

F-HZ-DZ-HYDZDC-YS-0010

海洋地质调查—岩石—芳烃的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于海洋岩石氯仿抽提物中芳烃的测定，芳烃的测定包括萘、2-甲基萘、1-甲基萘、2-乙基萘、1-乙基萘、菲、3-甲基菲、2-甲基菲、9-甲基菲、1-甲基菲和 7 个二甲基菲。

2 原理

借助氯仿对岩石中沥青物质的溶解性，用氯仿抽提取得沥青质。沥青质用正己烷或石油醚沉淀，其可溶物通过硅胶氧化铝层析柱，采用不同极性的溶剂，依次将其中的饱和烃、芳烃和非烃馏分分别淋洗出。将取得的芳烃组分样品浓缩，再将浓缩的芳烃样品采用分流进样方式，注入气相色谱仪中的汽化室汽化，汽化后的芳烃组分随载气进入毛细柱分离，由火焰离子化检测器检测，用记录仪或数据处理系统绘制色谱图，以峰高法测量色谱图中 2-甲基萘等 17 个芳烃峰的峰高值，用以计算 6 项地球化学参数。

3 试剂

- 3.1 氯仿，分析纯，经脱水、蒸馏，无酸性反应，色谱检查合格。
- 3.2 丙酮，分析纯。
- 3.3 无水乙醇，分析纯。
- 3.4 正己烷，分析纯。
- 3.5 石油醚，30 ~60，分析纯。
- 3.6 二氯甲烷，分析纯。
- 3.7 萘，色谱纯。
- 3.8 菲，色谱纯。
- 3.9 蒽，色谱纯。
- 3.10 氮气，纯度 99.99%。
- 3.11 氢气，纯度 99.99%。
- 3.12 空气，经净化干燥。
- 3.13 氯化钙，分析纯。
- 3.14 盐酸（1+3）。
- 3.15 铜片：铜含量>99%，使用前用下列方法之一进行处理：（1）用盐酸（1+3）活化处理，并分别用水、乙醇或丙酮、氯仿冲洗干净；（2）用细砂纸磨去表面氧化物，并用氯仿冲洗干净。
- 3.16 硅胶：筛取粒径为 0.177mm~0.149mm（80 目~100 目）的层析硅胶，用氯仿抽提至不发荧光，再用水煮沸 10min，烘干后在 140 ~150 烘箱中活化 8h，然后在干燥器中冷却后装入磨口瓶中备用。使用前再活化 4h。
- 3.17 氧化铝：筛取粒径为 0.149mm~0.074mm（100 目~200 目）的层析氧化铝，在 400 ~450 高温炉中活化 4h，取出稍冷，移入干燥器中冷却后装入磨口瓶中，置于干燥器中保存备用。
- 3.18 样品包装物：使用前用氯仿抽提至不发荧光。
- 3.19 脱脂棉，经氯仿抽提至不发荧光。

4 仪器

- 4.1 脂肪抽提器，500mL，1000mL。
- 4.2 恒温水浴锅或电热套。
- 4.3 荧光灯。
- 4.4 层析柱，内径 7mm~12mm，长 400mm~500mm。

4.5 气相色谱仪，具有毛细柱分流进样汽化室、程序升温 and 火焰离子化检测器，检测器灵敏度大于 10^{-10} g。

4.6 气相色谱记录仪或数据处理系统。

4.7 色谱柱，弹性石英毛细柱，固定相为甲基硅酮或甲基苯基硅酮，如 OV-1 型或 SE-54 型，长度 25m~30m，内径 0.22mm~0.32mm，理论塔板数大于 4000。

4.8 冰箱。

4.9 微量注射器，1 μ L，10 μ L。

4.10 带盖样品小瓶。

4.11 色谱-质谱仪。

5 试样制备

样品粉碎前应在 40 ~45 °C 下干燥 4h 以上，干燥后的样品应在不超过 50 °C 下粉碎至粒径小于 0.18mm，并保持干燥。

6 操作步骤

6.1 空白试验

随同试样进行空白试验。

6.2 测定

6.2.1 氯仿沥青的抽提

6.2.1.1 称取 100g~200g 泥岩、灰岩（精确至 0.1g）或 5g~50g 油页岩（精确至 0.001g）试样装入经氯仿抽提的滤纸筒中，滤纸筒高度应低于虹吸管高度。

