

文章编号: 1000-0550 (2005) 04-0747-06

饱和烃经 5Å 分子筛络合前后单体烃碳同位素分析对比研究

杜 丽 李立武 孟仟祥 房 玄 丁万仁 王 广

(中国科学院气体地球化学重点实验室 兰州 730000)

摘 要 通过对自配标准样品(正构烷烃)进行 5Å 分子筛吸附试验,测定了用 5Å 分子筛吸附法分离前后正构烷烃、异构烷烃和环烷烃碳同位素值,探讨试验前后碳同位素值的变化。尽管实验过程中样品经过 85 长时间加热回流及吸附样品的 5Å 分子筛用氢氟酸酸化处理,但实验结果经仪器检测,证明该方法对正构烷烃碳同位素值影响因素不大。本文还介绍了原油和煤可溶有机质中饱和烃络合前后的单体烃碳同位素分析方法。并在前人工作的基础上,改进采用微型索氏抽提加热回流实验装置,既提高了样品的回收率,也减少了样品中轻组分的损失。

关键词 单体碳同位素 5Å 分子筛 正构烷烃 索氏抽提

第一作者简介 杜丽 工程师 在读硕士研究生 地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

原油及沉积有机质中单体化合物碳同位素值的检测是近十年来发展起来的一门新技术^[1]。这一新技术的问世,使对碳同位素的研究进入了分子级的水平,它可以帮助地球化学家探索沉积有机物的起源、演化。尤其是对生物标记化合物的碳同位素的研究,可能有助于更准确地认识古沉积环境中各种古生物源的分布^[2,3]。由于正构烷烃是沉积有机质和原油的一种重要化学组分,具有多种成因和来源,其组成和碳数分布特征能反映有机质类型,沉积环境特征和热演化史。所以对准确分离正构烷烃,异构烷烃及环烷烃的方法研究更显重要^[4,5]。目前把饱和烃分离成正构烷烃、异构烷烃和环烷烃的方法大致有四种,硅烷、5Å 分子筛吸附法、尿素法和硫尿络合法。5Å 分子筛吸附法回收率高,操作简便,人为因素影响少,无污染,分离完全,是通常采用的一种分离方法^[4]。早在 20 世纪 60 年代,国外就已开展了 5Å 分子筛吸附分离法的研究。董爱正等^[6]介绍了饱和烃预分离方法和正构烷烃以及在萜类化合物单分子碳同位素测定方法。朱雷、史权^[7]介绍了吸附法分离饱和烃组分在石油地球化学中的应用。但对测定结果的影

响因素讨论的较少。李钜源探讨了单分子烃碳同位素分析方法及影响因素^[8]。但 5Å 分子筛吸附法本身是否会影响正构烷烃碳同位素值的准确度,文中没有探讨。本文通过对自配标准样品(正构烷烃)进行了 5Å 分子筛吸附法试验,对试验前后碳同位素值进行对比,探讨 5Å 分子筛吸附法本身是否会影响正构烷烃碳同位素值分析结果的准确度。另外对塔里木盆地原油,吐哈盆地煤岩样品中饱和烃进行 5Å 分子筛吸附分离,分离前后的样品分别用气相色谱—质谱(GC—MS),气相色谱—单体碳同位素质谱(GC—RMS)进行检测,其结果及数据对比,有一定的规律性,对西部盆地的复杂油源研究等提供了有意义的手段。

2 样品与分析

2.1 试剂

5Å 分子筛、层析硅胶和层析中性氧化铝,氢氟酸,分析纯石油醚(30~60),氯仿、二氯甲烷、正己烷和异辛烷。5Å 分子筛为大连红光化工厂生产,粒状(0.19~0.25 mm);层析硅胶和层析中性氧化铝,使用前用氯仿抽提至不发荧光。所有试剂用前均需要重蒸馏纯化。

