

芳烃单体烃 GC/IRMS 分析分离的便捷柱色谱法

陈祖林^{1,2}, 张敏^{1,2}, 刘海钰^{1,2}

(1. 长江大学 地球环境与水资源学院, 武汉 430100;

2. 长江大学 油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 湖北 荆州 434023)

摘要:介绍了一种方便快捷、经济成本低,可将芳烃馏分中的萘系和非系化合物进行快速分离的小型柱色谱法。通过 GC-MS 分析检测结果表明,此方法可将芳烃中的萘系和非系化合物得到分离和纯化富集,解决了总芳烃馏分在气相色谱易出现的 UCM 鼓包和多取代基萘系物和非系物的共溢出现象。并通过 GC-IRMS 分析萘系和非系化合物中单体烃碳同位素值检测,取得了很好的效果。此方法试剂用量少、分析步骤简单快捷,可用于芳烃馏分单体烃碳同位素分析的前处理中。

关键词:芳烃;单体烃碳同位素;柱色谱;萘系物;非系物

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Micro-column convenient chromatography for separation of aromatic hydrocarbon compound and GC/IRMS analysis

Chen Zulin^{1,2}, Zhang Min^{1,2}, Liu Haiyu^{1,2}

(1. College of Earth Environment and Water Resources, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 2. Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Ministry of Education, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China)

Abstract: An easy and economic method to separate alkylated naphthalenes and alkylated phenanthrenes from aromatic hydrocarbons was introduced in this paper. The GC-MS tests showed that this method could provide a complete and enriched separation of alkylated naphthalenes and alkylated phenanthrenes from crude oils and sedimentary samples, solving the problem that several methyls were difficult to determine accurately by GC-MS tests because of heavy co-elution and laying the foundation for free carbon isotope tests. As an application, this method can be used for aromatic hydrocarbons of monomer hydrocarbon carbon isotope analysis of pre treatment.

Key words: aromatic compound; single molecule carbon isotope; column chromatography; alkylated naphthalenes; alkylated phenanthrenes

1 研究目的

随着各油田油气藏开发的逐步深入,对油气藏所具有的多期充注等问题备受关注。由于在多期充注中其烃类组分具有显著差异,因而在解决这种复杂油气藏的油源、沉积环境、热演化史等方面需要开展对有机质中各组分的地球化学精细对比,以便获得更为准确、可靠的油源信息^[1-5]。

芳烃作为原油和沉积有机质中的一个重要组成部分,它可以提供烃源岩中许多的古生物地球化学背景、有机质热演化史和沉积环境等相关信息。色谱一同位素比值质谱分析(GC/IRMS)技术现已成为油气地球化学研究中一种常规的分析技术。

因此,对芳烃化合物单体烃同位素的进一步分析具有重要的理论和现实意义,目前国内外在这些方面开展了一些工作^[6-9]。但由于芳烃中化合物种类复杂,含量丰富。目前已鉴定出的化合物已有 180 多种。且化合物的同系物多,异构体复杂,导致许多化合物有着同样的化学性质,因而在分离中很难得到单个化合物的信息,极易出现同系列、同分异构体的化合物相互影响、共溢出现象。针对芳烃化合物分析测试技术特别是前处理一直是制约其应用的主要问题^[10-11]。

目前文献报道中人们往往是基于总芳烃组分在 GC-MS 的分析基础上,直接在总芳烃谱图中识别各种化合物并提取其中所含的化合物信息。但

收稿日期:2012-05-12;修订日期:2013-04-18。

作者简介:陈祖林(1973—),男,博士生,讲师,从事有机地球化学科研及实验工作。E-mail: chenzulin@126.com。

通讯作者:张敏(1962—),男,博士,教授,从事有机地球化学与石油地质学科研和教学。E-mail: zmjpu@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(40973041)、湖北省自然科学基金(2009CDB205)和高等学校博士点基金(博导类)项目(20104220110001)联合资助。

对有些复杂结构的化合物这种方法的可信度值得探讨。特别是几种化合物在 GC 中易出现共溢出现象时就难以得到更为准确的信息。为此,国内外有机地球化学家们进行了一系列的研究,在 TLC 和 HPLC 的方面对芳烃馏分进一步分离纯化,以便在 GC 中采用色谱柱能得到较好的单个化合物的信息。这样为进一步研究芳烃化合物提供了可能^[11-13]。

