

储集岩抽提物的 TLC- FID 棒状薄层色谱分析及应用

王汝祥, 葛 颖

(中国石化石油勘探开发研究院 无锡实验地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 该文从环境温度、环境湿度、色谱棒的活性、点样量、样品损失及校正因子等影响因素出发, 讨论了各种影响因素对分析结果的影响。选定仪器条件, 并严格控制环境温度、湿度及色谱棒活性, 采用校正因子法进行定量, 结果表明该实验相对标准偏差均小于 5%, 证实了 TLC- FID 棒状薄层色谱的可行性; 通过与校正样品对比, 计算出岩样中的抽提物含量(T 值)。同时, 将此技术用于塔里木盆地塔河油田某口井的有机地化描述, 根据 T 值讨论了储层流体的族组成变化, 并准确地确定了该油藏现今的油水界面。

关键词: 实验分析; 薄层色谱; TLC- FID; 抽提物; 储集层

中图分类号: TE135

文献标识码:

TLC- FID 棒状薄层色谱技术源于 20 世纪 60 年代末, 1976 年英国的 Padley 发明了棒状薄层色谱氢火焰扫描法, 随后日本的亚特隆公司生产了 TH- 10 型棒状薄层色谱扫描仪。Karlsen 和 Larter^[1] 最早把 TLC- FID 技术引入油藏地球化学研究领域, 精确地确定了油水界面和焦油席(即有机隔层)的位置; 王占生^[2]、余至清^[3] 等也对 TLC- FID 技术做了研究。这一方法具有所需样品量较少, 分析周期短等特点。

1 仪器、仪器条件及实验方法

1.1 仪器及仪器条件

TH- 10 型薄层色谱- 火焰离子化(TLC- FID) 分析仪, VP- 6621A 型双笔记录仪, Chromiarod- S^④ 型硅胶棒, 氢气流量 180mL/min, 扫描速度 30s/ 棒, 积分通道 0.2V 满刻度偏转, 色谱通道 0.1V 满刻度偏转, 纸速 24cm/min。

1.2 实验方法

实验分析流程见图 1。称取适量的岩样于具磨口的三角瓶中, 加入 20mL 抽提剂(CH_2Cl_2 : CH_3OH = 93: 7) 浸泡过夜后超声波抽提 5min, 过滤并洗涤, 滤液自然挥发干, 得到沥青“ A ”。再用三氯甲烷稀释沥青“ A ”, 点 1 μL 于色谱棒上, 待溶剂挥发干后放入层析缸中, 先在正己烷展开 40min, 在空气中干燥 3min; 然后在甲苯中展开 25min, 在空气

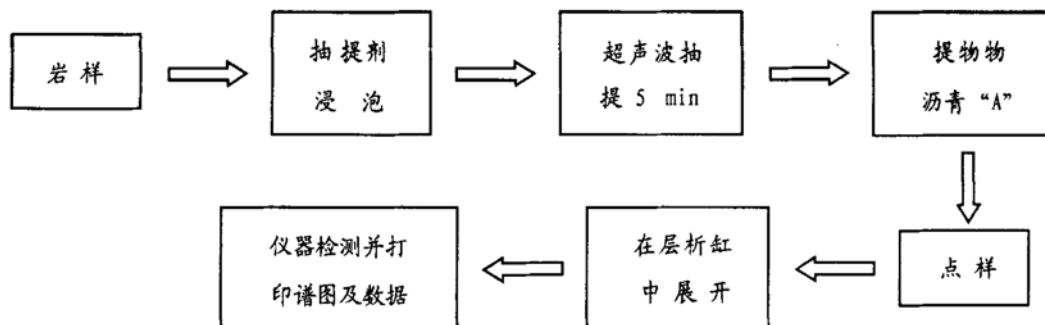


图 1 TLC- FID 分析流程图

Fig. 1 Flow chart of the TLC-FID analysis

收稿日期: 2002- 09- 10; 修订日期: 2003- 03- 24.