2.2 样品来源及实验方法

本实验选用四个样品,自配标准样品一个,用 $n^{13}C_{14}$ 、 $n^{13}C_{16}$ 、 $n^{13}C_{18}$ 、 $n^{13}C_{23}$ 、 $n^{13}C_{28}$ 、 $n^{13}C_{32}$ 六个分析纯标准样品混合配制而成。原油样品一个,为塔里木盆地轮南地区沙 14 井原油(层位 O_1 ,井段 5 295.3 ~ 5 380.1 m)。煤样两个,为吐哈盆地八道弯组地表样, R_o (%) 分别为 0.47(煤 0)、0.53(煤 1)。煤样粉碎至 100 目,在索氏抽提器中用氯仿抽提 72 小时。将氯仿沥青“A”及原油样品用正己烷沉淀脱去沥青质后,用氧化铝-硅胶层析柱进行族组分分离,分别用石油醚、二氯甲烷和甲醇做冲洗剂得到饱和烃、芳烃和非烃组分。将饱和烃自然挥发溶剂称重后,进行

GC-MS和 GC-IRMS分析。

自配标准样品等量称取三份,分别加入异辛烷溶解,把 5Å 分子筛和溶于标准样品的异辛烷溶液装入 50 ml 的标准口烧瓶内,上置微型索氏抽提器,在 85 °C 下加热回流 18 小时,使 5Å 分子筛充分吸附正构烷烃。加热完毕,过滤异辛烷溶液。将吸附正构烷烃的 5Å 分子筛缓缓加入到氢氟酸中酸解,破坏分子筛的结构,用蒸馏水稀释后,用正己烷萃取,得到正构烷烃,实验流程见图 1。将分离后的样品称重,实验结果及未处理标准样品用 GC-IRMS 仪器检测碳同位素值。

饱和烃样品依照上述实验步骤,加热抽提完毕

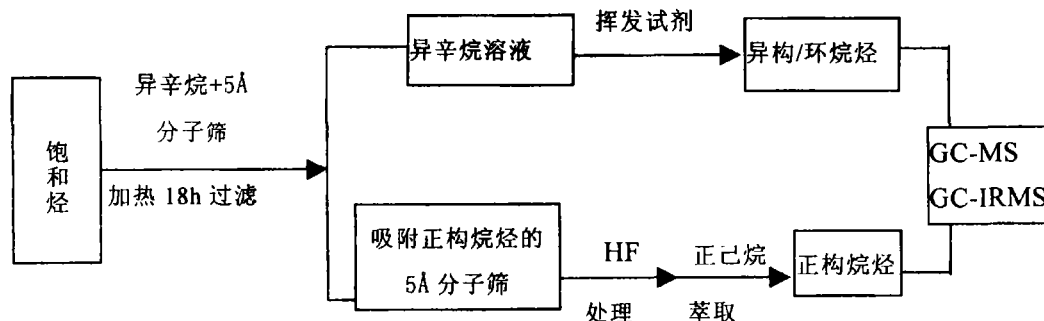


图 1 5Å 分子筛络合饱和烃中正构烷烃实验流程图

Fig 1 Experimental flow chart of *n*-alkanes saturated hydrocarbon complexation by 5Å molecular sieve

后,过滤异辛烷溶液,挥发溶剂,得到异构烷烃和环烷烃备用。将吸附正构烷烃的 5Å 分子筛缓缓加入到氢氟酸中酸解,破坏分子筛的结构,用蒸馏水稀释后,用正己烷萃取,得到正构烷烃。将分离后的样品称重,计算回收率(见表 1),并进行 GC-MS 和 GC-IRMS 分析。

表 1 沙 14 井原油饱和烃中正构烷烃和异构/环烷烃回收结果

Table 1 Recovery result of *n*-alkanes and iso-alkanes of the saturated hydrocarbon of crude oil from Borehole Sha-14

次 数	饱和烃 /mg	回收量 /mg		回收率 /%		合计
		正构烷烃	异构与环烷烃	正构烷烃	异构与环烷烃	
1	10.4	5.0	4.3	48.1	41.3	89.4
2	10.8	5.9	4.1	54.6	37.9	92.5

