

文章编号: 1001-6112(2010)05-0513-04

MOY 分子筛对生物标志化合物的分离 及其单体烃同位素测定研究

王汇彤^{1,2,3}, 魏彩云^{1,2}, 张水昌^{1,2,3}, 张大江¹, 王慧¹

(1. 中国石油勘探开发研究院 地质实验研究中心, 北京 100083; 2. 中国石油天然气集团公司 油气地球化学
重点实验室, 北京 100083; 3. 中国石油勘探开发研究院 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 利用国产的 MOY 分子筛对饱和烃组分中的生物标志化合物进行了柱层析分离研究, 结果表明: 用正己烷淋洗 MOY 分子筛填充的柱子可以将除去正构的饱和烃中的伽马蜡烷、甾烷、 β -胡萝卜素依次淋出, 说明 MOY 分子筛可用于分离富集甾烷、伽马蜡烷和 β -胡萝卜素, 但藿烷组分丢失。对分离组分的单体烃稳定碳同位素测定研究表明: MOY 分子筛在组分分离过程中无化合物的同位素分馏现象出现, 伽马蜡烷、 β -胡萝卜素的稳定碳同位素分析结果很好, 但分离的甾烷因基底较高, 其单体烃同位素测定重复性不理想。

关键词: MOY 分子筛; 甾烷; 伽马蜡烷; β -胡萝卜素; 生物标志化合物; 单体烃同位素分析

中图分类号: TE135

文献标识码: A

THE STUDY ON BIOMARKERS SEPARATION AND ITS CSIA BY MOY MOLECULAR SIEVE

Wang Huitong^{1,2,3}, Wei Caiyun^{1,2}, Zhang Shuichang^{1,2,3}, Zhang Dajiang^{1,2}, Wang Hui¹

(1. *Petroleum Geology Research and Laboratory Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China*; 2. *The Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China*; 3. *State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Beijing 100083, China*)

Abstract: This paper investigated the column chromatography separation of biomarkers in saturated hydrocarbons by Chinese MOY molecular sieve, the results show that gammarrance, steranes and β -carotane can be eluted from the column filled with MOY sieve in which *n*-alkanes was removed from saturated hydrocarbon. It was demonstrated that gammarrance, steranes and β -carotane could be enriched, but hopanes was lost. The results of compound specific isotope analysis (CSIA) shows that there were no compounds isotopic fractionation phenomena occurred during separation. The stable carbon isotope analysis results of gammarrance and β -carotane were good, while the stable carbon isotope analysis results of steranes were not ideal due to its relatively high baseline.

Key words: MOY molecular sieve; steranes; gammarrance; β -carotane; biomarker; CSIA

1 研究现状

生物标志化合物是原油和岩石抽提物中很重要的一类化合物, 通过对生物标志化合物的研究, 可以确定石油的母质类型、沉积环境以及成熟度等方面的信息, 是油源对比和油气二次运移等研究的主要目标化合物^[1]。随着单体烃稳定同位素测定技术的发展, 油气地球化学工作者开始生物标志化合物同位素的研究, 以得到更多、更详尽的信息, 解决过去不能解决的难题。要实现甾烷的稳定同位

素测定, 必须把它从石油或者岩石抽提物中分离出来, 排除其它共馏组分的干扰。对一些特殊样品的生物标志化合物测定, 国内外已经有报道: 从页岩、干酪根热解产物的部分生物标志化合物稳定碳同位素的测定, 到岩石可溶有机化合物、原油饱和烃组分的部分生标的同位素测定及应用^[2-9], 生物标志化合物稳定碳同位素测定技术正在石油基础研究领域及石油勘探领域发挥越来越重要的作用。

生物标志化合物单体的同位素分析技术的发展受控于生物标志化合物单体的制备和单体制备过程

中同位素的分馏^[1]。气相色谱和液相色谱在单体的分离过程中会使单体的同位素分馏,如毛细管气相色谱会使单体峰的前端富集¹³C,而峰的后端¹³C减少^[2]。因此,要得到准确的单体同位素数据必须对单体完整的峰进行处理,并且不能有其它“共溜峰”或者其它峰的前端和后端的干扰。高效液相色谱是分离单体最常用的手段,用 C₁₈反相液相色谱柱所制备的单体同样具有同位素的分馏现象,有时前后所收集的单体同位素值差别能达到 18%^[10],所以,反相柱液相制备样品必须要定量回收单体才能得到准确的同位素数据。色谱过程中之所以出现同位素的分馏现象,是因为化合物在柱上反复不断的“吸附”“脱附”造成的,而根据分子的形状和截面大小采用的分子筛分离生物标志化合物的技术就不会有同位素的分馏效应^[7]。

