

饱和烃和芳烃的高压液相色谱法精细分离

王汇彤, 游建昌, 王培荣, 张大江

(中国石油 勘探开发科学研究院 油气地球化学重点实验室, 北京 100083)

摘要: 该文介绍了用高压液相色谱对族组分中的饱和烃、单环芳烃、二环芳烃及三环以上芳烃的精细分离方法。用二级活度的氧化铝除去非烃和沥青质, 用正己烷和二氯甲烷依次淋洗出(硅胶) 色谱柱上的饱和烃、单环芳烃、二环芳烃及三环以上芳烃。该方法同国外方法相比具有快速、节省试剂的优点, 色质谱图显示各组分有较高的分离度。

关键词: 高压液相色谱; 饱和烃; 单环芳烃; 二环芳烃; 三环芳烃; 分离

中图分类号: TE135

文献标识码: A

自上世纪 80 年代以来, 随着有机地球化学在石油勘探方面的深入应用, 对原油及烃源岩中有机可溶物的分子级水平研究越来越重要, 这就对样品的前处理技术提出了更高的要求。在有机地球化学实验室, 样品的前处理内容很多, 但对于石油勘探开发为主的实验, 主要是指原油及烃源岩中有机可溶物的目标组分或目标化合物的分离制备^[1]。目前, 世界上许多石油有机地球化学研究机构, 如法国石油研究院、英国 Eglinton 实验室以及加拿大联邦地质调查局等实验室, 在这方面已取得了突飞猛进的发展, 样品的前处理技术日趋完善, 这为他们在有机地球化学, 尤其是石油勘探和开发方面常常有新观点、新认识奠定着非常坚实的物质基础。在我国, 大部分实验室由于经济和认识观念上的差异, 传统的样品前处理技术从 70 年代一直沿用至今。中间虽进行过多次改进, 但由于方法本身的限制, 例如对饱和烃和芳烃的制备, 普通的柱层析很难实现完全分离, 单环芳烃(烷基苯) 常常混入饱和烃中, 这使得有关烷基苯的信息难以得到等。同国际高水平相比仍有差距, 已不能满足现代有机地球化学研究的需要, 从某种程度上讲, 落后的样品前处理技术制约着有机地球化学研究向更高的层次和水平发展。

本文介绍的是: 利用高压液相色谱技术将族组分中的饱和烃和芳烃完全分离, 同时将芳烃又分离为单环芳烃(烷基苯)、二环芳烃及三环以上芳烃, 解决了传统方法中烷基苯等单环芳烃常常混入饱和烃分离不完全的问题。这为油气地球化学的研究人员

提供了分析测试的新手段和新方法, 为有机地球化学的深入研究提供了更完整、更准确的饱和烃和芳烃参数, 使得对单环芳烃(烷基苯) 的单体烃同位素研究成为可能。该方法与国外同类(J. M. 莫尔多万实验室)^[2] 方法比较有分析周期短, 试剂节省等特点, 有利于在我国地化实验室的普及推广。

1 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

1.1.1 仪器设备

美国 TSP 公司高压液相色谱 1 套: 含脱气机、四元梯度泵、六通进样阀、UV3000 紫外检测器、RI1500 示差折光检测器、馏分自动收集器、色谱工作站。

国产 5 μ 硅胶制备柱(300mm \times 10mm) 1 根。

国产 RE- 52A 旋转蒸发器 1 套。

氮气装置: 特氟隆旋塞层析柱、园底烧瓶、馏分收集瓶等。

1.1.2 试剂

正己烷、二氯甲烷、乙醚等, 分析纯, 使用前过硅胶柱并再提纯。

氧化铝: 国产 100~ 200 目, 水洗后, 氯仿抽提, 400 $^{\circ}$ C 活化 2h, 加 3% 的水拌匀后使用。

芳烃(甲苯、萘、菲等) 标样。

1.2 色谱条件

正己烷 2.5 mL/min, 冲洗 20 min, 二氯甲烷

3mL/min, 冲洗 15min。

1.3 样品分析

1.3.1 样品前处理

取原油或沥青“ A ”样 60mg 左右, 用 5mL 二氯甲烷溶解后加入处理后的 Al₂O₃ 摇匀, 氮气微吹至干, 使样品均匀吸附于 Al₂O₃ 上;