2.3 仪器与质量保证

对分离前后的样品分别进行气相色谱-质谱联

用仪(GC-MS)和气相色谱-单体碳同位素质谱联用仪(GC-IRMS)检测。气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)是美国安捷伦公司生产。气相色谱仪:6890N(GC),载气:高纯 He;色谱柱:美国 J&W 公司生产 HP-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)弹性石英毛细柱;气化室温度为 290 °C,柱箱升温程序:80 °C - 4 °C/min-290 °C,恒温 30 分钟。质谱仪:5973N 四极矩质谱仪;离子源:EI 源;离子源温度 230 °C;四极杆温度 130 °C;离子源电子能量:70 eV。气相色谱-单体碳同位素质谱联用仪(GC/C/delta Plux XP)是德国 Thermo Finnigan 质谱公司生产的新型仪器。气相色谱条件:HP-5 石英毛细管色谱柱(50 m × 0.32 mm × 0.25 μm),升温程序:80 °C 恒温 5 min,以 3 °C/min 程序升温至 300 °C,恒温 30 min;载气高纯 He,碳同位素比值经 PDB 标准换算。

单体碳同位素分析中化合物间良好的分离,基线及仪器状态的稳定是数据质量的保证,本实验每天用标准样品(数据由胜利油田等三家单位相互比对后

提供)进行仪器状态标定。该标样由色谱纯正构烷烃 $n^{13}C_{16}$, $n^{13}C_{18}$, $n^{13}C_{20}$, $n^{13}C_{22}$, $n^{13}C_{24}$, $n^{13}C_{26}$, $n^{13}C_{28}$, $n^{13}C_{30}$, $n^{13}C_{32}$ 配制而成。标样参考值及分析过程中的检测结果见表 2。

从表中可以看出,所有单体化合物的标准偏差值不大于 0.5‰,表明仪器状态稳定,测试结果可信。

3 结果与讨论

3.1 自配标准样品络合前后碳同位素值对比

由表 3 可以看出自配标准样品,经 5 次碳同位素值测定,测定结果的平均值,与三份等量的经 5Å 分子筛络合后自配标准样品的碳同位素值测定结果的平均值接近,标准偏差均在 0.5‰ 范围内。说明 5Å 分子筛吸附正构烷烃过程中,尽管样品经过 85 长时间加热回流,吸附后 5Å 分子筛用氢氟酸酸化处理,但正构烷烃碳同位素测定结果的准确度没有受到太大影响。这一实验结果,可以使地球化学工作者,在分析处理碳同位素数据时,排除考虑实验方法引入的误差,提高了工作效率。

3.2 原油及煤样络合前后对比

由图 2 沙 -14 井原油饱和烃总离子流谱图中可以看出,该样品饱和烃主要以正构烷烃为主,异构及环烷烃相对丰度很低,很难直接检测出它们的碳同位素比值^[7]。但由络合后沙 -14 井异构及环烷烃总离子流谱图中可以看出(图 4),由于分离掉正构烷烃,大大提高了异构及环烷烃的相对丰度,用 GC-MS 联用仪和 GC-RMS 联用仪,可直接检测出类异戊二烯和甾萜类生物标志化合物,以及碳同位素值,表 4 列出了主要化合物名称及碳同位素比值。另外,从图 3 和表 5 中还可以看出,正构烷烃碳同位素值络合前后的变化,络合前碳同位素值比络合后普遍偏重。由表 5 中还可以看出由于该油样重烃组分较多,从 nC_{25} 以后许多峰都有共溢现象,所以 ^{13}C 值变化较大。

另外,从煤 0 和煤 1 两个样品的碳同位素值和分布表(表 6、表 7)中也可看出,络合前正构烷烃碳同位素值普遍比络合后偏重。且络合前碳同位素之间差异较大,络合后大部分碳同位素值前后比较接近,如表 6 中所示 nC_{20} 、 nC_{21} 两碳同位素值与相邻的碳同

表 2 混合标样多次测量的碳同位素值(‰)

Table 2 The carbon isotope composition of the mixing standard samples by multiple measurement

