

文章编号: 1000-0550 (2005) 02-0367-04

地球化学样品分析中污染物研究

房 女^{1,2} 孟仟祥¹ 丁万仁¹

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000) 2(中国科学院研究生院 北京 100083)

摘要 样品是地球科学研究工作的根本依据,样品一旦遭受污染,实验结果难免失准,之后的研究过程则是徒劳。这方面的工作较少有人专门研究,但其重要性却不容忽视。试验表明:地化样品在前处理和保存过程中,很容易被污染,而污染物的主要成分与地化样品的成分极为相似,这就意味着地化样品一旦被污染,很难区分哪些是污染物,哪些是样品本身固有的成分,不仅会对实验结果造成干扰,甚至会完全掩盖地质样品的原貌,误导研究工作,给科研和生产带来损失。

关键词 样品 研究 污染物

第一作者简介 房 女 1965 年出生 硕士 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

在对地化样品进行 GC/MSD 分析测试过程中,尤其是在微量有机样品分析中,有时会在样品中检测出有违常规的组分。图 1 是一组有机地化样品饱和烃的 GC/MSD 总离子流图。— 分别为奥陶系盐岩,侏罗系煤岩(450 °C 热模拟实验后残留样品)和第四纪红土。在这一组样品中均检测出丰度较高的 PAEs(邻苯二甲酸丁酯、辛酯)^[1,2] 化合物。众所周知,PAEs 是塑料、聚氯乙烯的增塑剂,随着塑料制品的广泛使用,PAEs 大量进入环境,广泛存在于水、大气、土壤及生物体中。研究表明它对固体颗粒、生物体表现出很强的吸附性和亲和性,有较强的生物富集作用,已成为全球最普遍的污染物之一^[1~4]。显然三块样品所处的地质时代都不应该含有 PAEs,因此样品中检测出的 PAEs 应为后期污染。

上述样品前处理经过以下三个步骤: 有机溶剂清理样品表面,其中样品用氯仿+甲醇(1:1)溶剂进行了 12 小时的表面抽提。样品粉碎后进行氯仿索氏抽提(48 小时)。沉淀沥青质后可溶有机质进行族组份分离。每块样品所使用溶剂为氯仿(250~400 ml)、正己烷(150~200 ml)、苯(80~120 ml)、甲醇(30~50 ml)等。

由于样品经过严格的表面清理,可以排除在采集、运输、存放等环节造成表面污染的因素。根据相

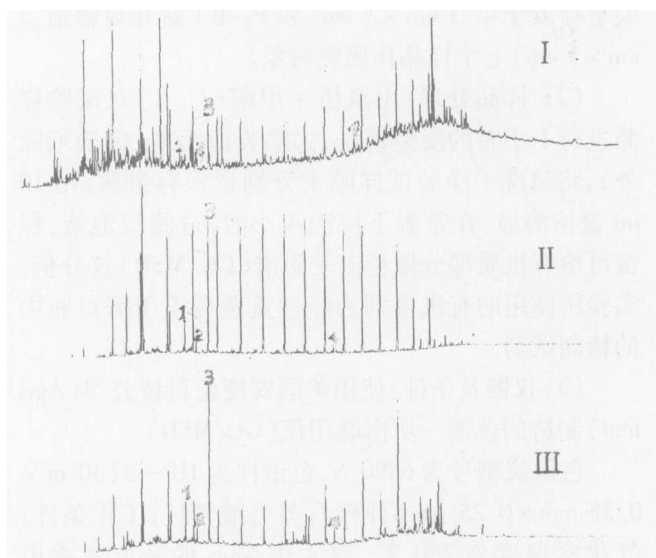


图 1 地化样品饱和烃 TIC 图

1 邻苯二甲酸二异丁酯; 2 邻苯二甲酸正丁, 异丁酯;
3 邻苯二甲酸二(正)丁酯; 4 邻苯二甲酸二辛酯

Fig 1 Total ion current of saturated hydrocarbons
in geochemical samples

似相溶原理,邻苯二甲酸酯类化合物在族组分分离过程中应该进入芳烃或非烃馏分,在饱和烃馏分检出丰度较高的 PAEs,应视为分离过程中或分离之后进入样品的污染成分。这些样品都有一个共同点:样品量少、有机质总含量低、富集过程中使用大量溶剂。因此这些样品极有可能是被溶剂本身所含有的 PAEs