本文尝试采用一种小型填充柱色谱的方法,利用简单的芳烃中不同化合物在中性氧化铝的吸附性的差异来分离纯化芳烃馏分,以达到在 GC-IRMS 中分析的要求。

2 实验部分

2.1 样品预处理

称原油或氯仿沥青“*A*”样品 60 mg 左右置于 50 mL 三角瓶中,加入正己烷 40 mL,超声波中震荡后,静置 12 h 后过滤去掉沥青质,待分离。

2.2 试剂与材料

实验试剂有:正己烷(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、三氯甲烷(分析纯)和乙醇(分析纯),所有试剂使用前均经重蒸纯化。柱色谱使用吸附剂为中性氧化铝(分析纯),使用前在马弗炉中 450 °C 活化 4 h 后放置 120 °C 烘箱中备用。

2.3 萘、菲系列化合物的分离

取 60 mg 样品用正己烷沉淀析出沥青质,其可溶组分经浓缩后,通过中性氧化铝层析柱(内径 0.6 cm,长为 12 cm),层析柱内加入 0.6 g 中性氧化铝(长度 8 cm),分离出饱和烃、芳烃、非烃。用 6 mL 正己烷洗脱饱和烃,芳烃用 2:1 的二氯甲烷—正己烷混合溶剂洗脱,非烃用无水乙醇和三氯甲烷分别洗脱,分离获得芳烃组分在室温下使溶剂自然挥发。

其中所得芳烃用于下一步分离,实验使用色谱柱内径为 0.6 cm,长为 12 cm,柱内所填充固定相为中性氧化铝,长 6 cm,在加载芳烃组分之前,先用正己烷洗固定相中性氧化铝。分离方法:(1)用正己烷/二氯甲烷(体积比 95:5)6 mL 洗脱二环芳烃,即萘系化合物;(2)用正己烷/二氯甲烷(体积比 90:10)6 mL 洗脱三环芳烃,即菲系化合物。

3 分析与讨论

3.1 GC 和 GC-MS 测试

芳烃组分纯化分离所得的二环萘及萘系化合物和三环的菲及菲系化合物的 GC 分析是在安捷伦 HP6890N 气相色谱分析仪中完成。色谱条件:

HP-5MS 色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm),起始温度 100 °C,保持 1 min,以 2 °C/min 升至 300 °C,恒温 10 min;载气为氮气,恒流模式。GC-MS 分析是在安捷伦 HP6890N 气相色谱/MSD5975 质谱联用仪中完成。色谱条件与 GC 完全一致,载气为氮气。质谱条件:EI 模式,离子源 70 eV,离子源温度为 200 °C,质量扫描范围 50~500。

将上述分离的萘、菲系化合物进行 GC-MS 分析。分别用萘系物的特征离子峰 m/z 128(萘)、 m/z 142(甲基萘)、 m/z 156(二甲基萘或乙基萘)、 m/z 170(三甲基萘)、 m/z 184(四甲基萘)、 m/z 198(五甲基萘)及菲系物的特征离子峰 m/z 178(菲)、 m/z 192(甲基菲)、 m/z 206(二甲基菲或乙基菲)、 m/z 220(三甲基菲)鉴定(图 1,2)。

在分离二环和三环的实验中,对正己烷/二氯甲烷分别尝试过比例 92:8 和 80:20,并跟踪了 GC-MS 测试,结果显示都不能完全分析纯化萘、菲系物组分,要么是洗脱不够,菲系物残留在柱子中;要么是洗脱过量,出现 UCM 鼓包,未达到同位素分析的要求。因此在多次尝试后,通过上述的两步分离法解决了问题,萘、菲系物可在色谱上得到非常好的分离,对于一个正常原油,基本不存在本底,完全能满足萘、菲系物单体碳同位素的分析测试需求。整个实验过程大约用时 15 min,操作简便,试剂用量少;整个分离过程的最佳实验温度为 20 °C 左右,因为温度太高将使溶剂挥发较快,萘系化合

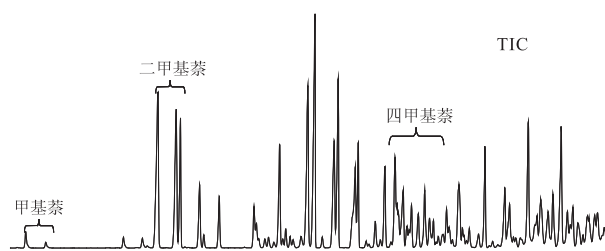


图 1 芳烃馏分中萘系化合物的总离子流
Fig. 1 Total ion current of alkylated naphthalenes from aromatic fractions

