

气相色谱法定量测定原油和岩石抽提物中的正构烷

(荷) 申 克 艾 思 瑪

引 言

1956年, Stevens, Bray和Evanns发现在现代沉积物的抽提物中, 奇数重质正构烷超过偶数重质正构烷。由此, 促进了对正构烷在原油和岩石抽提物中的分布的地球化学兴趣。正构烷的分布能对沉积物的生油质提供有价值的资料。

通常, 用质谱法进行测定[3,8]。Brenner Coates,和Whitham首先叙述了应用5A型分子筛在气相色谱中对正构烷作特殊吸附的试验。

在某些方面, 我们改进了他们的方法, 现在叙述如下。

方 法 原 理

一根通常用的气相色谱分析柱子与一根填满5A型分子筛的短柱子(10厘米长)串联在一起, 第一个气相色谱仪的热导池测量线路安置于二根柱子之间。接在分子筛柱子(它定量地滞留正构烷)之后的是第一个气相色谱仪的测量线路(图1), 因此, 我们将得到二个色谱, 其中之一有正构烷, 另一个没有正构烷; 从其中之一扣除其另一个色谱的面积, 就可以计算出正构烷的含量。根据各个正构烷峰的面积, 就可以得到正构烷的分布情况。

分子筛使第二个色谱相对第一个色谱来讲, 起了些微小的变化, 但由于这一变化非常小, 所以对计算没有影响。

上面所说的排列方式比之迄今为止所报导的气相色谱法有若干优点:

1. 与Whitham法相比, 本方法只用一个进样器, 不需要用内标峰来衡量样品大小的不同, 因此, 大大地简化了计算。在对岩石抽

提物进行分析时, 突出的优越性是: 只需要用极少量的样品, 例如约1毫克的尿素加合物(正构烷的浓缩物)就能满足需要。

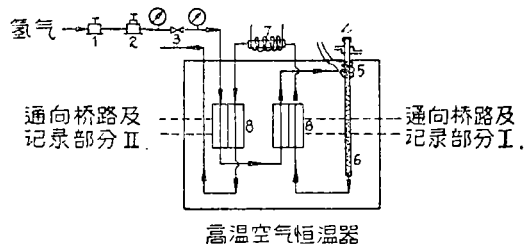


图1 仪器的图解

- (1)减压阀 (2)精密压力控制器 (3)精密减压阀
- (4)水冷式样品进口端 (5)柱子顶端的加热丝
- (6)分离柱 (7)电热的分子筛柱子 (8)热导池

2. 本方法至少与质谱法同样地快, 简便, 精确。然而, 灵敏度较低。对于其组份在汽油范围内的化合物, 本方法不需预先浓集。但是, 对于重质组份或岩石抽提物, 则在气相色谱分析时, 需要用尿素加合来预先浓集正构烷。

质谱分析常常需要预先浓集, 而尿素的加合常常保留多达30%左右的非正构烷, 它们对质谱测定的影响比气液色谱法测定的影响严重。

3. 所用的装置可由一般的气液色谱仪部件组成。在仪器的配备上, 允许有一些伸缩性。但是, 必须指出: 此方法必须应用二套完整的热导鉴定池。(从原理上来讲, 任何其它非破坏性鉴定器, 都能用来代替热导池。)

条 件

1. 首先, Linde 5A型分子筛必须特效地吸附正构烷。

我们选用 C₁₆ 异构体, 正十六烷, 2-甲基

十五烷, 3-甲基十五烷, 8-甲基十五烷, 3-甲基十四烷, 5-甲基十二烷, 1,4-二已环丁烷, 样品的数量在 0.1~4 毫克范围之内。应用这种进样系统, 精确地测定进样的量是困难的。结果列于表 1 中。