污染,或者是样品在存放过程中被瓶盖中所含的 PAEs 污染。目前市售溶剂的内瓶盖均为塑料制品,许多送检者至今仍使用青霉素瓶盖、玻璃纸等材料封存样品,这些产品中均含有大量的 PAEs 成分。由于溶剂及有机样品的熏蒸作用,盖层物质中有机成分很容易进入溶剂及样品。

针对上述分析,本文选取了几种可能对有机样品带来污染的材料,对其可溶有机质进行了有机组分分析。

2 样品及实验方法

(1) 样品:鉴于目前市售溶剂的内瓶盖材质基本相仿,取抽提、分离过程中饱和烃馏分洗脱剂正己烷内瓶盖 P_1 、及用量较大的氯仿试剂内瓶盖 P_2 ;另外,对人们惯常使用的封盖样品的各种材质青霉素瓶盖 P_3 、玻璃纸 P_4 、硅橡胶垫 P_5 、铝箔 P_6^- (开封后在实验室存放半年, $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) 和 P_6^- (新开封铝箔, $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) 七个样品作研究对象。

(2) 样品处理:用氯仿 + 甲醇 (1 : 1) 对试验样品进行 1 小时的浸泡清洗,去除表面污染(铝箔纸除外);将清洗干净的试样晾干分别置入容量瓶,用 10 ml 氯仿溶液,在常温下浸泡 4 小时,过滤浸泡液,保留可溶有机质部分做色谱—质谱(GC/MSD)仪分析。实验所使用的有机溶剂为经过重蒸后置于磨口瓶中的精制试剂。

(3) 仪器及条件:使用美国安捷伦科技公司(Agilent)制造的色谱—质谱联用仪(GC/MSD)。

色谱仪型号为 6890 N, 色谱柱为 HP-5 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) 弹性石英毛细管柱;工作条件:气化室温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 以 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 程序升温至 $290\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 30 分钟,载气为高纯氦,载气流量为 $1.2\text{ ml}/\text{min}$, 线速度为 $40\text{ cm}/\text{sec}$ 。

质谱仪型号为 5973N 四极矩质谱仪,离子源为 EI 源,离子源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 电离能 70 eV ; 使用美国 NIST02 谱库。

3 结果与讨论

从七个试样的氯仿甲醇溶剂萃取物中共检测出三大类, 200 余种有机化合物。

(1) 非常规有机地化样品组分

本次试验主要检测出两类非常规地化有机化合物(表 1, 图 1)。塑料、橡胶添加剂: N 苯基萘胺和邻苯二甲酸酯类化合物。据文献报道, N 苯基萘胺大量用作润滑剂与橡胶等的抗氧化性添加剂^[5-7], 本次实验在 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 中检测出丰度很高的 N 苯基萘胺。邻苯二甲酸酯类化合物在七个试样中均有检出, 有些是样品本身固有的添加剂, 如 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 。有些可能是表面吸附的污染成分, 如 P_6^- 及 P_6^- 。 P_3 中 PAEs 的来源尚不明了。材料主成分: 硅橡胶的主要成分为二甲基硅氧烷聚合物, P_5 中检测出占绝对优势的二甲基硅氧烷系列化合物, 一般有机地化样品中不含这种物质。

