

# 碳酸盐岩微量有机抽提物中 痕量金属元素分析技术

史超

(兰州水文中心)

肖楚琳 巢荷英 庄玉人

(地质矿产部石油地质中心实验室)

作者采用微量分析技术,对碳酸盐岩有机抽提物中痕量金属元素的测定进行试验。本文详细介绍了实验分析的全部过程及各种分析条件的实验。

海相碳酸盐岩中,可溶有机质含量甚微,其中有机金属元素含量更微。对这些痕量金属元素的分析,不但技术难度大,而且测试质量的可靠性不易保证。

其分析技术,目前国内研究较少,国外多采用中子活化技术进行分析测试。我们根据现有条件,使用石墨炉原子吸收分光光度技术,对测试方法进行了研究,解决了微量有机样品的处理技术和分析方法。

试验证明,在严格的操作条件下,用几毫克的样品(主要成份为非烃和沥青质),即可准确测定含量在 $10^{-7}$ 以上的痕金属元素。

## 一、实验部份

本方法是采用微量分析技术,测定时必须综合考虑仪器的检出下限、可能提供的样品量、痕量金属元素在样品中的含量范围及有关的仪器装置和分析测定的条件等等。

### 1. 仪器及要求

仪器为日立170—70型塞曼效应原子吸收分光光度计。钒与镍的绝对灵敏度分别为 $7 \times 10^{-10}$ 克及 $2.5 \times 10^{-10}$ 克,10 $\mu$ l进样时其相对灵敏度分别为70ppb及2.5ppb。

试样溶液的制备务必考虑到能同时测定4—5个元素,试液总体积大致为0.5ml。另外,试液中被测元素的浓度必须大于该元素灵敏度的10倍,称样量按10mg计算。如能进一步发挥仪器的潜力,扩展量程,则可以测定样品中含钒、镍量各为 $10^{-6}$ 的浓度;若样品中含钒、镍量较高时可相应减少称样量。

上述条件,基本可满足以非烃和沥青质为主要成份的海相碳酸盐岩抽提物的测定。

## 2. 石墨炉分析技术

石墨炉原子吸收分光光度计测定金属元素的灵敏度很高。该分析技术的进样量少，适于测定微量金属元素。

日立170—70型塞曼效应原子吸收分光光度计，具有塞曼效应扣除背景的功能，有益于消除有机样品直接进样时所产生的宽波带背景吸收。另外，该仪器还可以进行五倍以内的量程扩展。不过量程扩展不能任意选用，必须考虑噪音的大小和扩展后的线性变化。现将钒、镍在不同扩展倍数时的噪音幅度变化列于表1。

表1 扩展倍数与噪音幅度关系表

扩展倍数		1×	2×	3×	4×	5×
V	吸收(格数)	5.8	5.7	10.6	16.7	21.1
	噪音(格数)	0	0	0.3	0.4	0.6
Ni	吸收(格数)	6.7	5.7	11.2	15.3	19.0
	噪音(格数)	0.2	0.3	0.5	1.0	1.3

注：1. 扩展为1×时，进样体积为10μl，其它均为5μl； 2. 时间响应采用最大档数—6。

以上表可知，钒可使用扩展5倍，而镍则以扩展3倍以内为宜。

## 3. 工作曲线(图1)

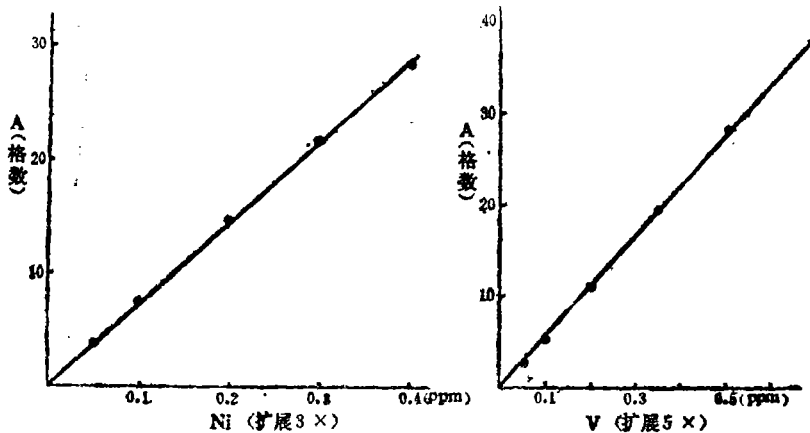


图1 Ni、V工作曲线图

采用标准加入法时，由于样品处理后溶液少，故采用一点加入式，同时将样品溶液与标准溶液分别加入石墨炉中，令其在石墨炉内混合，这可省略了样品溶液的分取、加标、稀释等操作，并解决了样品量过少的矛盾。

