

# 氯仿沥青A连续抽提法的研究

余至清

(地质矿产部石油地质中心实验室)

作者针对索氏法抽提岩石可溶有机质中存在的问题,对索氏抽提器进行了改进,变索氏法溶剂对岩石的间断抽提,改为溶剂对岩石连续抽提。试验表明,泥岩、灰岩和页岩样品连续法抽提8小时的抽出量与索氏法抽提72小时相近,煤样连续法抽提24小时的抽出量与索氏法抽提100小时相近,提高抽提效率4—9倍。同时其族组份分析资料,与索氏法相比,具有连续性和可比性。

生油岩可溶有机质的抽提,目前国内外一般都采用索氏法。然而,也不可否认,由于它存在抽提效率较低、提抽时间过长等问题,不可避免地给研究工作带来许多不便。为此,国内外不少研究者曾作过许多富有成效的研究。例如西德的尤利希核研究中心地化室(D·Welte实验室)的二氯甲烷流动抽提;我国华北石油勘探开发研究院张明文的连续抽提法,都不同程度地提高了抽提效率。我们在前人工作的基础上提出连续抽提的设想。本连续抽提法主要是去掉索氏提抽器上的虹吸管,让冷凝管冷凝下来氯仿溶剂不断渗透到岩样中,同时通过静压作用连续流入烧瓶中,此过程连续不断进行,直至抽提完毕。

## 一、实验部份

### 1. 仪器和试剂

(1) 抽提装置: 装制由烧瓶、抽提器和回流冷凝管三部份组成。抽提器由索氏抽提器去掉虹吸管改装而成。

如果在抽提器的下颈部加一旋塞和一侧管,抽提完成后关闭旋塞通过侧管可蒸去过多的溶剂。

(2) 试剂与其它物质: 与现行的索氏抽提相同。

### 2. 样品

试验样品共20个,其中泥岩样8个,煤样7个,碳酸盐岩样品3个,页岩样2个。样品来自浙江、华北及本室等七个单位所送的不同地区、不同岩性和不同地质年代的样品。

### 3. 操作步骤

称取岩样50—100g(视有机质含量高低而定),装入一个滤纸筒中,然后将滤纸筒放入改装的抽提器中,在与抽提器相连接的烧瓶中加入250—300ml氯仿和1—2个紫铜

片, 将烧瓶浸入78—82℃的水浴中进行抽提, 从氯仿开始回流计时, 抽提8—24小时(煤24小时)。抽提完毕, 取下烧瓶在水浴锅内浓缩抽提液, 然后用塞有脱脂棉的漏斗进行过滤, 再蒸掉溶剂, 在40℃烘箱内恒重。本方法与现行的索氏抽提法做了的对比试验。所得氯仿沥青A用TLC/FID法分别进行族组份分析。

## 二、结果与讨论

### 1. 实验结果

本实验对选取的20个不同岩性的样品进行连续抽提法与索氏法的对比试验(表1)。另外, 我们还做了相同时间(8—24小时)两种方法的抽提量对比试验(见表2), TLC/FID法族组份测定(表3)和重现性试验(表4)。