作者简介: 王汝祥(1974-), 男(汉族), 云南宜良人, 助理工程师, 主要从事有机化学分析测试工作。

中干燥 4min; 最后在二氯甲烷和甲醇的混合液 (CH_2Cl_2 : CH_3OH = 95: 5) 中展开 3min, 使饱和烃、芳烃、非烃、沥青质分离开。

将分离好的色谱棒在空气中干燥 3min 除去溶剂, 然后置于扫描仪中扫描其峰面积响应值并定量。

1.3 定量原理

取同一沥青“*A*”作为校正样, 稀释至一定体积, 用经典柱层析法重复测定, 其偏差不得超过 5%, 每批样品测试时做一个校正样, 以校正样的结果对样品的含烃量进行校正。样品的族组成的百分比含量采用校正归一化法进行定量, 岩样中抽提物总量的定量方法如下:

$$T = M \times S_1 \times V_1 \times 1000 / (\sum S_2 \times V_2 \times W) \quad (1)$$

式(1)中: M 为监控样的点样量(μg); S_1 为样品中各组分峰面积的和; V_1 为样品的稀释体积(mL); S_2 为监控样中各组分峰面积的和; V_2 为样品的点样体积(μL); W 为岩样的称样量(g); T 为单位质量的储集岩中抽提物的含量(mg/g), 通过 T 值可以反映出储层流的组成和变化。

2 结果及讨论

2.1 影响因素

影响 TLC-FID 定量结果的因素很多, 如氢气流量, 空气流量, 扫描速度, 色谱棒活性, 环境温度, 环境湿度, 点样量, 峰面积损失, 相对校正因子等。前三者只要仪器条件固定, 则可消除影响; 而后面几个影响因素是随时变化的。

2.1.1 色谱棒活性与环境湿度

色谱棒的表面是由粒径极细的硅胶烧结而成, 具有很大的比表面, 很容易吸附空气中的水, 使其活性发生改变。湿度高, 色谱棒吸水程度大, 棒的活性差, 导致饱和烃含量偏高, 非烃和沥青质含量偏低; 湿度低, 色谱棒吸水程度小, 棒的活性大, 导致饱和烃含量偏低。因此, 控制环境湿度就相当于调节色谱棒的活性。在实际中可以利用一些无机化合物的水溶液制成恒湿室来控制湿度以达到很好的分离效果, 我们用的是硫酸水溶液制成恒湿槽来控制湿度。

2.1.2 环境温度

温度不但能对湿度产生影响, 同时还能影响样品在溶剂中的溶解度。温度过低, 展开缓慢, 样品溶解度差; 温度过高, 则随样品展开溶剂体系共挥发, 从而造成样品的损失。一般应控制温度在 15~25℃以内。

2.1.3 点样量

点样量过小, 检测不灵敏, 误差较大; 点样量过高, 则色谱棒载荷量较大, 谱图上峰形不对称, 出现“拖尾”现象, 应控制点样量在 20~40 μg 之间。

2.1.4 样品损失

在样品的展开过程中, 由于展开剂体系是由具有挥发性的有机溶剂组成的, 因此部分样品会随着溶剂的共挥发而损失; 在氢火焰扫描过程中, 由于氢火焰温度及扫描速度的影响, 部分样品因火焰温度过高或过低而造成样品的损失或残留, 产生峰面积扫描值的损失(表 1)。扫描损失的出现对定量结果的影响很大, 而损失的存在却不可避免, 只有在仪器条件的设置上选择合适的氢气流量、空气流量及扫描速度将损失量或残留量减到最低。但峰面积损失值在定量过程中如何合理分配, 使得定量结果更合乎实际, 笔者认为这是 TLC-FID 法有待以后值得研究的地方。

2.1.5 相对校正因子

早期的 TLC-FID 法测定组分是直接采用峰面积归一化法进行定量, 未考虑不同组分相对校正因子的差异及不同类型的样品各组分相对校正因子的变化, 这对定量结果有很大的影响。本文采用的是相对校正因子法定量。