6.2.1.2 将包好的样品装入脂肪抽提器样品室中，在底瓶中加入数块用于脱硫的铜片和氯仿，氯仿加入量应为底瓶容量的 1/2~2/3。加热抽提，溶液回流一次的时间不应超过 30min。从第一次溶液回流开始计算有效抽提时间（灰岩 48h，泥岩 72h，油页岩 100h），可溶有机质含量高不易抽提的样品应更换氯仿后再抽提 24h。抽提过程中应注意补充氯仿，以防底瓶中溶液量不足致使抽出物氧化变质；同时如发现铜片变黑，应再加铜片至不变色为止。

6.2.1.3 将氯仿抽提液置于锥形瓶中，在恒温水浴锅中以不超过 120 滴/min 的馏出速率回收溶剂至 3mL~5mL，经过滤转移至称量瓶中，并在不超过 40 °C 条件下挥发（蒸发）至近干，然后在不超过 40 °C 的烘箱中干燥，干燥后置于干燥器中保存。

6.2.2 柱层析分离芳烃馏分

6.2.2.1 称取 20mg~50mg 氯仿沥青（精确至 0.1mg）置于 50mL 具塞锥形瓶中，加入 0.1mL 氯仿使氯仿沥青完全溶解。待氯仿挥发后，在不断摇动下逐渐加入 30mL 正己烷或 30mL 石油醚（30 ~60 °C），静置 12h，使沥青质沉淀。

6.2.2.2 用塞有脱脂棉的短颈漏斗过滤沥青质沉淀，滤液用锥形瓶承接，以正己烷或石油醚（30 ~60 °C）洗涤具塞锥形瓶和脱脂棉至滤液呈无色为止。滤液置于 75 ~80 °C 恒温水浴锅上蒸馏浓缩（回流不超过 120 滴/min）至 3mL~5mL 时取下，待柱层析分离。

6.2.2.3 将层析柱安装在 10 ~30 °C 的通风柜中，在层析柱底部填塞少量脱脂棉，先加入 3g 硅胶，再加入 2g 氧化铝，轻击柱壁使吸附剂填充均匀，并立即加入 6mL 正己烷或 6mL 石油醚（30 ~60 °C）润湿层析柱。当润湿层析柱的正己烷或石油醚（30 ~60 °C）的液面接近氧化铝层顶部界面时，将浓缩液（3mL~5mL, 6.2.2.2）转入层析柱中，并以每次 5mL 正己烷或 5mL 石油醚（30 ~60 °C）淋洗饱和烃 6 次，淋洗液用称量瓶承接，可作测定饱和烃馏分用。

6.2.2.4 当最后一次 5mL 正己烷或 5mL 石油醚（30 ~60 °C）液面接近氧化铝层顶部界面时，以每次 5mL 二氯甲烷-正己烷（2+1）混合溶剂或 5mL 石油醚（30 ~60 °C）淋洗芳烃 4 次。当第一次 5mL 二氯甲烷-正己烷（2+1）混合溶剂流进层析柱内 2mL 时，取下承接饱和烃的称量瓶，换上承接芳烃馏分的称量瓶。当最后一次 5mL 二氯甲烷-正己烷（2+1）混合溶剂或 5mL 石油醚（30 ~60 °C）液面接近氧化铝层顶部界面时，先用 10mL 无水乙醇、后用 10mL 氯仿淋洗非

烃。当无水乙醇流进层析柱内 3mL 时，取下承接芳烃的称量瓶，换上承接非烃馏分的称量瓶，可作测定非烃馏分用。

6.2.3 芳烃的测定

6.2.3.1 将柱层析分离而得到的芳烃馏分，在不超过 40℃ 条件下挥发（蒸发）浓缩后置于带盖样品小瓶中，存放于冰箱中，存放时间不超过 5 天。分析芳烃的试样量不应小于 1mg。