取 2g 处理后的 Al₂O₃ 用湿法装入层析柱中, 转入 Al₂O₃ 吸附的样品, 用 40mL 的正己烷: 乙醚(90: 10 体积比) 混合液分 5 次冲洗, 接于圆底烧瓶内;

将冲下的溶液旋转蒸发浓缩至 0. 5mL。

1.3.2 高压液相色谱分离

按图 1 连接仪器。进甲苯、萘及菲的标样 20μL。依据甲苯、萘、菲标样的保留时间, 在馏分收

集器上设置芳烃馏分的收集时间。

进样品 80~ 100μL, 当示差折光检测器显示饱和烃出现时, 启动馏分收集器开始依次收集饱和烃、单环芳烃、双环芳烃及三环以上芳烃。液相谱图如图 2。

2 实验条件确立与讨论

2.1 关于样品的前处理

无论是油样还是烃源岩中的有机可溶物, 其中的沥青质对色谱柱填料都有非常强的吸附性, 这种吸附污染系统, 破坏柱效, 因此, 在组分分离前必须

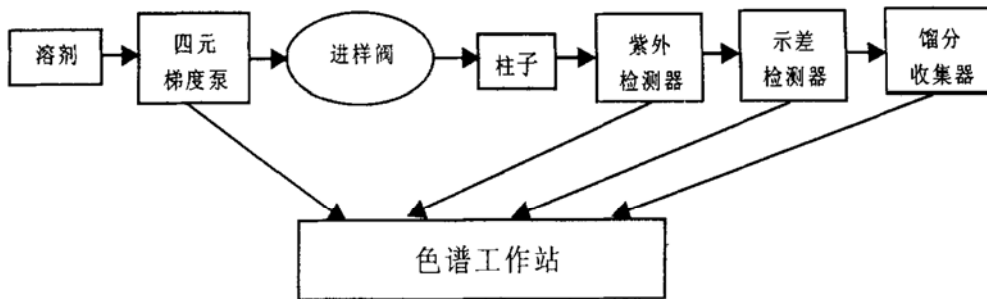


图 1 仪器连接示意图

Fig. 1 Connection of apparatus

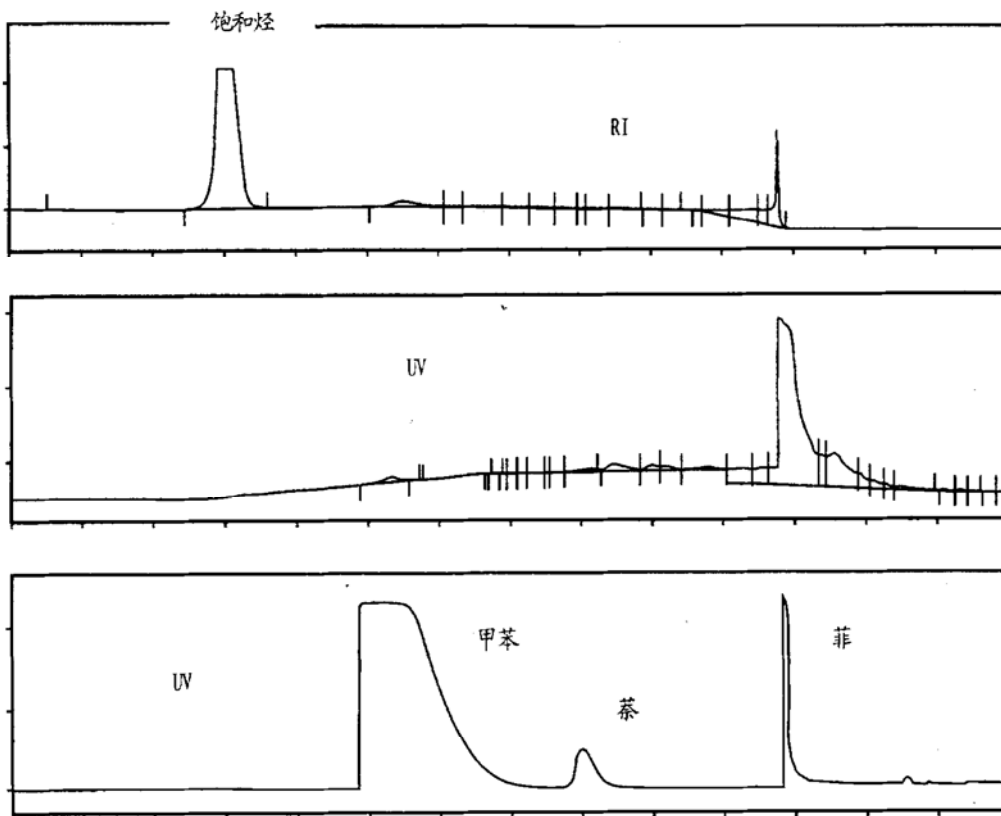


图 2 样品分离的色谱示意图

Fig. 2 Liquid chromatogram of sample separation

除去沥青质。在本文, 我们采用 Brockman ③级活度的氧化铝短柱除沥青质。

利用氧化铝短柱除沥青质, 控制氧化铝的活度是非常关键的。如果氧化铝活度过高, 饱和烃和芳烃会有一部分滞留在柱上, 冲不下来; 如果氧化铝活度低, 极性较强的非烃甚至沥青质就会随饱和烃和芳烃一块被冲下。为保证氧化铝的活度, 在操作中每次处理氧化铝的量一般在 20g 左右, 以保证 3% 水的准确加入和搅拌均匀。此外, 处理后的氧化铝在干燥器中的保存时间不能超过 1 周。

利用氧化铝短柱除沥青质, 氧化铝的用量、正己烷: 乙醚混合溶液的用量与样品量的关系也是分离成败的关键。一般来说, 第一次加入用于吸附样品的氧化铝是样品量的 15 倍, 装柱用的氧化铝是样品量的 40~ 50 倍, 冲洗饱和烃、芳烃的正己烷: 乙醚混合溶液用量是氧化铝用量的 10~ 15 倍。