表 1 不涂布的 5A 型分子筛对气相中 C₁₆ 异构体的吸附

| 化 合 物 | 第一个色谱峰的面积 | 第二个色谱峰的面积 | 衰减器位置 | 5A 分子筛吸附% |
|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|
| 正十六烷 | 12.4 | — | 1 | 100 |
| | 31.7 | — | 1 | 100 |
| | 101.5 | — | 1 | 100 |
| 2-甲基十五烷 | 79.4 | — | 2 | 100 |
| | 7.3 | 3.3 | 1 | 54 |
| | 14.6 | 11.3 | 1 | 23 |
| 3-甲基十五烷 | 43.3 | 41.3 | 2 | 5 |
| | 56.5 | 56.2 | 5 | 0 |
| | 18.1 | 14.2 | 1 | 22 |
| 8-甲基十五烷 | 32.4 | 31.1 | 5 | 4 |
| | 5.4 | 3.9 | 1 | 27 |
| | 56.5 | 56.3 | 2 | 0 |
| 3-乙基十四烷 | 7.5 | 5.8 | 1 | 23 |
| | 32.0 | 31.9 | 2 | 0 |
| | 5-丁基十二烷 | 5.7 | 3.4 | 1 |
| 42.6 | | 42.5 | 1 | 0 |
| 1,4-二已环丁烷 | 68.1 | 61.1 | 1 | 10 |
| | 77.5 | 76.9 | 2 | 1 |

* 峰面积是由峰所包围的纸的重量来测量的, 以毫克表示。

实验条件: 柱子: 60% Al₂O₃/40% NaOH 50~80目, 60厘米长, 6毫米内径, 载气: 氢 3.6 升/小时。温度: 205°C, 分子筛: 10 厘米长, 50~80 目, 在 230°C 下通氢气活化 2 小时, 不涂布, 分析温度: 230°C

在注射量少(少于 1 毫克)的情况下, 经过分子筛的分离, 异构体的百分比率将由 100% 开始下降, (直下降到 50% 为止)。我们不能把此情况看作是由于少量注射时, 峰面积测定中所产生的误差, 因为峰面积的差异在色谱图上已相当明显。

在大量进样的情况下, 这种差异将减少, 所以, 我们可以认为分子筛能吸附少量的异构

烷(指绝对量)。这种异构体的吸附可用涂有 2% 的硅油 GE/SF96 的分子筛(表 2)来压制, (但不能防止)。在一系列 2-甲基二十烷的实验中, 可看出带有甲基支链的长链化合物比 C₁₆ 异构体更强烈地被吸附。2-甲基二十烷注入后, 吸附性将减少, 以至最后不再测定得出来。然而, 正构烷也变得易于穿过柱子了。这一经验与 Downing 等的发现相符合, 但是, Adlard 和 Whitham 相反地认为 2-甲基二十烷不能从气相中被吸附。Adlard 和 Whitham 用几毫克的量进行实验 [10]。在这一重量范围内, 我们也发现 C₁₆ 异构体没有显著的吸附现象。然而, Adlard 和 Whitham 将分子筛柱子放在分离柱子的入口端, 而 Downing 等和我们将分子筛柱子放在出口端, 这并无重大区别, 可是, 我们也发现, 当用未活化的氧化铝柱子时, 会吸附异构体, 未活化的氧化铝不能除去任何能影响分子筛性质的固定液。

表 2 涂有 2% 硅油 GE/SF 96 的 5A 型分子筛从气相中对 C₁₆ 异构体的吸附

| 化 合 物 | 第一个色谱峰面积 | 第二个色谱峰面积 | 衰减器位置 | 5A 筛吸附% |
|-----------|----------|----------|-------|---------|
| 2-甲基十五烷 | 36.4 | 34.1 | 1 | 6 |
| 8-甲基十五烷 | 62.3 | 59.6 | 2 | 4 |
| 5-甲基十二烷 | 7.8 | 7.1 | 1 | 9 |
| 1,4-二已环丁烷 | 4.4 | 4.3 | 1 | 1 |
| | 3.9 | 3.7 | 1 | 6 |

* 峰面积是由峰所包围的纸的重量来测量的。以毫克表示。实验条件同表 1。分子筛涂有 2% 硅油 GE/SF 96。

在用分子筛分析重质分子量之前, 我们总是用标准的 2-甲基二十烷和正构烷来检验它们的性能。当它们吸附异构体太多时 (>80%), 我们就注射一些 2-甲基二十烷, 直至异构体吸附的百分比大大下降为止。

