

薄层色谱扫描法测定地质样品中的芘

徐 濂

(地质矿产部石油地质中心实验室)

关于芘的分析,目前国内一般都采用紫外可见光吸收分光光度法和荧光吸收分光光度法。这些方法主要过程,是把经薄层分离后的斑点刮下,经过洗脱、制样,然后上仪器分析,是一种半定量的方法。采用薄层色谱扫描法,可直接对芘的斑点在薄板上进行定量测定,缩短了分析流程,提高了方法的准确度,使芘的分析方法由以往的半定量提高到定量测定的水平。

一、实验部分

1. 样品

(1) 标准芘: 纯度大于99%, 熔点276—279℃, $\lambda_{\text{最大}}$ 436nm; $\log \epsilon$ 4.52, 分子量=252.32;

(2) 芳烃: 用氯仿从地质样品中抽提出的氯仿沥青“A”, 用柱层析法, 先用正乙烷冲洗, 后用苯冲。用于分离的芳烃即是苯冲芳烃馏份。

2. 试剂

硅胶G, 薄层层析用, 浙江黄岩化学材料厂和青岛海洋化工厂产品; 石油醚, 分析纯, 沸程60—90℃, 杭州炼油厂出品。

3. 仪器

CS—910双波长薄层色谱扫描仪, 日本岛津制作所生产, 具有紫外—可见和荧光光源, U—235双笔记录仪, 另配C—RIB微处理机进行定量计算。

4. 制板

采用手工涂层, 方法是用硅胶G3.5克加蒸馏水8毫升, 在小玻璃研钵中搅和, 时间长短视胶化的情况而定, 看到呈乳白色粘度逐渐增大时可以立即涂层。过早涂层会造成水和硅胶分层, 使板面不光滑, 成层疏松, 容易脱落而不能使用; 过晚铺板造成粘度过大, 凝胶固化, 难于涂层, 造成厚薄不均, 结果影响分离, 关键是要实践, 多操作几次不难掌握。我们制作的薄板, 毛细作用状态良好, 表面平滑, 厚薄也较均匀, 在分离地质体中的芘时, 芘的斑点上下无其它芳烃紧密挨着, 因而可较正确的进行薄层扫描定量测定, 其效果较好。

我们采用的是普通窗玻璃板和随仪器带来的玻璃板，尺寸为5×15和5×20厘米。涂好的硅胶G板，放于通风橱中凉干，后放烘箱中于110℃活化一小时，然后取出存放于有机玻璃干燥箱中备用。

5. 点样和展开

芳烃馏份样品，我们一般在尖底小管中称取1.0毫克左右（在10万分之一或50万分之一天平上称取），在60℃烘箱中恒重，后用氯仿50—100微升溶解，用微量注射器点样，点样后的原点要求直径不超过5毫米。原则上愈小愈好，以防在展层过程中斑点扩散。原点与玻璃板下端的距离为1~1.5厘米，浸入展开剂的高度为0.5厘米。溶剂前沿视分离情况和需要而定。花的 R_f 值 ≤ 0.30 。

展开溶剂：经多次反复试验，分离效果好、操作又简单的展开溶剂是沸程为60~90℃的石油醚；其次为正己烷。

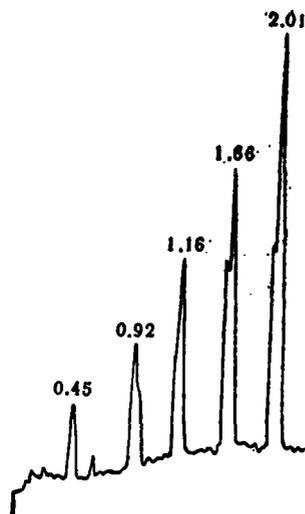
6. 花的定性鉴定

经薄板分离后的花，在可见光下呈淡黄色斑点。因此，很易观察。含量低时，在萤光灯下观察，呈蓝色萤光。我们曾对花的斑点进行紫外-可见光分光光度法、萤光吸收光谱法和气相色谱-质谱等方法进行定性和半定量研究[1,2,]。对被分离的花确信无疑。

7. 花的定量测定

(1) 仪器测试条件的选择：用标准花，点样于薄板上；调节仪器各种参数，选用最优条件，确定了本方法的仪器参数为：锯齿形扫描用 $\lambda_s = 750\text{nm}$ ， $\lambda_R = 405\text{nm}$ 。狭缝高度×宽度=1.25×1.25mm。扫描速度20mm/分。微处理机记录参数如表1。线性扫描法用 $\lambda_s = 700\text{nm}$ ， $\lambda_R = 405\text{nm}$ 。狭缝高度×宽度=10×0.5mm。扫描速度20毫米/分。微处理机记录参数见表1。二种扫描形式都采用反射光。

