

原油中芳烃化合物的柱层析与 银离子薄层色谱分离方法对比研究

王 霆^{1,2}, 宋 浩¹, 王瑞林¹, 文志刚¹, 何文祥¹, 何家豪¹, 何长荣¹, 李洪波¹

1. 长江大学 资源与环境学院 油气地球化学与环境湖北省重点实验室, 武汉 430100;

2. 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

摘要: 对比研究银离子薄层色谱法 (Ag^+ -TLC) 和柱层析法对原油中不同环数芳烃的分离效果与适用范围, 旨在为后续有机地球化学研究中芳烃定量分析和单体烃同位素测试提供理论支撑。银离子薄层色谱法可以更好地富集单环芳烃, 并将不同异构体的单环芳烃差异化富集于不同的组分中, 但对多环芳烃的富集程度较低, 损失严重, 且易引入杂峰干扰; 而柱层析法对双环和多环芳烃化合物具有更好的分离效果。银离子薄层色谱法适用于单环芳烃的精细分离, 可用于富集烷基苯和芳基类异戊二烯系列化合物, 并满足测定其单体烃同位素的检测要求; 而柱层析法则能较好地富集萘、菲和三芳甾烷等系列化合物, 并达到了测定单体烃同位素的分离度要求。

关键词: 柱层析法; 银离子薄层色谱法; 芳烃; 原油

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Comparison of column chromatography and Ag^+ -thin layer chromatography for aromatic compounds in crude oil

WANG Ting^{1,2}, SONG Hao¹, WANG Ruilin¹, WEN Zhigang¹,

HE Wenxiang¹, HE Jiahao¹, HE Changrong¹, LI Hongbo¹

1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment,
College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract: By comparing the separation effects and applicability of Ag^+ -thin layer chromatography (Ag^+ -TLC) and column chromatography on aromatic hydrocarbons with different ring numbers in crude oil, this article aims to provide theoretical support for the quantitative analysis of aromatics and isotope analysis of monomer hydrocarbon in organic geochemical research. The results showed that Ag^+ -TLC can better enrich monocyclic aromatics and differentiate the monocyclic aromatics of different isomers into different components, but has a poor effect in enriching polycyclic aromatics, which may lead to severe losses and possible peak interference. Column chromatography has better separation effects on dinuclear and polycyclic aromatic compounds. Therefore, Ag^+ -TLC, suitable for the fine separation of monocyclic aromatics, can be used to enrich alkylbenzenes and aryl isoprenoids, and meets the detection requirements for measuring their monomer hydrocarbon isotopes; while column chromatography can effectively enrich series of compounds such as naphthalene, phenanthrene, and triaromatic steroids, and meets the requirements for detecting the separating degree of monomeric hydrocarbon isotopes.

Key words: column chromatography; Ag^+ -thin layer chromatography (Ag^+ -TLC); aromatics; crude oil

与由正构烷烃、支链烷烃和环烷烃组成的饱和烃不同, 芳香烃主要以苯环数为划分标准, 因此可以将原油中的芳烃划分为单环芳烃、双环芳烃和多环芳烃。苯环分子内的大 π 键不仅给苯环带来了更稳定的分子结构, 也对芳烃分子的极性产生了较

大影响, 因此, 芳烃在部分高一过成熟原油和遭受过次生改造的原油中也有稳定检出^[1]。仅无支链取代基的芳烃就存在苯、萘、菲和联苯等环数或连接方式不同的同系物或同分异构体, 而取代基的类型、个数的不同进一步扩充了芳烃化合物的种类,

如三芳甾烷、芳基类异戊二烯(AIP)和二苯并噻吩(DBTs)等,这阻碍了后续鉴定分析芳烃分子组成并获取化合物单体烃同位素等信息^[1-3]。与饱和烃类分子标志物相比,芳烃类化合物的同位素组成研究相对较少。不同环数芳烃化合物的稳定碳同位素值差异明显,甚至很多芳烃化合物同分异构体之间的碳同位素值也不同,这些差异性可能蕴藏了关于其母质来源和沉积环境等重要信息^[2-4]。例如,芳烃单体烃碳同位素组成在热演化、油气运移和油源对比等方面能起到特殊的指示作用,因此对芳香烃单个化合物碳同位素进行系统分析,对进一步探索该类芳烃化合物的地球化学意义以及推广其在石油勘探中的应用具有重要的作用^[2-8]。

芳烃组分中复杂的化合物种类导致常规的气相色谱—质谱分析中化合物的谱峰共溢出和相互干扰,这严重阻碍了芳烃化合物单体烃同位素组成的测定^[2,9]。为此,KOOPMANS等^[10]提出了银离子薄层色谱法(Ag^+ -TLC)以达到精细分离芳烃组分的目的。其后GRICE等^[11]利用 Ag^+ -TLC法分离出了原油中的AIP系列化合物,但仍存在操作难度高、易污染等问题。尽管经典的柱层析法不存在这些问题,但难以达到精细分离的效果,层析柱填料和洗脱剂组成对分离效果有显著影响。例如,LATER等^[12]选用上层硅胶下层氧化铝;而李勇志等^[13-14]采用单一氧化铝填充层析柱对芳烃分离效果的影响。刘雪等^[2,15]也探究了不同极性洗脱剂对芳烃分离影响的差异。本文对比银离子薄层色谱法和柱层析法富集原油中芳烃组分中的单环、双环和多环芳烃化合物的分离效果,分析两种分离方法的适用范围,明确不同环数芳烃化合物分离的最佳方法,以期通过不同环数芳烃化合物亚组分的制备获取,达到芳烃化合物单体烃同位素的检测要求,深化对沉积有机质中不同环数芳烃化合物的研究。

1 样品与试剂

1.1 样品

本文选用了富含芳烃化合物的柴达木盆地西部南区古近系的七6-15井的油样进行实验,油样为不能流动的、黏稠的黑色原油。已有大量文献^[16-22]证实,柴西南地区古近纪整体为咸化湖盆沉积环境,该区大部分原油来源于古近系下干柴沟组(E_3)和新近系上干柴沟组(N_1)盐湖相泥岩、泥灰岩和钙质泥岩。

1.2 试剂与材料

实验所涉及的试剂主要为正己烷(分析纯)、

二氯甲烷(分析纯)、甲醇(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、硝酸银(国药)、超纯水、柱层析填料氧化铝(选取100~200目的中性层析氧化铝,使用前在马弗炉中450℃活化5h)、层析柱(内径为6mm,长约15cm)、硅胶板(20cm×20cm,厚0.25mm)和脱脂棉(经二氯甲烷抽提48h)。

2 实验流程

2.1 样品沉淀沥青质并初步族组分离

称取40mg左右油样于100mL圆底烧瓶中,加入40mL正己烷溶解油样,超声震荡约1min后置于5℃冰箱中沉淀24h后脱脂棉过滤去除沥青质;待剩余组分中溶剂挥发后用常规柱层析法进行初次分离,分别用5mL正己烷、6mL正己烷:二氯甲烷混合液(7:3, v/v)和5mL二氯甲烷:甲醇混合液(95:5, v/v)冲洗色谱柱得到饱和烃、芳香烃和非烃组分^[23]。

2.2 银离子薄层色谱法分离步骤

将硅胶板浸泡在 AgNO_3 水溶液(质量分数10%)中0.5h,制备 Ag^+ 负载层析板,将制备好的 Ag^+ 负载层析板放入120℃烘箱中活化约1h后备用。先用100mL乙酸乙酯预洗脱层析板后自然风干,取2mg芳烃样品溶于0.2mL正己烷中上样,层析缸中加入约100mL正己烷做展开剂。将已上好样的层析板放入层析缸中,盖上玻璃盖,避光展开约50min,待展开剂浸渍完硅胶板后取出层析板,置于通风橱风干。待层析板风干后根据参考文献^[11,24-27],将层析板上芳烃的展开区间沿展开方向划分为5个组分(图1),分别取出后置于乙酸

