

原油中金属卟啉化合物的测定法

王金旺 吕德宣 荣光华

目前,我国分离测定原油中卟啉化合物方法有索氏抽提法,溶剂萃取法、沉淀法、柱层法和薄层法等^[2、3、4],并都取得了有效的成果。我们经过摸索采用无水乙醇同原油共沸分离测定石油中卟啉化合物法,取得较好成效。

一、基本原理

众所周知,石油卟啉主要有两种类型,一类是脱氧植红初卟啉(DPEP),另一类是初卟啉(ET10)图1。脱氧植红初卟啉通常认为是叶绿素在地质体中经过脱金属(镁)、脱羧、烯基烷基化和断掉长侧链(植醇)衍生而来。初卟啉一般认为是动物的氯化血红素演变而来,或者是叶绿素经成岩作用后转化而来^[5]。石油中卟啉类化合物多以金属络合物的形式存在,金属原子结合于卟啉环系空间中,具有高度的化学稳定性。

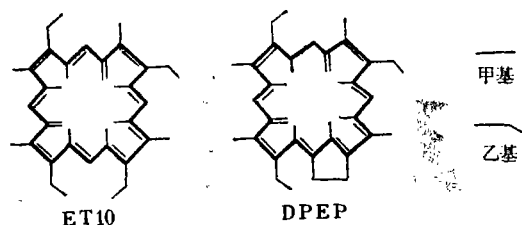


图1 初卟啉(ET10)、脱氧植红初卟啉(DPEP)结构图

金属卟啉络合物具有特征的吸收光谱,在可见光区和近紫外区都有较强的吸收光带。如钒卟啉络合物最大吸收峰波长是410毫微米、535毫微米、574毫微米;镍卟啉络

合物最大吸收峰波长是395毫微米、516毫微米、554毫微米。因此,可利用金属卟啉络合物不同的吸收峰将它们区别开来。(图2)

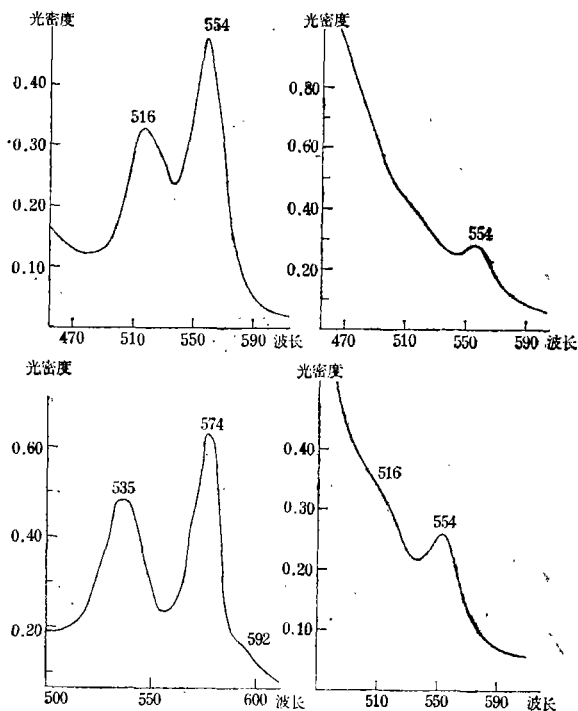


图2 金属卟啉吸收光谱图

上左: 玉门Y517井岩样抽提物中的镍卟啉
上右: 玉门Y189井油样抽提物中的镍卟啉
下左: 四川二迭系大隆层岩样抽提物中钒卟啉
下右: 某油田义20井油样抽提物中的镍卟啉

二、实验部分

1. 仪器及试剂处理

(1) 仪器: 72型分光光度计、万分之一分析天平,水浴锅及其他玻璃仪器。

(2) 试剂处理:

层析硅胶 (AR): 用 10% 盐酸溶液冲洗, 至不显黄色, 换用蒸馏水洗至无氯离子, 烘干后, 用 1:1 (V/V) 苯和无水乙醇混合溶剂抽提到无荧光或弱荧光为止, 置 150℃ 以下活化 5 小时, 贮存备用。

无水乙醇 (AR)、苯 (AR)、正己烷 (AR)、石油醚 (30—60℃) (AR)、丙酮 (AR) 等液体试剂必须重新蒸馏。滤纸、脱脂棉等一律采用 1:1 苯和乙醇混合溶剂处理后再用。

2. 分析程序

金属卟啉提取

准确称取经过脱水, 脱泥砂油样 2~3 克 (根据样品中含量多少可酌量增减) 于 500 毫升烧瓶中, 加入 350 毫升无水乙醇, 水浴锅上共沸回流 6 小时, 静置过夜, 滤去沉淀物, 滤液回收, 并将无水乙醇全部赶净, 用 2~3 毫升正己烷溶解, 备柱层析用。

层析分离

层析柱长 50 厘米、直径 1 厘米 (可用 50 毫升酸性滴定管代替)。底端放一小团脱脂棉球, 然后填入备好的层析硅胶 (80~100 目) 约 50 克左右, 其上再盖一小团脱脂棉球。用 20 毫升正己烷润湿柱子, 将上述油样提取的溶液用正己烷冲洗转入柱内, 加入 30 毫升正己烷解析烷烃, 然后用 9:1 (V/V) 正己烷和苯混合溶液冲洗, 即呈现黄绿色色带 (大约需用 15 毫升左右溶剂), 当色带液面接近棉球时, 徐徐加入 40 毫升苯, 此时呈现红色色带并迅速下移, 当色带距柱底部棉球 1 厘米时, 用 50 毫升 (或 25 毫升) 容量瓶接收苯馏份备测。

定性测定

在 72 型分光光度计 460~620 毫微米范围内, 每间隔 5 毫微米测得相应光密度值, 数据力求准确无误。然后以光密度为纵坐标,

波长为横坐标, 绘制光谱图。若油样中含有金属卟啉络合物则在特定的波长位置出现吸收峰, 并依据吸收峰位置区分钒卟啉和镍卟啉。在 400 毫微米处有一个极强的吸收峰, 被称作为索瑞特峰 (soret), 使其卟啉络合物溶液呈血红色。

定量计算

在绘制的光谱图中, 分别量出钒卟啉波长 574 毫微米和镍卟啉波长 554 毫微米的光密度值, 并扣除背景值。根据布格拉~兰勃特~比耳定律计算, 公式如下:

$$C = \frac{D}{\Sigma L} \cdot \frac{ME}{A} \times 10^3$$

式中:

D = 光密度

Σ = 分子消光系数 (2×10^4)

L = 溶液槽厚度 (厘米)

M = 金属卟啉平均分子量 (600)

E = 溶液毫升数

A = 样品称量 (克)

C = 金属卟啉浓度 (PPM)

3. 实际分离测定

按照上述分析步骤, 对酒西盆地原油中卟啉进行了分离测定, 数据列于表 2。

以表 2 鸭儿峡 189 井为例计算如下:

溶液毫升数: E = 25 毫升

溶液槽厚度: L = 1 厘米

样品称量: A = 2.826 克

光密度值: D = 0.140

将数据代入上述公式得:

$$\begin{aligned} C &= \frac{D}{\Sigma L} \cdot \frac{ME}{A} \times 10^3 \\ &= \frac{0.140}{2 \times 10^4 \times 1} \times \frac{600 \times 25}{2.826} \times 10^3 \\ &= 37.15 (\text{PPM}) \end{aligned}$$