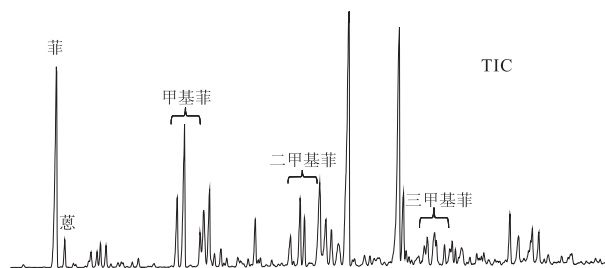


图 2 芳烃馏分中菲系化合物的总离子流
Fig. 2 Total ion current of alkylated phenanthrenes from aromatic fractions

物中萘的损失较为严重。在第一步分离时芳烃馏分不能用吹干的方式驱赶溶剂,那样也会造成萘系化合物损失。原油样品加载量不宜过大,中性氧化铝在实验之前需充分活化后使用。

3.2 GC-IRMS 测定

GC-IRMS 测定使用的是 Isoprime GV 型色谱—同位素质谱,采用的是 HP-5MS 色谱柱 (60 m×0.32 mm×0.25 μm)。升温程序为起始温度 100 °C,保持 1 min,以 2 °C/min 升至 300 °C,恒

温 10 min,载气为氦气,恒流模式。所有条件和色谱—质谱仪一致。以便在同位素质谱中的化合物定性依据质谱的保留时间和峰型来进行,以提高定性的准确性。

图 3 和图 4 分别给出了芳烃馏分中萘系和非系化合物的 GC-IRMS 的 45/44 和 44M[V]图,对于萘系和非系化合物随时间变化的峰信号,分别积分每个峰质量 44、45 和 46 的离子流,并测出同位素的值(表1)。从图中可以看出萘系和非系化合

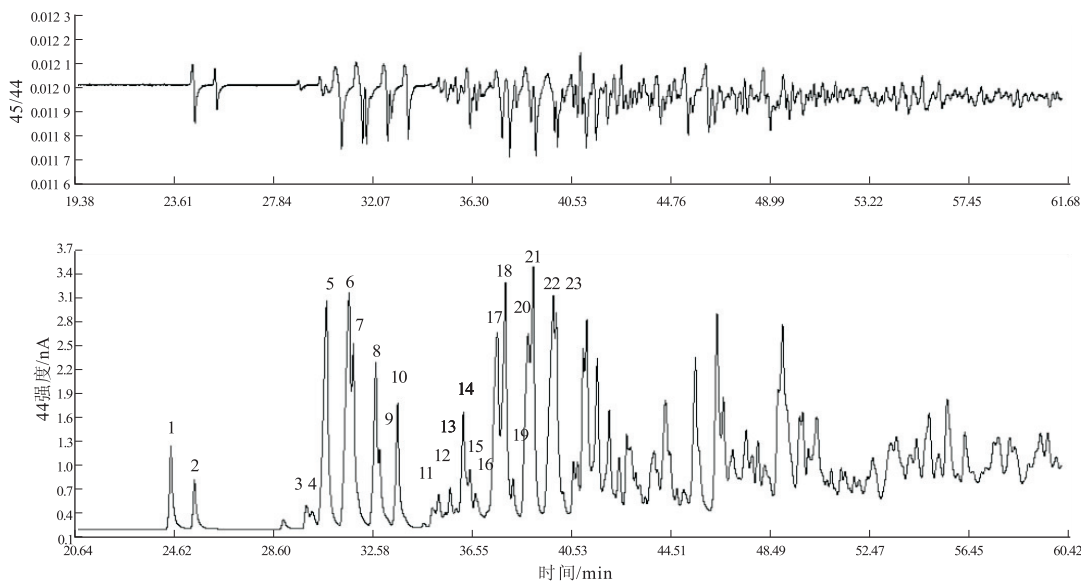


图 3 芳烃馏分中萘系化合物 GC-IRMS 45/44 和 m/e 44 离子流质谱

图中 1~23 峰号的含义见表 1。

Fig.3 GC/IRMS of alkylated naphthalenes showing the ratio of m/z 45/44 and the detector response at m/z 44, respectively

