

利用红外谱线特征鉴别污染油的初步探讨

阳垂洲执笔

(地质部第二石油勘探指挥部地质大队实验室岩化二组)

一、几种主要成品油的红外光谱特征

由石油加工得到的成品油，主要包括轻质气油（沸点为 20°C — 100°C ，碳数在 C_5 — C_7 之间）、重质汽油（沸点为 70°C — 200°C ，碳数在 C_8 — C_{12} 之间）、煤油（沸点为 200°C — 270°C ，碳数在 C_{12} — C_{15} 之间）、柴油（沸点为 240°C — 350°C ，碳数在 C_{16} — C_{18} 之间）、机油（沸点为 350°C ，碳数在 C_{16} — C_{20} 之间）和凡士林（沸点大于 350°C ，碳数在 C_{18} — C_{22} 之间）等。对于液体油，用氯化钠窗片液池（厚度为 0.1mm ）制备红外光谱图；固体油（常温）利用涂片法（用夹片控制厚度）制备红外光谱图。图1是由石油加工得到的成品油的红外光谱图。从中可见，它们的特征吸收是各不相同的。汽油的主要特征是：在 1600cm^{-1} 附近产生双峰；煤油红外光谱的特征是： 1700cm^{-1} 处含氧的羰基的吸收与 1600cm^{-1} 处芳香烃的吸收同时产生，而且吸收强度差不多，构成并列的双峰；负10号柴油红外光谱的特征是： 740cm^{-1} 处第Ⅲ类氢原子的吸收与 720cm^{-1} 处 $n \geq 4$ 的吸收构成双峰；机油和零号柴油的红外光谱从形态上看非常相似，区别不大。凡士林主要含甲基（ $-\text{CH}_3$ ），次甲基，基本上只在 1460cm^{-1} 、 1360cm^{-1} 、 720cm^{-1} 、 2950cm^{-1} 和 2860cm^{-1} 处产生吸收。表1为各成品油特征

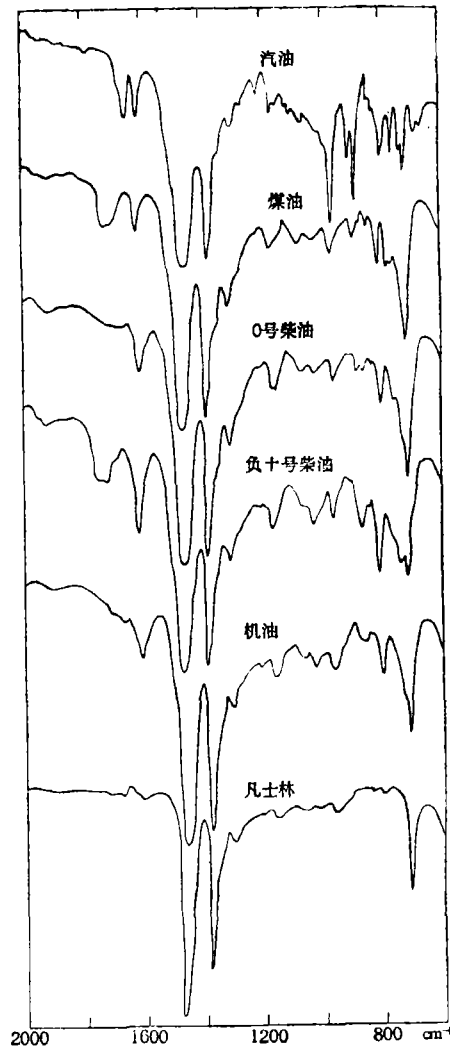


图1 主要成品油的红外光谱图

主要成品油红外光谱特征吸收的折算光密度 表 1

光密度 油名称	波数 cm^{-1}				
	1700	1600	1460	740	720
汽油		0.084		0.133	0.203
煤油	0.056	0.056			0.273
零号柴油		0.063			0.266
负10号柴油	0.064	0.136		0.243	0.250
机油		0.081			0.187
凡士林					0.194

吸收峰的折算光密度值（波数光密度与 1460cm^{-1} 光密度的比值）。在煤油、零号柴油、负10号柴油和机油四种油中均有 720cm^{-1} 吸收，但机油的折算光密度值比其它三种低得多，因此，能把机油和其它三种油区别开来。四种油中，只有负10号柴油在 740cm^{-1} 及 1600cm^{-1} 产生较强的吸收，可把这二处的峰值看成是负10号柴油的特征吸收。零号柴油和机油谱图相比，在 1700cm^{-1} 处没有明显吸收，能把他们区别开来。