(2) 工作曲线制作：配制花的标准溶液，准确点样于薄板上，其每点含花量为 $7.2 \times 10^{-3}\mu\text{g}$ ， $21.6 \times 10^{-3}\mu\text{g}$ ， $36 \times 10^{-3}\mu\text{g}$ ， $50 \times 10^{-3}\mu\text{g}$ ， $72 \times 10^{-3}\mu\text{g}$ 。对5个点分别进行线性扫描和锯齿形扫描，测定后得到的积分值绘制成工作曲线。如图1、2、3、4所示。



线性性和锯齿形扫描微参数表 表1

扫描类型	最小峰宽	斜率	漂移	最小面积	参数变化	锁时间	衰定	纸减	方速法
线性	5	1000	0	100	1000	0	6	20	41
锯齿形	0.5	100000	1000000	100	1000	0	3	40	241

TIME	CONC	MK	AREA
0.45	5.0439		15043
0.92	11.9875		35753
1.28	17.032		50798
1.66	27.4075		81743
2.01	38.5288		114913
	99.9999		298252

图1 花的线性扫描谱图和积分值

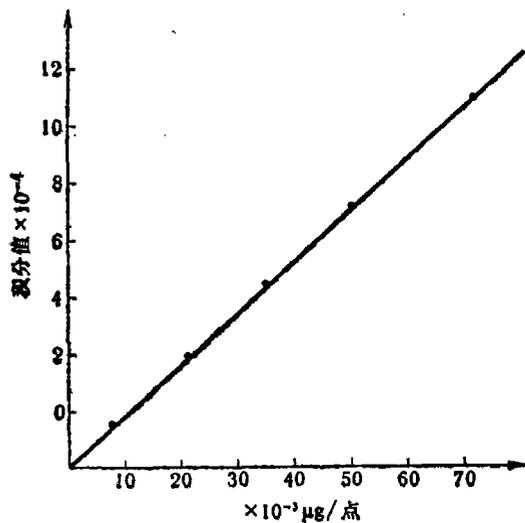


图2 花的线性扫描标准曲线图

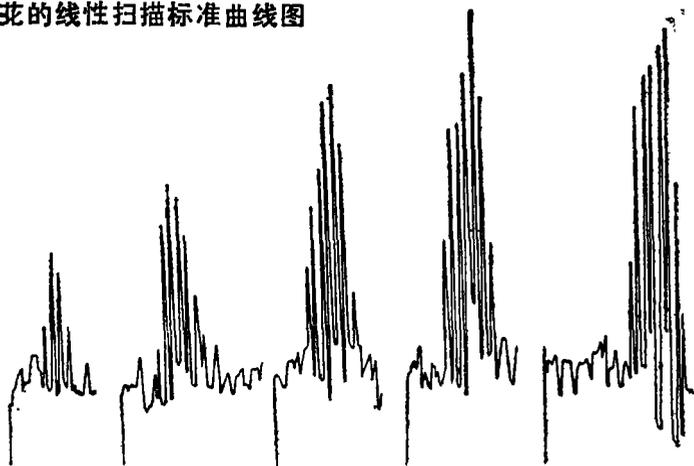


图3 花的锯齿形扫描图

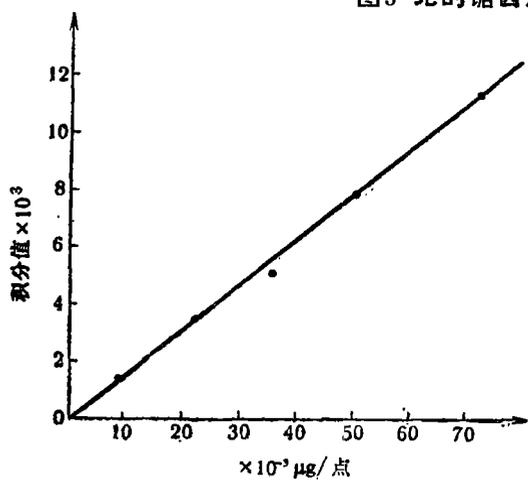


图4 花的锯齿形扫描标准曲线图

花的锯齿形扫描积分值

表 2

斑点编号 及含量	保 留 时 间		浓 度	积 分 面 积
1. $7.2 \times 10^{-3} \mu\text{g}$	0	0.17	13.6376	190
	0	0.21	35.7693	500
	0	0.23	37.4839	524
	0	0.27	13.109	183
			99.9999	1399
2. $21.6 \times 10^{-3} \mu\text{g}$	0	0.18	4.4738	154
	0	0.22	20.8075	718
	0	0.24	26.7476	923
	0	0.28	19.2544	664
	0	0.3	15.9975	552
	0	0.34	9.9561	343
	0	0.37	2.7628	95
			100	3451
3. $36.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}$	0	0.18	4.0763	271
	0	0.2	10.2088	680
	0	0.24	16.8696	1124
	0	0.27	23.7826	1584
	0	0.3	25.1093	1673
	0	0.33	17.9075	1193
	0	0.36	2.0456	136
			99.9999	6662
4. $50.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}$	0	0.19	4.4613	412
	0	0.22	13.2325	1223
	0	0.26	16.2627	1503
	0	0.28	20.8852	1930
	0	0.32	22.1163	2044
	0	0.34	18.1737	1679
	0	0.38	4.8681	450
			99.9999	9243
5. $72.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}$	0	0.39	3.4084	475
	0	0.41	9.2199	1285
	0	0.45	16.4526	2293
	0	0.47	12.8938	1797
	0	0.51	26.5359	3698
	0	0.53	20.2384	2821
	0	0.57	9.0714	1264
	0	0.6	2.1791	303
		99.9999	13938	

表2是5个斑点锯齿形扫描的积分值。

8. 薄层色谱扫描法的准确度

为了验证方法的准确性，我们把不同量的标准花加入到芳烃中；经过点样、展层和定量测定。表3是用锯齿形扫描法测定的结果。由展层后测得的积分值，用最小二乘法计算回收的花含量。其方法是：设加入标样量（Y）与积分值（X）之间存在的直线关系式为 $Y = aX + b$ ，求出本标样试验中的a、b值，例如表4：