化合物	$^{13}C_{16}$	$^{13}C_{18}$	$^{13}C_{20}$	$^{13}C_{22}$	$^{13}C_{24}$	$^{13}C_{26}$	$^{13}C_{28}$	$^{13}C_{30}$	$^{13}C_{32}$
参考值	-43.5	-44.4	-34.8	-28.6	-25.9	-32.6	-41.7	-29.6	-26.9
1	-42.1	-42.5	-34.2	-28.2	-25.5	-32.2	-41.7	-32.7	-26.8
2	-42.8	-43.5	-34.4	-28.3	-25.8	-32.8	-42.1	-33.4	-27.3
3	-42.7	-43.3	-34.6	-28.6	-25.8	-32.1	-41.9	-33.2	-27.2
4	-43.4	-43.9	-34.7	-28.7	-25.9	-32.9	-42.4	-33.6	-27.4
5	-43.0	-43.8	-34.7	-28.8	-26.2	-32.9	-42.3	-33.6	-27.4
6	-43.9	-43.8	-34.7	-28.8	-25.8	-32.8	-42.4	-33.5	-27.3
7	-43.5	-43.4	-34.5	-28.5	-25.7	-32.8	-42.5	-33.5	-27.3
8	-43.5	-43.7	-34.6	-28.5	-25.7	-32.8	-42.5	-33.6	-27.8
平均值	-43.1	-43.5	-34.6	-28.6	-25.8	-32.7	-42.2	-33.4	-27.3
标准偏差	0.5	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3

表 3 自配标准样品络合前后碳同位素值对比

Table 3 The comparison of the carbon isotopic composition of the standard sample of the autogamy between complexation and non-complexation

碳数	自配标准样品					络合后自配标准样品				
	^{13}C (PDB‰)					^{13}C (PDB‰)				
C_{14}	-44.3	-44.1	-44.6	-45.0	-44.7	-44.6	-44.6	-45.0	-43.3	-44.3
C_{16}	-22.4	-22.5	-23.0	-22.1	-22.8	-22.6	-22.4	-21.7	-21.7	-21.8
C_{18}	-25.4	-24.5	-24.8	-24.8	-26.1	-25.1	-25.3	-24.8	-24.4	-24.8
C_{23}	-26.8	-27.9	-26.4	-26.7	-26.7	-26.9	-27.0	-27.2	-25.6	-26.6
C_{28}	-41.7	-42.4	-41.2	-41.5	-41.2	-41.6	-42.1	-41.0	-40.5	-41.2
C_{32}	-27.3	-27.4	-26.4	-26.5	-28.6	-27.2	-27.0	-27.3	-27.6	-27.3

