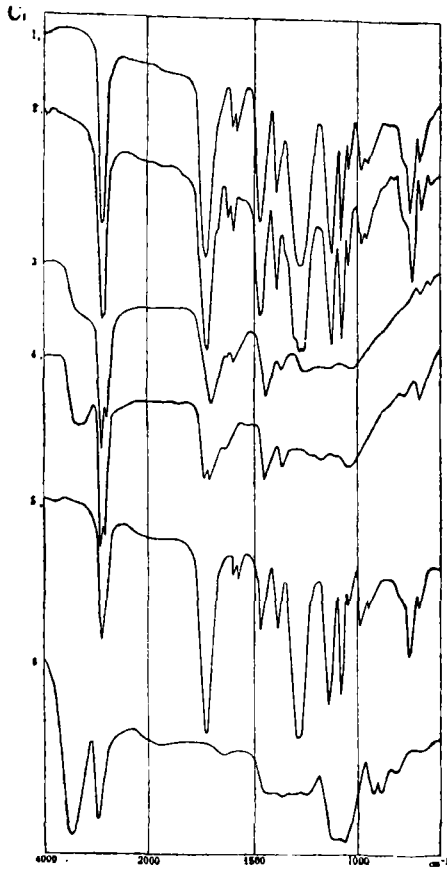


图2 污染源图谱

1. 标准邻苯二甲酸二正丁酯
2. 白塑料袋抽提物
3. 劣质牛皮纸样袋抽提物
4. 白粗布样袋抽提物
5. 白塑料样袋空矿 (SiO₂) 试验
6. 玻璃纸抽提物

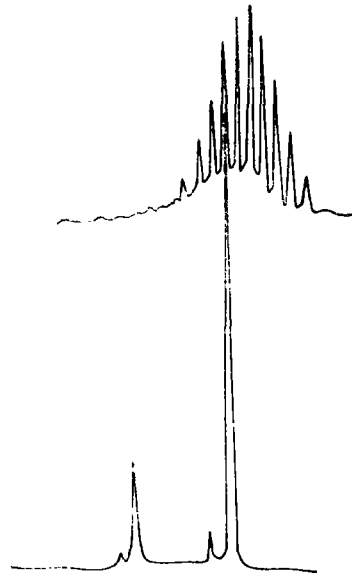


图3 不同塑料袋抽提物正构烷烃色谱图

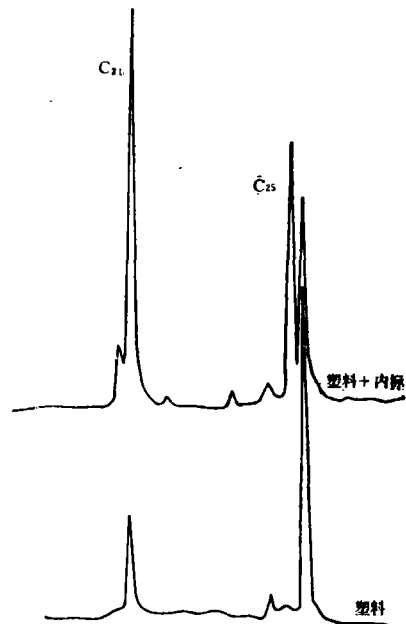


图4 塑料袋正构烷烃与标准碳比较图

污染源空矿模拟试验

表 2

污 染 源	层析硅胶g.	污染程度g.	模拟试验条件	污 染 物 成 份
白 塑 料 样 品 袋	50	0.0074	38—40°C 3×2小时	邻苯二甲酸脂类
白 粗 布 样 品 袋	50	0.0059	18—20°C 7 天	脂肪酯、酸类
劣质牛皮纸样品袋	50	0.0047	18—20°C 7 天	脂肪酯、酸类

