

文章编号:1001-6112(2012)01-0094-05

土壤和沉积物中苯系物的 热解析气相色谱分析方法

汪双清, 秦婧, 孙玮琳, 沈斌, 杨佳佳, 严开峰

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要:通过热解析与气相色谱联用技术,系统研究了利用内标法测定土壤和沉积物中的苯系物(BTEX)的方法。结果表明,该方法操作简单,分析速度快,重现性好,检测下限低,适用于近地表油气地球化学勘探样品中BTEX的分析测试。确定了以4-溴氟苯为内标化合物的有效性,并测定了其与苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯单组分之间的质量-峰面积线性相关关系,相关系数全部在0.99以上。用实际土壤和海洋沉积物样品和人工合成样品考察了方法的重现性、回收率和检出限,均得到令人满意的结果,各单组分的检出限均不高于10 ng/g。

关键词:热解析;气相色谱;内标法;苯系物;土壤;沉积物

中图分类号:TE19

文献标识码:A

Determination of benzene series in soil and sediment with combined thermal desorption gas chromatography

Wang Shuangqing, Qin Jing, Sun Weilin, Shen Bin, Yang Jiajia, Yan Kaifeng

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Systematical experiments have been conducted to determine BTEX in soil and sediment using internal standard through combining thermal desorption and gas chromatography. This method has been proved simple and rapid to operate and the analysis results have been proved repeatable and reproducible. It is suitable to determine BTEX in geochemical survey. The efficiency of 1-bromo-4-fluorobenzene as the internal standard for BTEX determination has been investigated, and its mass-peak area linear dependence relations with other single component of BTEX have been identified (all above 0.99). The reproducibility, recovery rate and detection limit of the new method have been tested with real soil, marine sediment and artificially synthesized samples and have achieved satisfying results. The detection limits of the method are below 10 ng/g for each single component of BTEX.

Key words: thermal desorption; gas chromatography; internal standard quantification; BTEX; soil; sediment

1 研究现状

在我国,20世纪90年代以前,近地表油气藏地球化学勘查工作十分活跃,并在80年代后期至90年代初出现高潮,有大量的工作积累,为寻找和确立大庆、胜利、塔里木、土哈等大中型油气田作出了重要贡献;90年代后期,由于油气勘探条件的变化,勘探本身难度的增加和技术方面的困难,以及经济体制变革等多方面的原因,这方面的工作被严重削弱。

在技术层面上,近地表油气地球化学勘查的关键是所用指标物对其下伏油气藏指征意义的可靠

性。早期的地表油气化探研究主要局限于探测土壤中的甲烷气和非甲烷烃,自从发现脂肪烃是微生物的食物来源后,甲烷的有效性被大打折扣,寻找一种不受细菌分解影响又能直接探测油气藏的指标就显得尤其重要。单环芳烃苯系物BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)就具备此优点,它们几乎在任何类型的油气藏中都存在,由于其化学性质稳定,且分子体积小,易于运移,可在油气藏顶部形成异常。Calhoun等^[1-3]在西得克萨斯和新墨西哥西南地区利用35个野猫钻对BTEX指标进行了验证,在发现有油气的钻井上方,BTEX异常非常明显,准确率达76%,大大降低了勘探成本和风险。在

收稿日期:2011-03-28;修订日期:2011-11-26。

作者简介:汪双清(1961—),男,博士,研究员,从事有机地球化学研究。E-mail: her007@163.com。

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项(200911043-23)资助。

我国,清华大学刘海生博士^[4]对 BTEX 的油气地球化学勘探效果在南海莺琼盆地展开了研究,认为 BTEX 对下伏油气藏具有专一性。Zhang Yong 等^[5]在我国南海的研究工作也表明,BTEX 含量异常是海域油气勘查的良好指标。