二、主要原油的红外光谱特征

原油按比重可分为轻质油（比重小于 0.8600 ），中质油1（比重在 $0.8600-0.8950$ ），中质油2（比重在 $0.8950-0.9250$ ），重质油1（比重在 $0.9250-0.9500$ ），重质油2（比重在 0.9500 以上）。另外还有凝析油（比重为 0.77 左右）。

图2为用氯化钠窗片液池法和氯化钠晶片夹片法（厚度为 0.025mm ）制备的凝析油和各种类型原油的红外谱图。各种原油的红外光谱特征峰的折算光密度值，列

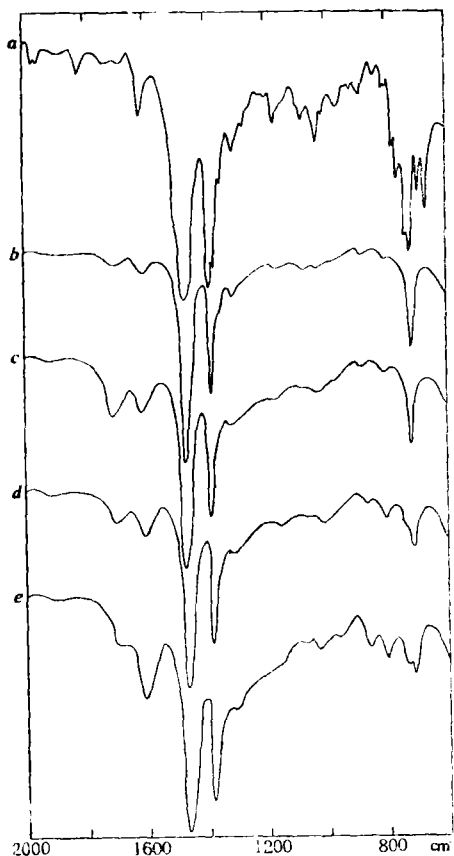


图2 凝析油、原油的红外光谱曲线图

- a. 文23井 E_5^4 凝析油 b. 苏58井 E_d 轻质油
c. 苏20井 E_d 中质油1 d. 东60井 E_1^1 中质油2
e. 东9井 E_5^1 重质油2

于表2中。从图2及表2可见成品油与各种原油相似之处很少。仅凝析油的谱图与汽油的谱图有一定的可比性。因凝析油的演

化程度比较深，又经过自然分异作用，轻组分较多，重组分较少，故和汽油相似。

三、沥青A、沥青抽提空白及芳烃红外光谱特征

为了便于比较，制备了沥青及沥青抽提空白和芳烃的红外光谱（图3）。由图3看，沥青、沥青抽提空白及芳烃谱图的形态与主要成品油不相同；与各种原油、凝析油也不相同。表3数据表明：沥青A在 1700cm^{-1} 处折算光密度都高于成品油和原油。芳烃谱图 810cm^{-1} 、 740cm^{-1} 处吸收比成品油、原油、沥青A都强。

由上面的讨论表明：常见的四种成品油，煤油、零号柴油、负10号柴油和机油，无论是红外光谱形态或是特定波数的折算光密度值既不同于常见原油，也不同于岩石抽提物，这就是红外光谱鉴别真假油气显示的依据。