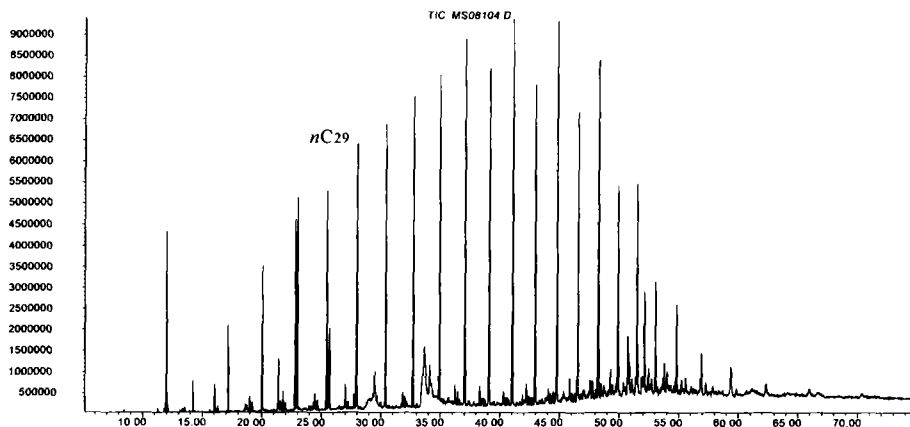


图 2 沙 14 井原油饱和烃 GC-MS 总离子流图

Fig 2 GC-MS of the saturated hydrocarbon of the crude oil from Boerhole Sha-14

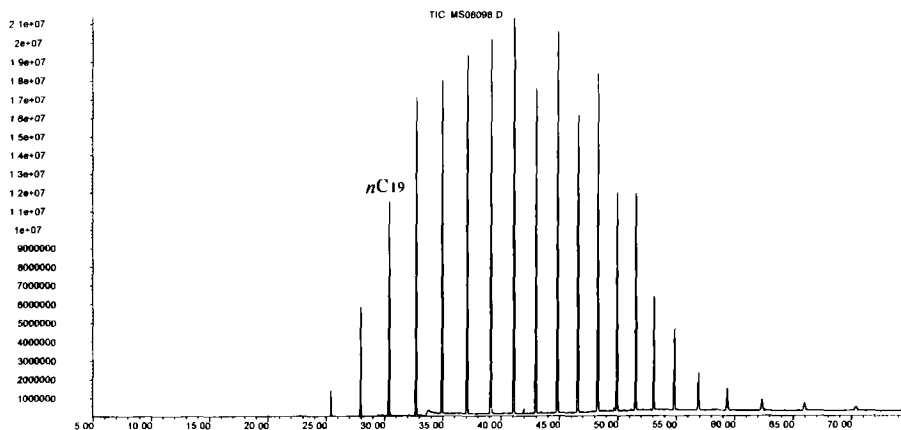


图 3 沙 14 井原油饱和烃络合后正构烷烃 GC-MS 总离子流图

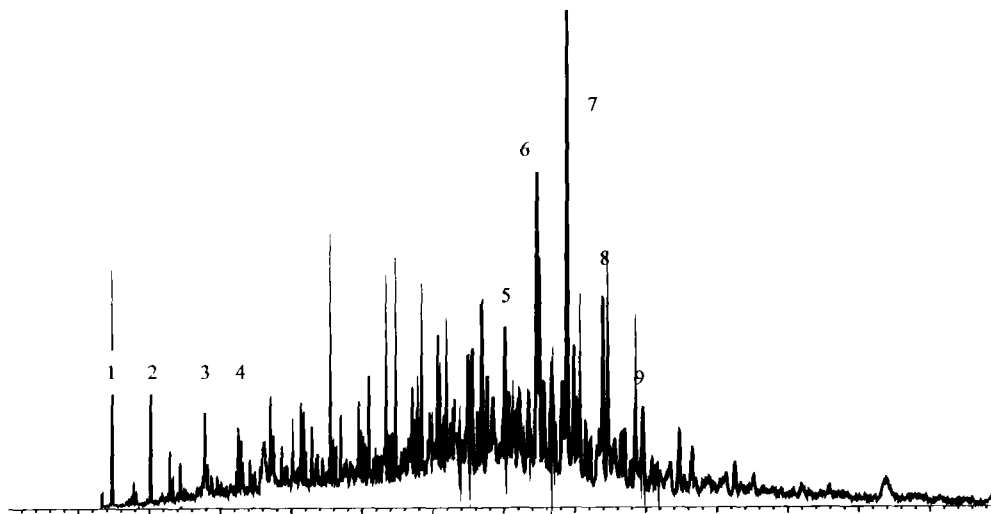
Fig 3 After complexation GC-MS diagram of *n*-alkanes saturated hydrocarbon of the crude oil from Boerhole Sha-14

图 4 沙 14 井原油饱和烃络合后异构烷烃 环烷烃 GC-MS 总离子流图

Fig 4 After complexation GC-MS diagram of iso-alkanes and cyclanes of the saturated hydrocarbon in the crude oil from Boerhole Sha-14

表 4 沙 14 井原油饱和烃络合后异构烷烃及环烷烃
主要化合物名称及碳同位素值

Table 4 Main compounds and carbon isotope composition
of iso-alkanes and cyclanes after complexation of crude
oil from Boerhole Sha-14

峰号	分子式	分子量	化合物名称	$^{13}\text{C}/(\text{PDB}\text{‰})$
1	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	268	姥鲛烷	- 34. 6
2	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	282	植烷	- 33. 4
3	$i\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	282	异构碳二十烷烃	- 32. 9
4	$i\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	296	异构碳二十一烷烃	- 33. 4
5	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$	370	Trn [17 (1+) -22 29 30 三降霍烷]	- 37. 3
6	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$	398	C_{29} 霍烷	- 46. 0
7	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}$	412	C_{30} 霍烷	- 50. 8
8	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}$	426	C_{31} 霍烷	- 44. 5
9	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}$	440	C_{32} 霍烷	- 46. 7

表 5 沙 14 井原油饱和烃络合前后正构烷烃碳同位素分布比较
Table 5 Comparison between complexation and non-
complexation alkane of crude oil from Borehole Sha-14

