

原油组分 TLC-FID 棒色谱分析及初步应用*

王占生 孙玮琳 汪双清 胡伯良 王培荣

(江汉石油学院分析测试研究中心 湖北荆沙 434102)

氢气流量、扫描速度和色谱棒活度影响样品的分析结果及重复性。选择分析条件是成败的关键。氢气流量 (L) 值选用 180ml/min, 扫描速度 30 s/次, 并控制环境湿度与温度保持色谱棒活性的稳定, 以及针对不同类型的原油选取不同的校对因子值, 结果表明相对偏差均低于 10%, 证实 TLC-FID 棒色谱分析的可行性。将此技术应用于塔中四号构造油藏的有机地化描述, 发现了储层内的富沥青层 (推测是古油水界面的遗迹), 并准确地确定了该油藏的现今油水界面。

关键词 TLC-FID 棒色谱 影响因素 校正因子

第一作者简介 王占生 男 28岁 助理工程师 分析化学

TLC-FID 棒色谱技术源于本世纪六十年代, 是薄层分离技术与氢火焰检测技术的结合。利用它分析原油族组分, 具样品量小, 分析周期短等优点。但分析条件的选择非常重要, 是分析成败的关键。

1 实验方法

采用 Iatroscan MK-5 型棒色谱扫描分析仪、Zatrocorder TC-11 型记录仪、Chromarod-S 型色谱棒。原油用二氯甲烷稀释至一定浓度后点样。油砂样品经粉碎后用二氯甲烷溶液超声抽提 2~3 min, 取清液直接点样, 经点样后依次在正己烷、甲苯和二氯甲烷、甲醇混合液中展开, 经上述分析过程后, 样品在色谱棒上被分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质四个组分段, 然后上机测定。

2 结果与讨论

TLC-FID 棒色谱技术能使不同类型的样品得到良好的分离 (图 1)。但分析条件对分析效果有较大影响。

2.1 影响因素

2.1.1 氢气流量 (L)

* 国家“八五”科技攻关项目研究成果 (85-101)

收稿日期: 1995-03-16 改回日期: 1995-04-10

氢气流量(L)与原油各组分相对响应值(H)之间有不同的对应关系(图2-a)。饱和烃受影响较小,其它三种组分的 H 值在 L 值为80~250ml/min范围内,随 L 值的增加而上升。但在 L 值为180ml/min处,各组分 H 值都较高(>82%),且数值相近,故选定该值为分析原油族组分的 L 值。

2.1.2 扫描速度(V)

各组分 H 值与扫描速度(V)的关系(图2b),总体上表现为 H 值随 V 值的升高而下降。这是因为随着 V 值的升高,色谱棒通过FID检测器时各组分样点在火焰周围的高温区滞留时间变长,从而导致挥发损失量增加。本文采用扫描速度30s/次,因为此时各组分 H 值在80%~100%之间。

2.1.3 色谱棒活性

由于各种物质 R_f 值随色谱棒活性而变化的程度不同,当色谱棒活性不稳定时就可能使分离效果和定量结果产生变化而影响分析的重复性。色谱棒的活性又受活化温度、时间、环境的相对湿度以及色谱棒在环境中放置时间长短等因素的影响。

2.1.4 环境湿度

色谱棒的吸附层是由粒径极细(5 μ m)的硅胶或氧

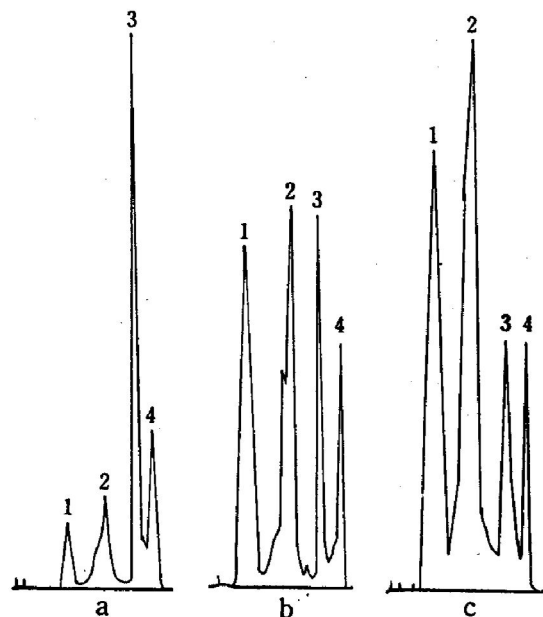


图1 原油及岩石抽提物 TLC-FID 法分离效果

分析流程:正己烷展开10cm;甲苯5cm;