对于一些特殊生物标志化合物的单体烃同位素测定可以通过除去正构烷烃的方法实现,但对于多数的正常样品,除去正构烷烃后无法避免甾烷和藿烷的相互影响。因此,要实现生物标志化合物单体烃同位素的准确测定,首先要把甾烷和藿烷分离。在国外,Kenig 等^[7]利用超稳 Y 分子筛填料在高效液相色谱上分离出甾烷,实现了其同位素的测定,但 Kenig 等所用的超稳 Y 分子筛国内无法购到;另一家实现甾烷稳定同位素测定的是美国斯坦福大学的油气地球实验室,Moldowan 在北京召开的 AAAPG 地球化学国际会议上展示了结果^[8],但如何分离得到甾烷、藿烷只字不提,属于保密技术,只提供对外服务。在国内,对于甾烷、藿烷的分离研究还是一个空白,到目前为止,还没有看到关于这方面的研究报道。本文报道的是国产 MOY 分子筛分离饱和烃中甾烷和藿烷的结果,并利用分离出来的甾烷组分进行了其单体烃同位素的测定研究。

2 实验

2.1 实验用品

实验样品:玉门油田柳 43 井油样。

溶剂:正己烷、正戊烷、异辛烷等,所有溶剂等级为分析纯,使用前重蒸馏,色谱检验合格。

实验材料:细粒硅胶(40~50 μm),使用前 220 °C 活化 4 h;ZSM-5 分子筛,使用前 350 °C 活化 12 h;MOY 分子筛(中石化长岭炼油厂提供),使用前在 320 °C 活化 12 h;氮气等。

2.2 实验步骤

取油样 100 mg,在自制的加压玻璃柱中装填 6 g 细粒硅胶,用 20 mL 正己烷加压淋洗,制备出不含烷基苯、单芳甾的饱和烃组分。溶剂挥发后,用 3 g

ZSM-5 分子筛充填柱子,在氮气压力下,用 20 mL 异辛烷淋洗,得到饱和烃的异构烃和环状烃。

取异构烃和环状烃样品约 10 mg,置于 100 倍的不同分子筛填料填充的柱上端,在氮气压力下正戊烷淋洗,将馏分分段收集。氮气吹干柱子后,异辛烷抽提柱填料 8 h,收集抽提液并浓缩^[11]。

2.3 馏分的检测

全部分离过程所得到的各组分用色谱-质谱联用仪检测。色谱仪器是 Agilent 公司的 6890,质谱仪为 VG 公司的 Quttroll,柱子 HP-5,柱长 60 m,内径 0.25 mm。样品通过分流伐接入色谱仪,气化室温度 300 °C,载气 He,柱前压 1 MPa(145 psi)。色谱初始温度 70 °C,保持 5 min 后以 4 °C/min 升温速率升温到 220 °C,然后再以 2 °C/min 升温速率升温到 320 °C,并在此温度保持 15 min。传输杆温度 280 °C,离子源温度 220 °C,离子化方式为 70 eV 电子轰击,发射电流 200 μA。分析采用全扫描方式。

2.4 单体烃同位素检测

单体烃同位素检测的仪器由 Agilent 公司的 6890 色谱仪、Thermo 公司的燃烧炉和 MAT 253 同位素质谱仪组成,单体烃同位素标样来自美国 Indiana 大学。色谱条件:色谱柱为 DB-1(60 m×200 μm×0.25 μm),色谱初始温度 70 °C,保持 5 min 后以 4 °C/min 升温速率升温到 220 °C,然后再以 2 °C/min 升温速率升温到 320 °C,并在此温度保持 20 min。汽化室温度 300 °C,分流比为 20:1。燃烧炉温度 900 °C。同位素质谱仪的真空压力 1×10⁻⁸ Pa 左右,离子室离子化能量 70 eV,加速电压 10 kV。

