

薄层色谱—气相色谱法分离测定

芳烃中的菲及其同系物

田 兴 国

(石油工业部大庆石油勘探开发研究院)

本文主要采用薄层色谱法分离芳烃中的菲及其同系物。该方法分离效率高、速度快,既可消除饱和烃的干扰,又可分离除去芳烃的其他组份,使气相色谱测定更为准确可靠。

1982年M. Radke等人[1]首先提出甲基菲指数(MPI)作为成熟度指标。嗣后,很多有机地球化学工作者相继深入研究了MPI系列,并应用了这些有意义的指标[2, 3]。

测定甲基菲及其同系物的样品来自族组成的芳烃。目前族组分离多采用柱层析法。该方法分离的饱和烃和芳烃界限不清,在饱和烃馏份中含有一定数量的单环和双环芳烃,在芳烃馏份中也有一定数量的 nC_{15} — nC_{22} 饱和烃。用这种芳烃样品分析菲及其同系物时,饱和烃中的 nC_{16} 和4-甲基菲的谱峰,部分或全部叠加在一起(图1),给菲及其同系物的准确鉴定和计算带来一定困难。

本文采用的薄层色谱法(TLC),分离效率高,速度快,既可除掉饱和烃对芳烃组份的干扰,也可排除其他芳烃组份对三环目的芳烃组份的“稀释”,富集了三环芳烃的组成部分。在气相色谱上更能准确检测出菲及其同系物,为有机地化研究提供可靠的依据。

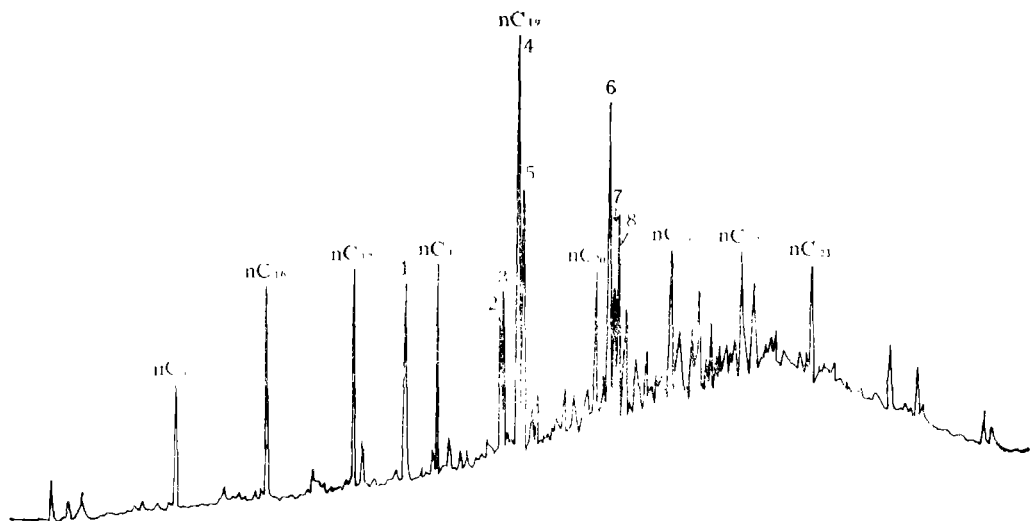


图1 南1—检6—37井芳烃气相色谱图

一、实 验

1. 实验条件

(1) 仪器: 岛津CS-910TLC扫描仪, 线性参数SX=3, 样品波长280nm、参比波长390nm、扫描速度20mm/min; 岛津GC-RIA气相色谱仪, 50m×0.25mm弹性石英柱、OV-101固定液、载气为氮、气化温度310℃、程序升温范围120—270℃、升温速度3℃/min、氢火焰离子化检测器; 紫外荧光灯有254、366nm两个波长。

(2) 试剂: 硅胶G和硅胶H青岛海洋化工厂产, 正庚烷(分析纯)杭州炼油厂产。

(3) 样品处理: 原油或岩样抽提物经柱层析分离, 苯冲洗得芳烃馏份。

2. 实验步骤

(1) 薄层色谱板制备: 27克硅胶G和12克硅胶H, 混合均匀, 加蒸馏水105ml, 搅拌成糊状, 用涂布器铺于200×200mm²的玻璃板上, 涂层厚1mm, 自然干燥4小时, 110℃下活化30分钟, 自然冷却至室温, 备用。

(2) 三环芳烃样品的分离: 将层析柱分离所得的芳烃馏份溶于氯仿, 用加样器把样品加到距色谱板底边15mm的位置上, 样品呈均匀的条带。把色谱板放入有展开剂(正庚烷)的密闭玻璃槽内, 上行展开160mm。取出, 在通风厨中将展开剂完全挥发掉。用CS-910TLC扫描仪检测分离效果。