利用氧化铝短柱除沥青质, 非烃部分也同时被滞留在柱子上(在冲下的溶液色谱图上没有发现中性氮、吡啶等非烃组分), 如果要继续对非烃部分进行研究, 可在饱和烃和芳烃被冲下后, 用无水乙醇冲洗氧化铝短柱以收集非烃。

2.2 分离柱和色谱条件的选择

在分离柱和色谱条件选择的过程中, 我们一方面考虑的是使族组分能够很彻底、干净地分出饱和烃和芳烃, 芳烃又进一步分离出单环芳烃、双环芳烃及三环以上芳烃; 另一方面考虑的是如何低成本运作, 即在保证分离完全的情况下尽可能使用价格较低的柱子、试剂等。整个试验过程可分为以下 4 个部分。

2.2.1 试验将普通的层析 Al_2O_3 柱用于族组分的精细分离

用常规的层析氧化铝 400 °C 活化后装入 250mm × 8mm 的液相色谱柱内, 进样后, 在 1mL/min 的流速下依次用正己烷 15min, 正己烷/二氯甲烷 10min, 无水乙醇 10min 冲洗, 由于填料颗粒较大, 柱效较低, 在饱和烃馏分流出时, 单环芳烃(烷基苯)也同时流出, 说明此柱不能用于饱和烃和芳烃的精细制备。

2.2.2 试验将 10 μ 的硅胶半制备柱用于族组分的精细分离及芳烃的进一步分离

在用 10 μ 的硅胶半制备柱(250mm × 4.6mm)进行分离时, 分别选用正己烷和石油醚做淋洗剂, 无论是正己烷还是石油醚, 只有在很低的流速下(0.3mL/min)才能使饱和烃和芳烃分开, 但芳烃部分在紫外谱图上只显示一个峰, 说明芳烃在此柱上被同时冲出, 不能被进一步地细分; 饱和烃的馏分做

色质全扫描, 谱图显示有烷基苯出现, 即在饱和烃的馏分中仍然有单环的芳烃混入, 说明 10 μ 的硅胶半制备柱(250mm × 4.6mm)不能用于饱和烃和芳烃及芳烃的进一步分离。

2.2.3 试用反相液相色谱柱(ODS3 半制备柱)于芳烃的进一步分离及族组分的分离

反相液相色谱柱是液相色谱分析中较为常见的一种柱子, 近几年在环保、卫生等方面应用发展迅速, 不仅可以分析监测, 还可用于一些特殊样品的制备, 其所用淋洗剂经济、易得, 除了水外, 配以甲醇、乙醇或乙腈等极性溶剂。本试验中, 采用在芳烃标样中加入柱层析制备的饱和烃做样品, 经过试验, 我们选用极性较为适中的乙腈与水作淋洗剂。试验发现无论何种比例的乙腈: 水, 饱和烃与芳烃都能较为彻底的分离, 但要芳烃部分的一环、二环及三环以上的芳烃基线分离, 对原油样品是比较困难的。