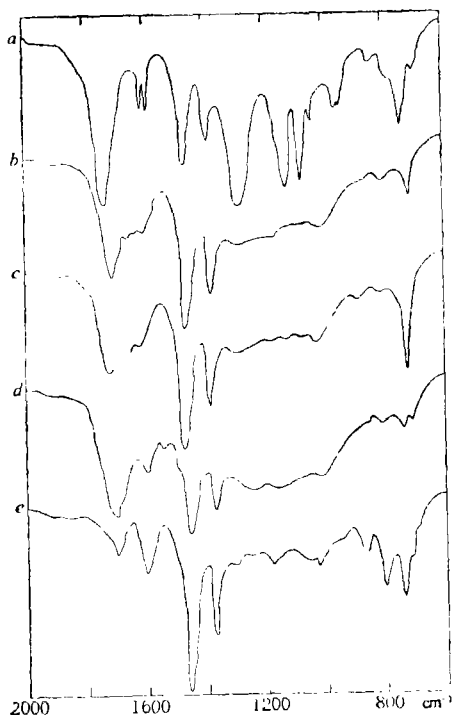


图3 岩石抽提物的红外光谱图

- a. 沥青A空白 b. 东27井E沥青A
- c. 开16井E沥青A d. 珠1井沥青A
- e. 卫9井E芳烃

四、污染油的模拟实验

1. 将含有较少有机质的砂岩，分别与煤油、零号柴油、负10号柴油和机油拌合，再用热氯仿进行抽提，抽提物用夹片

各种原油红外光谱特征峰折算光密度

表 2

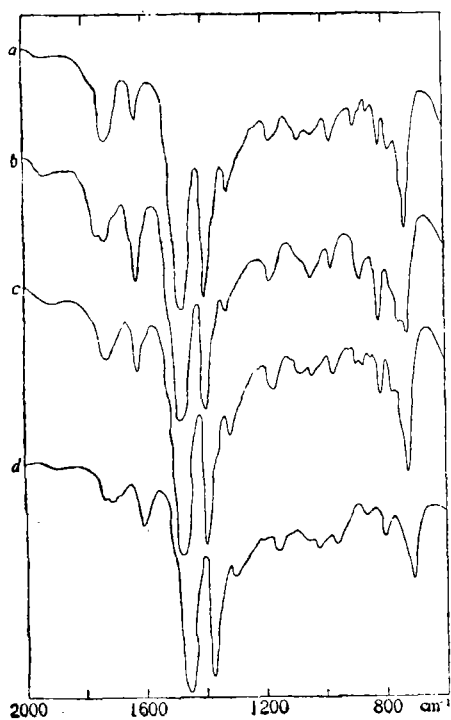
折算光密度 \ 波数 cm^{-1}	1700	1600	1460	840	720
原油名称					
凝析油(文23井E ₅ ⁴)					
轻质油(苏58井Ed)	0.022	0.03		0.01	0.22
中质油1(苏20井Ed)	0.116	0.08		0.02	0.18
中质油2(东60井E _f ¹)	0.069	0.11		0.05	0.14
重质油2(东9井E ₅ ¹)	0.05	0.15		0.08	0.11

有关谱图的折算光密度 表 3

折算光密度 名称	波数 cm^{-1}				
	1700	1600	810	740	720
沥青抽提空白	1.633	0.433		0.700	0.233
沥青A(东27井)	0.389	0.204	0.037		0.463
沥青A(开16井)	0.581	0.233	0.070	0.070	0.186
沥青A(珠1井)	0.962	0.346	0.231	0.192	0.115
芳 烃	0.127	0.200	0.273	0.346	0.182

主要成品油与砂岩抽提物的折算光密度 表 4

折算光密度 条件		波数 cm^{-1}				
		1700	1600	1460	740	720
红棕色 细砂岩	煤 油	0.113	0.056			0.289
	负10号柴油	0.077	0.141		0.232	0.239
	零号柴油	0.070	0.070			0.282
	机 油	0.049	0.078			0.186



法制备红外光谱(图4)。夹片厚度均为0.1mm。比较图1、图4,表1、表4、可看出由于砂岩中含有有机质较少,对成品油的红外光谱吸收特征无明显影响,基本上还保持着成品油固有的吸收特性。表中数据表明, 1700cm^{-1} (含氧的羰基化物的特征吸收)的吸收增强了, 1600cm^{-1} 、 740cm^{-1} 、 720cm^{-1} 的吸收基本上不变,反映砂岩中主要是含氧的羰基化合物,其它有机成分很少。

2.将原油(苏北东60井E)的中质油2)分别溶于煤油、零号柴油、负10号柴

←图4 砂岩拌成品油抽提物的红外光谱图

- a.砂岩和煤油氯仿抽提物
- b.砂岩和负10号柴油的抽提物
- c.砂岩和零号柴油抽提物
- d.砂岩和机油的抽提物

原油溶于成品油后的折算光密度 表5

波数 折算光密度 条件 cm ⁻¹	1700	1600	1460	740	720
煤油+原油	0.040	0.048			0.230
零号柴油+原油	0.093	0.093			0.231
负10号柴油+原油	0.120	0.139		0.185	0.222
机油+原油	0.048	0.073			0.169
沥青空白和零号柴油	0.972	0.178		0.402	0.318
原油和零号柴油	0.051	0.10		0.076	0.160