峰号	碳数	碳同位素 /‰		峰号	碳数	碳同位素 /‰	
		处理前	处理后			处理前	处理后
1	$n\text{C}_{19}$	- 31. 1	- 32. 0	8	$n\text{C}_{26}$	- 32. 9	- 33. 1
2	$n\text{C}_{20}$	- 30. 3	- 32. 5	9	$n\text{C}_{27}$	- 33. 2	- 34. 9
3	$n\text{C}_{21}$	- 30. 3	- 32. 8	10	$n\text{C}_{28}$	- 33. 3	- 33. 7
4	$n\text{C}_{22}$	- 31. 8	- 32. 7	11	$n\text{C}_{29}$	- 33. 8	- 33. 6
5	$n\text{C}_{23}$	- 32. 1	- 32. 7	12	$n\text{C}_{30}$	- 34. 2	- 35. 1
6	$n\text{C}_{24}$	- 32. 6	- 32. 5	13	$n\text{C}_{31}$	- 35. 7	- 34. 9
7	$n\text{C}_{25}$	- 32. 5	- 33. 7	14	$n\text{C}_{32}$	- 37. 3	- 35. 8

表 6 煤 0 样品饱和烃络合前后正构烷烃碳同位素分布比较
Table 6 Comparison between complexation and
non-complexation alkane of coal sample No 0

峰号	碳数	碳同位素 /‰		峰号	碳数	碳同位素 /‰	
		处理前	处理后			处理前	处理后
1	$n\text{C}_{19}$	- 29. 1	- 30. 5	8	$n\text{C}_{26}$	- 27. 7	- 29. 7
2	$n\text{C}_{20}$	- 21. 8	- 29. 1	9	$n\text{C}_{27}$	- 27. 2	- 29. 8
3	$n\text{C}_{21}$	- 23. 0	- 27. 9	10	$n\text{C}_{28}$	- 27. 5	- 30. 0
4	$n\text{C}_{22}$	- 26. 5	- 28. 1	11	$n\text{C}_{29}$	- 27. 9	- 31. 4
5	$n\text{C}_{23}$	- 27. 3	- 28. 1	12	$n\text{C}_{30}$	- 30. 6	- 34. 1
6	$n\text{C}_{24}$	- 28. 1	- 28. 7	13	$n\text{C}_{31}$	- 29. 4	- 33. 7
7	$n\text{C}_{25}$	- 26. 6	- 28. 8	14	$n\text{C}_{32}$	- 32. 0	- 33. 1

位素值差异大,很难从地质环境来解释它们的差异,可能是络合前异构烷烃出峰时间与正构烷烃相叠,检测到的是混合峰的碳同位素值,使络合前碳同位素值失真,从而影响了正构烷烃碳同位素值的准确性。从这一点来看,样品经 5Å 分子筛络合后可以得到较准确的正构烷烃碳同位素值。

4 结论

在用 5Å 分子筛吸附正构烷烃过程中,实验方法本身对正构烷烃的碳同位素值影响不大,由表 3 中实验结果可以看出,5Å 分子筛吸附法不会影响正构烷烃测定结果的精度和准确度。

表 7 煤 1 样品饱和烃络合前后正构烷烃碳同位素分布比较
Table 7 Comparison between complexation and non-
complexation alkane coal sample No 1

峰号	碳数	碳同位素 /‰		峰号	碳数	碳同位素 /‰	
		处理前	处理后			处理前	处理后
1	$n\text{C}_{19}$	- 28. 3	- 29. 6	8	$n\text{C}_{26}$	- 30. 1	- 30. 2
2	$n\text{C}_{20}$	- 28. 5	- 29. 7	9	$n\text{C}_{27}$	- 30. 1	- 30. 4
3	$n\text{C}_{21}$	- 27. 7	- 28. 4	10	$n\text{C}_{28}$	- 29. 2	- 27. 7
4	$n\text{C}_{22}$	- 28. 1	- 28. 0	11	$n\text{C}_{29}$	- 28. 4	- 30. 4
5	$n\text{C}_{23}$	- 27. 8	- 28. 0	12	$n\text{C}_{30}$	- 28. 1	- 29. 8
6	$n\text{C}_{24}$	- 29. 1	- 29. 2	13	$n\text{C}_{31}$	- 31. 4	- 32. 8
7	$n\text{C}_{25}$	- 28. 8	- 28. 9	14	$n\text{C}_{32}$	- 34. 4	- 30. 4