2. 要想得到可以对比的色谱, 则二个热导池的灵敏度一定要相同。实际上, 要想得到二个灵敏度完全相同的热导池是不可能的。为了抵消二个池在阻值上的微量差异, 可以装置调节器来控制各个具有高阻值的热导池线路。

我们通过做二个色谱检验了这二个热导池峰面积的相等性, 此时, 用一根空管子代替分子筛柱子。

3. 计算中, 我们把色谱峰的面积看作是化合物数量的直接测量。这就是说, 我们假定热导池的灵敏度对不同类型, 不同分子量的饱和烃是相同的。在大多数情况下, 如果分析的混合物只包含分子量在 150 以上的饱和烃, 并且用氢或氮作载气, 则分析不会有严重的误差。只有当分析从环烷烃含量高的样品中分出来的饱和烃时, 才会引进误差。

这偏差是由于环烷烃与正构烷热传导性的不同而引起的。从正构烷的面积中, 测出正构烷的绝对值, 就能得到较好的结果。为此, 必须鉴定这一仪器对正构烷的灵敏度。如果知道总的进样量, 则正构烷的百分比就能计算出来。在下一章, 我们将回到这一问题上来。

計 算

在下面的计算中, 假定用氢或氮作为载气。氢与氮的热传导性与重质($>C_{10}$) 饱和烃相比有很大的差异, 因此, 可以假定烃类的热传导性是相同的。

假如, 所研究的样品含环烷不是过多, 则样品中, 正构烷总的比率可从正构烷所占居的色谱峰的比率中计算出来。总的正构烷面积和个别正构烷面积的测定是容易的, 例如, 用重量法。(看图2、3、4)

在正构烷的浓缩物中, 正构烷的峰具有较大的面积。于是, 可以容易地测定它们的保留时间、(对照图2、4)。因此, 也可以用峰高乘上保留时间来计算各个正构烷的含量。在这一情况下, 我们利用保留体积与峰高的近似线性关系有可能将峰面积表达为用峰高乘峰宽。

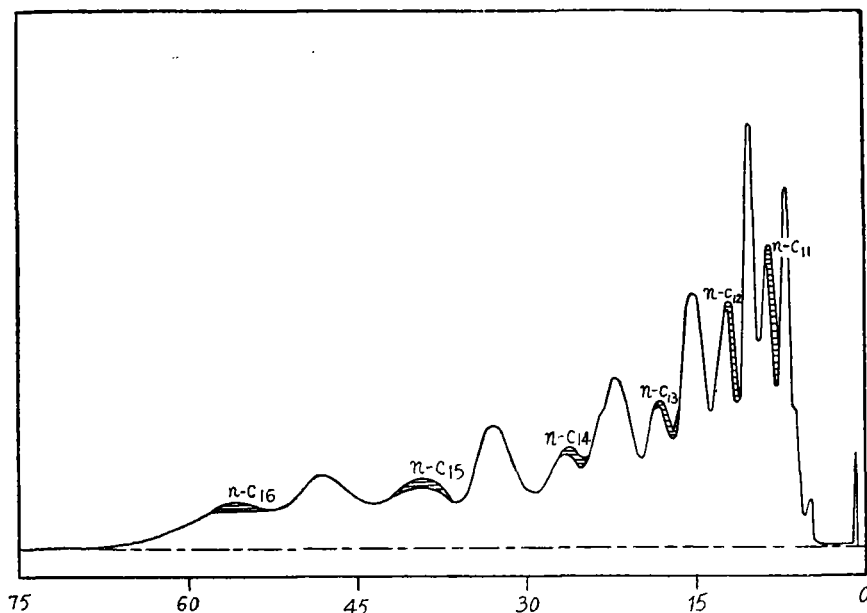


图 2

一个石蜡基原油的 180~240℃ 煤油饱和烃馏份, 已脱去原有的正构烷, 加入了 2.4% 的 C_{11} - C_{16} 正构烷。

条 件: 硅油 1C1-E301, 担体是 Sil-O-Cel-C₂₂ 火砖 50/80 目, 30/100(重量/重量), 长 200 厘米, 内径 6 毫米。