把色谱板上的目的组份用氯仿洗脱, 去氯仿再用少量正己烷溶解。

(3) 将正己烷溶解的样品, 进行气相色谱分析。

二、实验结果与讨论

1. 图2为古12井的芳烃样品, 薄层色谱展开后, 在荧光灯下观察及扫描仪测试的结果

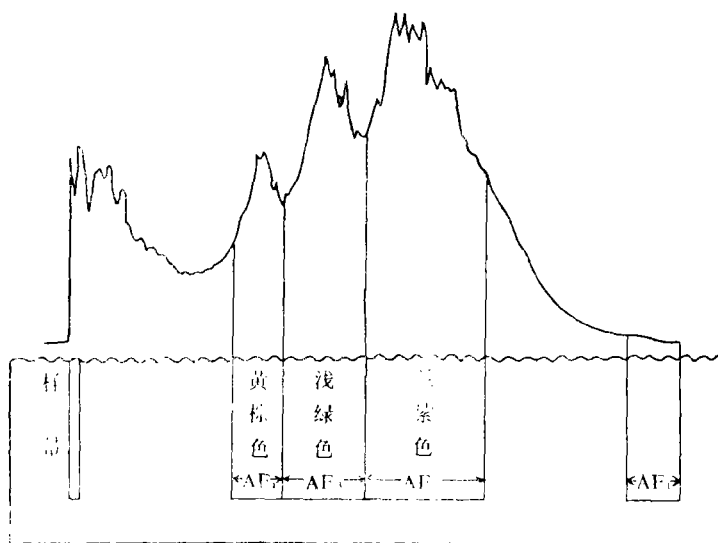


图2 古12井芳烃样品薄层层析扫描图

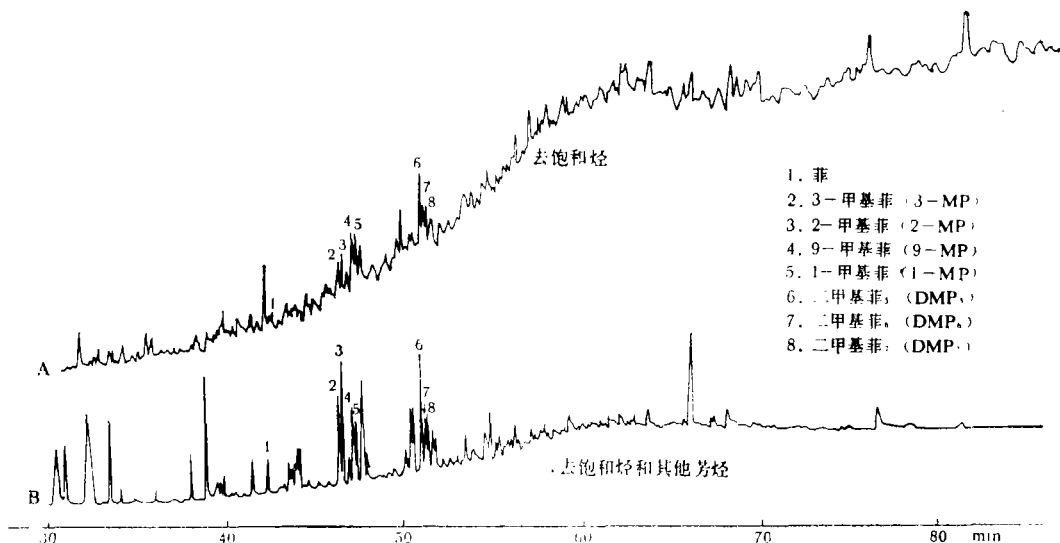


图3 古12井芳烃紫外光谱图

图4A 为古12井芳烃 (AF_2 、 AF_3) 色图谱, 虽已去掉饱和烃, 但由于其它芳烃组份存在, 目的组份相对含量较小, 其谱峰不够明显突出。

图4B和图5分别为古12井岩样和木101井原油芳烃 (AF_3) 气相色谱图。由于去掉了饱

果 (A为薄层板、B为扫描曲线)。
Rf 0.91—1.00 (AF_1) 的位置上, 可见光下可看到一条乳白色的谱带 (紫光灯下未现荧光), 这是混在芳烃中的饱和烃的谱带, 位于展开的前缘。在荧光灯下, Rf 0.48—0.68 (AF_2) 处, 呈现一条很宽的蓝紫色谱带, Rf 0.36—0.48 (AF_3) 处有一条浅绿色的谱带, Rf 0.27—0.36 (AF_4) 有一条黄棕色的谱带, 靠近原点处是一条明暗不同的棕黄色谱带, 原点是一条荧光比较弱的棕色谱带。把 AF_2 、 AF_3 、 AF_4 三条带的上谱样品分别取下, 以正己烷为溶剂, 在日立330紫外分光光度上检测 (图3)。
 AF_2 在230nm处有吸收, 说明此谱带主要组成是双环芳烃; AF_3 的主要吸收峰在255nm处, 说明它的主要组成是三环芳烃, 菲及其同系物主要分布在这个区域; AF_4 没有明显的吸收峰。