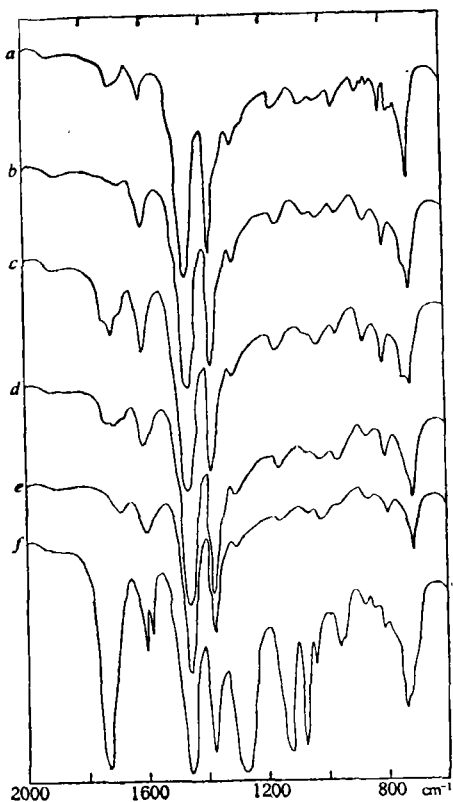


图5 各种混合有机质的红外光谱图

- a. 煤油和原油
- b. 零号柴油和原油
- c. 负10号柴油砂岩抽提物和原油
- d. 机油砂岩抽提物和原油
- e. 原油和零号柴油
- f. 沥青空白和零号柴油

油、机油拌砂岩的抽提物中，使其体积重量浓度小于25%（0.1ml 成品油或抽提物中加入20mg左右的原油）。混合油的红外光谱（图5）表明其光谱形态仍保持不变。比较表5和表1可以看到：零号柴油、负10号柴油、煤油和机油都因原油的混入，导致720cm⁻¹的折算光密度降低，但零号柴油、负10号柴油和煤油的值仍在0.2以上，能和机油区别开来。图5f是沥青抽提空白与零号柴油（各一半）混合物的红外谱线，与零号柴油、沥青抽提空白谱线相比，都不相同，折算光密度发生了很大的变化（见表1、表3、表5）。如1700 cm⁻¹对沥青空白来说，减小了，而零号柴油大大增强了。如果降低成品油的 比例，增加原油的成份，当原油占总混合物的75%以上时，谱线和折算光密度就显示原油的特征（图5、表5）。

上述模拟试验及讨论表明，只要被回收的（氯仿热抽或冷萃取）污染油占总量的75%以上，其红外谱线和折算光密度仍显示其固有的特征，这就给出了一个判断是否是污染油，是什么油污染的分析鉴定

·原油系苏北东60井E₁的原油，加入的量小于总量的25% **零号柴油的量小于总量的25%

方法。其步骤为：

1. 用氯仿回收可能的污染油；
2. 制备可能污染油的红外光谱图（根据标准谱图制作的条件，选择液池的厚度）；

3. 计算某些波数的折算光密度。
如果污染油的红外光谱与已知成品油具有相似性，特定波数的折算光密度值又在其变化范围内，就可判断是这个油污染的；如果红外谱图和已有的成品油的红外谱线不具任何可比性，即使某些折算光密度值比较接近，也可认为是油气显示，不大可能是成品油污染。

五、模拟分析方法的应用

运用上述模拟分析方法，对六个样品进行了分析鉴定。这六个样品是：

1. 黄1井油浸砂岩(2690.52—2694.86米)，碎样时有较浓的柴油味。
2. 3. 郟县冢头公社兰河东西侧油浸砂土（群众报矿）。
4. 四川江油地区天然气中分离的液态油。
5. 开25井天然气燃烧后撒下的液态油。
6. 开25井天然气中分离的液态油。

将这六块样品分别制作红外谱图（图6），并计算其折算光密度（表6）。对比图6和图1，黄1井油浸砂岩抽提物红外谱线与负10号柴油的红外谱线具有相似性；郟县冢头公社兰河东西侧油浸砂土抽提物红外谱线与机油的红外谱线具有相似性。四川江油地区天然气分离的油的红外谱线与开25井天然气燃烧时回收的红外谱线具有可比性；开25井天然气分离的油的红外谱线与文23井（图2）凝析油的红外谱线具有可比性。文23井和开25井的气同产自东明凹陷Es组，演化程度和组份都差不多，所以，红外谱线必然相似。四川江油地