3 结果与讨论

3.1 实验样品

实验所选用的样品来自玉门油田柳 43 井的油样,该样品经细粒硅胶柱处理后得到不含烷基苯、单芳甾、三芳甾的纯净饱和烃。饱和烃质谱检测图谱如图 1 示,从图 1 可以看出,玉门油田柳 43 井油样中的饱和烃具有完整的正构分布,支链化合物也很丰富。图 2 展示的是饱和烃经 ZSM-5 分子筛除去正构烃的质谱检测图谱,可以看出,甾烷、藿烷和 β-胡萝卜素等含量丰富,各种化合物也较完整,构型齐全,非常适合用于甾烷和藿烷的分离及其单体烃同位素测定的研究。

3.2 MOY 分子筛分离甾烷、藿烷的结果

MOY 分子筛是一种经过超稳处理的 Y 型分子筛,经过钼改性,主要应用于石油炼制过程中降烯烃的催化剂^[12],其分子通道孔径为 7~8 Å。收集正

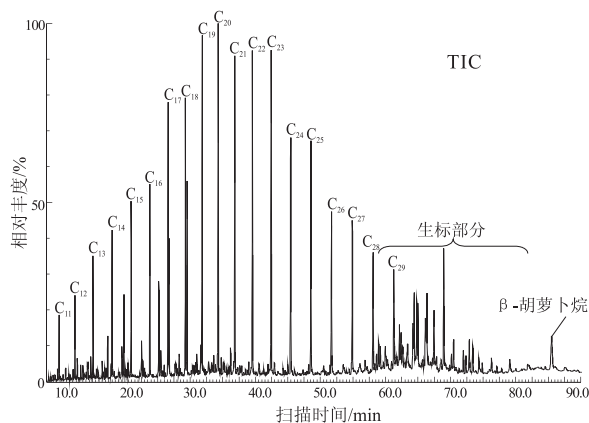


图 1 玉门油田柳 43 油样中饱和烃的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of alkanes isolated from crude oil sample of Well Liu 43 in Yumen Oilfield

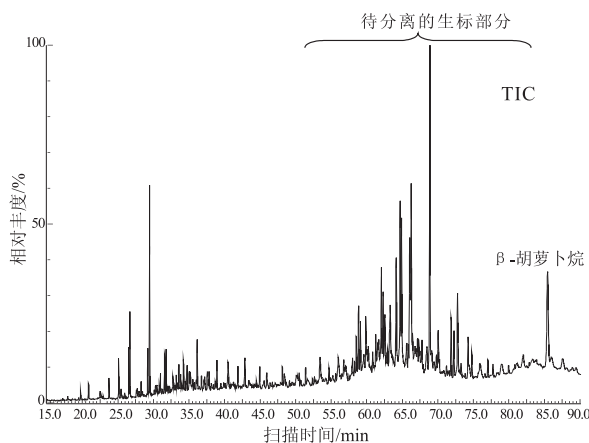


图 2 ZSM-5 分子筛分离得到的异构烃色谱图
Fig. 2 Chromatogram of isoalkanes and cycloalkanes prepared by ZSM-5 molecular sieve

戊烷从 MOY 分子筛填充柱上淋洗下来的馏分, 前 10 个馏分收集 0.5 mL, 后 2 个馏分收集 20 mL, 各馏分的色谱检定谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 伽马蜡烷首先被正戊烷从柱子上淋洗下来, 然后是甾烷、β-胡萝卜素; 在第 2 个 20 mL 的正戊烷淋洗组分中, 没有任何化合物被淋洗出来, 说明在该条件下 25 mL 的正戊烷已经足以把可以淋洗下来的化合物淋洗下来。在所有被淋洗下来的馏分中未能检测到藿烷组分; 用异辛烷对分子筛进行抽提, 无任何化合物出现。藿烷组分是否被 MOY 分子筛的通道牢牢地吸附, 以至于异辛烷抽提也无法使其溜出? 进一步的实验否定了这一推断: 用盐酸和氢氟酸的混合稀酸分解正戊烷淋洗后的 MOY 分子筛, 然后用正戊烷萃取, 浓缩萃取液进行色谱检测, 未检测出任何化合物。藿烷哪去了? 会不会是在正戊烷淋洗过程中催化剂作用使其分子键断裂, 形成了新的小分子化合物? 经咨询炼制专家认为: 常温下不可能有化学反应发生, 对淋洗下来的组分检测, 也没有发现有新的化合物出现。因我们的目标是分离出生物标志化合物进行其单体烃同位素的测定, 所以这一问题有待以后进一步的探讨。