二、同一样品不同污染源的试验

取已处理的同一样品,用不同类型的样品袋包装,在正常条件下放置一个月,采用相同的方法抽提分析,取得表3所列结果。

试验证明,上述任何污染源都改变着样品原始有机质的含量、性质和族组分比例,相互间可能进行着复杂的物理化学变化。

塑料污染物主要来自增塑剂——邻苯二甲酸酯类,其次来自润滑剂及其它填料。它不仅对样品可溶有机质中的烷烃组份有污染,而且增加了芳烃和非烃组份的含量。塑料的基本结构单元——聚氯乙烯(CH_2-CHCl)_n或聚乙烯(CH_2-CH_2)_n,都是碳链高聚物,主链全由碳原子组成,且具正构烷烃及高聚物的分子量。结构的多分散性,易受热氧化,分解成相应的烃类^[2]。例如高邮湖近代淤泥的芳烃组份本来只有4个ppm,占可溶有机质含量6.27%,其族组份数据为烷烃19.37%,芳烃6.27%,沥青质17.38%,非烃56.98%,经污染后芳烃含量高达329ppm,占可溶有机质总量的63.65%,增加80余倍,非烃23.59%,烷烃11.71%,沥青质1.05%。陕西渭河一些深井及东明地区都有这种情况。因为邻苯二甲酸酯的结构特征和光谱活性决定了这种污染在红外吸收光谱分析中非常敏感,结果都得到典型的邻苯

二甲酸酯类图谱。塑料生产过程中需添加润滑剂——硬酯酸。这种组份的含量大大高于实验样品中原有的烃含量,可以完全改变样品组份的面貌,使年青沉积物的主峰碳数($n\text{C}_{26}$ 、 $n\text{C}_{31}$)降低($n\text{C}_{25}$ 、 $n\text{C}_{27}$),成熟度较高的岩样的主峰碳数($n\text{C}_{18}$ 、 $n\text{C}_{22}$)升高($n\text{C}_{24}$ 、 $n\text{C}_{25}$) (见图5)。

总之,不论哪种沉积物,污染后的主峰碳都在 $n\text{C}_{25}$ 左右。对于原油和成熟的岩样,因为它们本身主峰碳靠前,以及轻组份含量高于塑料,污染后对轻组份尽管也有影响,但主要表现在重碳部分,因而出现 $n\text{C}_{18}$ 及 $n\text{C}_{25}$ 的双主峰现象。另外,由于塑料的OEP值在1左右,所以污染后的样品的OEP值均改变为接近于1,明显地改变了它的奇偶优势。

纸和布袋特别是纸袋所含脂肪酸组份常使样品的烷烃大量增加,达60%以上,部分可达76%。它们所含的脂肪酸和脂肪酯均来源于植物残体,因而在污染过程中加入的正构烷烃与近代沉积物中的正构烷烃的性质和组成很相似,污染后多属于数量的叠加,而对于成熟度较高的各类岩样则改变着正构烷烃的组成和性质。

由上所述,不同样品包装物所造成的污染,其分析结果见表4。

三、污染程度与样品可溶有机质含量、污染时间的关系

表 3

同一样品不同污染源分析结果

样品编号	岩性	时代	氯仿沥青A(ppm)			烷烃(ppm/%)			芳烃(ppm/%)			沥青质(ppm/%)			非烃(ppm/%)									
			瓶装	纸装	塑装	瓶装	纸装	塑装	瓶装	纸装	塑装	瓶装	纸装	塑装	瓶装	纸装	塑装							
污9	土垠	Q	24	/	259	11	47.55	5	2.00	3	12.59	157	60.44	1	4.9	9	34.96	/	/	97	37.37			
污8	湖淤泥	Q	60	/	516	12	19.31	60	11.71	4	6.27	329	63.65	10	17.38	34	56.78	/	/	122	23.59			
污5	灰绿色钙质泥岩		70	/	449	33	47.52	23	5.12	9	12.71	169	37.53	3	4.26	25	35.45	/	/	254	56.58			
			/	/	703	178	/	178	22.53	15	/	382	54.43	/	/	2	/	41	16.92	3	1.03	0.32	160	22.81
污3	棕红色泥岩	E	/	/	538	/	/	178	33.10	/	/	205	38.02	/	/	0	/	/	/	0	0.05	*	155	28.81
			/	/	1262	/	/	269	21.29	/	/	478	37.85	/	/	0	/	/	/	0	0	*	515	40.06
污6	紫红色泥质细砂岩	E	/	/	329	78	75.32	51	15.75	7	6.57	168	50.91	/	/	0	/	/	/	0	0	0	19	18.11
污2	灰绿色钙质泥岩		/	/	678	126	65.20	159	23.45	15	7.73	235	34.73	/	/	2	1.03	0.07	2	1.03	0.07	51	26.04	
污7	灰色石灰岩		/	/	383	70	51.00	92	24.02	10	7.72	37	9.66	/	/	1	0.74	0	1	0.74	0	55	40.44	
污1	灰黑色泥岩		/	/	2046	135	60.39	685	33.49	184	15.14	201	9.84	/	/	55	4.51	2.51	55	4.51	2.51	243	19.96	
			/	/	1217	1217	2046	2046	33.49	184	15.14	201	9.84	/	/	55	4.51	2.51	55	4.51	2.51	243	19.96	