(2) 常规地化样品组分

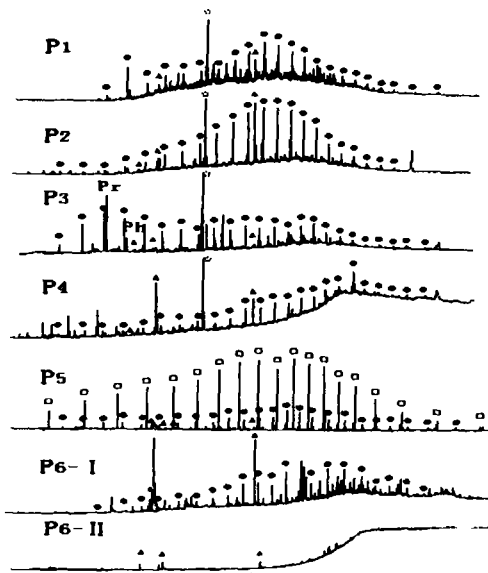
实验结果表明: 除 P_6^- 外, 几乎所有的试样都检测出丰富的饱和烃、芳烃、非烃、脂肪酸等常规地化样品有机质, 其中 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 及 P_6^- 五样品中其含量均超过抽提物总量的 60% (表 1)。因许多地化参数和指标都来源于此^[8-10], 有机地化样品一旦被这些成分污染, 将误导研究工作。

饱和烃组分: 在检出的常规有机地化组分中, 饱和烃组分的含量最高, P_1 — P_4 样的饱和烃含量都占样品抽提物总量的 50% 以上, P_2 达到 73.63。它们的共同特点是种类丰富、分布完整(表 2)、含量高。其中, 正构烷烃占主要成分。

表 1 试样中有机组份相对含量(归一法)

Table 2 The relative content of organic compositions in the tested samples

样 品	非常规地化样品组分 / %		有机地化样品常规组分 / %			其它 / %	
	主成分	添加剂	饱和烃组分	芳烃	脂肪酸		非烃
P_1	/	8.82	51.85	4.43	0.17	5.85	28.88
P_2	/	3.36	73.63	5.36	0.31	4.71	12.63
P_3	/	4.33	66.10	4.07	/	5.22	20.88
P_4	/	3.72	62.94	1.96	11.60	4.33	15.45
P_5	81.38	0.13	16.37	0.37	0.02	/	1.73
P_6^-	/	1.02	40.97	7.37	38.96	7.88	4.77
P_6^-	/	47.32	/	/	/	/	52.68



●饱和烃 ☆N-苯基萘胺 ▲邻苯二甲酸酯类 □二甲硅氧烷

图 2 试样总离子流图

Fig 2 Total ion current of the tested samples

芳烃:大部分试样中都不同程度地检测出芳烃化合物(表 3)。在 P₁-P₆- 六样品当中,P₂和 P₆- 所含芳烃的种类最多,比例最高;P₁和 P₄量样品所含芳烃的组分基本一致,但 P₁中芳烃的含量比 P₄大得多;P₃所含芳烃化合物的种类最少,但含量并不低,

大约与 P₁接近。总之,如果将四块试样含芳烃的相对丰度做比较:P₆- > P₂ > P₁ > P₃ > P₄ > P₅,就种类而言:P₂ > P₆- > P₁ > P₃ > P₄ > P₅。

脂肪酸系列化合物:试样 P₄和 P₆- 中检测出较高相对丰度的脂肪酸系列化合物,它们所含的主要脂肪酸为碳数分布在 C₁₂-C₁₈,主峰为 C₁₆的饱和脂肪酸。另外,P₆- 中还检测出不饱和脂肪酸、长链脂肪酸长链酯、藿烷酸、二元酸等脂肪酸系列化合物。这就意味着,我们惯常使用的“玻璃纸”或“陈旧”的铝箔纸一旦与样品长时间接触,就有可能给样品带入脂肪酸污染。