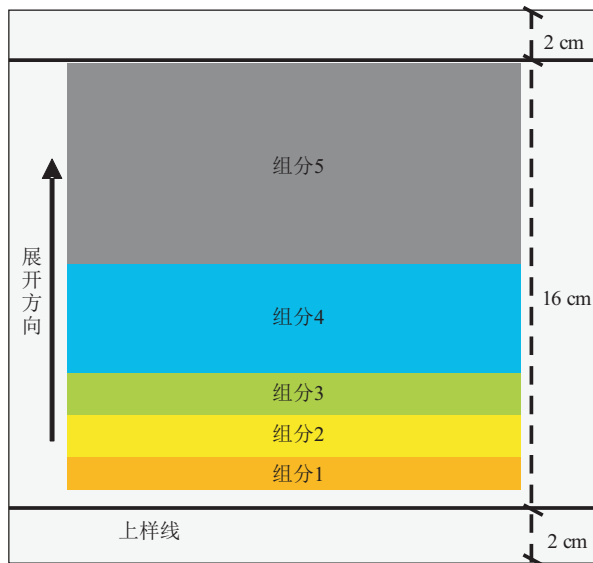


图1 银离子薄层色谱法示意

Fig.1 Schematic diagram of Ag^+ -thin layer chromatography

乙酯溶剂中超声洗脱 5 个芳烃组分。

2.3 柱层析法分离步骤

将内径为 6 mm 的层析柱内填充约 8 cm 高的氧化铝作为固定相制备色谱柱,色谱柱使用前先用适量的正己烷润洗。

分离步骤 1:加入约 5 mg 芳烃组分于色谱柱后,先用正己烷:二氯甲烷混合液(99:1, *v/v*) 5.5 mL 冲洗色谱柱,得到芳烃组分 A;再用正己烷:二氯甲烷混合液(97:3, *v/v*) 5.5 mL 洗脱出芳烃 a 组分;接着用二氯甲烷洗脱残余的芳烃 b 组分,然后将芳烃 b 组分用氮气吹干。

分离步骤 2:用正己烷将步骤 1 分离得到的芳烃 b 组分全部加入到新的色谱柱后,先用正己烷:二氯甲烷混合液(90:10, *v/v*) 8 mL 洗脱,得芳烃 c 组分;接着用二氯甲烷洗脱剩余的芳烃,得到芳烃组分 B;最后将芳烃 a 和 c 组分合并即为芳烃组分 C^[2,15,28-30]。

2.4 平行实验

对七 6-15 井同一层系的红 107 井和跃 19-9

井的 2 个油样重复上述实验,结果发现 Ag⁺-TLC 法实验重现性差且易污染;而柱层析法重现性良好,分离效果一致。

2.5 仪器测试

Ag⁺-TLC 法和柱层析法分离得到的各组分均采用美国 Agilent 6890/5975 GC-MS 仪器进行气相色谱—质谱分析,色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm)。进样口温度为 300 ℃,载气为 99.999% 氦气,流速为 1.0 mL/min。色质升温程序初始温度为 50 ℃,保留 1 min,然后再以 3 ℃/min 升温至 310 ℃,恒温 21.5 min。检测方式均为全扫描+多离子检测(MID):电离能量为 70 eV,离子源温度为 230 ℃,全扫描模式扫描 *m/z* 50~550。

3 实验结果与讨论

分别对族组分分离得到的芳烃(ARO)组分(图 2a)以及使用上述两种方法二次分离的芳烃化合物亚组分进行了 GC-MS 测试,并定性分析其中

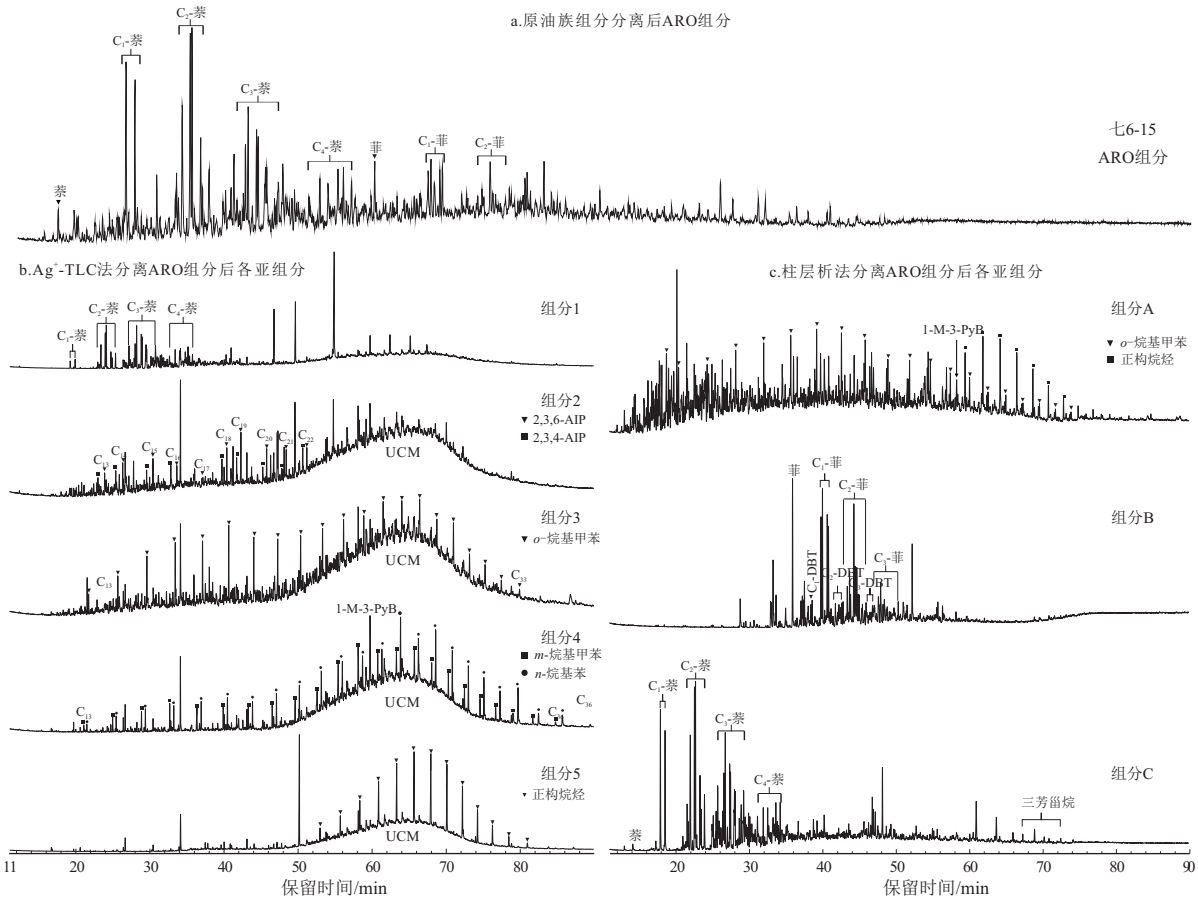


图 2 分离前后芳烃组分的 TIC 对比

C₁-萘.甲基萘;C₂-萘.二甲基萘和乙基萘;C₃-萘.三甲基萘,1-乙基-2-甲基萘和 1-甲基-2-乙基萘;C₄-萘.四甲基萘,二甲基-乙基萘,乙基-二甲基萘和二乙基萘;UCM.未分辨复杂化合物;o-烷基甲苯.对位取代烷基甲苯;m-烷基甲苯.间位取代烷基甲苯;n-烷基苯.苯环上仅含 1 个烷基取代基;1-M-3-PyB.1-甲基-3-植烷苯;C₁-DBT.甲基取代二苯并噻吩;C₂-DBT.C₂烷基取代二苯并噻吩;C₃-DBT.C₃烷基取代二苯并噻吩;C₁-菲.甲基菲;C₂-菲.C₂烷基取代菲;C₃-菲.C₃烷基取代菲

Fig.2 Total ion chromatography (TIC) of aromatic components before and after separation