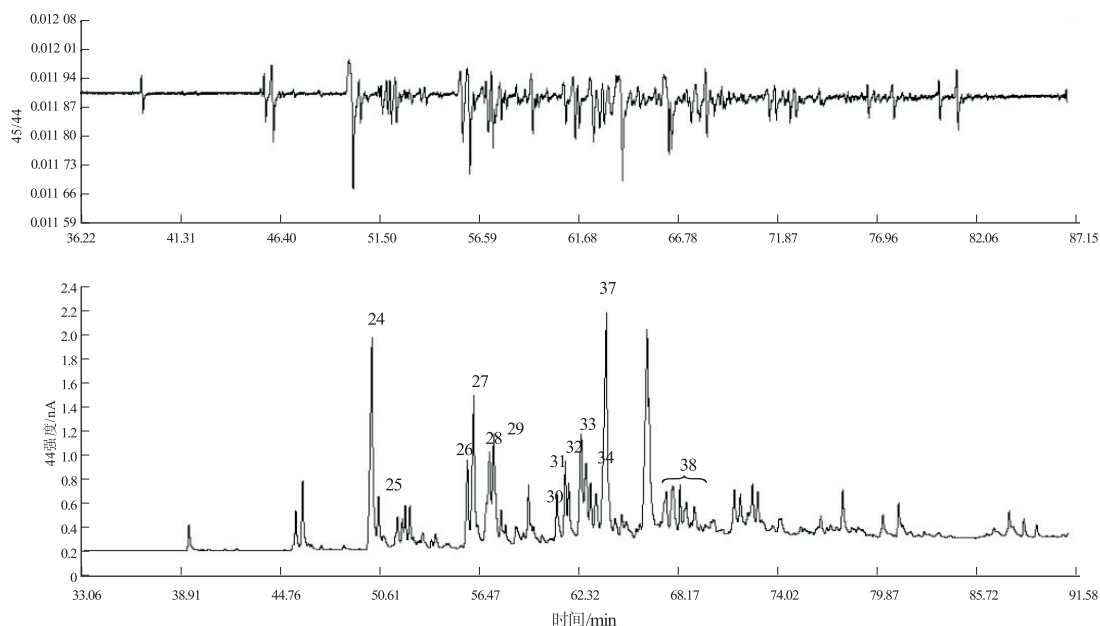


图 4 芳烃馏分中菲系化合物 GC-IRMS 45/44 和 m/e 44 离子流质谱

图中 24~38 峰号的含义见表 1。

Fig.4 GC/IRMS of alkylated phenanthrenes showing the ratio of m/z 45/44 and the detector response at m/z 44, respectively

表1 芳烃馏分中萘系和菲系
单体烃系列碳同位素平行分析结果

Table 1 Parallel analysis of single molecule carbon isotope of alkylated naphthalenes and alkylated phenanthrenes from aromatic fractions

峰号	化合物	第1次测定 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	第2次测定 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	标准偏差
1	2-甲基萘	-28.1	-28.5	0.263
2	3-甲基萘	-27.9	-28.0	0.062
3	2-乙基萘	-26.8	-27.0	0.110
4	1-乙基萘	-27.6	-26.5	0.764
5	2,7-二甲基萘	-29.8	-30.1	0.177
6	1,7-二甲基萘	-24.9	-25.7	0.550
7	1,3+1,6-二甲基萘	-38.0	-36.5	1.053
8	1,4-二甲基萘	-26.3	-25.1	0.873
9	1,5-二甲基萘	-31.5	-32.0	0.360
10	1,2-二甲基萘	-31.2	-31.0	0.149
11	3-甲基联苯	-29.6	-30.0	0.286
12	4-甲基联苯	-30.4	-31.2	0.583
13	三甲基萘	-34.0	-35.0	0.707
14	1,3,7-三甲基萘	-25.3	-26.1	0.552
15	1,3,6-三甲基萘	-33.9	-34.0	0.078
16	1,4,6+1,3,5-三甲基萘	-31.3	-32.0	0.475
17	2,3,6-三甲基萘	-30.8	-31.2	0.314
18	1,2,7-三甲基萘	-35.4	-36.0	0.418
19	1,6,7-三甲基萘	-29.2	-30.1	0.666
20	1,2,6-三甲基萘	-27.5	-28.0	0.371
21	1,2,4-三甲基萘	-30.8	-32.1	0.916
22	1,2,5-三甲基萘	-31.9	-33.0	0.767
23	1,4,5-三甲基萘	-33.2	-34.5	0.938
萘系物平均值				
24	菲	-27.3	-27.0	0.241
25	蒽	-29.2	-29.0	0.136
26	3-甲基菲	-26.5	-26.9	0.314
27	2-甲基菲	-28.6	-31.0	1.676
28	9-甲基菲	-29.0	-25.8	2.275
29	1-甲基菲	-31.3	-32.5	0.851
30	3,6-二甲基菲	-27.9	-29.7	1.278
31	2,6+3,5-二甲基菲	-27.5	-26.2	0.890
32	2,7-二甲基菲	-33.3	-34.1	0.581
33	2,10-二甲基菲	-26.9	-26.5	0.292
34	1,6-二甲基菲	-31.4	-32.0	0.450
35	2,3-二甲基菲	-32.1	-33.1	0.679
36	4,9+1,9-二甲基菲	-28.9	-29.3	0.313
37	芘	-26.7	-26.8	0.079
38	三甲基菲	-33.0	-32.6	0.283
菲系物平均值				
		-29.3	-29.5	0.141