4 结论与建议

塑料、橡胶等材料可溶有机质的主要成分是有机的地化样品的常规组分。因此,这些有机物与地化样品本身所含的有机物混合,可能改变有机地化样品的原貌,对微量样品而言造这种污染是致命的。目前,大部分人已使用硅橡胶垫或铝箔纸封存样品,但是本次实验中硅橡胶用氯仿+甲醇(1:1)进行了 1 小时的浸泡清洗之后,仍检测出一定丰度的饱和烃(16.37%),这种现象应引起科研工作者足够的重视。实验中使用的 P₆- 样品为开封后在实验室存放约半年铝箔纸,出人意料的是 GC/MSD 在其氯仿+甲醇萃取液中检测出丰富的有机质。为慎重起见,又做了

表 2 试样饱和烃组分一览表

Table 2 Compositions of saturated hydrocarbons in the tested samples

样品	正构烷烃	甾族系列			萜类化合物			其它
		孕甾烷	重排甾烷	甾烷	三环萜	四环萜	藿烷	
P ₁	C ₁₄ - C ₃₅	C ₂₁ - C ₂₂	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₇ - C ₃₀	C ₂₀ - C ₂₉	C ₂₄	C ₂₈ - C ₃₄	- 胡萝卜烷 - 蜡烷 异构烷烃 类异戊二烯烷烃 烷基环己烷 链烯烃、 藿稀、甾稀
P ₂	C ₁₄ - C ₃₅	C ₂₁ - C ₂₂	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₀ - C ₃₀	C ₂₄	C ₂₇ - C ₃₄	
P ₃	C ₁₄ - C ₃₆	/	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₇ - C ₃₀	C ₁₉ - C ₃₀	C ₂₄	C ₂₇ - C ₃₅	
P ₄	C ₁₄ - C ₃₆	/	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₁ - C ₂₉	C ₂₄	C ₂₇ - C ₃₃	
P ₅	C ₁₄ - C ₃₅	C ₂₁ - C ₂₂	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₇ - C ₃₀	C ₂₀ - C ₂₉	C ₂₄	C ₂₈ - C ₃₄	
P ₆ -	C ₁₄ - C ₃₅	C ₂₁ - C ₂₂	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₇ - C ₂₉	C ₂₀ - C ₃₀	C ₂₄	C ₂₇ - C ₃₄	

表 3 试样芳烃组分一览表

Table 3 Compositions of aromatic hydrocarbons in the tested samples

样品	菲系列	荧蒹+芘	屈+苯并蒹
P ₁	P, M - P, DM - P	FL + Py	CH, M - CH, B - An
P ₂	P, M - P, DM - P	FL + P _X M - FL + M - P _X DMFL + DMP _X TMPL + TMPy	CH, B - An
P ₃	P, M - P	FL + Py	CH, M - CH, B - An
P ₄	P, M - P, DM - P	FL + Py	CH, M - CH, B - An
P ₅	P, M - P, DM - P	FL + Py	CH, M - CH, B - An
P ₆ -	P, M - P, DM - P	FL + P _X M - FL + M - P _X DMFL + DMP _X TMPL + TMPy	CH, B - An

注: P - 菲; FL - 荧蒹; Py - 芘; CH - 屈; B - An - 苯并蒹; M - 甲基; DM - 二甲基; TM - 三甲基

P₆- (新开封铝箔纸)样品对照实验。分析结果表明,铝箔纸本身确实不含有机物,但其对于有机酸、烷烃、烯烃、芳烃、醇、PAEs等有机质具有较强的吸附能力,因此使用铝箔纸之前要彻底清洗其表层污染。

为避免在样品处理过程中对样品造成污染,目前较经验的做法是:重蒸溶剂(一般重蒸 1~2 次),并将重蒸溶剂存放于玻璃磨口瓶或用锡箔纸衬垫内瓶盖(王有效、丁万人等)。处理有机组份含量很低的样品(如包裹体样品等),所使用的有机溶剂应为 Distl 级别,或者将溶剂在一个具有 30 个塔片的 O lidershaw 柱上进行重蒸^[11]。为防止样品在保存过程中被污染,应尽可能使用纯玻璃容器,杜绝使用塑料、橡胶制品封存样品,使用锡箔纸衬垫内瓶盖应用有机溶剂将表面清洗干净。使用硅橡胶垫,应注意将样品晾干后封存。样品应避免长期存放。总之,无论采取什么方式保存样品,首先应确保样品与污染源隔离。