但是,在土壤和沉积物中 BTEX 的检测技术方面,前人所采取的分析测试方法存在分析流程耗时长、操作步骤繁琐、灵敏度低、分析结果再现性差等方面的缺点。对土壤样品用顶空气相色谱法^[6]或顶空固相微萃取气相色谱法^[7]测定,不仅因为气—液—固间的相平衡难以控制而耗时长、再现性差,更主要的是其灵敏度低,不能满足化探样品测试的需要;对土壤和沉积物进行溶剂抽提后用 GC-MS 或毛细管电泳—UV 等技术作为检测手段分析,耗时长、操作步骤繁琐、分析结果再现性差。李海燕和姜玲^[8]对用热解析气相色谱法测定土壤中苯系物进行了研究,认为该方法分离度好、检出限低、灵敏度高,但由于所采用的是外标法,在实际应用中不仅需要针对不同性质样品测定标准工作曲线而操作步骤繁琐,而且分析结果的重现性较差,难以满足油气化探工作的需要。有鉴于此,本文报道利用热解析气相色谱技术,通过内标法测定土壤和沉积物中 BTEX 的分析测试方法,可有效地克服上述问题和不足。

2 实验方法

2.1 样品

2.1.1 标准样品的制备

将采集于北京市昌平区的没有农业、牧业活动,且人迹少至的山坡上(深度 30~50 cm)的土壤于室温下晾干后,碾细,过 40 目分样筛。用二氯甲烷抽提 48 h,晾干挥发溶剂,于 105 °C 烘 12 h。准确称取 6 份 100.0 g 处理过的土壤,分别置于带聚四氟乙烯密封垫盖的 250 mL 螺口玻璃瓶中,并按表 1 的 6 种质量配比定量加入苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲

苯、邻二甲苯及 4-溴氟苯标准物质的二氯甲烷溶液;旋紧瓶盖,充分震荡以混匀样品;在 4,8,16,20 h 各震荡 1 次,然后放置 24 h 以上,备分析。

2.1.2 土壤和沉积物样品的准备

将分别采集于大庆油田采油九厂(深度 10~30 cm)的土壤样品和渤海盘锦新港外锚地(水深 10.57 m)的表层沉积物样品于室温下晾干后,碾细,过 40 目分样筛;于 50 °C 烘 1 h。称取过筛后的样品 100.0 g,置于带密封垫盖的 100 mL 螺口玻璃瓶中,加入 10 μL 浓度为 0.2 mg/mL 的 4-溴氟苯二氯甲烷溶液;旋紧瓶盖,充分震荡以混匀样品;隔 4,8,16,20 h 各震荡 1 次后,放置 24 h 以上,备分析。

2.2 仪器及分析条件

2.2.1 热解析条件

1) 仪器: SAMPLE CONCENTRATOR Model 8000, CDS Analytical, Inc.。2) 热解析腔:保持温度 35 °C;预吹扫时间 0.5 min;样品池热解析温度 220 °C,时间 10 min;烘培温度 250 °C,时间 5.0 min;样品池传输管线温度 25 °C。3) 除湿阱:保持温度 35 °C,烘培温度 100 °C。4) 捕集阱:保持温度 40 °C;干燥温度 50 °C,时间 2 min;预加热温度 245 °C,时间 0.5 min;热释温度 250 °C,时间 2.0 min;烘培温度 280 °C,时间 4.0 min。5) 阀箱温度 250 °C。6) GC 传输管线温度 250 °C。7) 吹扫气体:氮气,99.9%,流速 30~50 mL/min。

2.2.2 气相色谱分析条件

1) 仪器:GC 2010 气相色谱仪。2) 色谱柱:DM-WAX(Dikma)石英毛细柱,60m×0.32mm×0.5μm。3) 柱箱温度:起始温度 45 °C,保持 5 min 后,以 4 °C/min 升至 107 °C,保持 4.5 min 后,再以 20 °C/min 升至 220 °C。4) 载气:氦气,流速 32 cm/s。5) 检测器:FID,氢气流速 40 mL/min,空气流速 400 mL/min。

3 结果与讨论

图1是对大庆油田土壤样品进行热解析气相

表 1 以空白土壤样品为基质的 BTEX 混合标准物质样品配制方案

Table 1 Preparation of BTEX mixed standard samples based on clean soil

样品序号	土壤/g	苯/μg	甲苯/μg	乙苯/μg	对二甲苯/μg	间二甲苯/μg	邻二甲苯/μg	4-溴氟苯/μg	苯系物单组分/4-溴氟苯(质量比)	土壤中苯系物单组分含量/(ng·g ⁻¹)
1	100.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10.0	0.10	10
2	100.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	0.50	50
3	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.00	100
4	100.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	10.0	4.00	400
5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	10.0	10.00	1 000
6	100.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	10.0	20.00	2 000