物均可以在色谱柱中达到基线分离,其相关化合物的特征峰也较为明显。结合 GC-MS 分析中的保

留时间,可以定出萘系和菲系化合物的甲基、二甲基以及三甲基化合物。

表1中列出了芳烃馏分中萘系和菲系单体烃系列稳定碳同位素2次测定的结果。可以看出,大部分的标准偏差均在0.5左右,可见其测定的值能够达到要求。

4 结论

采用小型层析色谱柱吸附芳烃馏分样品,用逐步增加洗脱溶剂极性的方法可以实现对芳烃中萘系和菲系化合物的完全分离、纯化富集,同时可以除去传统方法中芳烃馏分中的其他物质,对芳烃色谱中常见的 UCM 色谱鼓包实现基线分离。从 GC-IRMS 测试结果看,此方法能满足芳烃中单体烃同位素组成测定的要求。

参考文献:

- [1] 熊永强,耿安松,廖玉宏,等. 原油中烷基萘和烷基菲的碳同位素组成研究[J]. 新疆石油地质,2004,25(4):355-357.
- [2] SY/T 5119-1995. 岩石可溶有机物和原油族组分柱层析分析方法[S]. 北京:石油工业出版社,2004.
- [3] 张文正,管川莉,李先奇,等. 塔里木盆地凝析油单体烃碳同位素特征与成因分析[J]. 沉积学报,1990,8(2):111-114.
- [4] 赵孟军,黄第藩. 不同沉积环境生成的原油单体烃碳同位素分布特征[J]. 石油实验地质,1995,17(2):171-179.
- [5] 张晓宝,刘文汇. 有机物质单体烃同位素国内外研究现状[J]. 天然气地球科学,1996,7(4):29-33.
- [6] 熊永强,耿安松. GC-IRMS 技术在地球化学中的应用现状与前景[J]. 矿物岩石地球化学通报,1996(2):128-137.
- [7] 福尔 G. 同位素地质学原理[M]. 潘耀兰,乔广生,译. 北京:科学出版社,1983.
- [8] 王大锐. 油气稳定同位素地球化学[M]. 北京:石油工业出版社,2000.
- [9] Grizzle P L, Thomson J S. Liquid chromatographic separation of aromatic hydrocarbons with chemically bonded (2,4-dinitroanilinopropyl) silica[J]. Anal Chem,1982,54:1071.
- [10] Jiang C Q, Li M W, van Duin A C T. Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography[J]. Organic Geochemistry,2000,31(7/8):751-756.
- [11] 周佩瑜,孙永革. 原油中萘系物柱色谱快速分离技术及其初步应用[J]. 地球化学,2008,37(5):512-518.
- [12] 周佩瑜. 石油烃中烷基萘的形成机理及其地球化学意义[J]. 地质科技情报,2008,28(5):92-98.
- [13] 程中弟,肖延荣,葛修丽. 气相色谱法分析原油及岩石抽提物中的链状烷烃及其应用[J]. 分析测试通报,1983,2(试刊):32-37.