

微量沥青族组份的TLC/FID 分离分析方法

余至清

(地质矿产部石油地质中心实验室)

TLC/FID方法的建立, 主要根据现行沥青族组份分离过程中的某些局限性, 采用薄层色谱(TLC)与氢火焰离子化检测器(FID)相结合, 以硅胶或氧化铝吸附剂涂制于TLC烧结棒, 点样和色谱展开, 在棒架上以恒定的速度移动通过检测器火焰, 各组份被自动扫描。该方法简便快速准确, 几乎适应于所有低挥发有机化合物的分离分析, 特别适用于沥青含量极低的碳酸盐岩样品的分析。

一、 试 验 部 分

1. 仪器及操作步骤

(1) 仪器

Iatron TH-10分析仪(日本), VP-6621A双笔记录仪。

氢气压力 0.76kg/cm^2 、流速 160ml/分 、空气流速 2000ml/分 、灵敏度: 积分通道 0.2V 满刻度偏转、色谱通道 0.1V 满刻度偏转; 纸速 24cm/分 。

TLC烧结棒: 直径 1mm 、长度 15cm 、涂层长度 10cm 。

溶剂系列: (A)正己烷; (B)正己烷:二氯甲烷=1:1; (C)正己烷:二氯甲烷:甲醇=15:75:10; (D)正己烷:二氯甲烷:异丙醇=20:75:5。

(2) 操作步骤

用氯仿溶解样品, 过滤除去杂质, 用大约20微克样品点于离棒端1.5厘米处, 用正己烷展开到9厘米高, 干燥后, 接着用上述B溶剂展开4—5厘米。原油样品再用C溶剂展开1.5厘米; 沥青A则用D溶剂展开1.5厘米。室温下干燥10分钟, 在FID内以 0.42厘米/秒 (即第四档)的速度扫描。

2. 试验条件的选择

(1) 氢气流速: 氢气流速与FID室的结构有关, 流速太小样品的馏份难以汽化, 流速太大则噪音增大。TH-10分析仪的氢气流速一般设在 160毫升/分 处, 大部分的分析使用这个流速均比较满意。为此, 我们进行了试验, 以一原油样品, 经上述溶剂两次展开后, 在不同的氢气流速下扫描, 测出氢气流速与响应值(积分曲线的级高)的关系, 结

果见表1。

表 1 氢气流速与响应值的关系表*

响应值 (mm)	H ₂ 流速 (ml/分)	120	140	160	180	200
胶质 + 沥青质		6.5	9.7	9.3	8.6	9.2
芳 烃		24.8	27.2	25.6	23.8	23.7
饱 和 烃		68.9	63.2	65.2	67.6	67.1

*表中数据为二次实验平均值。

由表1看出, 氢气流速为120ml/分时, 胶质和沥青质燃烧不完全, 响应值偏低, 140—200ml/分流速响应值基本稳定。由于200ml/分噪音增大影响结果的准确性, 所以取其中间值160ml/分比较合理。

(2) 扫描速度: 由于样品中各种不同的有机化合物具有各自的沸点和分解点, 因此扫描的速度, 一方面既要保证样品各馏份的充分燃烧和汽化; 另一方面也必须保证分析测试的准确性。当棒速过低时易挥发物质在进入火焰之前就有部分挥发, 使响应值降低; 当棒速太快时, 难挥发物质不能完全汽化燃烧, 也使响应值降低。TH-10分析仪器具有5档不同的扫描速度(秒/扫描)即50, 40, 35, 30, 25。用新疆妖魔山沥青“A”样品经层析后按5档不同的扫描速度进行扫描得到表2结果。

表 2 扫描速度与响应值的关系表

响应值 (mm)	扫描速度 (秒/扫描)	50	40	35	30	25
胶质 + 沥青质		82.5	85.8	82.1	79.8	78.7*
芳 烃		10.1	6.1	6.8	6.8	4.5
饱 和 烃		7.4	8.2	11.0	13.4	16.9