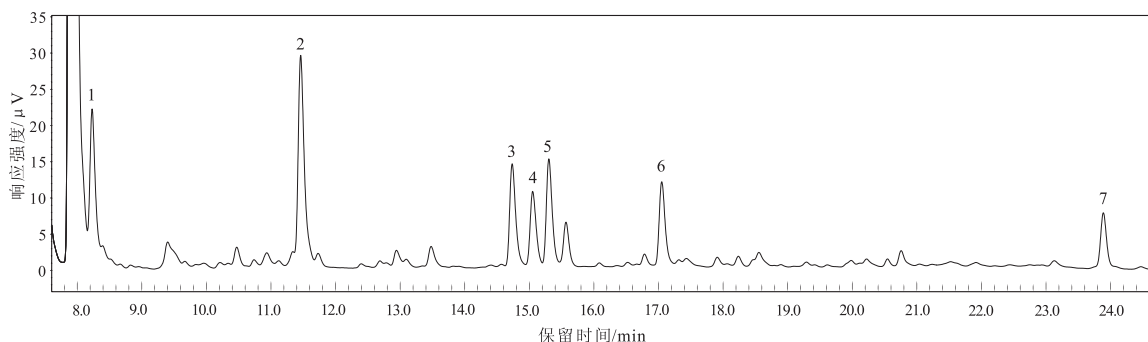


图1 大庆油田土壤样品的热解析气相色谱

1. 苯;2. 甲苯;3. 乙苯;4. 对二甲苯;5. 间二甲苯;6. 邻二甲苯;7. 4-溴氟苯

Fig. 1 Thermal desorption gas chromatogram of soil from Daqing Oilfield

色谱分析所得到的气相色谱图。从图中可以看到,苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和4-溴氟苯的分离非常清楚。虽然苯的色谱峰与溶剂二氯甲烷的峰尾有所交叠,但交叠并不严重,且其色谱峰峰型和其它各组分色谱峰一样对称,适合进行定量分析。

3.1 BTEX 与4-溴氟苯之间质量—峰面积数学关系

为了建立苯系物各单组分与4-溴氟苯之间的质量—峰面积数学关系,对按表1配制的6套混合标准物质样品进行了热解析气相色谱分析,测定了不同苯系物单组分/4-溴氟苯质量比下的苯系物单组分与4-溴氟苯的色谱峰面积比值,结果见表2。

从表2可以看到,当苯系物单组分与4-溴氟苯的质量比值从10增加到20时,相应的色谱峰面积比值增加很少,甚至变小(对苯而言)。导致这一现象的原因可能比较复杂,比较合理的解释是土壤对苯系物的吸附能力极限对土壤中苯系物的含量有控制作用。

基于表2的数据,为了获取苯系物各单组分与4-溴氟苯的质量—峰面积数学关系,分别以苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯与4-溴氟

表2 混合标准物质样品的热解析气相色谱测定结果

Table 2 Thermal desorption gas chromatogram of mixed standard samples

质量比	峰面积比					
	苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
0.10	0.37	1.52	0.28	0.11	0.33	0.30
0.50	2.26	3.37	1.30	0.67	1.16	1.11
1.0	3.89	4.62	2.04	1.07	1.71	1.65
4.0	11.43	11.17	5.62	3.02	4.36	4.29
10.0	30.65	26.61	13.96	7.80	10.63	10.54
20.0	29.00	27.32	14.79	8.72	11.68	11.58

注:比值为不同苯系物单组分与4-溴氟苯之比;表中数据为5次测定的平均值。

苯的质量比值为纵坐标,以其各自与4-溴氟苯的色谱峰面积比值为横坐标,对所取得的测试数据在苯系物单组分与4-溴氟苯的质量比值0.10~10.0范围内作图,并在进行线性关系拟合时做0截距处理。结果表明,各化合物的两组数据之间均具有很好的线性相关关系,相关系数均接近于1,只有甲苯略小一点,为0.9811(R^2)。各化合物的拟合线性关系式列于表3。