未经 5Å 分子筛络合的饱和烃正构烷烃单体烃碳同位素值,由于有异构烷烃和环烷烃的干扰,使检测结果发生偏差,而采用 5Å 分子筛络合后,饱和烃正构烷烃单体碳同位素值更真实。

未经 5Å 分子筛络合法处理的饱和烃,无法检测出类异戊二稀烷烃及甾萜烷等重要生物标志化合物的碳同位素值,采用 5Å 分子筛络合后,饱和烃中异构烷烃组分可较理想的检测出。

参考文献 (References)

- Gilmour J. The carbon isotope composition of individual petroleum lipids. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 665
- Hayes J M. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel Shale. *Nature*, 1987, 329: 48
- 张文正,裴戈,关德师. 液态正构烷烃系列、姥鲛烷、植烷碳同位素研究. *石油勘探与开发*, 1992, 19 (5): 32 ~ 41 [Zhang Wenzheng, Pei Ge, Guan Deshi. A series of on-line carbon isotope analyses of monosomeric hydrocarbons in crude oil by GC/C/MS. *Experimental Petroleum Geology*, 1992, 14 (3): 302 ~ 311]
- 段毅,吴保祥,郑国栋,等. 沉积物的单体异构和环烷烃碳同位素研究. *科学通报*, 2004, 49 (2): 199 ~ 200 [Duan yi, Wu Baoxiang, Zheng Guodong, et al. The study of the carbon isotope in individual iso-alkanes and cyclanes of the sediment. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49 (2): 199 ~ 200]
- Bjory M, Hall K, Gillyon P, et al. Carbon isotope variations in n-alkanes and isoprenoids of whole oil. *Chemical Geology*, 1991, 93: 13 ~ 20
- 董爱正,张林桦,黄第藩,等. 饱和烃单体化合物稳定碳同位素测

- 定方法. 石油勘探与开发, 1996, 23(2): 98 ~ 102 [Dong Aizheng, Zhang Lin Ye, Huang Difan, *et al* The method of carbon isotope measurement of individual compounds in saturated hydrocarbon. Petroleum Exploration and Development, 1996, 23(2): 98 ~ 102]
- 7 朱雷, 史权. 吸附法分离饱和烃组分在石油地球化学中的应用. 石油大学学报, 1999, 23(2): 30 ~ 33 [Zhu Lei, Shi Quan. Separation of saturated hydrocarbons using adsorption method and its application in petroleum geochemistry. Journal of the University of Petroleum, 1999, 23(2): 30 ~ 33]
- 8 李钜源. 单分子烃碳同位素分析方法及影响因素探讨. 地球学报, 2004, 25: 109 ~ 113 [Li Juyuan. The analytical method and the discussion of the effect factor in the individual hydrocarbon isotopic composition. Journal of Earth Sciences, 2004, 25: 109 ~ 113]

Comparison of Carbon Isotopic Composition of the Saturated Hydrocarbons before and after Complexation 5Å Molecular Sieve

DU Li L I Li-wu MENG Qian-xiang FANG Xuan D NG Wan-ren WANG Guang
(Key Laboratory of Gas Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract In order to find the difference of the isotopic composition of different organic compounds before and after complexation, the autogeny standard sample is performed by 5Å molecular sieve adsorption to study the variation of the isotope compositions of *n*-alkanes, isoalkanes and cyclanes. Although samples were in a hot reflux for a long time at 85 °C in the experiment, and 5Å molecular sieve of the adsorbed sample was acidized by hydrofluoric acid, the analytical method was tested to have little influence on carbon isotopic composition of the saturated hydrocarbons before and after complexation. This paper also discussed the method to analyze the individual hydrocarbon isotopic composition from crude oil and coal rock samples. On the basis of the previous work, the mini-sized Soxhlet extraction set with a hot reflux device is adopted to enhance the recovery of samples and diminish the loss of light components in the tested samples.

Key words carbon isotope, 5Å molecular sieve, *n*-alkane, Soxhlet extraction