*非烃不能完全烧燃, 此数值是第二次, 第三次与第一次响应值的和。

表2结果表明, 选择该仪器的标准扫描速度30秒/扫描对我们的样品是适合的。

(3) 点样量: 点样量与棒上吸附剂薄层的厚度有关。我们使用的是该仪器公司生产的硅胶烧结棒, 即S11—色层棒。硅胶粒度5 μ m, 涂层厚75 μ m, 样品负荷量为2—20 μ g。我们的样品一般点样量是10—20 μ g。若超过40 μ g分离不完全, 峰形不好; 点样量太小则检测不灵敏, 误差较大, 若用高灵敏档检测, 仪器噪音较大。所以一般点样量在10 μ g以上, 用中间档即0.2V灵敏度检测记录。

(4) 薄层吸附剂的活性: 薄层的活性直接影响物质的R_f值和峰形, 对于原油和沥青“A”样品则影响各组份的分离。因此对涂层含水量必须严格控制。各种类型的原油和沥青组成及性质不一样, 所需的活性也不相同。硅胶棒含水量较高时, 芳烃和饱和烃不能完全分离。根据我们的经验硅胶棒经在红外线干燥器内烘30分钟后, 就能使芳烃与

饱和烃达到基线分离。

3. 重现性试验

(1) 混合标样的测定：以切片石蜡、菲、花、吡啶近似地代表饱和烃、芳烃、非烃。得到三个组份完全分离的重现色谱图(图1a)，反映了仪器功能和S11-色层棒的分离都较正常。

(2) 原油和原油加混合标样的测定：分别点样、分离。得到三个原油族组份和三个加了内标的原油族组份重复的谱图。见图1b、c。

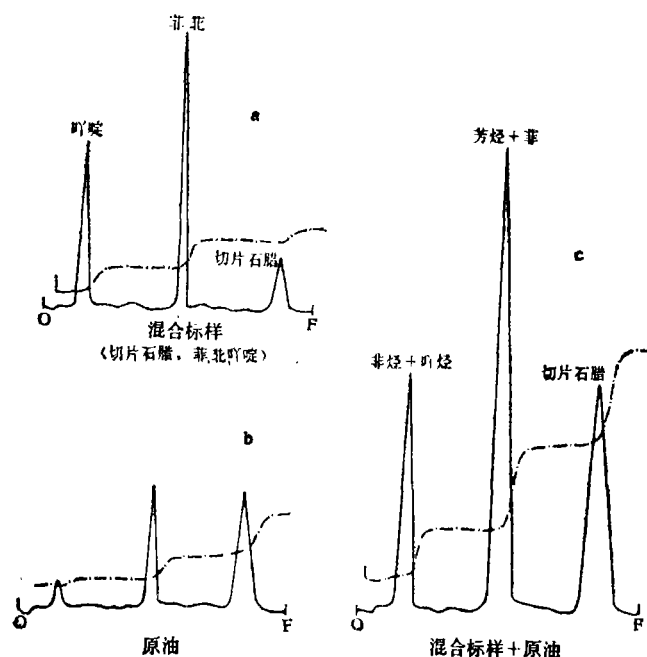


图1 重现性试验色谱图

图中谱线可见，方法稳定，重现性良好。标样中的吡啶与原油的非烃重合，菲和花与芳烃重合，切片石蜡与饱和烃重合，峰面积是原油和标样量的加合。

(3) 作原油17个、岩石氯仿沥青“A”6个、现代底栖动物沥青“A”1个、碳酸盐岩沥青“A”13个、碳酸盐组模拟样5个共42个不同地质年代不同岩性的样品，样品在同一时间或不同时间进行TLC/FID测定，结果见表3。从这些试样测定结果也可看出，该方法性能稳定，重现性良好。

4. 线性度

饱和烃、芳烃以及胶质，分别以逐渐增加点样量，从1.05 μ g到104.0 μ g测得响应值和浓度的关系(图2)，计算线性回归的相关系数。饱和烃的相关数为0.9986，芳烃为1.0213，胶质为0.9981。