注: *厚塑料袋, **放置三个月.

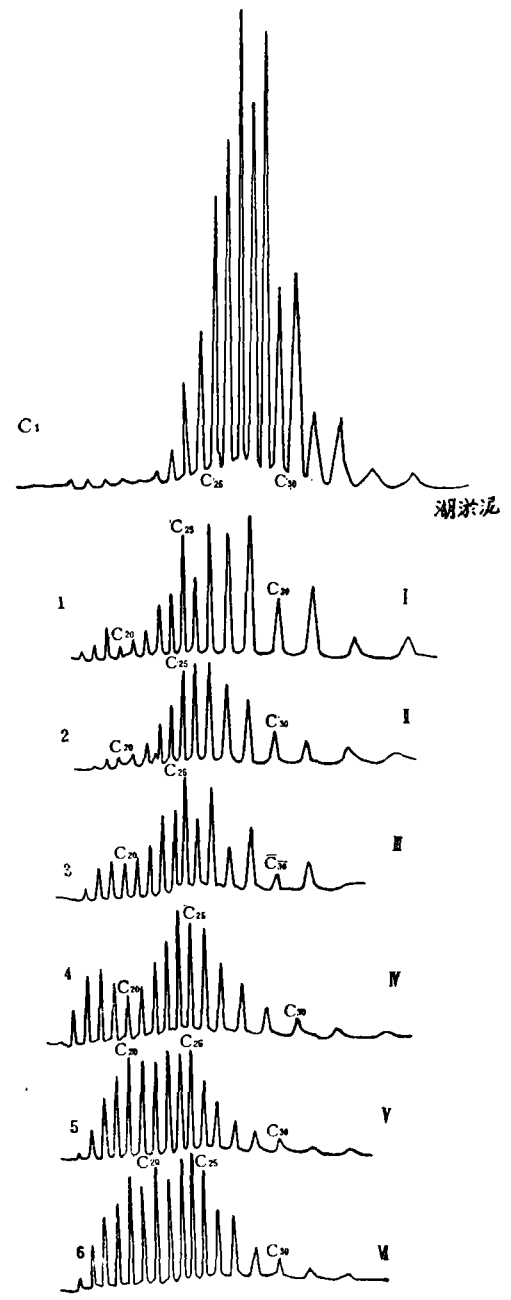


图5 塑料袋污染后的土壤岩心原油正构烷烃色谱图

1. 孤岛GE5-20(土样)
2. 东营S7-20(土样)
3. 渤107井(岩心样)
4. 渤107井(岩心样)
5. Z-4-29井
6. 纯34井E₅⁴2316—2318米(原油)
- C. 湖淤泥

正构烷烃的污染数据

表 4

样品编号	碳 数 范 围		主 峰 碳		OEP值		备 注
	瓶 装	塑 料 袋 装	瓶 装	塑 料 袋 装	瓶 装	塑 料 袋 装	
污 8	nC ₁₆ —nC ₃₃	nC ₁₆ —nC ₃₅	nC ₂₉	nC ₂₇	5.50	1.26	
污 9	nC ₁₈ —nC ₃₅	nC ₁₈ —nC ₃₂	nC ₃₁	nC ₂₅	4.32	1.13	
污 3		nC ₁₅ —nC ₃₅		nC ₂₅		1.10	
塑料(薄)		nC ₁₆ —nC ₃₂		nC ₂₇		1.08	氯仿浸取