根据表3,样品中各苯系化合物的质量分数可用式(1)计算:

$$w_i = k_i \frac{A_i m_0}{A_0 M} \quad (1)$$

式中: w_i 为苯系物组分*i*在样品中的质量分数; k_i 为苯系物组分*i*相对于4-溴氟苯的质量—峰面积响应系数,对苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯分别为0.328,0.366,0.709,1.279,0.924,0.935; A_i 为苯系物组分*i*的色谱峰面积; A_0 为4-溴氟苯的色谱峰面积; m_0 为加入样品中的4-溴氟苯的质量; M 为所称取的样品的质量。

3.2 分析结果的重现性

对采自大庆油田、吉林油田、江汉油田和普光气田的土壤样品,以及采自渤海油田的沉积物样品

表3 苯系物与4-溴氟苯的质量比值(P_m)和色谱峰面积比值(P_a)之间的数学关系的实验测定结果Table 3 Experimental mathematical correlations of mass ratio (P_m) and gas chromatographic peak area ratio (P_a) between BETX individuals and 1-bromo-4-fluorobenzene

化合物	拟合数学关系式	相关系数(R^2)
苯	$P_m = 0.3277 P_a$	0.9971
甲苯	$P_m = 0.3655 P_a$	0.9811
乙苯	$P_m = 0.709 P_a$	0.9942
对二甲苯	$P_m = 1.2787 P_a$	0.9959
间二甲苯	$P_m = 0.9242 P_a$	0.9892
邻二甲苯	$P_m = 0.9347 P_a$	0.9907

进行了 BTEX 含量分析,并对 BTEX 含量较高的大庆油田浅表土壤样品和 BTEX 含量较低的渤海浅表沉积物样品进行了重复性实验(表 4)。从表 4 中可以看到,各 BTEX 单化合物组分的含量均在 ppb(10^{-9})级,含量从 6 ng/g 到 73 ng/g,但重现性均很好。对沉积物而言,各组分的含量明显比土壤样品低,其相对标准偏差总体上比土壤样品小,均在 10% 以下,且大部分在 5% 以下。土壤样品中重现性较差的主要是间二甲苯和邻二甲苯,其相对标

准偏差也不算高,分别为 16.0% 和 14.1%。

3.3 分析方法的回收率

表 5 是用采集于大庆油田的土壤样品和采集于渤海油田的浅表沉积物样品进行 BTEX 加标回收率实验的结果。由表 5 可见,2 个样品在总体上都具有较好的回收率,不同样品中各组分的回收率介于 55.5% ~ 138.4% 之间,且大部分数据处于 60.1% ~ 112.7%。无论是土壤样品还是沉积物样品,乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯的回收率均

表 4 热解气相色谱测定土壤和沉积物中 BTEX 含量的重复性试验结果

Table 4 Results of repeated experiment to determine BTEX in soil and sediment using thermal desorption gas chromatography

样品	峰面积				BTEX 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$							
	1	2	3	4	1	2	3	4	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%	
大庆油田土壤	苯	43 723	31 836	39 467	37 908	0.031	0.029	0.030	0.028	0.030	0.001	3.6
	甲苯	98 397	74 446	87 776	79 449	0.078	0.076	0.074	0.067	0.073	0.005	6.5
	乙苯	33 902	26 080	30 898	27 727	0.052	0.051	0.050	0.045	0.050	0.003	6.3
	对二甲苯	14 596	11 911	13 783	12 582	0.040	0.042	0.040	0.037	0.040	0.002	5.6
	间二甲苯	31 520	25 945	28 633	21 349	0.063	0.067	0.061	0.045	0.059	0.009	16.0
	邻二甲苯	20 320	16 592	18 510	14 326	0.041	0.043	0.040	0.031	0.039	0.005	14.1
	4-溴氟苯	74 111	57 598	69674	69 768	0.160*						
渤海油田沉积物	苯	43 586	46 210	44 497		0.025	0.030	0.026		0.027	0.003	9.4
	甲苯	30 258	27 153	28 019		0.020	0.020	0.018		0.019	0.001	5.0
	乙苯	4 989	4 257	4 731		0.006	0.006	0.006		0.006	0.000	3.6
	对二甲苯	6 037	5 140	5 643		0.014	0.013	0.013		0.013	0.001	4.2
	间二甲苯	20 290	16 382	18 908		0.033	0.030	0.031		0.031	0.002	5.8
	邻二甲苯	11 142	9 627	10 537		0.019	0.018	0.017		0.018	0.001	3.5
	4-溴氟苯	67 382	60 728	68 249		0.120*						