6.2.3.2 检查气相色谱仪的气路及石英毛细柱的联接，排除漏和堵现象。

6.2.3.3 调节载气（氮气）线速度：10cm/s~20cm/s；调节尾吹气（氮气）流量：30mL/min；调节燃烧气（氢气）流量：30mL/min；调节助燃气（净化空气）流量：350mL/min；调节柱前分流比：30 : 1~90 : 1。

6.2.3.4 调节气相色谱仪温度：汽化室 280℃~300℃；检测室 300℃~310℃；起始柱温 100℃~120℃；初始恒温时间 1min~2min；程序升温 2℃/min~4℃/min，升温至 310℃ 恒温至基线平稳。

6.2.3.5 点燃火焰，调节气相色谱仪和记录仪或数据处理系统的使用范围。然后检查程序升温色谱基线稳定性，程序升温全过程基线飘移不超过记录仪满量程的 5%。

6.2.3.6 用微量注射器注入 0.2μL~5μL 芳烃浓缩液（6.2.3.1），启动程序升温，同时采集分析数据，并记录色谱图。

7 结果计算

7.1 定性分析

采用芳烃标样、色谱峰保留指数或色谱-质谱分析，对芳烃中 2-甲基萘等 17 个芳烃进行定性分析，见图 1、图 2 和表 1。

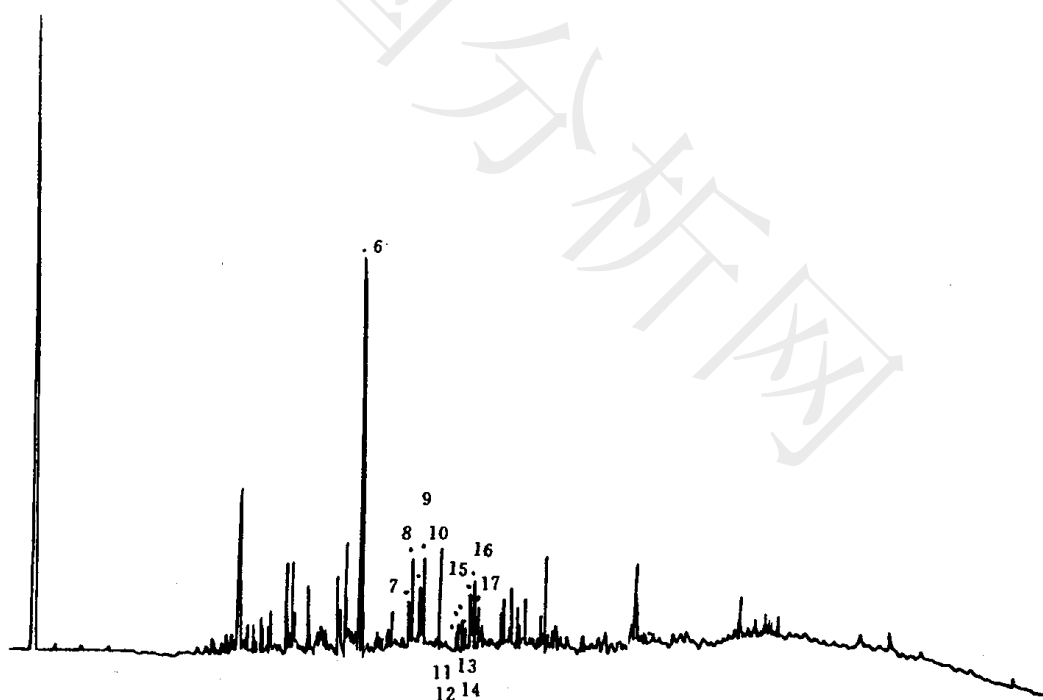


图 1 SE-54 型毛细柱分离岩石氯仿抽提物芳烃的气相色谱图

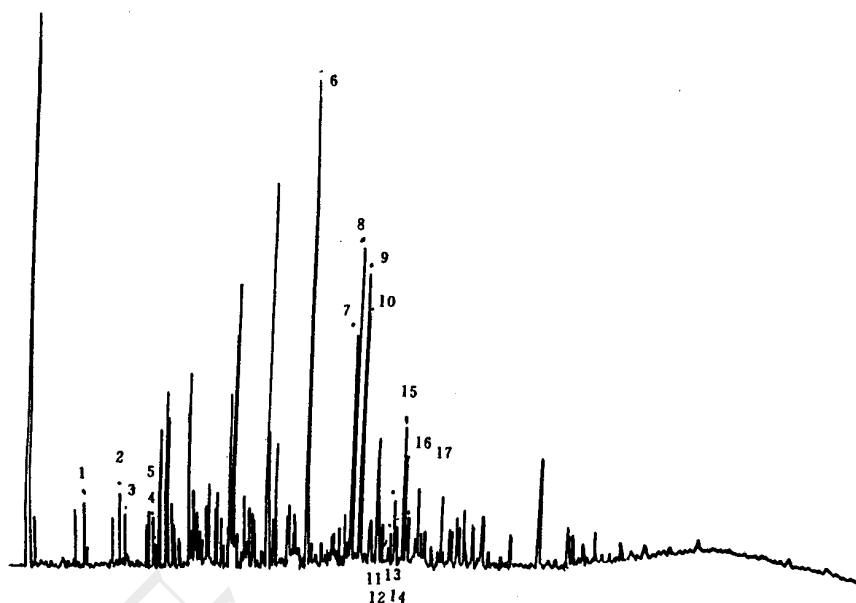


图2 SE-54 型毛细柱分离原油芳烃的气相色谱图

表 1 17 个芳烃名称和峰高值代号

峰号	名称	峰高值代号	峰号	名称	峰高值代号
1	萘	A	10	1-甲基菲	C ₁
2	2-甲基萘	A ₂	11	二甲基菲	D ₁
3	1-甲基萘	A ₁	12	二甲基菲	D ₂
4	2-乙基萘	B ₂	13	二甲基菲	D ₃
5	1-乙基萘	B ₁	14	二甲基菲	D ₄
6	菲	C	15	二甲基菲	D ₅
7	3-甲基菲	C ₃	16	二甲基菲	D ₆