二氯甲烷、甲醇混合液2cm

a—潭稠1井原油, b—塔里木盆地某井原油,

c—塔里木盆地某井油砂抽提物

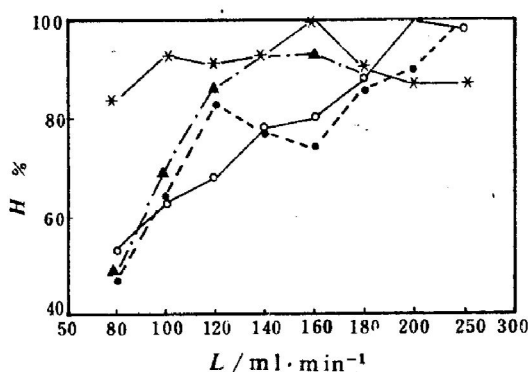


图2a 氢气流量对相对响应值的影响

* 饱和烃 • 芳烃 ▲ 非烃 • 沥青质

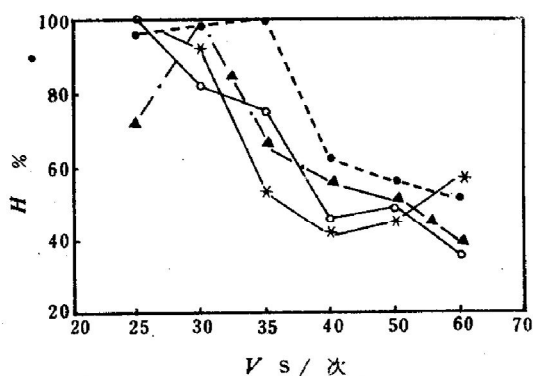


图2b 扫描速度对相对响应值的影响

化铝颗粒经特殊处理制成的,具有很大的比表面积,因而经活化后会产生很强的吸附作用,特别是对环境中水分的吸附。因此,环境湿度的变化将使色谱棒活性不稳定,而对重现性产生较大的影响。控制环境湿度并在分离过程中使用恒湿容器及悬挂式层析缸,可降低湿度对重现性的影响。

2.1.5 温度

环境温度除对湿度产生影响外,尚能影响层析缸中展开剂蒸汽达到平衡的时间、饱和浓

度以及样品在溶剂中的溶解度，因而对重复性也有一定影响。温度过低则展开速度慢，并且重组分测定含量偏高；温度过高则溶剂容易挥发。一般应控制在 15℃ 至 25℃ 范围内为宜。

2.2 原油组分相对校正因子的选择

国内报道^[1]用 TLC - FID 测定原油族组成是直接采用峰面积归一化法进行定量，未考虑原油不同组分相对校正因子的差异，以及不同类型样品各组分相对校正因子的变化，这对测定结果有一定的影响。本文采用相对校正因子法进行定量。

从表 1 可知，各饱和烃的相对校正因子基本一致，但异构烷烃的相对校正因子比正构烷烃的偏低，这种情况与 Latter 等^[2]的报道一致。Latter 等^[2]认为不同环数的芳烃的相对校正因子基本保持稳定，并且芳烃的校正因子值与烷烃接近，但我们发现多环芳烃的相对校正因子值随其所含环数的不同发生一定的变化。茈与蒎相对校正因子分别为 0.95、0.94，而四环的芘为 0.76，五环的苯并萤蒎则降至 0.64。笔者认为芳烃相对校正因子呈上述变化趋势的原因，除与不同环数芳烃在氢焰中离子化程度有关外，尚可能与其沸点相关，环数少沸点较低的化合物在火焰附近的挥发损失大，使相对校正因子偏大，反之则降低。表 1 所列的几个原油芳烃的相对校正因子值均在 0.65~0.75 之间，平均低于烷烃约 30%。非烃和沥青质相对校正因子值变化范围较大（表 1），这可能与不同类型原油中组成极性组分化合物的种类和含量变化较大有关。因此，针对不同类型的原油应选取不同的相对校正因子值。