表2

酒西盆地原油卟啉数据表

层位	地区	井号	镍卟啉量 (PPM)	层位	地区	井号	镍卟啉量 (PPM)		
K	老君庙	443	15.90	M	石油沟	189	37.15		
		476	13.50			134	8.13		
BC	石油沟	27	7.80			709	7.20		
		111	7.35			692	7.10		
L	石油沟	195	6.60			老君庙	683	9.00	
		249	7.02				701	10.50	
		5	8.10				H-196	13.80	
		K-243	8.52				E-222	17.40	
	老君庙	H-181	13.56			K, X ₁	鸭儿峡	503	15.30
		D-221	10.64					508	1.35
		770	12.30	S	鸭儿峡	135	9.30		
		52	15.90			137	5.80		
		4120	19.20			114	1.14		
		7004	21.42			110	1.04		
	鸭儿峡	248	4.56	N ₁ b	白杨河	94	5.10		
		304	9.39	Eh	单北	117	1.32		
		158	17.64			715	5.66		
		610	26.10			7112	4.74		

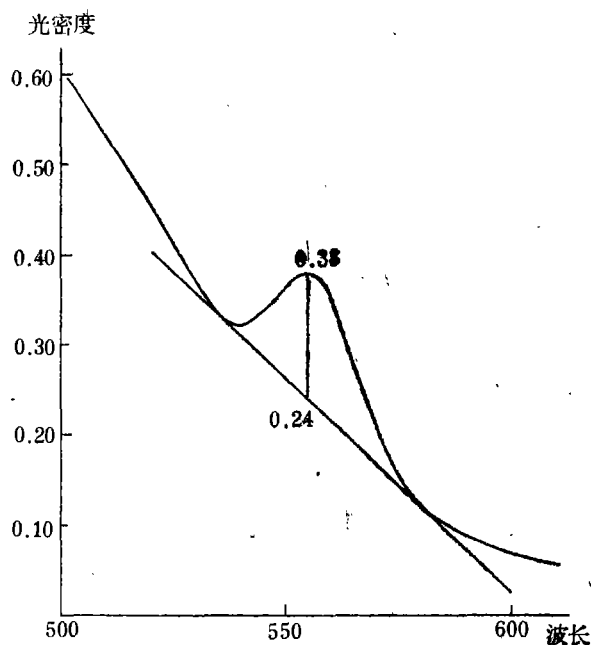


图3 Y189井原油中镍卟啉吸收峰和计算图

三、结果讨论

我们选择了卟啉含量分别在40PPM左右和10PPM左右的两个油样，测得数据列于表3：

对含量较高的油样误差计算见表4，含量较低列于表5。

从表4和表5看出，本方法对原油中卟啉含量较高的样品，标准偏差为 ± 1.04 PPM，平均标准偏差为 ± 0.37 PPM。故鸭189井原油中卟啉含量应为 37.11 ± 0.37 (PPM)。而对卟啉含量低于10PPM以下的油样，标准偏差为 ± 0.06 PPM，平均标准偏差为 ± 0.02 。所以K-243井原油中卟啉含量应为 8.13 ± 0.02 (PPM)。其相对误差不超过3%。

表 3

编号	井号	样品量 (克)	吓嘛量 (ppm)	编号	井号	样品量 (克)	吓嘛量 (ppm)
1	K-243	5.230	8.03	1	鸭 189	3.081	37.00
2	" "	3.250	8.31	2	" "	2.862	36.68
3	" "	2.671	8.14	3	" "	4.259	35.22
4	" "	3.258	8.28	4	" "	2.324	39.01
5	" "	3.024	8.43	5	" "	3.058	37.07
6	" "	2.935	7.18	6	" "	2.826	37.15
7	" "	3.150	8.83	7	" "	2.643	37.41
8	" "	2.430	8.02	8	" "	3.523	37.41
9	" "	3.225	7.91				
平均值			8.13	平均值			37.11