8	2-甲基菲	C ₂	17	二甲基菲	D ₇
9	9-甲基菲	C ₉			

7.2 定量分析

根据色谱图或数据处理系统得到表 1 所列各芳烃的峰高值，按计算公式计算 6 项地球化学参数。一般岩石氯仿抽提物芳烃只计算甲基菲参数。

7.2.1 按下式计算甲基萘比：

$$MNR = \frac{A_2}{A_1}$$

式中：MNR——甲基萘比。

7.2.2 按下式计算乙基萘比：

$$ENR = \frac{B_2}{B_1}$$

式中：ENR——乙基萘比。

7.2.3 按下式计算甲基菲比：

$$MPR = \frac{C_2}{C_1}$$

式中：MPR——甲基菲比。

7.2.4 按下式计算二甲基菲比：

$$DPR = \frac{D_3 + D_4}{D_5 + D_6}$$

式中：DPR——二甲基菲比。

7.2.5 按下式计算甲基菲指数：

$$MPI = \frac{1.5(C_2 + C_3)}{C + C_1 + C_9}$$

式中：MPI——甲基菲指数。

7.2.6 按下式计算二甲基菲指数：

$$DPI = \frac{4(D_1 + D_2 + D_3 + D_4)}{C + D_5 + D_6 + D_7}$$

式中：DPI——二甲基菲指数。

8 允许差

8.1 色谱图质量要求

色谱图的峰形对称。色谱图中 3-甲基菲与 2-甲基菲以及 9-甲基菲与 1-甲基菲的分离度都不能低于 70%（以低峰高为准）。色谱图中最高的峰不能低于记录仪满量程的 50%。

8.2 允许差

平行分析结果的允许差按表 2 规定。

表 2 平行分析结果允许差

地球化学参数值	允许差（相对%）
>2.10	10
>1.50~2.10	12
>0.90~1.50	14
0.30~0.90	16
<0.30	18

9 参考文献

[1] SY/T6196-1996.岩石氯仿抽提物和原油芳烃气相色谱分析方法.