分子筛柱子: 长 10 厘米, 内径 6 毫米。

温 度: 185℃

载 气: 氢

进 口 压 力: 111.2 厘米汞柱。

出口 压力: 76 厘米汞柱。

流 速: 10 毫升/12.7 秒。

鉴 定 器: 热导池。

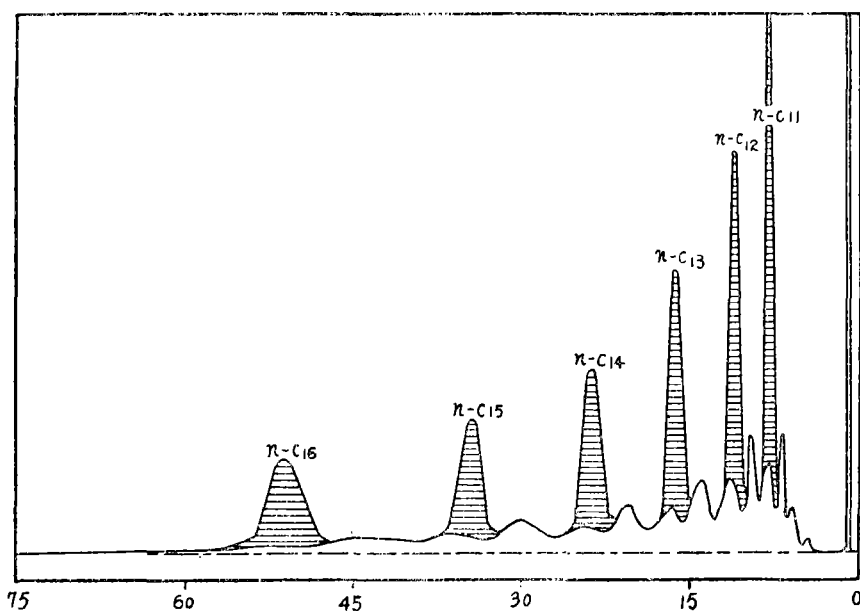


图3

一个石蜡基原油的180~290℃煤油饱和烃馏份，已脱去原有的正构烷，加入了50.1%的C₁₁-C₁₆正构烷。

条件：同上。

进口压力：98.6厘米汞柱。

出口压力：76厘米汞柱。

流速：10毫升/12.7秒。

鉴定器：热导池。

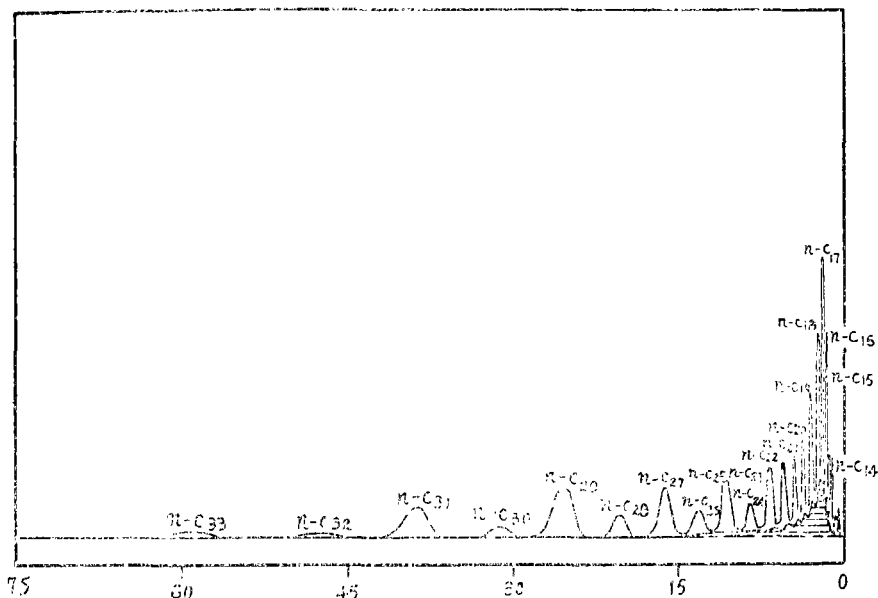


图4

一个中新世沉积岩抽提物的尿素加合物，阴影区是苯底。

条件：硅油 GE/SF 90，担体是 SiI-O-CeI-C₂ 火砖，50/80目，30/109(目是/重量)，长200厘米。

内径：6厘米。

分子筛柱子：长10厘米，内径6毫米。

温度：281℃

载气：氢

进口压力：147厘米汞柱。

出口压力：76厘米汞柱。

流速：10毫升/7.7秒。

鉴定器：热导池。

这二种方法相互弥补地确定了应用范围；平的，宽阔的峰可用第一种方法测定，狭的峰可用第二种方法测定。

只有含环烃很多的样品才必须将仪器按正构烷进行标定。每一种正构烷的面积可以称量而得；根据标定的结果，可以计算出注入的正构烷的绝对量。当精确地知道进样量时，各个正构烷的百分率就可以计算出来，因此，正构烷的总百分率也能求得。

方法的正确性

不可能对此方法的正确性得出一个总规律。它取决于：

- a) 样品的种类(原油中饱和烃的比率，饱和烃中尿素加合物的比率，正构烷的分布)。
- b) 样品的大小。

一个原油煤油馏分中正构烷的空白分析的例子见(表3)。图2、3用的是脱去正构烷的异构烷/环烷混合物。其结果一般正确到千分之几

以内的绝对值。每一种正构烷的最低鉴别量约为0.1%；但是，相对误差很大。从色谱图中(图2、3)可清楚地看出，要想仅仅从一个色谱图中去测定正构烷的含量是不可能的，尤其是一些低浓度的正构烷。在色谱本底上叠加的一个峰可以是由许多其它化合物造成的，正构烷的面积仅是其中的一小部分。

表3 石蜡基原油，异构烷和环烷烃混合物的正构烷空白分析

| 化合物 | 加入% | 按峰面积计算% | 加入% | 按峰面积计算% |