的不同环数的芳烃化合物。

3.1 银离子薄层色谱法

Ag^+ -TLC 法主要利用 Ag^+ 与苯环中大 π 键之间的分子间键合力来实现不同环数芳烃化合物的分离,其作用力的强度随芳烃苯环数量的增加而变强,随链长的增加而减弱^[24]。因此,不同环数的芳烃化合物会富集在薄层色谱板的不同组分区间,通过 GC-MS 定性分析不同组分富集的芳烃化合物,结果如图 2b。 Ag^+ -TLC 法分离得到的 5 个组分的 TIC 图(图 2b)面貌差异较大,表明不同组分富集了不同类型的芳烃化合物。组分 1 的 TIC 图中有十分典型的萘系列化合物展布;组分 2 的 TIC 图中检测到了芳基类异戊二烯系列化合物;互为同分异构体的对位取代烷基甲苯(*o*-烷基甲苯)和间位取代烷基甲苯化合物(*m*-烷基甲苯)分别富集于组分 3 和组分 4,其中组分 4 还检测到了典型的烷基苯系列化合物(*n*-烷基苯);组分 5 中检测到大量以 m/z 57 为基峰的正构烷烃系列,这是由于族组分分离时部分高碳数的正构烷烃与芳烃的极性差异较小,饱芳烃分离不彻底导致的。组分 1 至组分 5 与上样线间隔逐渐增大,组分内化合物的分子量也逐渐变小,这是因为分子量较小的化合物更易随着溶剂运移。此外, Ag^+ -TLC 法分离得到的 5 个组分的 TIC 图中均未检测出菲系列、二苯并噻吩系列和三芳甾烷系列化合物,这可能与正己烷作为展开剂有关, Ag^+ 与多环芳烃键合作用更强,低极性的正己烷难以展开这些化合物,菲、二苯并噻吩和三芳甾烷等可能停留在上样线未被分离。组分 2、组分 3、组分 4 和组分 5 的 TIC 图中均存在未分辨的复杂化合物(UCM 鼓包),其存在可能与某些化合物自身丰度与繁琐的实验操作等因素相关。AIP 和烷基苯系列的分离度很高,如果能够消除 UCM 鼓包的干扰,那么就可以满足单体烃碳同位素的测试要求。

3.2 柱层析法

柱层析法采用梯度溶剂洗脱的方式,使用不同极性的溶剂洗脱不同环数的芳烃,随着洗脱剂的极性依次增大,有机物相似相溶原则使得不同环数的芳烃化合物跟随极性相近的溶剂依次洗出,从而实现不同环数芳烃的分离。柱层析法分离出的 3 个组分的 TIC 图(图 2c)存在明显的差异,组分 A 的 TIC 图中仅可见到烷基甲苯系列中的 *o*-烷基甲苯系列,而 *m*-烷基甲苯由于丰度低于对位取代异构体,TIC 图中无典型的 *m*-烷基甲苯系列展布,而基峰为 m/z 92 的 *n*-烷基苯系列与 *o*-烷基甲苯系列

化合物出峰时间接近,同时 *n*-烷基苯的丰度远低于 *o*-烷基甲苯,因而在 TIC 图中也无典型展布;组分 B 的 TIC 图中检出了菲系物和二苯并噻吩系列化合物;组分 C 中检测到了典型的萘系物,以及少量三芳甾烷系列化合物^[27]。组分 A 富集了多种单环芳烃与正构烷烃,谱图复杂,无法进行单体烃碳同位素测试;而组分 B 与 C 中化合物较少、富集效果好和各峰之间分离度较高,能够满足萘系列、三芳甾烷和菲系列化合物碳同位素测试要求;DBTs 由于丰度较低,可测定部分高丰度化合物的碳同位素。

3.3 不同环数芳烃化合物的鉴定

3.3.1 单环系列化合物

(1) 烷基苯系列化合物

烷基苯系列化合物在原油和烃源岩抽提物中的丰度较高,烷基苯的特征直接反映了干酪根大分子的结构信息^[31-34]。由于烷基侧链与甲基在苯环上取代位不同,烷基甲苯系列存在邻位取代烷基甲苯(*p*-烷基甲苯)、*m*-烷基甲苯和 *o*-烷基甲苯 3 种同分异构体。烷基甲苯系列的 3 种异构体化学结构的不同导致了其丰度的差异,其母质来源与热成熟度也对样品中占据优势丰度的异构体类型有着较大影响^[34-35]。

族组分分离得到的 ARO 组分中并未检测出 *p*-烷基甲苯系列化合物,且 *o*-烷基甲苯系列化合物丰度高于 *m*-烷基甲苯系列(图 3)。上述两种方法分离得到的各组分的 m/z 106 质量色谱图与族组分分离得到的 ARO 的 TIC 图有着相同的展布特征。 Ag^+ -TLC 法分离出的 5 个组分中,仅在组分 3 中检测到了 *o*-烷基甲苯系列化合物,而 *m*-烷基甲苯系列仅在组分 4 中有所检出,这表明 Ag^+ -TLC 法可以实现烷基甲苯的精细分离,可以在一定程度上将 *o*-烷基甲苯系列和 *m*-烷基甲苯分离开。

柱层析法的组分 A 与族组分分离得到的 ARO 组分有着相同的 m/z 106 质量色谱图展布特征。此外组分 A 的 TIC 图未鉴定出明显的 *m*-烷基甲苯系列化合物,但在其 m/z 106 质量色谱图中检测出了典型的 *m*-烷基甲苯系列化合物谱图特征。组分 B 和组分 C 中均无典型的烷基甲苯系列化合物检出^[35-36]。如果 Ag^+ -TLC 法能够消除杂峰干扰,则可以实现烷基甲苯和烷基苯系列的单体烃碳同位素测试。

