

油气化探荧光指标量化方法初探

胡斌 赵淑华 王凌峰 程桂英
(中国新星石油公司 化探中心 安徽 合肥 230022)

摘要 : 选择适当的芳烃标准物质 , 采用标准曲线法 , 对油气化探样品荧光光谱测试中 320 nm , 360 nm , 405 nm 波长处的荧光强度指标进行量化处理 , 把相对荧光强度转换为某标准物质的浓度值 , 从而改进了该测试技术并使油气化探荧光指标具有了传递性、可比性。

关键词 : 油气化探 荧光指标 量化方法

中图分类号 : P632 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8918(2001)02-0132-03

油气化探荧光指标反映了样品中的芳烃物质信息 , 由于芳烃在石油烃类组成中仅次于烷烃和环烷烃^[1] , 因此样品中芳烃的荧光光谱测量一直是最重要的直接找油气的化探技术之一。通常对样品先经有机试剂萃取 , 然后取萃取液在 265 nm 激发波长下 , 读取具有代表性的 320 nm , 360 nm , 405 nm 发射波长处的相对荧光强度作为衡量样品中芳烃含量的指标^[2]。由于在实际工作中 , 所用仪器及分析条件不同 , 加之荧光光谱强度尚无统一标准对其衡量 , 使得同一样品在经过不同实验室、不同仪器、不同分析人员测试后 , 荧光测试数据很难统一和对比 , 造成了部分油气化探资料的极大浪费 , 也不利于油气化探工作大面积、多地区的对比研究以及经验的总结和积累。因此 , 荧光指标的统一量化必将推动荧光光谱技术在油气化探中的进一步应用 , 对我国油气化探的发展具有重要意义。

1 量化方法思路

对于某荧光物质的稀溶液 , 在一定波长和强度的射线照射下 , 它所发生的荧光的强度和该溶液的浓度成正比例。公式为 : $F = 2.3 \Phi I_0 \epsilon c l$ 。式中 , F 为荧光强度 ; Φ 为荧光效率 ; I_0 为激发光强度 ; ϵ 为吸光系数 ; c 为溶液浓度 ; l 为样品池厚度。该式为荧光光谱分析的定量依据。

对于油气化探样品的荧光光谱分析 , 由于样品中芳烃组成复杂 , 各组分光谱间相互干扰和重叠 , 因此上述具有代表性的 3 个光谱峰均可能是几种甚至几十种芳烃组分的共同体现 , 根本无法对各个芳烃组分逐一定性、定量描述。如果对光谱图中的某个光谱峰 , 能够选择到一个合适的芳烃标准物质来代表此峰的所有芳烃组分 , 再根据荧光分析的定量公式把该光谱峰的相对荧光强度转换为以此标准物质来表征的浓度值 , 那么 , 只要是同一波长处的光谱峰所表征的标准物质相同的所有样品 , 其数据就具有了统一尺度 , 所得到的数据也就具有了可比性。

2 量化试验研究

2.1 标准的选择

油气化探的荧光测试常规作法是在激发波长为 265 nm 时 , 读取光谱中 320 nm , 360 nm ,

405 nm 的特征光谱峰的强度值 ,并认为依次代表了由轻到重的芳烃组分^[3]。据此 ,对多种芳烃标准物质进行了荧光光谱扫描 ,并在现有的标准内 ,选用了萘(二环)菲(三环)蒽(四环)3种标准物质来分别匹配上述3个光谱峰。其荧光光谱如图1所示。

2.2 标准曲线的建立

分别定量称取萘、菲、蒽的标准物质(光谱纯)于100 mL容量瓶内 ,加入试剂溶解后定容 ,然后分别逐步稀释 ,配制成不同浓度系列的标准溶液。

将上述各标准溶液分别在265 nm激发波长下测定并记录各特征波长处的相对荧光强度值(表1)。

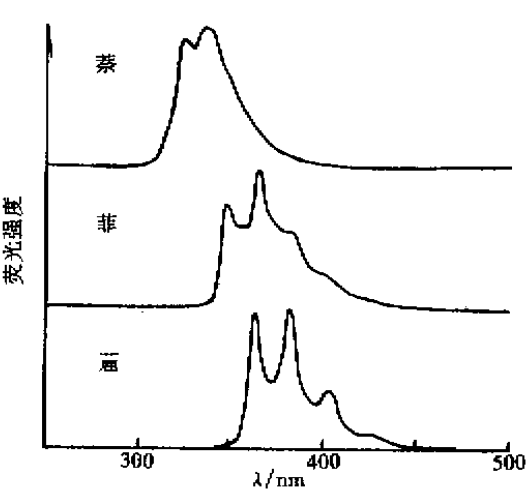


图1 激发波长为265 nm时的萘、菲、蒽荧光光谱

表1 标准物质溶液荧光测试结果

萘(320 nm)		菲(360 nm)		蒽(405 nm)	
$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	相对荧光强度	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	相对荧光强度	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	相对荧光强度
1.00	106.7	0.40	177.7	106.0	126.9
0.80	79.3	0.20	87.3	42.4	52.7
0.50	49.4	0.10	45.0	17.0	22.4
0.20	20.9	0.04	18.8	6.8	9.4
0.00	0.4	0.00	0.3	0.0	0.2