5. 轻烃的损失问题

薄层色谱适于分析不易挥发的有机物。为此我们测定了正构烷烃 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{16} 、

表 3 TLC/FID 测定原油及沥青族组份结果表*

样 号	测定时间	地质年代	岩 性	饱 和 烃 (%)	芳 烃 (%)	胶质+沥青质 (%)
漠 原 油	11.5			53.7	15.9	30.3
	11.13			54.7	21.6	23.7
永-9原油	11.7	Ed ¹		85.3	7.0	7.6
	11.12			84.1	6.8	9.0
黄-1原油	11.7	Ed ²		74.2	8.8	17.0
	11.12			71.5	10.5	18.0
S-115原油	11.8	Ed ¹		85.3	9.0	5.8
	11.10			85.3	7.6	7.0
太7 "A"	6.29	K ₁ q ¹	泥 岩	48.1	15.1	16.7/未作
	11.14			49.6	16.4	13.2/20.8
松辽古15井 "A"	11.20	K ₁ qn ¹	泥 岩	83.3	9.1	6.9/0.5
	11.21			84.9	8.0	6.5/0.6
新疆油页岩 "A"	9.22	P ₂	油 页 岩	42.4	11.8	41.8/4.1
	11.12			39.6	15.0	45.3
新大隆 "A"	11.22上午		页 岩	33.0	30.2	17.4/19.3
	11.22下午			32.1	30.9	19.9/17.0
川南胜13井-12 "A"	5.9	Jc ²	含泥灰岩	71.7	9.0	11.9/
	8.9			71.8	10.5	10.4/
川南胜-13 "A"	8.17	Jc ²	泥质云岩	77.5	8.1	14.4
	9.7			76.0	8.1	14.8/1.1
川南胜-15 "A"	8.17	Jc ²	石 膏 夹 泥质条纹	85.6	7.0	7.4
	9.7			82.8	7.9	8.5

*表内数据均为5次测定的平均值、

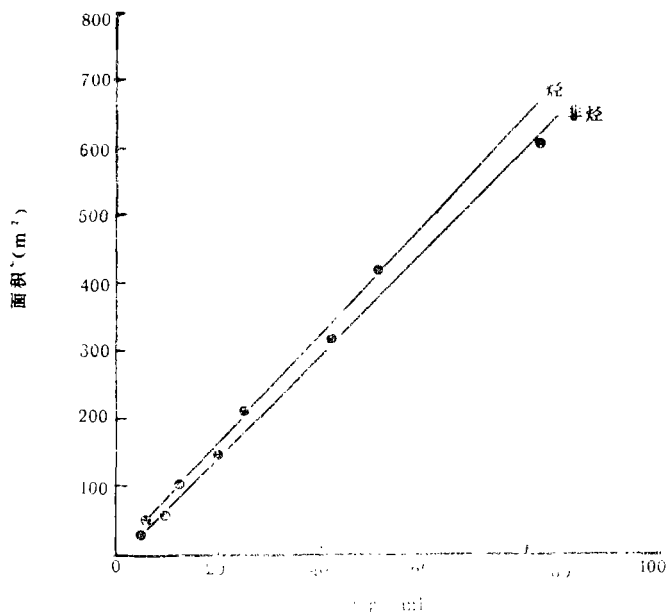


图2 烃和非烃响应值线性关系图

C_{18} 、 C_{24} 以及二苯噻吩和菲的响应值, 分别为3.6、4.9、6.0、6.6、5.1、6.0、7.4 ($\text{mm}/\mu\text{g}$), 可以认为 C_{14} 无损失。所以现行的抽提法所得沥青“A”均可无损地被检测。

6. 与柱层析比较

从表4可知, 对于一般生油岩沥青A样品, 如松辽古15井、太7井和新大隆页岩等, 两种方法测定结果基本一致。对于原油样品和高成熟度的碳酸盐岩样品, 饱和烃数据TLC/FID法高于柱层析法。其原因: (1) 柱层析法操作较繁杂, 轻质烃易于挥发损失; (2) 饱和烃含量高于70%以时, 柱层析法未能将饱和烃冲洗完全。