注:表头数字为测定序号。

* 表示 4-溴氟苯的含量为其作为内标物质所加入的量。

表 5 BTEX 热解析气相色谱分析的加标回收率

Table 5 Recovery of BTEX individuals in soil and sediment samples for thermal desorption gas chromatography determination

基质样品	峰面积			组分在样品中的含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$							回收率/%
	1	2	3	加标样测定值				基质测定值	单标添加量		
大庆油田土壤	苯	129 707	141 875	134 884	0.120 6	0.127 6	0.124 9	0.124 4	0.029 5	0.160 0	59.3
	甲苯	164 845	168 752	162 915	0.171 1	0.169 4	0.168 3	0.169 6	0.073 4	0.160 0	60.1
	乙苯	94 243	97 596	93 638	0.189 5	0.189 8	0.187 4	0.188 9	0.049 7	0.160 0	87.0
	对二甲苯	72 959	74 182	71 872	0.264 6	0.260 2	0.259 5	0.261 4	0.040 0	0.160 0	138.4
	间二甲苯	89 149	92 286	88 528	0.233 6	0.233 9	0.230 9	0.232 8	0.058 9	0.160 0	108.7
	邻二甲苯	81 347	84 444	81 412	0.215 7	0.216 5	0.214 9	0.215 7	0.038 6	0.160 0	110.7
	4-溴氟苯	56 428	58 337	56 683	0.160*						
渤海油田沉积物	苯	130 134	96 275	93 513	0.059 2	0.141 9	0.057 9	0.086 3	0.027 0	0.080 0	74.2
	甲苯	113 132	46 174	82 582	0.057 4	0.075 9	0.057 1	0.063 5	0.019 1	0.080 0	55.5
	乙苯	62 092	20 588	45 732	0.061 1	0.065 6	0.061 2	0.062 6	0.006 1	0.080 0	70.7
	对二甲苯	57 203	18 864	41 404	0.101 5	0.108 4	0.100 0	0.103 3	0.013 1	0.080 0	112.7
	间二甲苯	79 072	28 176.6	56 745	0.101 3	0.117 0	0.099 0	0.105 8	0.031 3	0.080 0	93.1
	邻二甲苯	67 907	22 732	48 062	0.088 1	0.095 5	0.084 9	0.089 5	0.017 9	0.080 0	89.5
	4-溴氟苯	57 673	17 806	42 367	0.080*						

注:表头数字为测定序号。

* 表示 4-溴氟苯的含量为其作为内标物质所加入的量。

在60%以上;而苯和甲苯的回收率较低,主要在70%左右,可能与其相对较高的挥发性有关。总体来讲,不同化合物之间,二甲苯(对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯)的回收率最高,介于89.5%~138.4%之间;乙苯次之,对土壤和沉积物样品的回收率分别为87.0%和70.7%;甲苯的回收率对土壤和沉积物样品基本相当,分别为60.1%和55.5%;苯的回收率对土壤和沉积物样品分别为59.3%和74.2%。可见,BTEX各组分的回收率的确与其挥发性有关,挥发性较高者回收率较低。此外,从2个样品的对比来看,土壤样品中BTEX的回收率总体上高于沉积物样品,可能与土壤样品中本身BTEX的含量明显比沉积物样品中高有关。同时,向土壤样品中添加的BTEX标准物质的量亦比向沉积物样品中添加的量大一倍,亦可能是导致前者的回收率高于后者的原因之一。

3.4 检测限

由于BTEX在无人污染的海洋沉积物中的含量很低,即海洋沉积物的BTEX背景值很低,因此,测试方法的检出下限对于实际油气勘探工作非常重要。目前,关于其它分析方法对于海洋沉积物的检出下限未见明确的值域报道。但是,对已发表的数据的整理发现,利用被认为是当前最先进的分子激光检测技术来检测沉积物中的BTEX含量,文献[4]中所给出的最低含量为苯20 ng/g,甲苯50 ng/g,乙苯40 ng/g,对二甲苯20 ng/g,邻二甲苯10 ng/g,由于无法分辨对二甲苯和间二甲苯,间二甲苯单组分的含量值未见报道。而本文所采用的分析方法不仅能对苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯实现全单组分检测,而且,由表1可