表1 两种方法抽提结果对比表

样品编号	岩性	索氏抽提			连续抽提			与索氏法 相比增减 百分率 (%)	与索氏法 相比增减 绝对值 (%)
		岩样重 (g)	抽提时间 (小时)	沥青A含量 (%)	岩样重 (g)	抽提时间 (小时)	沥青A含量 (%)		
3	灰黑色炭质泥岩	41.5	72	$5.64 \times 10^{-2}$	100	8	$6.97 \times 10^{-2}$	+23.6	
4	深灰色泥岩*	100	72	$3.07 \times 10^{-2}$	100	8	$3.02 \times 10^{-2}$		-0.0005
5	深灰色泥岩	86	72	$7.18 \times 10^{-2}$	100	8	$7.43 \times 10^{-2}$	+3.5	
6	深灰色含粉砂质泥岩	100	72	$1.93 \times 10^{-1}$	100	8	$2.02 \times 10^{-1}$	+4.7	
8	黑色泥岩	100	72	$5.74 \times 10^{-2}$	100	8	$5.92 \times 10^{-2}$	+3.1	
9	黑色泥岩	100	72	$3.02 \times 10^{-1}$	100	8	$2.75 \times 10^{-2}$	-8.9	
10	无烟煤*	45	120	$2.96 \times 10^{-1}$	20	22	$3.32 \times 10^{-1}$	+12.2	
11	镜煤*	100	72	$1.22 \times 10^{-1}$	50	24	$1.62 \times 10^{-1}$	+32.8	
12	煤层*	52	120	$3.01 \times 10^{-1}$	50	24	$4.22 \times 10^{-1}$	+40.2	
13	煤层*	50	120	$4.02 \times 10^{-1}$	50	24	$4.65 \times 10^{-1}$	+15.7	
14	煤层*	50	120	$1.85 \times 10^{-1}$	50	24	$3.20 \times 10^{-1}$	+73.0	
15	黑色长焰煤	100	96	$9.79 \times 10^{-1}$	50	24	$8.86 \times 10^{-1}$	-9.5	
16	黑色长焰煤	50	96	1.57	42	24	1.80	+14.6	
18	灰-深灰色灰岩*	100	72	$1.74 \times 10^{-2}$	100	4	$1.97 \times 10^{-2}$		+0.0023
19	灰岩	100	72	$1.41 \times 10^{-2}$	97	8	$1.66 \times 10^{-2}$		+0.0025
20	灰岩	100	72	$1.09 \times 10^{-2}$	100	8	$1.28 \times 10^{-2}$		+0.0019
21	茂名油页岩	80	72	$3.75 \times 10^{-1}$	80	8	$3.73 \times 10^{-1}$	-0.5	
22	黑色页岩	100	72	$1.46 \times 10^{-1}$	100	8	$1.47 \times 10^{-1}$	+0.7	

\*取自过去的分析结果。

表2 两种方法相同时间抽提结果对比表

样品编号	岩 性	抽提方法	岩 样 重 (g)	沥 青 A (mg)			8 小时与索氏 72小时相比增 减百分率(%)
				8 小时	24小时	72小时	
6	深灰色含粉 砂质泥岩	索 氏	100	154.97	23.00	15.22	+4.5
		连 续	100	201.79	40.24		
22	黑色页岩	索 氏	100	97.03	18.60	30.08	+1.0
		连 续	100	147.21			

表3 两种方法“沥青A” TLC/FID族组份对比表

样品编号	岩 性	抽提方法	族 组 份							
			饱 和 烃		芳 烃		胶 质 + 沥 青 质			
			含 量 (%)	绝对偏差 (%)	含 量 (%)	绝对偏差 (%)	含 量 (%)	绝对偏差 (%)	含 量 (%)	绝对偏差 (%)
5	深灰色泥岩	索 氏	21.9	+4.9	28.9	-0.7	14.7	-0.7	34.5	-3.6
		连 续	26.8		28.2		14.0		30.9	
9	黑色泥岩	索 氏	28.0	0	25.0	-0.6	45.2	-0.8	3.6	+0.9
		连 续	28.0		24.4		44.4		4.5	
15	黑色长焰煤	索 氏	2.9	-0.4	25.4	-2.0	51.2	+3.8	20.5	-1.1
		连 续	2.5		23.4		55.0		19.4	
16	黑色长焰煤	索 氏	2.8	+1.2	14.3	+1.3	50.4	-4.6	32.6	+3.3
		连 续	4.0		15.6		45.8		35.9	
19	灰 岩	索 氏	69.3	+1.9	8.7	-0.8	13.2	-4.2	8.8	-5.3
		连 续	71.2		7.9		17.4		3.5	
20	灰 岩	索 氏	78.6	0	3.2	+1.8	11.5	-3.1	6.3	+1.2
		连 续	78.6		5.0		8.4		7.5	
21	油 页 岩	索 氏	11.7	0	12.1	+2.7	49.7	+0.5	26.5	-3.2
		连 续	11.7		14.8		50.2		23.3	
3	灰黑色炭质泥岩	索 氏	4.3	-0.1	32.5	+2.5	63.3		-2.5	
		连 续	4.2		35.0		60.8			
4	深灰色泥岩	索 氏	4.4	+1.5	25.2	-0.8	70.0		-0.3	
		连 续	5.9		24.4		69.7			
8	黑色泥岩	索 氏	3.4	-0.6	68.5	+4.1	28.1		-3.8	
		连 续	2.8		72.6		24.3			