表 4

编号	实验数据 X_i (ppm)	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	标准偏差 δ (ppm)
1	37.00	-0.11	0.0121	$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m-1}}$ $= \pm \sqrt{\frac{7.60}{8-1}} = \pm 1.04$
2	36.68	-0.43	0.1849	
3	35.02	-1.98	3.6050	
4	39.01	+1.90	3.6100	
				平均标准偏差 $S_{\bar{X}}$ (ppm)
5	37.03	-0.08	0.0064	$S_{\bar{X}} = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m(m-1)}}$ $= \frac{\delta}{\sqrt{m}} = \pm 0.37$
6	37.15	+0.04	0.0016	
7	37.41	+0.30	0.0900	
8	37.41	+0.30	0.0900	
				相对误差 (%)
	平均值 $\bar{X} = 37.11$	$\frac{\sum_{i=1}^8 X_i - \bar{X} }{8}$ $= \frac{5.06}{8} = 0.63$	$\sum_{i=1}^8 (X_i - \bar{X})^2$ $= 7.6000$	$\frac{\frac{\sum_{i=1}^m X_i - \bar{X} }{m}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.63}{37.11} \times 100\%$ $= 0.02 \times 100\% = 2\%$

表 5

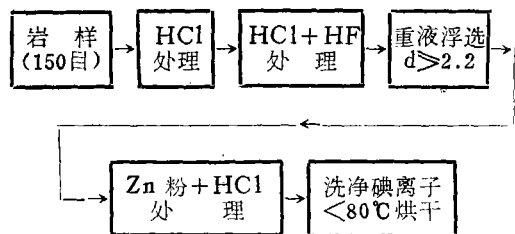
编 号	实验数据 X_i (ppm)	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	标 准 偏 差 δ (ppm)
1	8.03	-0.10	0.0100	$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m-1}}$ $= \pm \sqrt{\frac{0.2980}{9-1}} = \pm 0.06$
2	8.31	+0.18	0.0232	
3	8.14	+0.01	0.0001	
4	8.28	+0.15	0.0225	
				平均标准偏差 $S_{\bar{X}}$ (ppm)
5	8.43	+0.30	0.0900	$S_{\bar{X}} = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m(m-1)}}$ $= \frac{\delta}{\sqrt{m}} = \pm 0.02$
6	8.18	+0.05	0.0025	
7	7.83	-0.30	0.0900	
8	8.02	-0.11	0.0121	
9	7.91	-0.22	0.0484	相 对 误 差 (%)
	平均值 $\bar{X}=8.13$	$\frac{\sum_{i=1}^9 X_i - \bar{X} }{9}$ =0.16	$\frac{\sum_{i=1}^9 (X_i - \bar{X})^2}{9}$ =0.2980	$\frac{\sum_{i=1}^m X_i - \bar{X} }{m} \times 100\% = \frac{0.16}{8.13} \times 100\%$ $= \frac{\text{平均值}}{\text{平均值}} = 1\%$

本测定法与其它方法相比较，毒性小，操作简便，适宜于油田现场分析。

在本方法摸索中，杨管德同志给予大力支持，在此表示感谢。

(上接54页)

如果与重液浮选法配合，流程可改为：



4，用锌粉 + 浓盐酸处理黄铁矿的效果，取决于试剂的用量和加入试剂的顺序，如果先加锌粉与样品搅拌成泥团状后再加浓盐酸，其效果很好；如试剂用量不足，且加入顺序相反，则毫无效果。

5，整个处理过程还存在一些问题，如流程较复杂、时间较长、有机质有一定的损失等，还有待今后进一步改进。

参 考 文 献

- [1] J. D. Saxby: Isolation of kerogen in sediments by chemical methods:《Chemical Geology》Vol6 №3(1970)
- [2] D.J.Mchugb: kerogen from some Australian coals:《Chemical Geology》Vol21 No1/2(1978)
- [3] Edited by G.Eglinton and M.I.Murphy:《Organic Geochemistry methods and sulst》Chapter 6: "Isolation Procedures for kerogtn and associated soluble organic materials"(1969)
- [4] Robert J.Harwood: Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen: A.A.P.G. bulletin Vol 61 No12(1977)