就 TLC-FID 方法本身而言, 由于展开过程的样品损失及由于受氢火焰温度限制而造成样品的残留和损失, 这是影响 TLC-FID 法校正因子准确性的主要因素。因此, 应该在计算校正因子的时候就充分考虑样品的损失(包括展开损失及由于受温度限制而造成的残留和损失); 而样品的损失在扫描谱图上表现为峰面积的损失, 从表 1 中我们可以很明显的看到较高的峰面积损失值, 这就要求在计算校正因子的时候考虑怎样在族组分各自的峰面积中合理地分配峰面积损失值, 我们正在做这方面的研究, 力求用合理的方式来解决校正因子问题。

2.2 数据重现性

通过对影响因素和定量方法的讨论, 我们对塔河油田和南阳油田的岩样进行多次测定, 各组分饱和烃(Sa)、芳烃(Ar)和极性组分(Pol)其百分含量的相对偏差均小于 5%(表 2 及表 3), 这表明 TLC-FID 法用于储集岩抽提物的族组分分离是可靠的。

3 应用

对塔里木盆地塔河油田的一口井高密度采样后分析, 结果(图 2)表明:

表1 氢火焰扫描的峰面积损失表

Table 1 Peak area losses during hydrogen flame scanning

样品 编号	组分离展开后的峰面积扫描值及总面积					未展开的峰 面积扫描值	损失值 ΔS	损失率/ %
	饱和烃	芳 烃	非 烃	沥青质	总面积			
1	77.1	22.4	97.3	0	196.8	279.6	82.8	29.6
2	41.9	15.0	93.5	12.8	163.2	212.4	49.2	23.2
3	67.1	24.0	126.4	11.6	229.1	334.5	105.4	31.5

表2 塔河油田岩样 TLC- FID 分析结果

Table 2 TLC- FID analysis data of rock samples in Tahe oilfield

组 分	各次分析结果/ %								平均 值/ %	标准 偏差/ %	相对标准 偏差/ %
	1	2	3	4	5	6	7	8			
饱和烃	42.01	45.62	43.78	46.45	46.12	45.23	43.34	45.71	44.78	1.57	3.5
芳 烃	12.09	12.53	12.33	12.05	11.25	11.26	12.12	12.01	11.96	0.47	3.9
极性组分	45.90	41.85	43.89	41.50	42.63	43.51	44.54	42.28	43.26	1.49	3.4

表3 南阳油田岩样 TLC- FID 分析数据

Table 3 TLC- FID analysis data of rock samples in Nanyang oilfield

组 分	各次分析结果/ %								平均 值/ %	标准 偏差/ %	相对标准 偏差/ %
	1	2	3	4	5	6	7	8			
饱和烃	52.54	52.80	52.68	52.31	53.42	52.24	51.12	53.30	52.56	0.72	1.4
芳 烃	23.36	23.10	24.21	22.12	21.90	22.58	21.62	21.46	22.54	0.95	4.2
极性组分	24.10	24.10	23.11	25.57	24.68	25.18	27.26	25.24	24.90	1.23	4.9

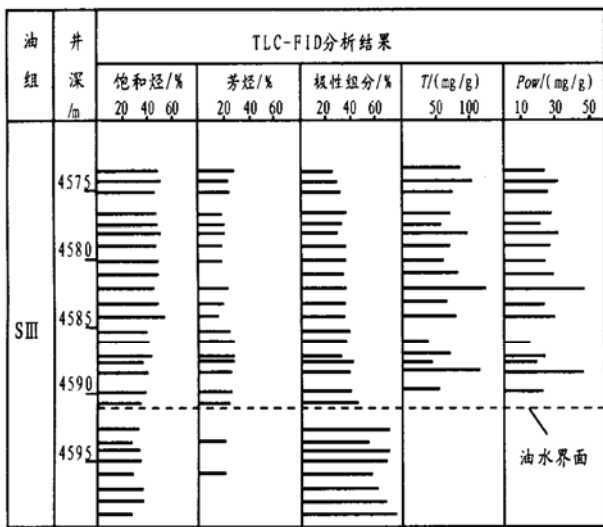


图2 塔河油田 S 油组储层流体组成剖面图

Fig. 2 Comprehensive cross plot of composition composition of reservoir fluids in S oil sub-formation of Tahe oilfield