表 1 原油各组分及标准物质校正因子

	饱和烃	校正因子	芳 烃	校正因子	非 烃	校正因子	沥青质	校正因子
标 准 物	正十六碳烷	1.00	茈	0.95	正十六烷醇	1.11		
	正十八碳烷	1.00	蒎	0.94	吡啶	0.80		
	正二十八碳烷	1.00	芘	0.76	桂酸	1.32		
	正三十六碳烷	1.01	苯并萤蒎	0.64				
	角鲨烷	0.78						
原 油 组 分	江汉潭稠 1 井	0.98	江汉潭稠 1 井	0.65	江汉潭稠 1 井	0.78	江汉潭稠 1 井	0.68
	华北赵 7 井	0.94	华北赵 7 井	0.68	华北赵 7 井	0.61	华北赵 7 井	0.59
			江汉王 3 井	0.66	江汉王 3 井	0.74	江汉王 3 井	0.69
			辽河冷 83 井	0.67	辽河冷 83 井	0.62	辽河冷 83 井	0.57
			克拉玛依某井	0.66	克拉玛依某井	0.77	克拉玛依某井	0.49
			塔里木某井	0.73	塔里木某井	0.86	塔里木某井	0.83

2.3 重复性检测

为检验分析结果的可靠性，对塔里木盆地某井原油和江汉油田潭稠 1 井的一个稠油样品进行了多次测定，表明各组分相对偏差均低于 10%（表 2），证实 TLC - FID 分析方法可应用于原油族组分分析。

在相同的分析条件下，对采自不同盆地的 10 个原油样品进行了组分含量分析，并与经典柱层析法结果对比，饱和烃相关系数为 0.97，非烃为 0.91，吻合度良好，也说明了 TLC - FID 分析方法是可靠的。

表 2a 塔中 4 号构造某井原油 TLC-FID 分析结果

分析序次 与偏差	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准偏差	相对标准 偏差%
饱和烃%	38.9	35.2	35.6	32.5	36.9	37.5	36.7	37.9	35.0	34.7	36.1	1.9	5.2
芳 烃%	34.0	36.0	38.9	39.2	38.8	37.4	40.3	39.1	38.0	38.9	38.1	1.8	4.8
非 烃%	14.4	16.4	14.7	15.9	13.4	13.9	13.3	12.8	16.8	15.7	14.7	1.4	9.5
沥青质%	12.7	12.4	10.8	12.4	10.9	11.2	9.7	10.2	10.2	10.7	11.1	1.0	9.4

表 2b 江汉潭稠 1 井稠油 TLC-FID 分析结果

分析序次 与偏差	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差	相对标准 偏差%
饱和烃%	7.6	9.1	7.1	8.6	8.0	8.9	8.2	0.7	8.7
芳 烃%	23.4	21.6	20.9	19.6	17.8	23.1	21.1	1.9	9.2
非 烃%	50.1	48.8	52.9	51.0	51.8	46.1	50.1	2.2	4.4
沥青质%	18.9	20.6	19.1	20.8	22.4	21.9	20.6	1.3	6.3

3 应用

用 TLC-FID 法对塔里木盆地塔中四号构造纯油层和油水层段的油砂高密度取样分析 (每米约 3 个样) 结果表明 (图 3), 含油率 T 值随深度由高而低尔后又稍升高, 但随深度的变