用反相液相色谱对饱和烃、芳烃的分离是比较彻底的, 但对样品中芳烃分离的效果不是太理想, 尤其是要满足制备需要, 烷基苯和双环芳烃的分离度还不够, 并且所制备的样品中含有水, 给下一步的分析造成一定的困难, 如果等干燥后轻烃会有较大的损失。说明反相液相色谱柱不适用于芳烃的进一步分离。

2.2.4 试验用 5 μ 硅胶制备柱分离饱和烃和芳烃

制备柱同半制备柱相比具有制备量更大、柱效更高等特点, 国外(美国 J. M. 莫尔多万实验室)用于饱和烃、一环芳烃、二环芳烃及三环以上芳烃的分离采用柱效很高的 5 μ 硅胶制备柱(500mm × 9.4mm)并加保护柱(100mm × 4.6mm), 用正己烷作淋洗剂, 饱和烃和芳烃流出后用二氯甲烷清洗保护柱, 每个馏分的切割靠加入的胆甾烷和单芳甾标准物质的保留时间确定, 每个样品所耗正己烷 270mL, 二氯甲烷 140mL。此方法不仅试剂消耗量大, 而且时间较长, 如果作为常规分析项目在我国实验室推广还需作一些改进。考虑到样品前处理过程中非烃没有进入饱和烃和芳烃组分, 我们决定不用保护柱, 制备柱也不用太长的; 淋洗剂选用二氯甲烷, 这样不仅加快馏分的流出时间, 而且可节省大量的正己烷; 馏分的切割在买不到标志物的情况下靠同样色谱条件下的甲苯、萘、菲的保留时间结合样品的示差和紫外谱图确定。

实验证明, 本试验多次筛选的淋洗体系(表 1)中, 用于每个样品分析只需 50mL 正己烷, 45mL 二氯甲烷, 优点明显。

表 1 色谱淋洗条件

Table 1 Condition of liquid chromatography

时间/min	淋洗剂	流速/(mL/min)
0~ 20	正己烷	2.5
20~ 35	二氯甲烷	3.0

在此色谱条件下,每次的最大样品处理量可达 60~ 80mg,与传统的层析柱分离 30mg 的量相比,一次所分离出的饱和烃足以满足正、异构以及环烷烃的进一步分离分析。

3 应用

我们对托参 1 井、温西 1 井和广 33 井不同类型的原油进行了分离,并对所得 4 个馏分进行了色质

全扫描分析,结果表明:

a) 此色谱条件下,饱和烃组分中不再混有烷基苯,实现了饱和烃与芳烃的彻底分离;

b) 此色谱条件下,单环芳烃(烷基苯)与双环芳烃(萘、联苯)被完全分离,三环的菲、芴及噻吩、氧芴等,四环的“屈”、芘、萤蒽等,五环的蒽、苯并芘等都有清晰的色质谱图。

参考文献:

- [1] Varotsis N, Pasadakis J. Determination of the composition of commingled crude oil streams by HPLC-SEC with UV and IR detection[J]. *Liq Chromatogr Relat Technol*, 1998, 21(5): 657 - 667 .
- [2] 姜乃煌,等译.生物标记化合物指南[M].北京:石油工业出版社,1995.38- 40.

FINE SEPARATION OF SATURATED HYDROCARBON AND AROMATIC HYDROCARBON BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

WANG Huirong, YOU Jianchang, WANG Peirong, ZHANG Darjiang

(The Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China)

Abstract: A method to finely separate saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon by high performance liquid chromatography (HPLC) was introduced. The oil or bitumen samples were pre-prepared by being put in a alumina column, saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon were eluted together from the column using 90 : 10 of hexane: ether. After concentrated, the saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon were ready for further separation by HPLC with the eluent hexane and dichloromethane. The fraction of saturates, monoaromatics, diaromatics and triaromatics would be collected under the control of UV detector and fraction collector. Compared with the method from abroad, the advantages of our method are visible: reagent and time saving.

Key word: high performance liquid chromatography; saturated hydrocarbon; monoaromatic hydrocarbon; diaromatic hydrocarbon; triaromatic hydrocarbon; separation