|----------------------------|-----|---------|------|---------|
| <i>n</i> -C ₁₁ | 0.4 | 0.5 | 8.3 | 7.8 |
| <i>n</i> -C ₁₂ | 0.4 | 0.4 | 8.3 | 8.4 |
| <i>n</i> -C ₁₃ | 0.4 | 0.4 | 8.3 | 8.3 |
| <i>n</i> -C ₁₄ | 0.4 | 0.5 | 8.5 | 7.8 |
| <i>n</i> -C ₁₅ | 0.4 | 0.5 | 8.3 | 8.5 |
| <i>n</i> -C ₁₆ | 0.4 | 0.5 | 8.4 | 8.5 |
| $\Sigma nC_{11} - nC_{16}$ | 2.4 | 2.8 | 50.1 | 49.3 |

表4 环烷基原油异构烷和环烷烃混合物的正构烷空白分析

| 化合物 | 加入% | 按峰面积计算% | 定标以后按峰面积计算% | 加入% | 按峰面积计算% | 定标以后按峰面积计算% |
|----------------------------|-----|---------|-------------|------|---------|-------------|
| <i>n</i> -C ₁₁ | 0.8 | 0.9 | 0.6 | 4.1 | 4.1 | 2.8 |
| <i>n</i> -C ₁₂ | 0.9 | 1.1 | 0.8 | 4.3 | 5.0 | 3.6 |
| <i>n</i> -C ₁₃ | 0.8 | 1.1 | 0.8 | 4.1 | 5.2 | 3.7 |
| <i>n</i> -C ₁₄ | 0.8 | 1.0 | 0.8 | 4.2 | 5.1 | 4.0 |
| <i>n</i> -C ₁₅ | 0.8 | 1.1 | 0.8 | 4.2 | 5.5 | 4.1 |
| <i>n</i> -C ₁₆ | 0.8 | 1.1 | 0.9 | 4.2 | 5.7 | 4.3 |
| $\Sigma nC_{11} - nC_{16}$ | 4.9 | 6.3 | 4.7 | 25.1 | 30.6 | 22.5 |

在(表4)(图5、6中)，列出了二个测定结果。用的是一个强环烷基原油异构烷/环烷混合物的人为正构烷空白样品。可以看出，犹如“计算”章节所提出的那样，标定仪器能得到较好的结果。