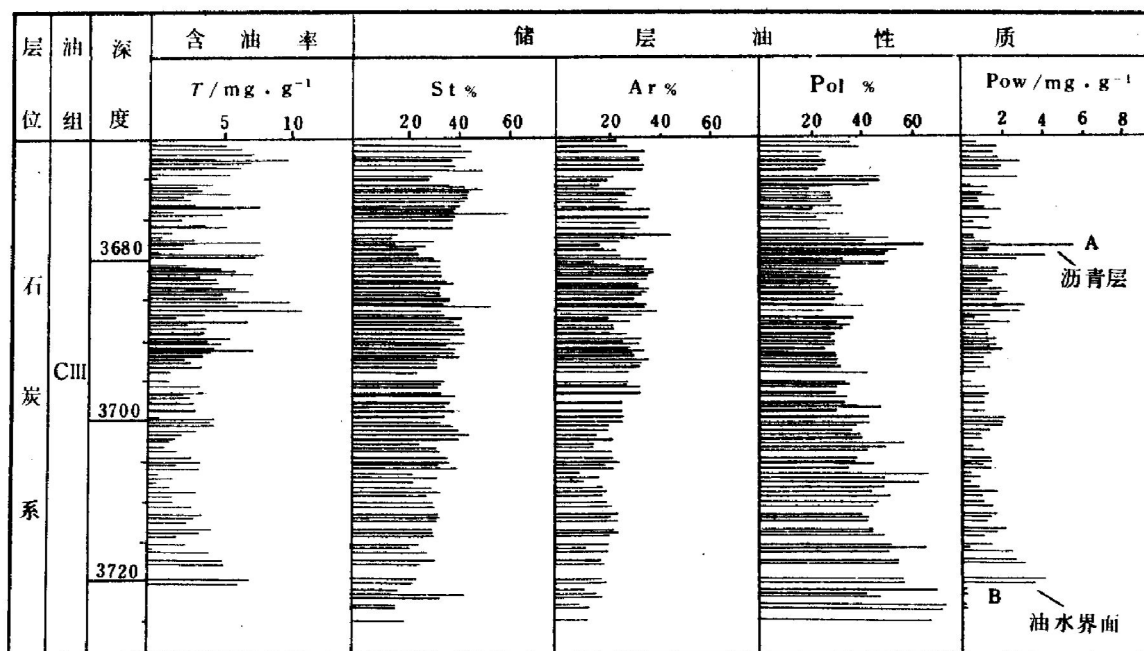


图 3 塔中 4 号构造某井油藏 TLC-FID 有机地化描述剖面图

化并不规则, 反映油层段内原油饱和度分布的不均匀性。饱和烃 (St)、芳烃 (Ar) 值随深度增加而逐渐降低; 而极性组分 (Pol) 和每克岩石所含极性组分的重量 (Pow) 则基本上呈持

续升高状态,则表明随深度增加,原油中极性组分含量不断升高,向稠、重转化的规律。为研究油藏的开发方案能够提供精细的原始数据。

此外,在图3A处的Pol、Pow高值带,推测为沥青质沉淀层,可能是古油水界面的遗迹。B处的T值和Pow值的骤变点,表明为油藏现今的油水界面,与电测和RFT测井结果相吻合。

通过构造上多井之间的横向对比,还可获得有关油藏中原油注入方向等有益于石油勘探方面的信息*。

由此可见,TLC-FID分析方法是进行油藏储层有机地化描述的有效手段之一。

本项研究得到江汉石油学院测试中心老师和同仁的支持和帮助。刘逸老师参加了油砂样品的分析和数据处理;梅博文教授、金迪威高工、张春明讲师提供了部分样品和资料,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 林燕生等.棒状薄层色谱/氢火焰检测法在石油重质油烃组成分析上的应用.分析测试通报,1989,(6):68~73
- 2 Karlsen D A, Latter S R. Analysis of petroleum fraction by TLC-FID; applications to petroleum reservoir description. *Org. Geochem.*, 1991, 17 (5): 603~617

ANALYSIS OF CRUDE OIL COMPOSITION BY TLC-FID CHROMATOBAR AND ITS APPLICATION

Wang Zhansheng Sun Weilin Wang Shuangqing
Hu Boliang Wang Peirong

(Jiangnan Petroleum Institute, Jingsha, Hubei)

Abstract

Hydrogen flow rate, scan speed and chromatobar activity have influence on repeatability of sample analysis results. When hydrogen flow rate (L) is 180ml per min, scan speed is 30s each time, then control humidity and temperature to certain condition, and keep the activity of the chromatobar, choose different correction factor values according to different crude oils. The analysis results show that relative deviation is less than 10%. This has proved the feasibility of TLC-FID chromatobar analysis. The authors applide this technique in describing the geochemistry of Tazhong-4 structural oil reservoir, discovered a bitumne-rich layer in the reservoir, and determined the present oil-water boundary of the reservoir.

* 王培荣等.塔中四号构造油藏有机地球化学描述. 1993