MOY 分子筛做填料的柱层析方法, 可以分离、制备出不含五环藿烷(伽马蜡烷除外)的甾烷组分以及伽马蜡烷、β-胡萝卜素组分。

3.3 MOY 分子筛分离出甾烷的单体烃同位素测定结果

将色谱检定(图 3)后的各馏分进行单体烃同位素的测定, 分析结果见表 1。

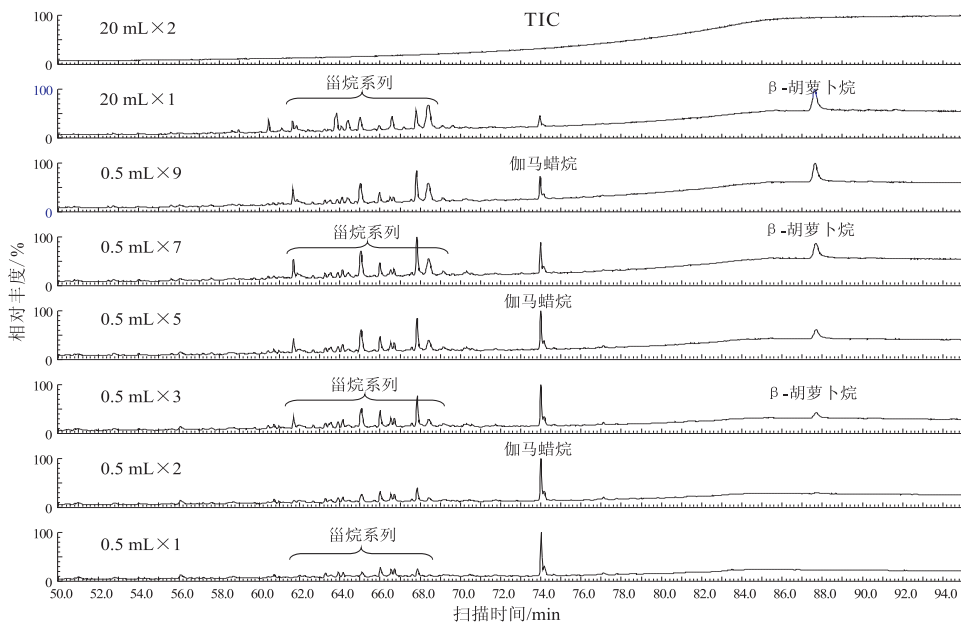


图 3 MOY 分子筛柱淋洗下来的各馏分色谱图
Fig. 3 Chromatogram of each fraction eluted from MOY molecular sieve column

表 1 MOY 分子筛分离出的化合物单体烃稳定碳同位素测定结果

Table 1 The stable carbon isotope analysis results of steranes prepared by MOY molecular sieve

馏分	$\alpha\alpha\alpha-$ $C_{27}S$	$\alpha\beta\beta-$ $C_{27}R$	$\alpha\beta\beta-$ $C_{27}S$	$\alpha\beta\beta-$ $C_{28}S$	$\alpha\alpha\alpha-$ $C_{28}R$	$\alpha\alpha\alpha-$ $C_{29}S$	$\alpha\beta\beta-$ $C_{29}R$	$\alpha\beta\beta-$ $C_{29}S$	$\alpha\alpha\alpha-$ $C_{29}R$	伽马 蜡烷	$\beta-$ 胡 萝卜烷
馏分 1	-25.7	—	-33.3	-34.4	—	-36.5	-31.4	-32.2	—	-34.7	—
馏分 2	-32.5	-35.0	-35.4	-32.9	-31.3	-32.6	-26.3	-35.6	-24.1	-36.8	-31.2
馏分 3	-30.4	-37.8	-40.5	-34.4	-31.4	-32.4	-28.4	-37.4	-30.2	-38.2	-31.5
馏分 4	-29.2	-29.5	-41.4	-33.2	-30.7	—	-28.1	-31.8	-24.4	-35.2	-31.6
馏分 5	-33.2	-32.5	-41.9	-29.1	-32.0	-34.1	-31.3	-32.3	-24.9	-36.0	-31.3
馏分 6	-29.2	-38.7	-46.6	-29.1	-30.7	-28.5	-32.7	-36.4	-26.2	-38.9	-31.9
馏分 7	-31.9	-39.8	-32.8	-32.7	-32.7	-34.5	-30.1	-34.2	-28.0	-36.9	-31.8
馏分 8	-26.1	-27.7	-30.6	-32.5	-32.0	-35.1	-30.1	-38.0	-27.8	-36.8	-31.8
馏分 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-31.8