根据 $Y = aX + b$ 其中

$$a = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum (X_i - \bar{X})^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$b = \bar{Y} - a\bar{X} \dots\dots\dots (2)$$

由表4得 $\bar{X} = 5782.16$ $\bar{Y} = 31.13$

标准花加入芳烃中的回收试验表

表 3

样品编号	加入芳烃中的花 μg	展层后测得的积分值	由积分值计算回收的花 μg	绝对误差 μg	相对误差%
1	7.2×10^{-3}	1215	7.56	0.36	5.00
2	21.6×10^{-3}	4373	23.18	1.58	7.31
3	36×10^{-3}	6806	36.63	0.63	1.75
4	50×10^{-3}	9801	52.21	2.21	4.42
5	72×10^{-3}	14015	74.12	2.12	2.94
6	0	0	0	0	0

把表4的X、Y值和 \bar{X} 、 \bar{Y} 的平均值代入(1)式得 $a=0.0052$;把 a 和 \bar{X} 、 \bar{Y} 代入(2)得 $b=1.24$ 。然后计算回收的花含量,用公式 $Y=aX+b$,结果列于表3中。

标样的X和Y值表 表 4

X_i	0	1399	3451	6662	9243	13938
Y_i	0	7.2	21.6	36.0	50.0	72.0

二、讨 论 与 结 果

1. 采用薄层色谱扫描法,可直接在薄板上定量测定花。改进了以前用薄层分离后把斑点刮下、洗脱、萃取和制样,然后再进行紫外-可见分光光度计或荧光吸收光谱等方法测定的繁杂过程,提高了分析效率;

2. 薄层色谱扫描法,方法简便,由于分析流程缩短,因而提高了分析速度,节省了时间和溶剂,减少了测试费用,降低了分析成本;

3. 薄层色谱扫描法的误差,可能是由于操作技术水平,斑点的颜色、形状、试剂纯度和硅胶质量等诸方面所引起。薄层分离不好,含有其它杂质化合物,就会使测量结果偏高。尤其是应用于分析石油地质样品这样复杂化合物时,薄层分离的好坏是关键所在。

参 考 文 献

- [1] 徐濂、张湘济,薄层色谱荧光光谱法测定岩石中的花,石油实验地质,第三卷第二期,1981年。
- [2] 徐濂,花的质谱鉴定及其有机地球化学意义,石油与天然气地质,第三卷第4期,1982年。
- [3] 徐濂、张湘济、庄玉人,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,第二卷第二期,1980年。
- [4] Aizenshtat, A., 1973, Perylene and its Geochemical Significance, Geochim, et Cosmochim Acta, Vol.37, p.559~567.

A MEASUREMENT OF PERYLENE IN GEOLOGICAL
SPECIMENS WITH THIN LAYER
CHROMATOGRAPHY SCANNER

Xu Lian

(Central Laboratory of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

The paper mainly discusses the method of Thin Layer Chromatography Scanner which can be used in measuring perylene quantitatively direct on thin sections. The improvements are made to overcome the defects and complicated operations by using other instruments, such as Ultraviolet Visible-Spectrophotometer, Fluorescence Absorpt Spectrum, etc. Therefore, it improves the analysis efficiency.