## 4. 仪器的测定条件

(1) 镍：

波长: 232.0nm; 狭 缝: 1档;  
灯电流为15mA; 扩 展: 3×;  
时间响应为6档; 干燥: 斜坡式1A/s, 最高温度200℃;  
灰 化: 1060℃, 20s;  
原子化: 2800℃, 5s。

(2) 钒:

波 长: 318.4nm; 狭 缝: 2档;  
灯 电 流: 15mA; 扩 展: 5×;  
时间响应: 6档;  
干 燥: 斜坡式1A/s, 最高温度200℃;  
灰 化: 1300℃, 20s;  
原 子 化: 2800℃, 10s;  
石墨炉用钨涂层(钨盐1%, 20 $\mu$ l)。

### 5. 分析手续

(1) 灰份法: 称取样品(主要成份为非烃及沥青质)于5ml瓷坩埚中(最好用石英坩埚), 加浓硫酸5 $\mu$ l, 在小电炉上加热炭化, 放入马福炉中(525℃)灰化, 取出冷却。加1:1盐酸0.1ml, 在电热板上加热, 再加浓硝酸0.1ml继续加热溶解灰份(注意不能蒸干), 取下冷却。用小吸管将溶液移入0.5ml容量管中, 用另一支小吸管吸取无离子水冲洗坩埚内壁数次, 最后并入容量管中, 定容0.5ml, 摇匀待用。

按选定的工作条件, 吸取此样品溶液(每次10 $\mu$ l), 注入石墨炉中, 测量吸光度2至3次; 再以10 $\mu$ l样品溶液及5 $\mu$ l标准溶液(镍为0.2ppm; 钒为0.4ppm)同时注入石墨炉, 测定加标后的吸光度2至3次, 用外推法测出结果。

### (2) 乳状液法

称取样品于0.50ml容量管中, 加入二甲苯0.25ml溶解, 加乳化剂约半滴, 用去离子水定容至0.5ml, 用旋涡混合器混匀一分钟待测。

调好仪器条件, 吸取刚乳化好的试液10 $\mu$ l注入石墨炉, 测其吸光度2至3次; 再以10 $\mu$ l同一试液与5 $\mu$ l标准乳状液同时注入石墨炉, 测加标后的吸光度, 用外推法测出其结果。

钒与镍的标准液也需配成乳状液(二甲苯: 水=1:1), 浓度分别是V为0.4ppm, Ni为0.2ppm。

## 二、样品试验结果的比较

海相碳酸盐岩抽提物的量极少, 一般只有几十毫克, 根本不足常量法的称样量, 无法以碳酸盐样品进行微量与常量的方法对比。为此, 我们选取了数个海相与陆相的原油样品, 进行对比试验, 结果列于表2。

比较分析结果, 可以认为微量法与常量法的分析结果是基本相符, 微量法的误差略大些。

表2 两种方法试验结果对比

样 品		镍 含 量 (PPm)			钒 含 量 (PPm)		
		常量法	微 量 法		常量法	微 量 法	
			灰 份 法	乳 状 液 法		灰 份 法	乳 状 液 法
江苏二叠系	非 烃			64.2			21.4
	沥青质			26.2			88.5
贵州二叠系	非 烃			0.7			7.9
	沥青质			15.9			13.0
原油 1		9.32	9.78 14.8	9.34 13.0	44.0 45.0(乳)	40.0 52.0	62.0 61.6
原油 2		6.19	6.1 7.6	8.0 9.2	30.6	27.1 30.1	33.0 37.0
原油 3		10.5		9.6 10.0	3.4		2.80 3.95
原油 4		20.3		21.7			
原油 5		16.5		16.3			

### 三、结论与讨论

1. 本分析技术解决了海相碳酸盐岩微量有机抽提物中(几毫克)痕量金属元素V、Ni的分析测定;

2. 与常量分析法相比, 虽误差略大于常量分析法, 但分析数据仍有可比性。测定的海相碳酸盐岩有机抽提物的非烃和沥青质的V/Ni比值都大于1, 与海相原油的规律是一致的;

3. 本方法以乳状液法操作较方便, 粘污少, 便于推广使用。

ANALYTICAL TECHNIQUE OF TRACE METAL  
ELEMENTS IN ORGANIC EXTRACTS OF  
CARBONATE ROCKS

Shi Chao

(Lanzhou Hydrologic Centre)

Xiao Chulin    Cao Heying    Zhuang Yuren

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

**Abstract**

Using microanalytical method, experiments are made on determination of trace metal elements in organic extracts of carbonate rocks. The paper discussed in detail on the whole procedure of experimental analysis and various analytical conditions.