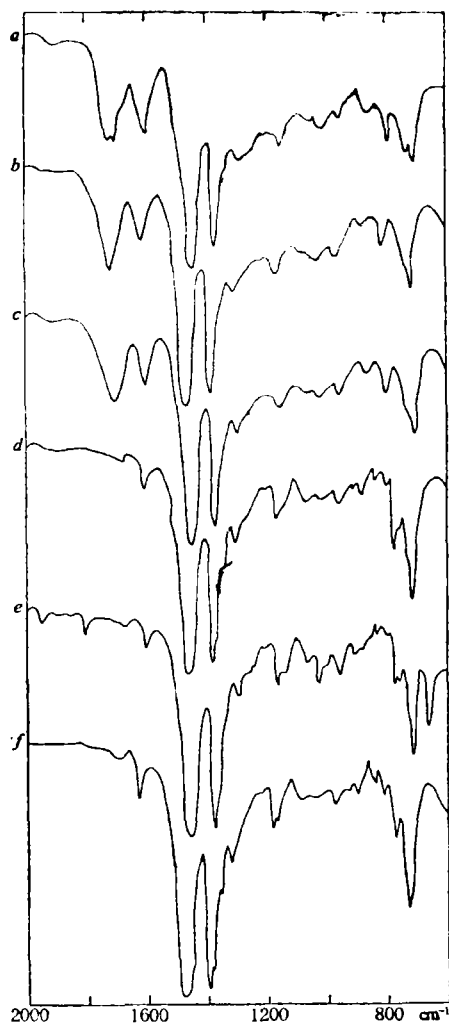


图6 实测样品的红外光谱图

- a. 黄1井油砂
- b. 郟县兰河东侧砂土抽提物
- c. 郟县兰河西侧砂土抽提物
- d. 开25井燃烧回收油
- e. 开25井气中油
- f. 四川江油天然气中油

波数折算光密度

表6

折算光密度 条件	波数 cm ⁻¹				
	1700	1600	1460	740	720
四川江油天然气分离油		0.056			0.268
开25井油(天然气分离)		0.040			0.280
开25井油(天然气烧后回收)		0.051			0.289
黄1井油浸砂岩	0.208	0.168		0.200	0.228
兰河东侧油浸砂土	0.154	0.088			0.162
兰河西侧油浸砂土	0.123	0.079			0.167

区的油气是中生代三迭系的，演化程度较深，与演化程度浅的新生代下第三系的开25井油气的红外谱线不具可比性，而与热处理后的回收油谱线具可比性，这是附合演化规律的。

由表1、表2和表6看出：黄1井油浸砂岩样品740cm⁻¹、720cm⁻¹的折算光密度在0.2以上，与负10号柴油接近，兰河两侧油浸砂土样品720cm⁻¹的折算光密度在0.2以下，与机油相近。这表明黄1井的油浸砂岩可能是负10号柴油污染的。与井队

提出的可能是零号柴油或负10号柴油污染的意见相符。兰河两侧的油浸砂土则可能是机油污染的。据了解，兰河滩上长期安放过抽水柴油机，存在柴油污染的可靠性。

上述讨论说明模拟分析方法能够对实际问题提出看法，为判别真假油气显示提供依据。

文中资料的分析由我室红外、沥青原油等同志协助完成，资料由阳垂洲同志整理。

(收稿日期1981年3月2日)

勘误第二期

页 码	误	正
P 119	图3的图	图4的图
	图4的图	图3的图
P 123	图9的图	图10的图
	图10的图	图9的图

参 考 文 献

- [1]黄庆年, 1977年, 红外光谱法, 石油化学工业出版社。
[2]岛内武颜(日), 1960年, 红外光谱解析法, 科学出版社。
[3]石油有机地球化学中的红外光谱法(一、二、三), 地质地球化学, 1976年, 7—9期。
[4]L. J. 贝拉米1975年, 复杂分子的红外光谱, 科学出版社。
[5]杨斌等, 克拉玛依原油有机地球化学的某些特征, 石油地质, 第三卷第一期, 1979年12月。
[6]林等忠等, 原油的红外谱线特征及其地质解释, 石油与天然气地质, 第一卷第三期, 1980年12月。

A PRELIMINARY STUDY ON DISCRIMINATING THE POLLUTED OIL BY THE FEATURES OF INFRARED SPECTRUM

Yang Chuizhou

(The Second Headquarters for Petroleum Prospecting and Exploration,
Ministry of Geology)

Abstract

In the molecular structure study, infra-red spectrophotometry is well known for its sensibility, rapidness accuracy and intactness of the sample. This new technique has been widely used recently in petroleum geology. This paper describes a method of discriminating the crude oil from the polluted, which has been worked out on the basis of analytical data showing that different varieties of refined oil with different specific gravity have different styles of spectrum and different (converted) densities at certain specific wave numbers, and through simulation experiment. The applicability of this method is discussed.