当样品本身可溶有机质含量很低时, 污染后完全是污染源面貌的反映。如第四系和低含量岩心。当样品本身可溶有机质含量高时, 污染结果则各不相同。如油砂、油页岩等, 因为它们本身的性质、组成差别较大, 污染结果很不一致, 但普遍出现主峰碳数后移(或双主峰)和芳烃组分增高的特点。包装存放时间对污染程度也有很大影响。试验证明, 随着时间的增长抽提总量和各组份均有明显改变。如表3中的污3号样品, 用同一种薄塑料袋包装, 在常温下放置一个月时, 抽提量为 703ppm, 而放置三个月时抽提量增加到1262ppm, 并且除沥青质外, 各组份均有增加, 还改变了原组成比例。

四、其它污染途径

除上述讨论的以外, 在钻井过程中由于成品油的渗入井内以及应用化学泥浆等都可以污染岩样。室内分析过程中污染途径也很多, 如试剂的瓶口都采用塑料塞密封, 也容易污染试剂的质量, 经常发现氯仿发荧光, 不挥发物的含量高于部颁标准, 用红外光谱检查有烷基酯类结构, 色谱鉴定同样出现类似烷烃的峰型; 石油醚中常含有非烃物质; 市售层析硅胶多用塑料袋包装等等。

五、结论与建议

实践和实验证明, 目前国内普遍采用

的塑料、布、纸等样品包装物, 都释放出相当数量易被样品吸收的有机成份, 从而造成样品污染, 严重影响样品中可溶有机质的数量、组成、结构和性质。其污染程度随包装物的化学稳定性、样品吸附活性及包装存放时间而变化。室内分析所用的试剂包装不合理或其他原因, 同样可以使分析结果失去真实性。因而对生油和有机地化研究中可溶有机质分析的所有指标造成第一性资料失真。因此, 我们建议: 首先应尽量不污染样品; 采用成本低、简单易行、运输方便的包装物, 需要量小的、含油、水较多的样品, 如油砂、淤泥等时, 以玻璃瓶或金属罐存放为宜, 需要量大、干燥和不易破碎的样品如土壤、岩心、岩屑、泥炭、煤等, 先用玻璃纸包2—3层, 外面再用白棉纸包装为好。样品在运输和粉碎过程中亦应避免污染。分析时对试剂应事先进行荧光和蒸馏残渣检查, 必要时进行色谱分析, 不合格者进行蒸馏和柱层析处理或者弃去。从而保证分析结果的真实性。

(收稿日期: 1980年12月8日)

主要参考文献

[1]刘高魁译: 石油有机地球化学中的红外光谱, 地质地球化学, 1976年(7,8,9期)。
 [2]成都工学院等: 高分子化学及物理学, 工业出版社, 1961年。

DISCUSSION ON THE PROBLEM OF CONTAMINATION OF SAMPLES IN THE STUDY OF ORGANIC GEOCHEMISTRY

wu Deyun

(Comprehensive Brigade of Petroleum Geology, Ministry of Geology)

Abstract

Samples which have been contaminated by improper packing may mislead the analytical results into false conclusion. This kind of contamination was reported in foreign literature too. Obviously this problem remains prevailing and serious.

Testing experiments on various packing materials indicated that adsorption is the main cause for contamination. Different packing materials have different contamination effects on the same sample, while the same packing material also has different contamination effects on different samples. Such kind of contamination has changed the property, structure and composition of soluble organic matter in samples.

For the sake of preventing samples from contamination and obtaining reliable analytical results, various kinds of packing material and dealing method are suggested.

《地球物理学报》(双月刊)征订启事

《地球物理学报》是中国地球物理学会主办的有关地球物理科学的综合性学术刊物。读者对象主要是从事地震及地球内部物理学和地球化学、地磁及空间物理、重力及大地测量学、大地构造物理学、地球动力学、地球物理勘探、海洋及大气物理、以及与地球物理有关的其他学科的国内外科学技术工作者和大专院校师生,在国内外公开发行。

为了适应地球物理科学发展的需要,满足国内外广大读者的需要,本刊自1982年起将季刊改为双月刊,逢单月17日出版。每期定价:普通本为0.75元,国内读者请向各地邮局订阅,国外读者请向北京市中国国际书店订阅。

《地球物理学报》编辑部