(2) 芳基类异戊二烯系列化合物

芳基类异戊二烯(AIP)是由数量不等的烷基(主要是甲基)取代苯基与一条类异戊二烯长链组成的一类化合物,该化合物大多具有一条中间尾—

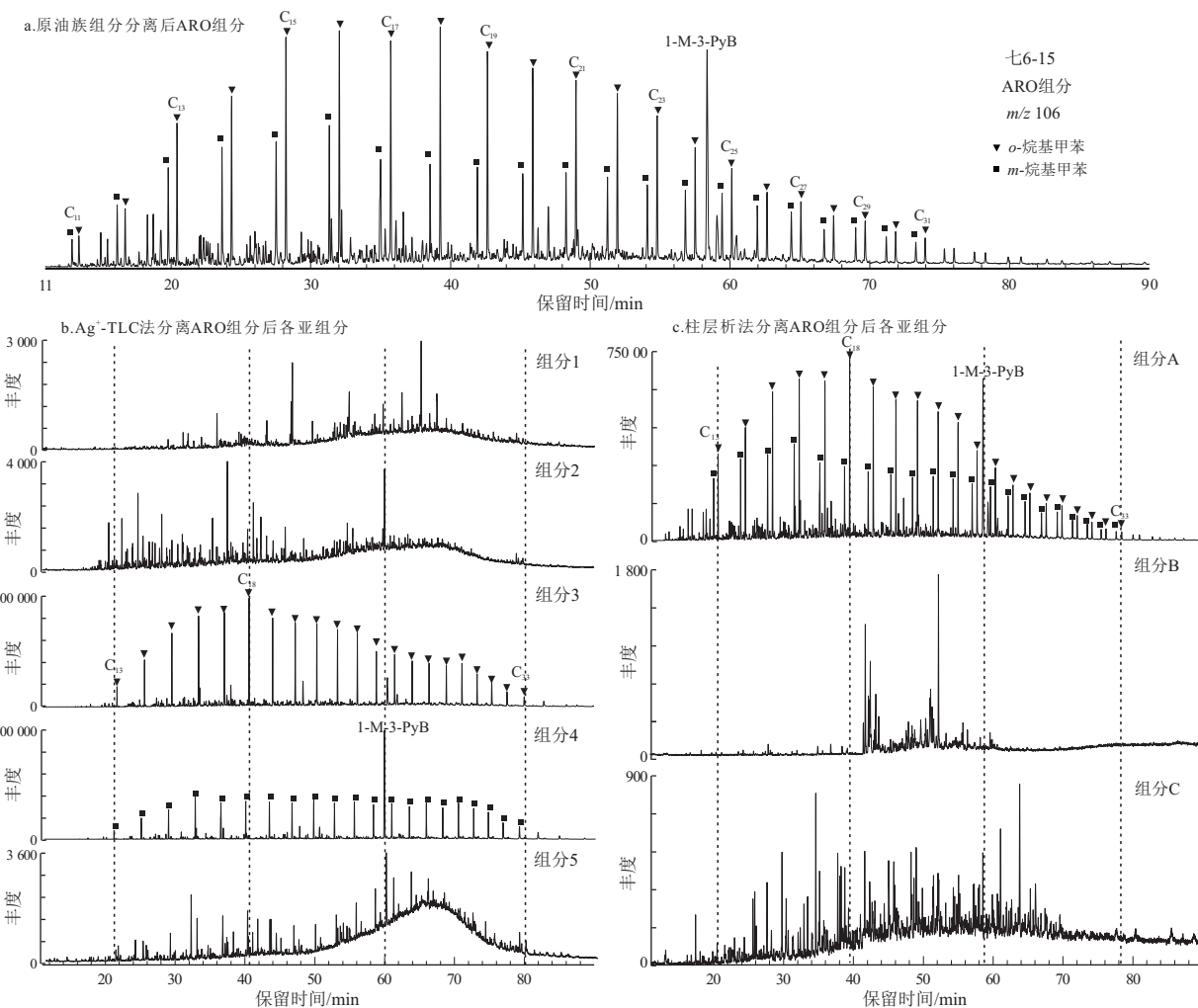


图 3 Ag^+ -TLC 法与柱层析法分离组分的 m/z 106 对比
1-M-3-PyB 为 1-甲基-3-植烷苯; o -烷基甲苯表示对位取代烷基甲苯; m -烷基甲苯表示间位取代烷基甲苯
Fig.3 Comparison of m/z 106 of components separated by Ag^+ -TLC and column chromatography

尾相连的不规则类异戊二烯长链,也被称为芳香类胡萝卜素衍生物。AIP 化合物常见有 2 大系列,分别是 2,3,6-三甲基芳基类异戊二烯烃和 2,3,4-三甲基芳基类异戊二烯烃^[37-38]。 Ag^+ -TLC 法分离得到的组分 2 中有高丰度且典型的 AIP 系列化合物,其他 4 个组分中均无 AIP 检出(图 4);柱层析法分离的 3 个组分中,组分 A 与组分 B 均有 AIP 检出,但组分 A 中的 AIP 丰度远远高于组分 B(图 4)。由此可见, Ag^+ -TLC 法将芳烃中的单环芳烃根据烷基结构不同分别富集于组分 2、3 和 4 中,可以将单环芳烃中的 o -烷基甲苯系列、 m -烷基甲苯分与 AIP 分离开来;柱层析法则只能将大部分单环芳烃富集于组分 A 中,但却不能实现更为精细的单环芳烃进一步分离。与柱层析法相比, Ag^+ -TLC 法可以更精细地富集 AIP 系列化合物,但组分 2 的 TIC 图存在杂峰的干扰以及“UCM 鼓包”影响,所以不能实现 AIP 系列的单体烃碳同位素

测定。

3.3.2 双环系列化合物

(1) 萘系列化合物

萘系列化合物是沉积有机质和原油中最常见的芳烃化合物之一,其分布特征可反映沉积有机质所经历的热演化程度^[35]。上述两种方法分离得到的各组分中萘系列化合物的出峰时间均比较靠前,保留时间介于 12~30 min 之间。 Ag^+ -TLC 法分离的 5 个组分中均能检测到丰度较低的萘和 C_1 -萘,但仅在组分 1 中检出完整且高丰度的萘系列化合物;柱层析法分离得到的 3 个组分中,只有组分 C 中检出完整的萘系列化合物,其他组分中均没有检出萘系列化合物(图 5)。柱层析法分离得到的 3 个组分中只有组分 C 中具有高分离度的萘系列,可以满足单体烃碳同位素分析的要求。

(2) 二苯并噻吩系列化合物(DBTs)

二苯并噻吩系列化合物是沉积有机质和原油

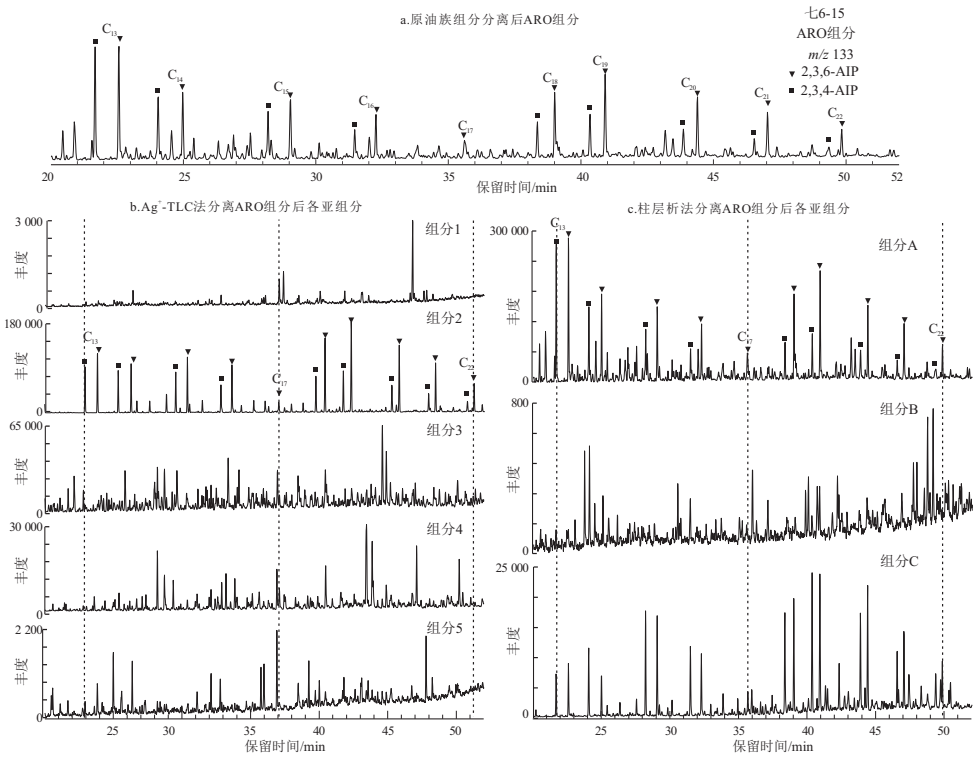


图 4 Ag^+ -TLC 法与柱层析法分离组分的 m/z 133 对比
2,3,6-AIP.2,3,6-三甲基芳基类异戊二烯烃;2,3,4-AIP.2,3,4-三甲基芳基类异戊二烯烃
芳基类异戊二烯烃的鉴定根据参考文献[37]与质谱特征核对
Fig.4 Comparison of m/z 133 of components separated by Ag^+ -TLC and column chromatography