未精馏的原油其饱和烃尿素加合物所含的正构烷沸程很宽广(图4)，在此情况下，正确性强烈地取决于正构烷的分布。低沸点的正构烷较多时，在色谱图的起点形成敏锐的，高的峰，而在终止端，则形成平坦的、宽阔的峰。

此二类型的峰面积不能很正确地测量。显然，当正构烷的分布很均等时，开始端与终止端峰高的差别就较小了。于是，我们可以比较可靠地测量此二种峰的面积。对于每一次分析来讲，其结果的正确性可各自建立起来。

方法的局限性

当样品的尿素加合物少于1毫克左右或少于煤油馏分饱和烃的十分之几毫升时，热导池的灵敏度就达不到了。

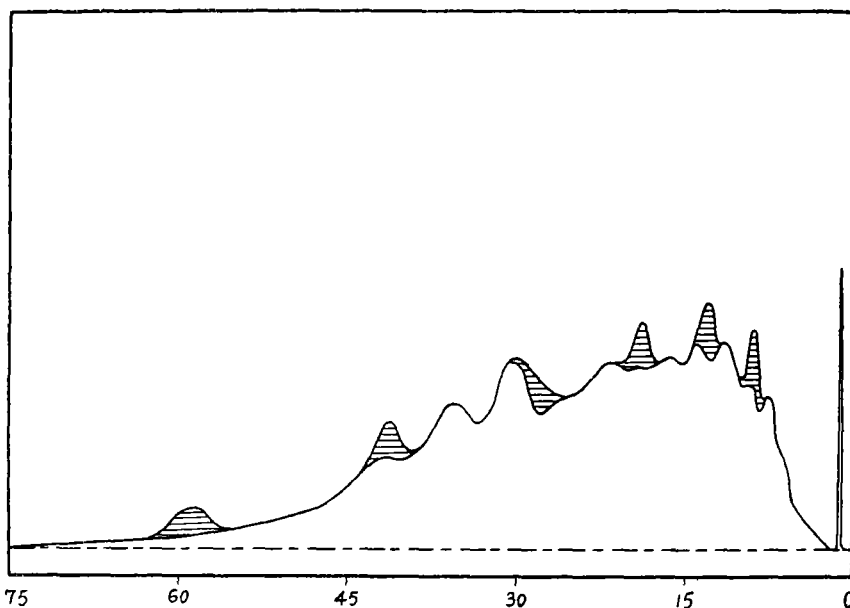


图 5

一个环烷基原油的 200~275℃煤油饱和烃馏分，已脱去原有的正构烷，加入了 4.9%的 $C_{11}-C_{16}$ 正构烷。

| | | |
|-------|--|---------------------------|
| 条 件: | 硅油 1C1-E301, 担体是 Sil-O-Cel- C_{22} 火砖, 50/80 目, 30/100(重量/重量), | 分子筛柱子: 长: 10 厘米。内径: 6 毫米。 |
| 长: | 200 厘米。内径: 6 毫米。 | |
| 温 度: | 185℃ | 载 气: 氢 |
| 进口压力: | 116.6 厘米汞柱。 | 出口压力: 76 厘米汞柱。 |
| 流 速: | 10 毫升/127 秒。 | 鉴 定 器: 热导池。 |