图4 古12井芳烃 (AF_3) 气相色谱图

A为 AF_2 , AF_3 B为 AF_3

和烃和其它芳烃组份，目的组份的谱峰明显突出，菲及其同系物容易识别和计算。

2. 点样量、点样方式及展开剂的使用必须严格掌握。(1) 由于被分离的样品对薄层板吸附层的性能、厚度、展开距离等要求不同，因此点样量也各不相同。根据我们多次实验，在 $200 \times 200 \text{ mm}^2$ 、厚约1mm的吸附层上，原油和岩样芳烃点样量以不超过10mg为

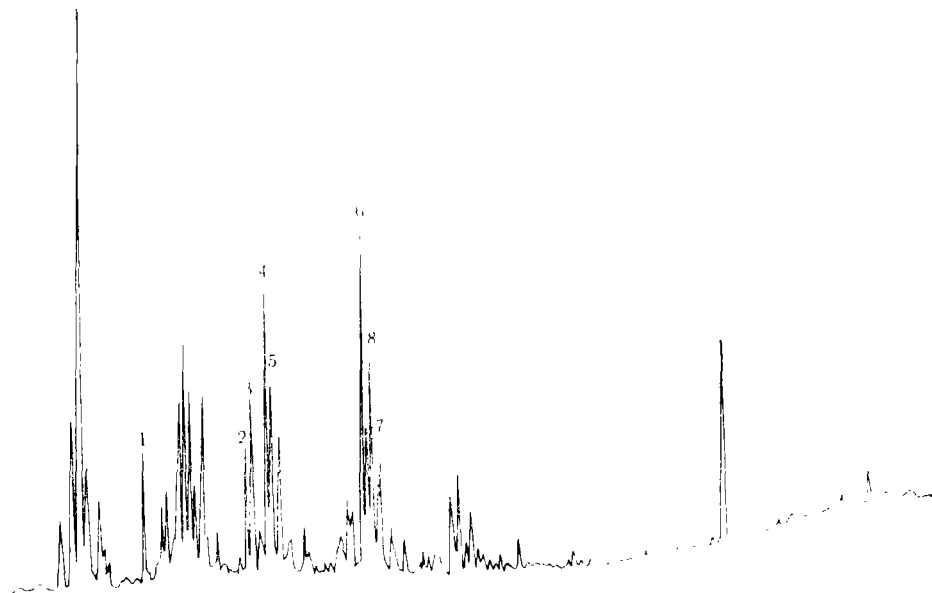


图5 木101井原油芳烃(A_{F3})色谱图

宜；(2) 必须用加样器在薄层板上点一条窄而均匀的条带，不能用微量注射器连续滴加成带，这样的样带各处浓度不均，展开后谱带呈波浪状，前后组份交错在一起，目的组份很难取下，难以达到分离目的；(3) 芳烃在薄层板的展开，可按不同的目的，采用各种展开剂或不同比例组合。我们使用正庚烷或90—120℃石油醚，展开效果比较满意，且重现性较好。

3. 如果点样过大，或样品中含饱和烃过多，超过了薄层板的负载或分离功能，一次展开不理想，可以进行二次展开。

4. 若定量制备或回收样品时，可使用1G3型砂心漏斗滤去吸附剂，如果有少量吸附剂进入滤液，可进一步采用Waters Associates Inc SEP—PAK型C₁₈样品快速过滤器，就可达到定量回收的目的。

(收稿日期：1985年11月11日)

参 考 文 献

- [1] M. Redke, et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, P. 1—10, 1982.
- [2] 徐濂、张湘济 薄层色谱荧光光谱法测岩石中的花——《石油实验地质》，3卷2期，1981年。
- [3] 兰州大学、上海药物所 《有机微量定量分析》——科学出版社，1978。

THE SEPARATION OF PHENANTHRENE AND ITS HOMOLOGUES FROM AROMATIC HYDROCARBONS BY THIN-LAYER GAS CHROMATOGRAPHY

Tian Xingguo

(Daqing Scientific Research Institute for Petroleum
Exploration and Development Ministry of Petroleum Industry)

Abstract

In this paper, thin-layer gas chromatography is used to separate the phenanthrene and its homologues. The high resolution of this method not only eliminates the interference of saturated hydrocarbons, but also the interference of other aromatic hydrocarbons, so that the gas chromatographic determination is more accurate, reliable, and rapid.