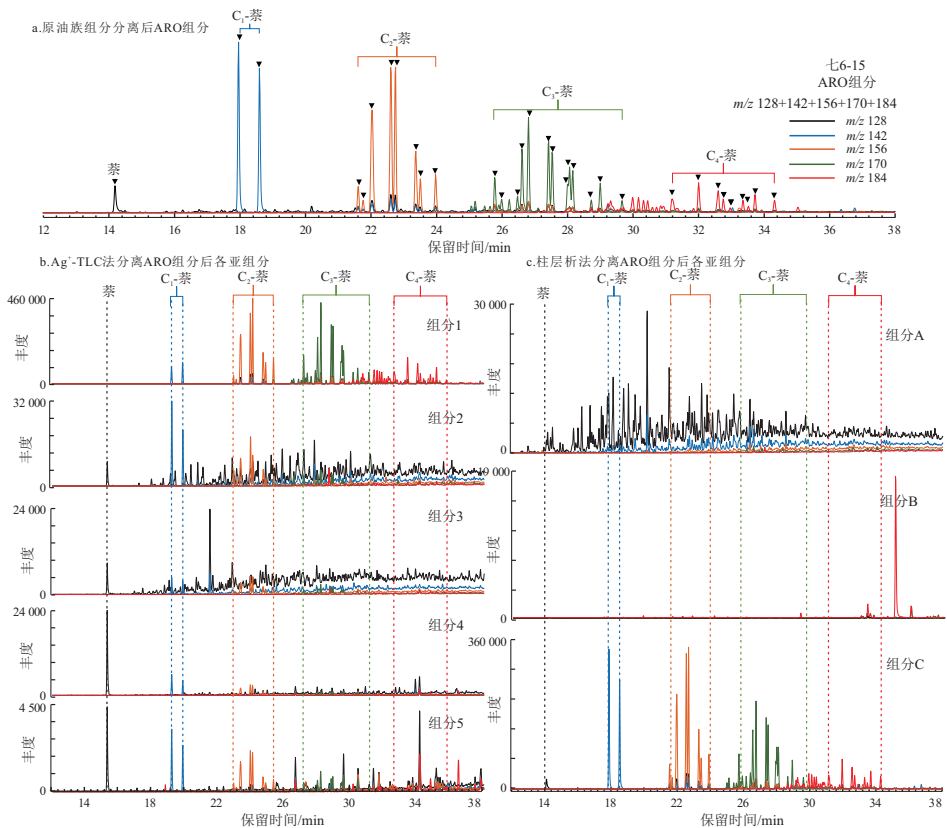


图 5 Ag^+ -TLC 法与柱层析法分离组分的 m/z 128+142+156+170+184 对比
 C_1 -萘.甲基萘; C_2 -萘.二甲基萘和乙基萘; C_3 -萘.三甲基萘、1-乙基-2-甲基萘和 1-甲基-2-乙基萘;
 C_4 -萘.四甲基萘、二甲基-乙基萘、乙基-二甲基萘和二乙基萘

Fig.5 Comparison of m/z 128+142+156+170+184 of components separated by Ag^+ -TLC and column chromatography

中另一种常见的双环芳烃化合物,独特的噻吩分子结构不仅让其可以作为成熟度参数,还可作为示踪油藏充注的方向和途径的有效分子参数^[39]。 Ag^+ -TLC 法分离的各组分中均未检测到 DBTs(图 6),这可能是由于 Ag^+ 与 DBTs 中 S 原子发生络合反应形成络合物,且该络合物仅在高极性溶剂中洗出,而 Ag^+ -TLC 法选用的展开剂极性较小,其对络合物影响弱,所以 DBTs 可能仍保留在上样点,未进入分离的组分之中。柱层析法分离的 3 个组分中仅在组分 B 中检出 DBTs,其他组分中均没有检出明显 DBTs。组分 B 中 DBTs 与非系物的出峰时间接近,丰度和分离度较低,难以实现 DBTs 的单体烃碳同位素分析。由此可见,柱层析法可以很好地富集芳烃中的萘系物和二苯并噻吩系列化合物; Ag^+ -TLC 法无法实现二苯并噻吩系列的富集,不能完全实现萘系物的分离。

3.3.3 多环系列化合物

(1) 菲系列化合物

菲系列化合物广泛分布于地质体中,在各种沉积环境、母质来源与成熟度不同的烃源岩和原油中均可检测到烷基菲及其同系物,且丰度较大,易于识别。不同成熟度样品中菲系列化合物的分布存在差异,所以甲基菲指数可作为热成熟度参数^[40]。 Ag^+ -TLC 法分离得到的 5 个组分的菲系物与萘系物有着相似的展布特征,5 个组分中均有典型的菲、 C_2 -菲和 C_3 -菲系列化合物检出,但 5 个组分的菲系列与族组分分离得到的 ARO 组分的菲系物谱图特征有较大差异;柱层析法分离得到的 3 个组分中,组分 B 富集了所有的菲系列化合物(图 7)。结合 TIC 图来看,柱层析法组分 B 中部分高分离度的菲系列,可以满足单体烃碳同位素分析测试的要求。

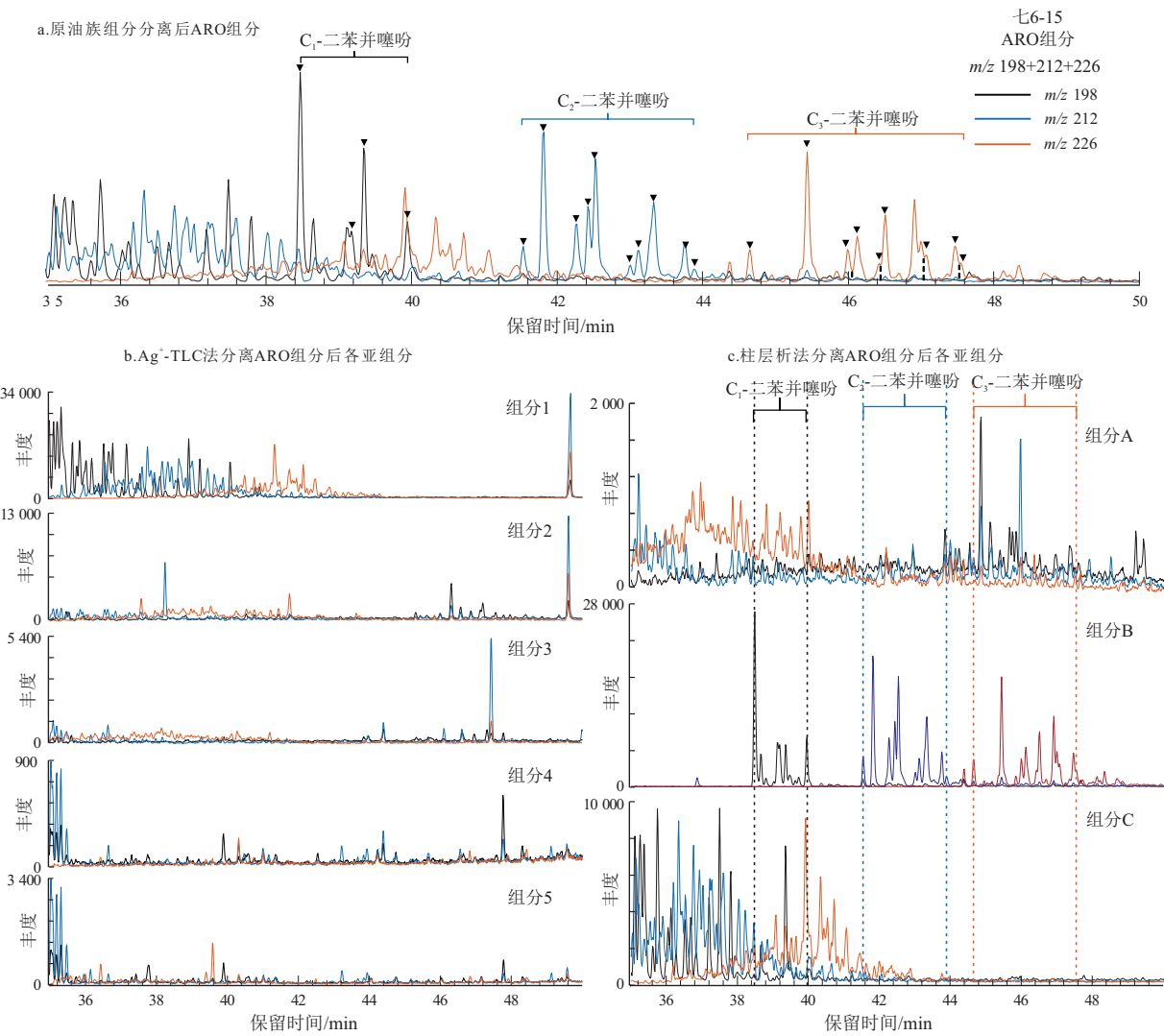


图 6 Ag^+ -TLC 法与柱层析法分离组分的 m/z 198+212+226 对比
 C_1 -二苯并噻吩表示 C_1 烷基取代二苯并噻吩; C_2 -二苯并噻吩表示 C_2 烷基取代二苯并噻吩; C_3 -二苯并噻吩表示 C_3 烷基取代二苯并噻吩
Fig.6 Comparison of m/z 198+212+226 of components separated by Ag^+ -TLC and column chromatography