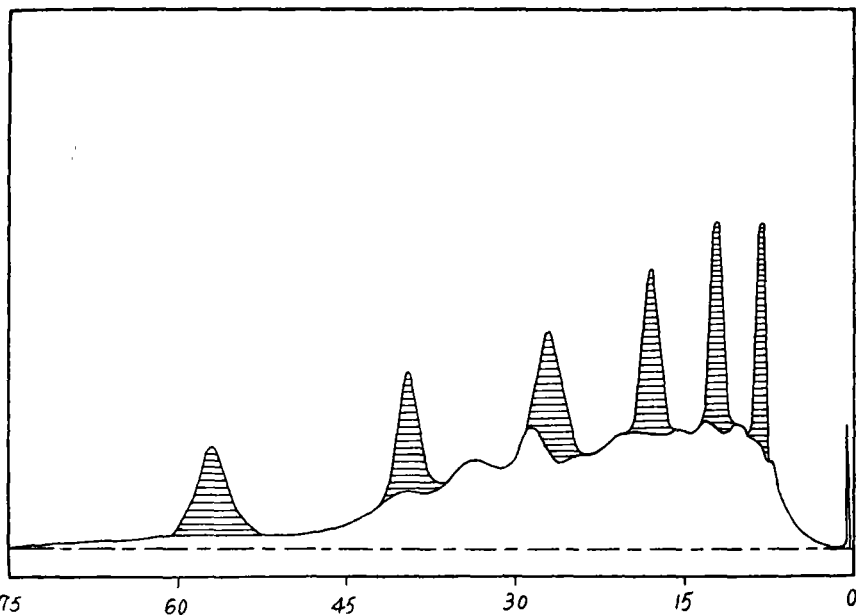


图 6

一个环烷基原油的 200~270℃煤油饱和烃馏分，已脱去原有的正构烷，加入了 25.1%的 $C_{11}-C_{16}$ 正构烷。

| | | | |
|------|---------------|--------------------|----------------|
| 条 件: | 同上 | 进口压力: 117.6 厘米/汞柱。 | 出口压力: 76 厘米汞柱。 |
| 流 速: | 10 毫升/12.5 秒。 | 鉴 定 器: 热导池 | |

但是，我们可以用更灵敏的，如火焰离子化鉴定器；然而，双池原理不再适用。

在分子量范围内，用尿素加合的方法，火焰离子化鉴定器可以获得正构烷的分布概貌，因为在此范围内，通常没有本底。在低分

子量范围内，由于不知道背景值，所以正构烷的百分率不能测定。有时，在分子量范围内，我们也会发现一个本底值，象(图7)所表示的那样。在这种情况下，奇数正构烷超过偶数正构烷的数量只能从双池法的结果中计算出来。