随着分析测试水平的不断提高,现代仪器的最低检出限一般可达百万分之一,甚至更低,地质样品中微量污染物很容易被检测出来,以往常见的做法是将明显的污染成分作单向扣除,显然这种做法是简单的、不负责任的,应重视常规地化样品组分对地化样品的污染。总之获得高质量分析测试数据的关键还有赖于样品本身,避免污染是很关键的。

参考文献 (References)

- 1 Salah N, Miller NJ, Paganga G, *et al* Polyphenolic flavanols as scavengers of aqueous phase radicals and as chain-breaking antioxidants *Arch biophys*, 1995, 322(2): 339~402
- 2 叶常明. 环境中的邻苯二甲酸酯. 环境科学进展, 1993, 1(2): 36~39 [Ye Changning, Phthalic acid ester (PAEs) in the Environmental Advances in Environmental Science, 1993, 1(2): 36~39]
- 3 Guo Q, Zhao B, Li M, *et al* Studies on protective mechanisms of four components of green tea polyphenols against lipid peroxidation in synaptosomes *Biochimica Biophysica Acta*, 1996, 1304(2): 210~213
- 4 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 我国城市污泥中邻苯二甲酸的研究. 中国环境科学, 2001, 21(4): 362~366 [Mo Cehui, Cai Quanying, Wu Qitang, *et al* A study of phthalic acid ester (PAEs) in the municipal sludges of China *China Environmental Science*, 2001, 21(4): 362~366]
- 5 Corciovei M, Floarea Taran, Sarbu T, *et al* Degradation and Stabilization of Epichlorohydrin Elastomers *Journal of Polym Mater*, 1990, 13(1-4): 137
- 6 Navlt B, Warrach W. Cut growth rate evaluation of arviolegradants in model tire side wall compound *RubberWorld*, 1990, 203(1): 38
- 7 Lawandy S N, Wassef M T. Long Tem Oil-Seal Embrittlement *J Appl Polym Sci*, 1989, 37(2): 567
- 8 菲尔普 R P. 化石燃料生物标志物—应用与图谱. 北京: 科学出版社, 1985 [Philp R P. Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra Beijing: Science Press, 1985]
- 9 Fan Pu, Philp R P, Meng Qianxiang, *et al* Biomarkers Indicating Sedimentary Paleoenvironments *Science in China* 1989, 32(2): 242~256
- 10 孟祥祥, 张松林, 崔明中, 等. 不同沉积环境湖相低熟原油的芳烃分布特征. 沉积学报, 1999, 17(1): 112~120 Meng Qianxiang, Zhang Songlin, Cui Mingzhong, *et al* Distribution features of aromatics in lacustrine Low mature crude oils from different environments *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(1): 112~120]
- 11 Jones D M, Macleod G, *et al* Molecular analysis of petroleum in fluid inclusions: a practical methodology. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(11): 1163~1173

The Analysis on the Impurities in Geochemical Samples

FANG Xuan^{1,2} MENG Qian-xiang¹ DING Wan-ren¹

1(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2(Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Abstract Abnormal composition can, sometimes, be detected from the analytical results of geochemical samples. Based on those, the researcher could judge whether these samples have been contaminated or not by later pollution. Special experiments aimed at several key procedures responsible for polluting geochemical samples have been performed. The result shows that the geochemical samples are very easy to be polluted during collection, package, transportation, pre-treatment and preservation, etc. Owing to the similarity of some contaminations to real compositions of the analyzing samples, once polluted, it is very difficult to tell the difference between them and likely result in disturbance or even cover the real composition of those samples to mislead the research work and bring losses. Although some researchers are engaged in the specific study on this aspect, relative reports are seldom read, it seems still need more efforts to elucidate this process.

Key words samples, research, contaminant