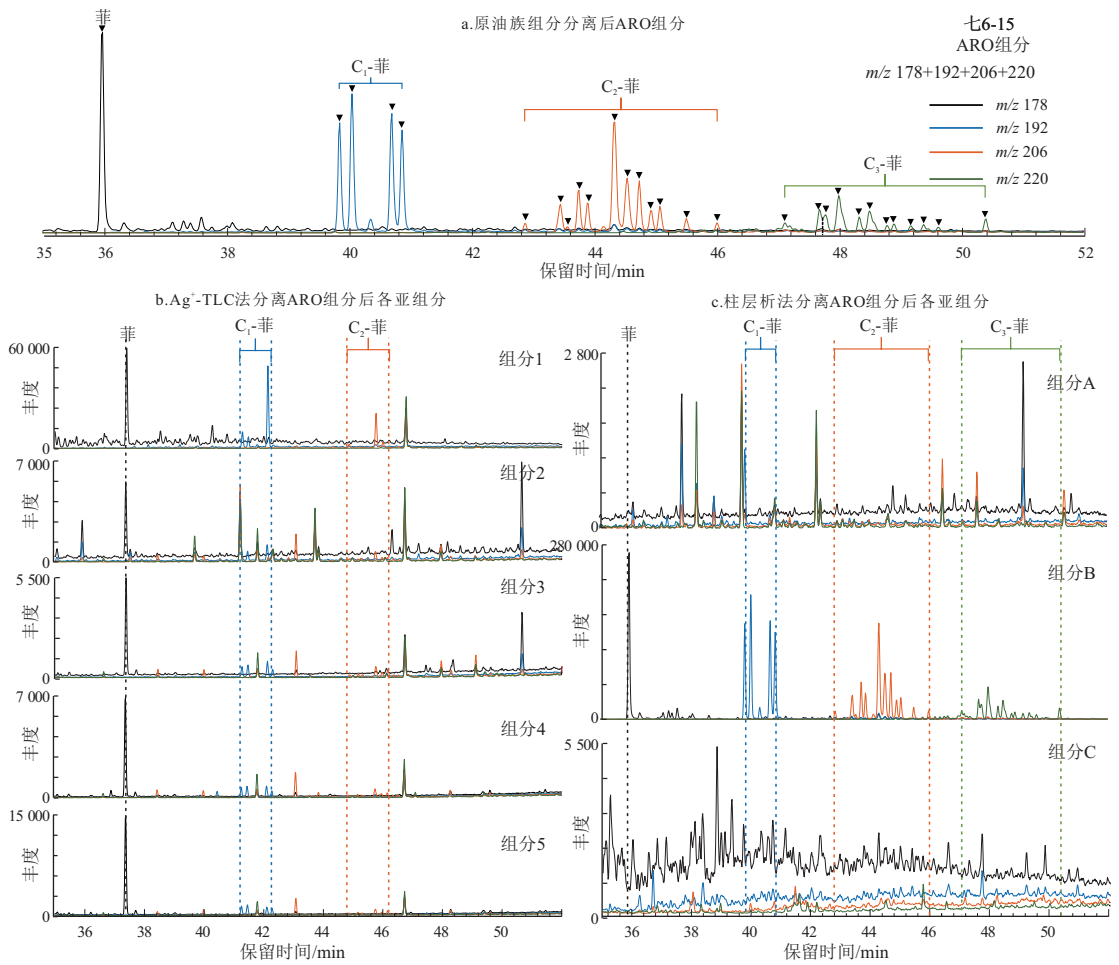


图 7 Ag^+ -TLC 法与柱层析法分离组分的 m/z 178+192+206+220 对比
 C_1 -菲表示 C_1 烷基取代菲; C_2 -菲表示 C_2 烷基取代菲; C_3 -菲表示 C_3 烷基取代菲

Fig.7 Comparison of m/z 178+192+206+220 of components separated by Ag^+ -TLC and column chromatography

(2) 三芳甾烷系列化合物

多环芳烃中除了分子结构相对简单的菲系列, 还有些分子结构相对复杂的化合物, 如芳构化甾烷等。三芳甾烷具有与甾烷类似的碳骨架结构, 在油气勘探中主要作为热成熟度指标, 同时也能反映母源输入和进行油源对比^[41]。 Ag^+ -TLC 法分离得到的各组分中, 组分 1 有着较好的三芳甾烷展布特征, 但其丰度较低; 柱层析法分离得到的 3 个组分中, 虽然组分 B 和 C 中均检测到了三芳甾烷系列, 但三芳甾烷主要富集于组分 B 中, 且组分 B 中三芳甾烷系列化合物的谱图展布与族组分分离得到的 ARO 组分的谱图展布特征相似(图 8)。柱层析法的组分 B 中三芳甾烷系列分离度较高, 且无杂峰干扰, 可以实现单体烃碳同位素分析。

由此可知, Ag^+ -TLC 法分离的 5 个组分中均检测到了菲系列化合物, 不能实现对菲系物的富集; 组分 1 中还检测到了三芳甾烷系列化合物, 但其丰度极低, 且损失严重。柱层析法对菲系列化

物表现出极好的分离效果, 可以将所有的菲系物富集于同一组分中; 但柱层析法无法将三芳甾烷系列化合物与双环芳烃分离开来。

综上, Ag^+ -TLC 法对单环类各芳烃化合物有较好的分离效果, 组分 2、3 和 4 中分别富集 AIP 系列、*o*-烷基甲苯和 *m*-烷基甲苯, 组分 1 中主要富集萘系列化合物, 但 Ag^+ -TLC 法对多环类芳烃化合物与二苯并噻吩系列化合物的分离效果较差, 这与极性偏低的正己烷作为展开剂和实验繁琐的操作步骤有关。如果 Ag^+ -TLC 法进一步改良, 可以提高分离度, 消除 UCM 鼓包和杂峰干扰后, 可以实现对 AIP 系列、烷基甲苯和烷基苯系列的单体烃碳同位素测试。柱层析法对不同环数的芳烃化合物分离富集效果良好, 其中组分 A 主要富集单环芳烃, 且族组分分离不完全的饱和烃进入了组分 A 中, 组分 B 中主要为菲系列化合物和三芳甾烷系列化合物, 组分 C 中主要富集萘系物以及少量的三芳甾烷系列化合物, 可以实现萘系物、三芳甾烷