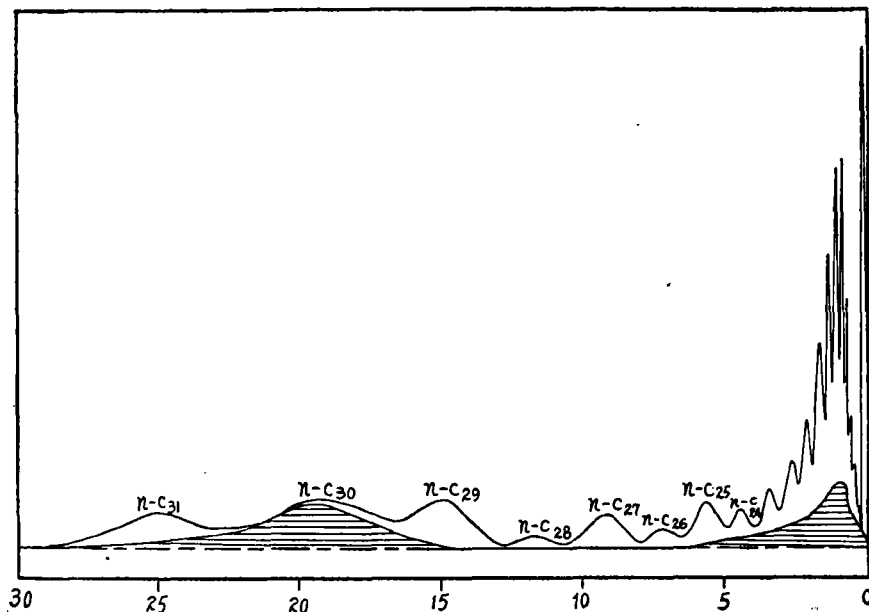


图7

中新世沉积岩抽提物的尿素加合物的色谱。

阴影是本底

条件：硅油-GE/SF 96，担体是 Sil-O-Cel-C₂₂ 火砖，50/80目，30/100 (重量/重量)。

长：70 厘米，内径：6 毫米。

分子筛柱子：长、10 厘米，内径：6 毫米。

载气：氢气。

出口压力：76 厘米汞柱。

鉴定器：热导池。

温度：278℃

进口压力：103 厘米汞柱。

流速：10 毫升/10 秒。

扼要地说，双池法提供了用热导鉴定器通过气体色谱法迅速测定正构烷的百分率的可能。

当正构烷的浓度少于 1 毫克左右时，火焰离子化鉴定器有助于测定高分子量范围内正构烷的分布(约 n-C₂₄ 以上)。但在这一范围内，必须没有本底值。

实 验

1. 仪器。

补偿桥路和记录部分可用任何市售的适用于气液色谱的仪器。我们用的是荷兰培克牌 1433 型。

2. 热导池。

用二只热导池。这二只池金属丝的阻值与温度系数必须尽可能相等。在我们的工作中，温度升至 300℃，桥流升至 300 毫安，我们采用的池子，带四个通道，每个通道串联二根 Gow-Mac 丝。这二个池子需围在一块铜块中，排列如(图8)所示。二个池的灵敏度的微小差

别可通过按装一只分流器来补偿, 这分流器安装在每一对通道中带有高电阻值的池子的回路中。分流器可用一只 $10K\Omega$ 的螺旋电位器与一只适当的固定电阻组成。对二个池子的灵敏度进行校验时, 必须使它处在和分析时相同的条件(温度, 流速)之下。校验工作, 可以在全套仪器不变的情况下, 用一只空管子代替分子筛柱子而测定出来。得到的二个色谱图将有相同的复盖面积。

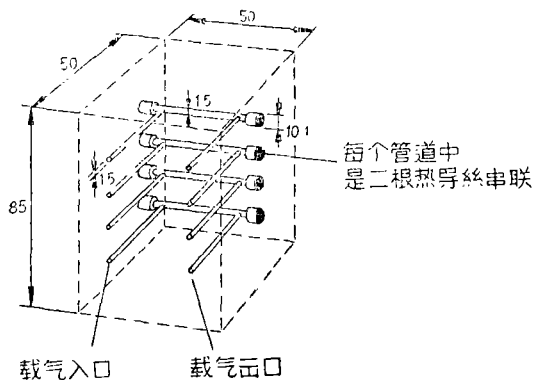


图8 带有 Gow-Mac 丝的 二只热导池在一个铜块中。

3. 分离柱。

硅酮 E301 (I.C.I.) 或特别用在高温分析中的硅橡胶 SE (通用电气公司) 均可作为固定相, 事先在 310°C 左右老化。我们起初在未老化前用的是30份固定相比100份担体 (Sil-O-Cel C₂₂ 火砖 50/80目)。在 250°C 左右工作时, 适宜用二根 6 毫米内径的柱子; 在 $280\sim 290^{\circ}\text{C}$ 工作时, 适宜用 70 厘米长, 6 毫米内径的柱子。

4. 分子筛柱子。

1/16 吋的 5A 型分子筛的圆片, 轧碎, 磨细, 分至 50~80 目。50~80 目的细粒涂 2% 的硅油 SF96 用来抑制拖尾以及减少对异构烷的吸附。

分子筛按装在 10 厘米长, 6 毫米内径的管子里。当用在温度低于 200°C 的情况下时, 分子筛需在真空中 65°C 下至少活化 2 小时。

分子筛的寿命取决于在高温下固定相的减少——它使分子筛脱活化——以及已吸附的正构烷的量; 寿命为一天到数天。

5. 温度的控制。

池和分离柱放置在空气恒温浴中。分子筛柱子可用同样的空气浴维持在所控制的温度之下。然而将分子筛柱子装在空气浴外面并另外加热到象空气浴同样的温度是容易的。于是, 在不停止氦气流过分离柱的情况下也能调换柱子; 分离柱和池可以继续保持在工作温度下。

所有的连接管都应尽可能的短。

7. 进样。

通常, 液体样品用微量注射器经过一只血清橡胶盖或硅橡胶盖注入。

固体样品(抽提物和原油的尿素加合物)在毛细管中溶融经过硅橡胶板, 按照 Adlard 和 Whitham 那种方法进样。

在高温工作时, 进样系统必须冷却至盖子不受破坏。柱子的顶点需进行加热, 以便补偿冷却系统中热量的损失并使样品能迅速地蒸发。

流程如(图1)所示。

(吴晓南译自 1964 年版的“地球化学的进展”)