表4 TLC/FID与柱层析结果比较表

样品名称	饱和烃 (%)		芳 烃 (%)		胶质 + 沥青质 (%)	
	TLC/FID	柱层析	TLC/FID	柱层析	TLC/FID	柱层析
濮 原 油	54.8	53.6	19.4	16.6	20.0 + 4.7 24.7	11.4 + 3.7 15.1
苏北页岩油	77.2	67.8	6.3	7.3	16.5	7.08 + 5.68 12.76
苏北黄-1油	74.2	61.42	8.8	8.09	17.0	8.98 + 2.86 11.84
苏北S-115油	85.3	47.42	9.0	2.05	5.8	0.83 + 0.5 1.33
油页岩沥青“A”	40.2	36.3	17.0	12.0	42.5	29.1 + 3.2 32.3
松辽古15井“A”	81.0	79.3	9.5	11.0	8.9 + 0.6 9.5	10.9 + 0.7 11.6
太7井“A”	45.4	41.6	16.9	16.2	17.6 + 20.3 37.9	15.1 + 20.3 35.4
新大隆页岩“A”	33.1	33.1	14.1	12.9	52.8	19.9 + 26.6 46.5
川南胜13井-15“A”	85.0	68.9	7.0	7.7	8.0	7.1 + 3.0 10.1
川南胜13井-16“A”	76.4	58.1	9.1	9.9	14.5	15.2 + 4.9 20.1
川南胜-17	76.4	64.7	10.7	12.8	12.9	10.0 + 5.8 15.8
川南胜-50“A”	79.7	67.8	8.4	9.0	11.9	10.5 + 2.7 13.2

二、结 论

根据上述试验可归纳如下几点:

1. 与柱层析法相比, TLC/FID法具有简便快速、节约溶剂等优点, 同时分离效果、重现性能、线性关系等均优于柱层析法;
2. 由于本方法用样量少, 特别适合沥青含量极低或痕量样品的分析;
3. 对于原油和高成熟的碳酸盐岩样品的分析, 轻质烃部分损失较少, 基本能保留 C_{14} 以上正构烷烃馏份;
4. 鉴于以上优点, 可以认为本方法稳定可靠, 资料具可比性, 可建立以TLC/FID为基础的原油、沥青族组份定量分析方法。

(收稿日期: 1985年8月28日)

参 考 文 献

- [1] 林乐明等, 棒状薄层色谱氢焰扫描仪的研制, 分析仪器, 1981年4期。
- [2] Milan L. Selucky, 1983, Anal Chem, 55 141—143.
- [3] M. A. Poirier, P. Rahimi and S. M. Ahemed, 1984, J. Chromatogr. Sci., 22(3) 116—119.
- [4] J. I. Siakasits, 1970, Anal Chem, 42 (3) 351.
- [5] J. C. Sipos & R. G. Ackmah, 1978, J. Chromatogr. Sci., 16 (10) . 443.

APPLICATION OF TLC/FID GROUP COMPOSITIONAL
ANALYSIS OF MICRO-AMOUNTS OF EXTRACT

Yu Zhiqing

(Central Laboratory of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

There are certain limitations in present column chromatography for the group compositional analysis of extract. In order to get it improved, a new method which combines Thin Layer Chromatography (TLC) with hydrogen Flame Ionization Detector (FID) was adopted. TLC sintered bar is coated with silica gel or alumina as absorbent. After repeated chromatographic developments, the bar moves through flame detector at a constant rate, and each component is automatically scanned. This method is quick, precise and especially applicable to the analysis of carbonate rock sample with low extract content. Furthermore, because TLC bar has been burnt on hydrogen flame, the absorbent is reactivated, so that it needn't to be recoated. The sintered bar can be repeatedly used for about 50-100 times.