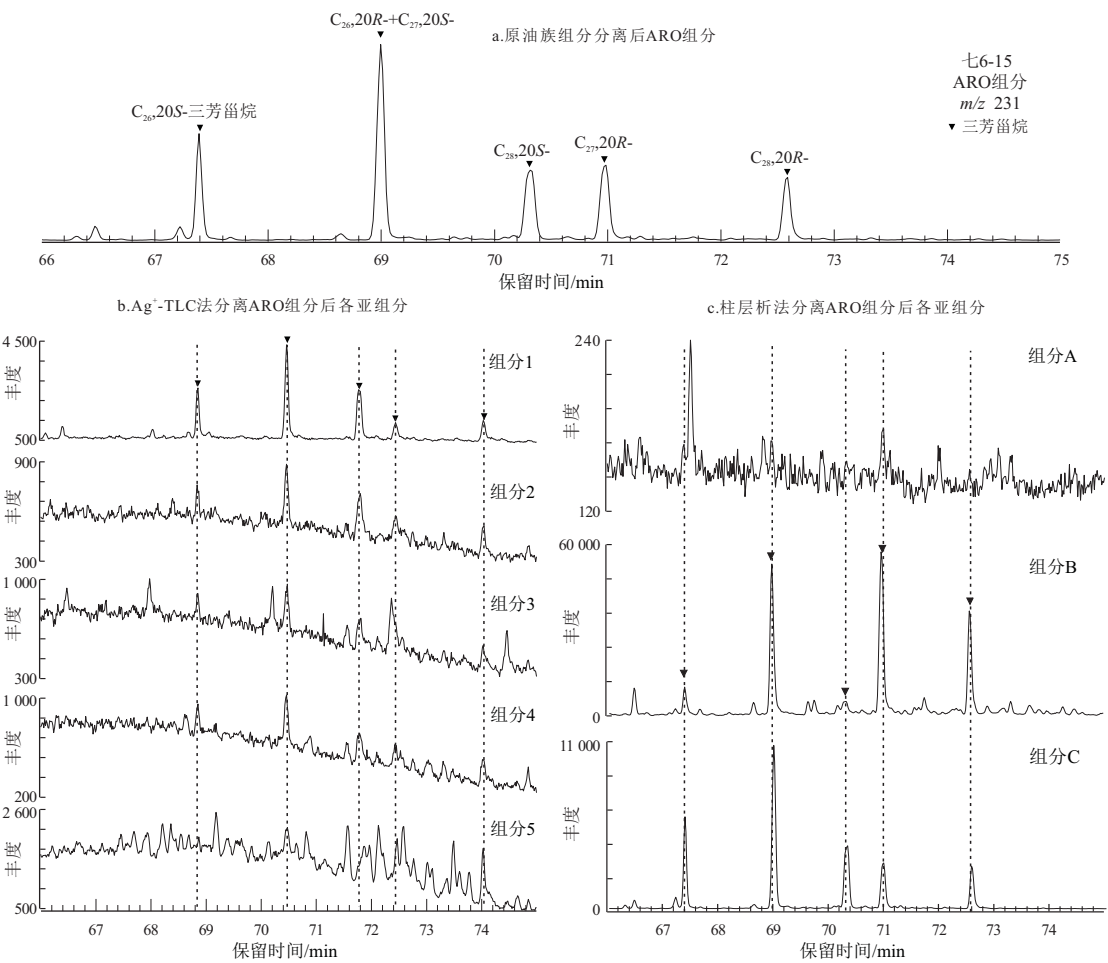


图 8 Ag^+ -TLC 法与柱层析法分离组分的 m/z 231 对比

Fig.8 Comparison of m/z 231 of components separated by Ag^+ -TLC and column chromatography

系列以及部分高分离度的菲系物的单体烃碳同位素分析。

4 结论

通过对上述原油芳烃组分的分离、富集以及结果对比,银离子薄层色谱法与柱层析法均能实现不同环数芳烃化合物的分离和富集。单环芳烃在银离子薄层色谱法中的富集效果更好;而多环芳烃在柱层析法中的回收率更高,因此可分别采用不同的方法富集不同环数的芳烃化合物。由于银离子薄层色谱法流程长,且对实验操作要求较高,如能排除干扰, Ag^+ -TLC 法将能满足烷基苯和芳基类异戊二烯系列的碳同位素测试要求;而需开展多环芳烃的单体烃碳同位素分析,柱层析法则是首选的有效手段。

参考文献:

[1] 林俊峰,张敏.矿物燃料中芳烃分子同位素研究进展[J].石油天然气学报,2011,33(11):24-29.

LIN Junfeng,ZHANG Min.Research progress of compound specific isotope of aromatic hydrocarbons in fossil fuel[J].Journal of Oil and Gas Technology,2011,33(11):24-29.

[2] 刘雪,李美俊,唐友军,等.石油中不同环数芳烃化合物的精细分离和制备[J].石油实验地质,2021,43(3):524-531.

LIU Xue,LI Meijun,TANG Youjun,et al.An improved column-chromatographic separation for polycyclic aromatic compounds in petroleum[J].Petroleum Geology & Experiment,2021,43(3):524-531.

[3] 张敏,陈祖林,程熊,等.不同沉积环境烃源岩芳烃馏分单体烃碳同位素分布特征及其意义[J].石油天然气学报,2013,35(12):13-17.

ZHANG Min,CHEN Zulin,CHENG Xiong,et al.Carbon isotope distribution characteristics and significance of monomer aromatic fraction in source rocks from different sedimentary environments[J].Journal of Oil and Gas Technology,2013,35(12):13-17.

[4] 张敏,赵红静,洪艳春,等.塔里木盆地海相烃源岩与原油芳烃单体烃碳同位素分布特征及其意义[J].中国科学(地球科学),2014,44(8):1723-1730.

ZHANG Min,ZHAO Hongjing,HONG Yanchun,et al.The distribution characteristic and its significance of compound specific isotopic composition of aromatic hydrocarbon from marine source rock and oil in the Tarim Basin,western China[J].Science China (Earth

- Sciences), 2014, 57(11): 2791–2798.
- [5] RADKE M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils[J]. Marine and Petroleum Geology, 1988, 5(3): 224–236.
 - [6] 何大祥, 唐友军, 郑彬, 等. 生排热模拟中页岩生物标志化合物的变化及其地质意义[J]. 断块油气田, 2020, 27(6): 689–694.
HE Daxiang, TANG Youjun, ZHENG Bin, et al. Changes of shale biomarkers in thermal simulation of hydrocarbon generation and expulsion and its geological significance[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2020, 27(6): 689–694.
 - [7] 吴小奇, 周小进, 陈迎宾, 等. 四川盆地川西坳陷上三叠统须家河组烃源岩分子地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2022, 44(5): 854–865.
WU Xiaoqi, ZHOU Xiaojin, CHEN Yingbin, et al. Molecular characteristics of source rocks in Upper Triassic Xujiahe Formation, Western Sichuan Depression, Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2022, 44(5): 854–865.
 - [8] 陈治军, 张春明, 贺永红, 等. 银额盆地古生界过成熟烃源岩特征及其地球化学意义[J]. 石油与天然气地质, 2022, 43(3): 682–695.
CHEN Zhijun, ZHANG Chunming, HE Yonghong, et al. Characteristics and geochemical indication of over-mature source rocks in the Paleozoic, Yingen-Ejinaqi Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2022, 43(3): 682–695.
 - [9] 刘雪, 李美俊, 唐友军, 等. 石油中不同环数芳烃化合物的精细分离和制备[J]. 石油实验地质, 2021, 43(3): 524–531.
LIU Xue, LI Meijun, TANG Youjun, et al. An improved column-chromatographic separation for polycyclic aromatic compounds in petroleum [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(3): 524–531.
 - [10] KOOPMANS M P, SCHOUTEN S, KOHNEN M E L, et al. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(23): 4873–4876.
 - [11] GRICE K, SCHAEFFER P, SCHWARK L, et al. Changes in palaeo-environmental conditions during deposition of the Permian Kupferschiefer (Lower Rhine Basin, northwest Germany) inferred from molecular and isotopic compositions of biomarker components[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(11/12): 677–690.
 - [12] LATER D W, LEE M L, BARTLE K D, et al. Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels [J]. Analytical Chemistry, 1981, 53(11): 1612–1620.
 - [13] 李勇志, 邓先梁, 俞惟乐. 对氧化铝和硅胶分离重质油族组分性能的新认识[J]. 石油学报(石油加工), 1998, 14(2): 75–80.
LI Yongzhi, DENG Xianliang, YU Weile. New knowledge about properties of silica gel and alumina in the group-type separation of heavy petroleum fractions[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1998, 14(2): 75–80.
 - [14] 李勇志, 邓先梁, 俞惟乐. 氧化铝对长链正构烷烃的吸附性能[J]. 科学通报, 1998, 43(1): 53–55.
LI Yongzhi, DENG Xianliang, YU Weile. Adsorption properties of alumina for long chain *n*-alkanes[J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(1): 53–55.
 - [15] 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.
ZHOU Peiyu, SUN Yongge. Rapid separation of alkylated naphthalenes in crude oils by column chromatography and its elementary application[J]. Geochimica, 2008, 37(5): 512–518.
 - [16] 舒豫川, 胡广, 庞谦, 等. 柴达木盆地咸湖相烃源岩特征: 以英西地区下干柴沟组上段为例[J]. 断块油气田, 2021, 28(2): 179–186.
SHU Yuchuan, HU Guang, PANG Qian, et al. Characteristics of source rocks of salt lake facies in Qaidam Basin; taking upper member of Xiaganchaigou Formation in Yingxi region as an example[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2021, 28(2): 179–186.
 - [17] 田建华, 董清源, 刘军. 柴西地区古近系—新近系天然气成藏条件分析及目标优选[J]. 特种油气藏, 2021, 28(1): 26–33.
TIAN Jianhua, DONG Qingyuan, LIU Jun. Analysis on accumulation conditions and target optimization of Paleogene–Neogene gas reservoirs in western Qaidam Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2021, 28(1): 26–33.
 - [18] 陈艳鹏, 刘震, 马达德, 等. 柴西南区岩性油藏的形成过程[J]. 石油学报, 2009, 30(2): 189–194.
CHEN Yanpeng, LIU Zhen, MA Dade, et al. Accumulation process of lithologic pools in southwestern Qaidam Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(2): 189–194.
 - [19] 张斌, 何媛媛, 陈琰, 等. 柴达木盆地西部咸化湖相优质烃源岩地球化学特征及成藏意义[J]. 石油学报, 2017, 38(10): 1158–1167.
ZHANG Bin, HE Yuanyuan, CHEN Yan, et al. Geochemical characteristics and oil accumulation significance of the high quality saline lacustrine source rocks in the western Qaidam Basin, NW China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(10): 1158–1167.
 - [20] 王力, 金强, 林腊梅, 等. 柴达木盆地西部古近系—新近系优质烃源岩特征[J]. 天然气工业, 2009, 29(2): 23–26.
WANG Li, JIN Qiang, LIN Lamei, et al. Characteristics of quality Tertiary source rocks in west Qaidam Basin [J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(2): 23–26.
 - [21] 伍劲, 刘占国, 朱超, 等. 柴达木盆地西部下干柴沟组下段碎屑岩储层物性差异主控因素分析[J]. 油气地质与采收率, 2021, 28(4): 46–54.
WU Jin, LIU Zhanguo, ZHU Chao, et al. Main controlling factors of clastic reservoir property difference of Lower Ganchaigou Formation in western Qaidam Basin [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2021, 28(4): 46–54.
 - [22] 太万雪, 刘成林, 田继先, 等. 柴达木盆地西部古近系咸化湖盆烃源岩总有机碳含量预测[J]. 特种油气藏, 2021, 28(1): 74–80.
TAI Wanxue, LIU Chenglin, TIAN Jixian, et al. Prediction of total organic carbon content of source rocks in Paleogene salinized lake basin in western Qaidam Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2021, 28(1): 74–80.
 - [23] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 岩石中可溶有机