将以上数据进行回归处理 ,即可得到以下表示荧光强度与浓度关系的方程式。

320 nm : $y = 101.76x - 0.12$ 相关系数 : $r = 0.9992$

360 nm : $y = 441.68x + 0.45$ 相关系数 : $r = 0.9999$

405 nm : $y = 1.19x + 1.39$ 相关系数 : $r = 0.9998$

以相对荧光强度为纵坐标 ,浓度为横坐标 ,可绘制出各标准曲线 ,结果如图2所示。

2.3 芳烃总量的计算

根据上述标准曲线给出的荧光强度和被测物质浓度之间的关系 ,结合样品前处理的条件 ,样品中芳烃总量就可由下式求出

$$w_i = \rho_i V / m。$$

式中 : w_i 为样品(以某标准物质表征的)芳烃总量 ; ρ_i 为被测溶液浓度(由标准曲线求出) ; V 为所用萃取试剂体积 ; m 为样品质量。

表2列出同一样品在不同仪器上360 nm处 ,按照量化方法得到的测试结果 ,试验中所用样品量为0.02 kg ,萃取试剂30 mL。结果表明 :虽然3台仪器所测荧光强度各不相同 ,但经量化处理后的结果已相当吻合。

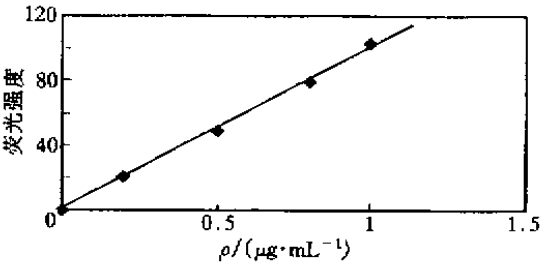


图2 荧光光谱(320 nm)分析标准曲线

表 2 同一样品量化测试结果

仪器型号	LS-50	LS-50B	Model-960
标准曲线	$y = 795.017x + 0.812$	$y = 141.676x + 0.451$	$y = 368.276x + 0.304$
荧光强度	218.4	120.2	101.9
芳烃总量 $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	410.5	406.7	413.8

3 结束语

本文仅提供了荧光指标统一量化的思路 ,由于拥有的芳烃标准物质的限制 ,所选标准并不一定十分恰当 ,但不可否认的是 ,利用光谱定量分析中最常使用的标准曲线法 ,所得结果无疑是真实可靠的。另一方面 ,由于油气化探所涉及的样品数量较大 ,如果使用这种量化方法对每个数据进行处理 ,又大大增加了分析人员的工作量。这个矛盾可由 2 种途径来解决 ,一种是利用计算机实现数据处理的自动化 ;另一种途径就是反其道而行之 ,即使用相同浓度的同一标准物质来校准仪器 ,使其荧光强度的响应值在此浓度标准时为固定值 ,这样在此仪器状况下所测数据同样具有可比性。

总之 ,荧光指标的统一量化是一个复杂的系统工程 ,它要求在同一个行业领域内 ,使用相同的芳烃标准物质 ,因此相应的分析方法标准应配套出台 ,使其具有权威性和可操作性 ,方可显示出其实用意义。

参考文献 :

[1] 程同锦 ,戴联善 .第四届全国油气化探学术会议论文集 [C] .武汉 :中国地质大学出版社 ,1998.
[2] 杨育斌 ,张金来 ,吴学明 ,等 .油气地球化学勘查 [M] .武汉 :中国地质大学出版社 ,1995.
[3] 刘崇禧 ,徐世荣 .油气化探方法与应用 [M] .合肥 :中国科学技术大学出版社 ,1992 ,71—72.

A TENTATIVE DISCUSSION ON THE QUANTIFICATION TECHNIQUE OF FLUORESCENCE INDICES IN OIL AND GAS GEOCHEMICAL EXPLORATION

HU Bin ,ZHAO Shu-hua ,WANG Ling-feng ,CHENG Gui-ying

(*Geochemical Exploration Center , New Star Petroleum Corporation ,Hefei 230022 ,China*)

Abstract :Through selecting proper arene standard materials and adopting standard curve technique , the authors made quantification processing of fluorescence intensity indices at the wavelengths of 320 nm , 360 nm and 405 nm in fluorescence spectral measurement of geochemical oil and gas samples , and converted relative fluorescence intensity into concentration of a certain standard matter , thus improving this test technique and making oil and gas geochemical fluorescence transmittable and comparable.

Key words :oil and gas geochemical exploration ;fluorescence index ;quantification technique

作者简介 :胡斌(1971 -) ,男 ,安徽淮北人。1994 年毕业于安徽大学化学系应用化学专业 ,学士。现从事油气化探方法研究工作 ,工程师 ,已发表论文数篇。