由表 1 可以看出,伽马蜡烷、 β -胡萝卜素 9 个馏分分析结果非常接近,无论是各分析结果间的相对偏差还是标准偏差都符合中华人民共和国石油行业标准《有机质稳定碳同位素的测定方法》的质量要求,说明用 MOY 分子筛在制备过程中无化合物的同位素分馏现象出现,任一馏分的同位素分析结果可代表样品中该化合物的同位素结果;说明了分子筛分离制备用于同位素测定的化合物不需要关注回收率。表 1 也显示了其它甾烷的生物标志化合物稳定碳同位素分析结果,总的来说,不同馏分中的同一生物标志化合物的稳定碳同位素值差别很大,超出中华人民共和国石油行业标准所要求的误差范围。造成这一现象的原因是基底过高,经氧化炉燃烧后,信号干扰甾烷的测定。

合并 9 个馏分对各化合物单体进行稳定碳同位素分析,伽马蜡烷、 β -胡萝卜素的分析结果与各馏分单次测定的结果吻合;甾烷各构型仍然有较高的基底干扰,说明该方法分离出的甾烷组分还不能满足其单体烃稳定碳同位素的测定需要。

4 结论

MOY 分子筛可以用于饱和烃中甾烷、伽马蜡烷、 β -胡萝卜素的富集和分离,但分离制备的化合物只有伽马蜡烷、 β -胡萝卜素能够满足其单体烃同位素测定的需求,甾烷各组分用于测定其单体烃稳定碳同位素还需要进一步的工作。

参考文献:

[1] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The biomarker guide [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

[2] HAYES J M, FREEMAN K H, POPP B N, et al. Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4-6): 1115-1128.

[3] SIMONEIT B R T, SCHOELL M. Carbon isotope systematics of individual hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin, Gulf of California [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(9): 857-863.

[4] RUBLE T E, BAKEL A J, PHILIP R P. Compound specific isotopic variability in Uinta Basin native bitumens: paleoenvironmental implications[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6-7): 661-671.

[5] SCHOELL M, MCCAFFREY M A, FAGO F J, et al. Carbon isotopic compositions of 28, 30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(3): 1391-1399.

[6] 熊永强,耿安松,刘得光. 克拉玛依油田稠油中萜类化合物单体碳同位素组成[J]. *科学通报*, 1998, 43(12): 1312-1315.

[7] KENIG F, POPP B N, SUMMONS R E. Preparative HPLC with ultrastable-Y zeolite for compound-specific carbon isotopic analyses [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(11): 1087-1094.

[8] MOLDOWAN J M, DAHL J. Combining isotopes with biomarkers and diamondoids: A two-dimensional approach to paleoenvironmental characterization. AAAPG-2004 会议论文集[C]. 北京: [出版者不详], 2004: 135-137.

[9] 董爱正,张林晔,黄第藩,等. 饱和烃单体化合物稳定碳同位素测定方法[J]. *石油勘探与开发*, 1996, 23(2): 98-102.

[10] BIDIGARE R R, KENNICUTT M C, KEENEY-KENNICUTT W L, et al. Isolation and purification of chlorophylls a and b for the determination of stable carbon and nitrogen isotope compositions[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(2): 130-133.

[11] 王汇彤,魏彩云,张水昌,等. 国产 Y 型分子筛对甾烷、藿烷的吸附和脱附研究[J]. *石油实验地质*, 2010, 32(1), 71-75.

[12] 高益明. 改性 MOY 分子筛在降烯烃 FCC 催化剂中的应用[J]. *工业催化*, 2003, 11(7): 12-16.