- 物及原油族组分分析:SY/T 5119-2008[S].北京:石油工业出版社,2008.
- National Development and Reform Commission. Analysis method for fractions of rock extract and crude oil:SY/T 5119-2008[S]. Beijing:Petroleum Industry Press,2008.
- [24] NOCUN M, ANDERSSON J T. Argentation chromatography for the separation of polycyclic aromatic compounds according to ring number[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1219:47-53.
- [25] GRICE K, SCHOUTEN S, NISSENBAUM A, et al. A remarkable paradox: sulfurised freshwater algal (*Botryococcus braunii*) lipids in an ancient hypersaline euxinic ecosystem [J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(3/4):195-216.
- [26] GRICE K, SCHOUTEN S, PETERS K E, et al. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene - Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5/7):1745-1764.
- [27] KOHNEN M E L, DAMSTÉ J S S, KOCK-VAN DALEN A C, et al. Origin and diagenetic transformations of C_{25} and C_{30} highly branched isoprenoid sulphur compounds: further evidence for the formation of organically bound sulphur during early diagenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(11):3053-3063.
- [28] 陈祖林, 彭相林, 王细超, 等. 中性氧化铝对原油链状烷烃和芳烃组分吸附行为[J]. 地质科技情报, 2010, 29(2):68-70.
- CHEN Zulin, PENG Xianglin, WANG Xichao, et al. Adsorptive behavior of paraffin and aromatic hydrocarbons on neutral alumina[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2010, 29(2):68-70.
- [29] 陈祖林, 赵红静, 张敏, 等. 一种快速分离和富集萘系和菲系化合物的小型氧化铝柱层析法[J]. 石油天然气学报, 2012, 34(12):42-44.
- CHEN Zulin, ZHAO Hongjing, ZHANG Min, et al. Rapid separation and enrichment of alkylated naphthalenes and alkylated phenanthrenes in crude oils by small-sized alumina column chromatography[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2012, 34(12):42-44.
- [30] 朱雷, 杨永才, 秦黎明, 等. 不同填充方法色谱柱分离原油及沥青砂岩抽提物的芳烃地球化学特征[J]. 石油天然气学报, 2011, 33(1):42-47.
- ZHU Lei, YANG Yongcai, QIN Liming, et al. Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbon of crude oil and bituminous sandstone extraction separated by chromatographic columns with different packing methods[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2011, 33(1):42-47.
- [31] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集[M]. 北京:石油工业出版社, 1993.
- WANG Peirong. The biomarker quality chromatographic atlas[M]. Beijing:Petroleum Industry Press, 1993.
- [32] 刘大永, 彭平安. 煤系地层中不同类型镜质体可能的化学结构与生物母质[J]. 石油与天然气地质, 2004, 25(4):377-384.
- LIU Dayong, PENG Ping'an. Possible chemical constitutions and original biological materials of various vitrinites in coal measure strata[J]. Oil & Gas Geology, 2004, 25(4):377-384.
- [33] 张婷, 王作栋, 钱宇, 等. 长直链烷基苯及其异构体母质来源研究及地球化学意义[J]. 沉积学报, 2017, 35(4):843-852.
- ZHANG Ting, WANG Zuodong, QIAN Yu, et al. Distribution characteristics of long-chain alkylbenzene and its isomers[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2017, 35(4):843-852.
- [34] 程斌. 原油和烃源岩中 C_5-C_{13} 轻烃馏分定性定量分析及分子标志物探索[D]. 北京:中国石油大学(北京), 2016.
- CHENG Bin. Qualitative quantitative analyses and molecular marker exploration of C_5-C_{13} light hydrocarbons in crude oils and source rocks [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016.
- [35] 张海峰. 塔里木盆地古生界原油中烷基苯地球化学特征[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2015.
- ZHANG Haifeng. Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.
- [36] 柴程玉. 塔里木盆地顺托果勒低隆起原油地球化学特征[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2018.
- CHAI Chengyu. Geochemical characteristics of crude oil in Shuntuoguole low-uplift of Tarim Basin [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [37] 张冬琳, 张蕊乔, 徐田武, 等. 一种潜在的咸化湖盆优质烃源岩指相标志物研究:以东濮凹陷为例[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2020, 17(1):1-8.
- ZHANG Donglin, ZHANG Kouqiao, XU Tianwu, et al. Research on a potential indicator of high-quality source rocks in saline lacustrine basin: a case study of the Dongpu Depression [J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2020, 17(1):1-8.
- [38] PEDENTCHOUK N, FREEMAN K H, HARRIS N B, et al. Sources of alkylbenzenes in Lower Cretaceous lacustrine source rocks, West African rift basins [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(1):33-45.
- [39] 李美俊, 师生宝, 王铁冠, 等. 石油和沉积有机质中 C_3- 、 C_4- 烷基取代二苯并噻吩的鉴定[J]. 地球化学, 2014, 43(2):157-165.
- LI Meijun, SHI Shengbao, WANG Tieguan, et al. The identification of C_3- and C_4- alkylated dibenzothiophenes in petroleum and sedimentary organic matter [J]. Geochimica, 2014, 43(2):157-165.
- [40] RADKE M, RULLKÖTTER J, VRIEND S P. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea; source and maturation effects [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(17):3675-3689.
- [41] 包建平, 倪春华, 朱翠山, 等. 高演化地质样品中三芳甾类标志物及其地球化学意义[J]. 沉积学报, 2020, 38(4):898-911.
- BAO Jianping, NI Chunhua, ZHU Cuishan, et al. Triaromatic steroids and their geochemical significance in highly mature geological samples in the North Guizhou Depression [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2020, 38(4):898-911.