知,对各单组分的检出下限均不高于10 ng/g。具体的检测下限,根据李海燕和姜玲^[8]对于土壤介质按信/噪比为2进行评定,苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯的检出限分别为1.8,3.5,7.0,8.6,8.6,9.8 ng/g。

4 结论

以4-溴氟苯为内标化合物,可以通过热解析气相色谱技术对土壤和沉积物中的BTEX进行有效的测定。该方法操作简单,分析速度快,重现性好,检测下限低,适用于近地表油气地球化学勘探样品中BTEX的分析测试。

参考文献:

[1] Calhoun G G, Hawkins J L. BTEX detector's results good in oil identification[J]. Oil and Gas Journal, Mar. 30, 1998:77-80.
 [2] Calhoun G G, Hawkins J L. BTEX geochemical investigation, Permian basin [C]//American Association of Petroleum Geologists 1999 annual meeting. San Antonio, TX, United States, April 11-14, 1999.
 [3] Calhoun G G, Hawkins J L. Benzene and toluene are accurate oil predictors[J]. AAPG Bulletin, 1999, 83(2):336.
 [4] 刘海生. 芳烃 BTEX 在海洋油气勘探中的应用[D]. 北京:清华大学, 2005.
 [5] Zhang Yong, Meng Xiangjun, Sun Ping, et al. BTEX anomalies used as indicators of submarine oil and gas reservoirs[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2009, 28(4):50-56.
 [6] 吴宇锋, 杨家凤, 魏恩棋. 顶空气相色谱法测定土壤中的苯系物[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(6):40-42.
 [7] 赵国有, 林滢, 殷斌志. 顶空固相微萃取法检测土壤中的苯系物[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(2):139-141.
 [8] 李海燕, 姜玲. 热解析气相色谱法测定土壤中苯系物[J]. 江苏环境科技, 2007, 20(3):60-61.

(编辑 徐文明)

(上接第93页)

参考文献:

[1] 李明诚. 石油与天然气运移[M]. 北京:石油工业出版社, 2004.
 [2] Hindle A D. Petroleum migration pathways and charge concentration: A three-dimensional model[J]. AAPG Bulletin, 1997, 81(9):1451-1481.
 [3] Schowalter T T. Mechanics of secondary hydrocarbon migration and entrapment[J]. AAPG Bulletin, 1979, 63(5):723-760.
 [4] 李鹤永, 刘震, 邱旭明, 等. 油气优势运移通道形成“三要素”分析[C]//第六届全国油气运移学术研讨会论文(摘要)集. 西安:中国石油学会, 2006:225-237.
 [5] 隋风贵, 赵乐强, 林会喜, 等. 济阳拗陷第三系地层油藏形成机制与组合模式[J]. 油气地质与采收率, 2005, 12(6):1-5.

[6] 宁方兴. 济阳拗陷地层油气藏油柱高度主控因素及定量计算[J]. 油气地球物理, 2008, 6(1):46-49.
 [7] 郭元岭, 张林晔, 蒋有录, 等. 济阳拗陷地层油藏勘探实践分析[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(4):432-436.
 [8] 卓勤功, 隋风贵, 银燕, 等. 济阳拗陷地层油气藏油气运移动力与方式探讨[J]. 油气地球物理, 2006, 4(4):36-40.
 [9] 马中良, 曾溅辉, 赵乐强, 等. 断层物性和倾角变化对济阳拗陷斜坡带油气运聚影响的实验模拟[J]. 岩性油气藏, 2008, 20(3):109-113.
 [10] 王志欣. 毛细管力是油(气)初次运移的动力吗? [J]. 石油实验地质, 2000, 22(3):195-200.
 [11] 范宜仁, 任海涛, 邓少贵, 等. 毛细管理论在低阻油气层油气运移与聚集机理中的应用[J]. 测井技术, 2004, 28(2):104-107.

(编辑 叶德燎)