a) 在 4 573.00~ 4 590.61m 层段, 单位质量储集岩中总抽提物的含量 T 值含量较高, 平均值为 80.99 mg/g, 最高为 132.01 mg/g; 单位质量储集岩中极性组分的含量在 23.22~ 45.91 mg/g 之间, 平均为 27.04mg/g; 在这一段内饱和烃(Sa) 百分含量较高, 分布在 37.82% ~ 51.4% 之间, 芳烃(Ar) 分布为 14.32% ~ 27.27% 之间, 极性组分(Pol) 则分布在 25.3% ~ 40.04% 之间。

b) 在 4 590.75~ 4 598.85m 层段, 总抽提物含量

很低, 最高的仅为 0.45mg/g, 平均值为 0.25mg/g, 而极性化合物的平均含量为 0.15mg/g; 在流体族组成中, 以极性化合物的百分含量最高, 平均达 61.92%, 最高达 75.34%, 饱和烃与芳烃之和仅达 30.44%, 形成一个极性化合物的富集带。

c) 从图 2 可以看出, 在 4 590.61m 处, 总抽提物含量(T) 从 57.57mg/g 骤变到 0.45mg/g, 极性化合物含量 Pow 从 22.35mg/g 骤变到 0.20mg/g; 4 590.61m 后出现了抽提物总量、极性化合物绝对含量极低, 极性化合物百分含量极高的层段。由此推断, 4 590.61m 为油藏现今的油水界面, 这一结果与测井解释结果相吻合。

由此可见, TLC- FID 棒状薄层色谱分析技术在进行油藏地球化学描述时是一种有效的手段。

参考文献:

[1] Karlson D A, Latter S R. Analysis of petroleum fraction by TLC- FID: application to petroleum reservoir description[J]. Org Geochem, 1991, 17(5): 603- 617.
 [2] 王占生. 原油组分 TLC- FID 棒状薄层色谱分析及初步应用[J]. 石油与天然气地质, 1995, 16(4): 222- 226.
 [3] 余至清. 微量沥青族组分的 TLC/FID 分离分析方法[J]. 石油实验地质, 1986, 8(3): 193- 197.

ANALYSIS OF RESERVOIR ROCKS BY TLC-FID AND ITS APPLICATIONS

WANG Ru-xiang, GE Ying

(*Wuxi Research Institute of Experimental Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China*)

Abstract: Environmental temperature, humidity, chromatobar activity, quantity of samples, loss of sample and correction factors have influenced on analysis results. Under fixed instrument condition, if environmental temperature, humidity and chromatobar activity were controlled and correction factors were used, the analysis results showed that relative deviation is less than 5%. This has proved TLC-FID's feasibility. Comparing with correction samples, the content of the extractives in rocks was calculated. When this technique was applied to describe the geochemistry of oil reservoir of Tahe oilfield, the changes of group composition of fluids were discussed and present oil-water contact was determined.

Key words: experiment; TLC-FID; extract; reservoir

(*continued from page 313*)

SEPARATION AND DETERMINATION OF NEUTRAL NITROGEN COMPOUNDS AND ALKYLPHENOLS IN CRUDE OIL

WANG Hui-tong^{1,2}, XU Guang-jun^{1,2}, YOU Jian-chang², WANG Pei-rong¹, ZHANG Da-jiang^{1,2}

(*1. The Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China;*

2. Experimental Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China)

Abstract: A new method to simultaneously separate neutral nitrogen compounds and alkylphenols from crude oil was introduced in this paper. The crude oil in which asphaltane has been removed is put into a non-polar C₁₈ column, and the column is eluted by 15mL of hexane and 15mL of dichloromethane in turn. Most saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon are eluted out after 5mL of hexane has been used. The neutral nitrogen compounds are separated after 6mL of hexane is added and the alkylphenols are obtained as soon as dichloromethane is added. The experiment results showed that the repeatability and stability of the method were satisfied. There are some advantages such as fewer reagents, shorter processing time and purer neutral nitrogen compounds, compared with other methods.

Key words: experimental method; separation; preparation; alkylphenol; neutral nitrogen; crude oil