表4 连续抽提法平行试验数据表

样品号	岩性	岩样重 (g)	抽提时间 (小时)	沥青A含量 (%)	相对偏差 (%)	绝对偏差 (%)
5	深灰色泥岩	100	8	$3.35 \times 10^{-2}$		0.0018
				$3.51 \times 10^{-2}$		
8	黑色泥岩	100	8	$5.92 \times 10^{-2}$	7.9	
				$6.93 \times 10^{-2}$		
9	黑色泥岩	100	8	$2.46 \times 10^{-1}$	5.6	
				$2.75 \times 10^{-1}$		
20	灰岩	100	8	$1.06 \times 10^{-2}$		0.0018
				$1.22 \times 10^{-2}$		
21	油页岩	80	8	$4.06 \times 10^{-1}$	0.9	
				$3.99 \times 10^{-1}$		

## 2. 两种方法抽提结果的讨论

(1) 抽提效率：由表1的实验数据可以看出泥岩、灰岩和页岩8小时的抽出量与索氏72小时的抽出量相当，最难抽提的煤样24小时抽出量亦超过索氏96—120小时的抽出量。抽提效率提高了4—9倍。由表2可见，索氏法8小时抽提泥岩抽出80.2%，页岩抽出66.6%（以72小时为抽“净”计算），连续法抽提8小时均达到100%。我们认为抽提效率提高的原因主要有两点。一是溶剂连续不断更新，大大优于索氏法。一般氯仿从回流冷凝管冷凝下来渗透到岩石样品内部大约20分钟左右，按此索氏抽提器每小时只能更新溶剂3—5次，而且溶液经过虹吸管向底部烧瓶回流时，往往由于烧瓶内的气压，使得相当一部份抽提液不能流回烧瓶。连续法则从冷凝管冷凝下来的新溶剂不断滴入样品筒上面，样品筒下面由于静压作用不断流出含有抽提物的溶液，这个过程连续不断地进行。显然，连续抽提法的抽提效率高于索氏法。另一点是溶剂的温度，连续法的溶剂不断更新，就能使与岩样保持较高的温度（即冷凝下来的热氯仿溶剂的温度），从而提高对有机质的溶解度。索氏法由于冷凝下来的热溶剂在抽提室要停留时间较长，必然溶剂温度有所降低。

(2) 族组份分析：用TLC/FID法分析测定了两种抽提方法所得的“沥青A”。除个别样品外，结果基本一致（表3），其相差均在允许误差范围内。9号样和15号样沥青A的抽出量虽比索氏法低一些（在误差范围内），但族组份结果完全一致。另外，19号灰岩比索氏法抽出量多2.5mg，沥青质却小5.3%，实际上19号样连续法4小时的抽出量已占8小时抽出量的96.6%；而后4小时的抽出量只有0.55mg重，接近称量允许的误差了。其原因可能是索氏法在长达72小时的时间内，抽提中各组份之间发生变化所引起。

(3) 重现性：由表4可见，连续抽提法结果的重现性，均在现行索氏法操作规程的误差规定范围之内，可认为重现性是好的。

### 三、结 论

1. 用氯仿抽提泥岩、灰岩、页岩中的有机质连续法8小时与索氏法72小时沥青A的抽出量相近, 煤样24小时与索氏100小时抽出量相近。不但效率提高4—9倍, 同时可以减少抽提过程中由于时间长而致沥青A组份可能发生变化。

2. 连续法抽出的沥青A的性质与索氏法的一样, 不影响有机地化资料的对比。与索氏法一样可以抽提100克的岩样, 能满足不同可溶有机质丰度样品的抽提。

本方法研究过程中得到石油地质中心实验室李执、王荣福、王鸿志、酆宪增及无锡化工研究设计院钱柏生等同志的支持和帮助, 在此一并致谢。

(收稿日期: 1988年5月6日)

## STUDY OF CONTINUOUS EXTRACTION OF BITUMEN A WITH CHLOROFORM

Yu Zhiqing

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

### Abstract

In view of problems with Soxhlet extraction for soluble organic matter in rocks, improvements were made on Soxhlet extractors. The discontinuous extraction of Soxhlet method on rocks with solvent is changed into continuous extraction of rocks with solvent. Experiments show that the extracted amounts of claystones, limestones and shales of continuous method for 8hrs were comparable to those of Soxhlet method for 72hrs. The extracted amounts of coal samples with continuous extraction for 24 hours was equal to that of Soxhlet extraction of 100 hours. Therefore the extractive efficiency is increased by 4—9 times. Moreover the data of group analysis show better continuity and comparability than those of Soxhlet methods.