

文章编号:1000-0550(2004)增刊-0129-06

GC-AED 多元素模拟蒸馏在地质学中的应用研究^①

梁冰^{1,2} 王永莉¹ 李辰²

1(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

2(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘要 在气相色谱—原子发射光谱联用仪上进行原油中C,H,S,N,Ni,V,Fe多元素的模拟蒸馏研究。考察和讨论了不同形状进样衬管的沸点歧视,H元素的非线性响应及其校正等影响准确模拟蒸馏测定的因素,建立了正十二烷到正九十八烷之间各正构烷烃的沸点校正曲线和各元素的校正因子参数。结果表明,模拟蒸馏沸点测定误差不超过1℃,标样测定值与标准值一致。原油多元素模拟蒸馏结果提供的特征明显,信息量大,具备相互比较基准的数据,可以详细表征石油类物质,确定其类型和来源,使油—油、油—源对比等模式识别工作有了新手段。

关键词 多元素模拟蒸馏 气相色谱原子发射光谱联用

第一作者简介 梁冰 男 1963年出生 副研究员 博士 有机地球化学实验技术

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

在石油成因研究、油气化学勘探等地质学领域中,常需要进行油—源对比、油—油对比等工作以表征、区分和确定石油类物质的特征、类型和来源等,进而进行更加深入的研究。

石油类物质由于其组成极其复杂,详细表征这类物质,特别是确定其类型、特征和来源通常是困难的,借助计算机模式识别技术可望使这一难题得到比较好的解决。

模式识别一个体系,除需建立一个良好的数学模型外,更重要的是要有好的识别基础——分析数据。这些表征体系的数据应当具备以下三点:①足够大的信息量。②明显的特征。③可进行相互比较的基准。

石油类物质用常规的色谱分析技术得到的数据不易同时具备以上三点,所以不能很好地用于模式识别。例如基于色谱图“指纹”的形象识别方法和基于定量结果的简单数据识别方法。由于大多数气相色谱(GC)仪检测器检测元素的能力有限,得到的元素信息量少(只有C、S、N等几种)使“指纹”形象识别方法特征性较差,准确度低;而简单数据模型识别方法,除信息量少外,还由于石油类成分复杂,无法一一定性,定量结果缺乏相互比较的基准,难以得到明确结论。因此,对复杂的石油类物质进行分析表征需另辟蹊径。

原子发射光谱检测器(AED)能选择性地检测从GC中流出的多种元素,满足了前两点要求;GC模拟

蒸馏方法中的化合物沸点基准满足了第三点要求。二者结合产生的GC-AED多元素模拟蒸馏方法(所产生的图形和数据)将可以很好的解决复杂的石油类物质模式识别的基础——分析数据问题。

模拟蒸馏^[1~3]是利用气相色谱分析得到石油类物质沸点(分布)馏出曲线即馏出百分数(%OFF)相对于温度关系的一种技术。它无需对复杂样品中的化合物一一定性(因这是不可能的),即不采用定性一定量方式给出结果,而是采用温度(沸点)基准,替代“定性”项给出数据结果。通常的模拟蒸馏是指碳元素(氢火焰离子化检测器FID检测)的沸点分布,就样品用量、分析时间和精确度而言大大优于传统的蒸馏方法,而AED由于对多种元素能给出响应信号,使多元素模拟蒸馏分析成为可能。

本文将模拟蒸馏与GC-AED联用技术应用到地质学研究中,为油—源对比、油—油对比等方面的工作以及建立计算机模式识别模型基本数据库,奠定分析实验基础。

2 实验部分

2.1 GC-AED系统

氮气净化器:VICI GAS PURIFIER(Valco公司);气相色谱仪:HP5890 I,带电子压力控制(EPC)的分流/不分流进样器;原子发射光谱检测器:HP5921A AED;自动进样器:HP7673A;化学工作站:HP382型工程计算机,装HP35920C软件,控制自动

①中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室基金项目(批准号SJJ-01-05)资助
收稿日期:2003-12-10

进样器、气相色谱仪、原子发射光谱检测器,模拟蒸馏 G1268A。

2.2 GC 参数

GC 参数集 1: 进样器温度: 250°C, 分流: 250 ml/min, 进样量: 1°C, 色谱柱: HP-1 (25 m × 0.32 mm × 0.17 μm), 柱流量: 恒流 1 ml/min, 柱温: 35°C (2 min) 10°C/min 180°C (1 min); GC 参数集 2: 进样器温度: 250°C, 分流: 108 ml/min, 进样量: 2.5 μl, 色谱柱: HP-1 (25 m × 0.32 mm × 0.17 μm), 柱流量: 恒流 3 ml/min, 柱温: 80°C 恒温; GC 参数集 3: 进样器温度:

350°C, 分流: 108 ml/min, 进样量: 1 μl, 色谱柱: HP-1 (25 m × 0.32 mm × 0.17 μm), 柱压: 11psi 0.75 psi/min 23.6 psi 1.4 psi/min 41.4 psi, 柱温: 40°C (2 min) 15°C/min 320°C (6 min); GC 参数集 4: 进样器温度: 400°C, 分流: 105 ml/min, 进样量: 5 μl, 色谱柱: SGE HT-1 (6 m × 0.53 mm × 0.17 μm), 柱压: 4psi 0.5psi/min 26psi, 柱温: 50°C (2 min) 15°C/min 350°C 8°C/min 430°C (4 min)。

2.3 AED 参数(表 1)

表 1 AED 参数

Table 1 AED parameters

参数集	AED 温度参数		元素	AED 光谱参数							
	GC Block/Xfer Line	Cavity Block		C	H	Cl	S	N	Ni	V	Fe
1	200°C	220°C	波长/nm	495.724	486.133	480.192	181.379	174.200	301.200	292.402	302.064
2	250°C	250°C	反应气	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂ +H ₂				
3	320°C	350°C	尾吹气流量	50	50	50	50	50	180	180	180
4	400°C	400°C									

2.4 试剂与标准样品

气体: He 气 (99.999%), H₂ 气 (99.99%), O₂ 气 (99.99%), N₂ 气 (99.99%); 样品: ASTM Reference Gas Oil Sample (简称 RGO), C₅~C₁₀₀ 正构烷烃, 正十二烷, 十二硫醇, 硝基苯、氯苯、八乙基镍卟啉, 八乙基氧钒卟啉, 二茂铁, 溶剂异辛烷, 氯仿均为分析纯, 伊朗原油。

3 结果与讨论

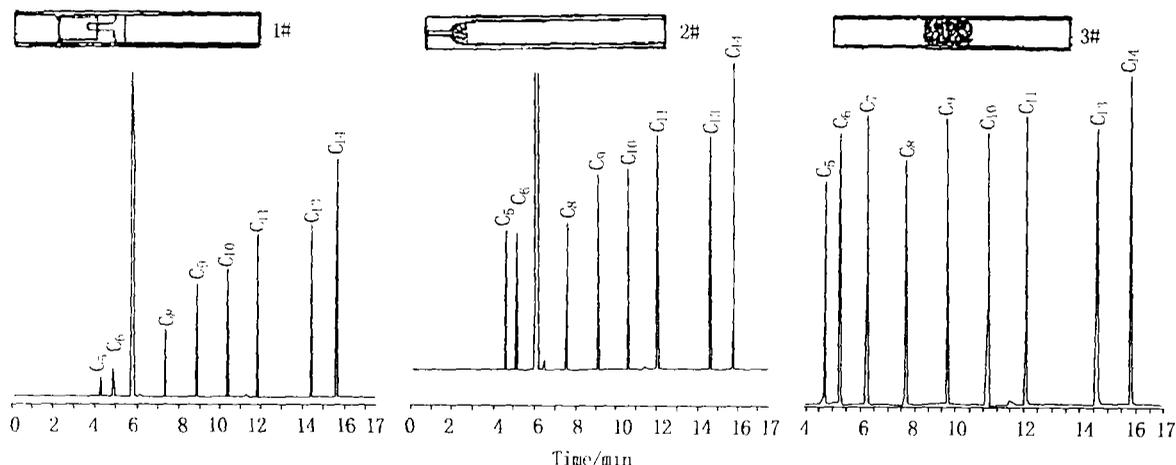
3.1 分流进样方式的沸点歧视

模拟蒸馏要求对样品所有组分的准确定量, 毛细管气相色谱定量的准确度与进样方式密切相关。分流进样对宽沸程样品存在沸点歧视问题, 而石油样品都

是宽沸程。分流进样沸点歧视程度的大小, 直接决定着模拟蒸馏结果的准确性。文中考察了三种不同几何形状的进样器玻璃衬管, 实验表明, 1# 衬管不仅分流失真严重, 而且重复性差, 2# 衬管失真程度次之, 但重复性好, 3# 衬管的分流重复性最优, 失真程度也最小, 等量配制的 C₅~C₁₄ 正构烷烃, 在 C₄₉₆ 通道上检测到的各峰面积也接近于相同(见图 1), 较适合于分流进样模拟蒸馏, 本工作数据就是在这种衬管上测定得到的, 但数据也表明, 它依然存在歧视效应。

3.2 H 元素的非线性响应及校正

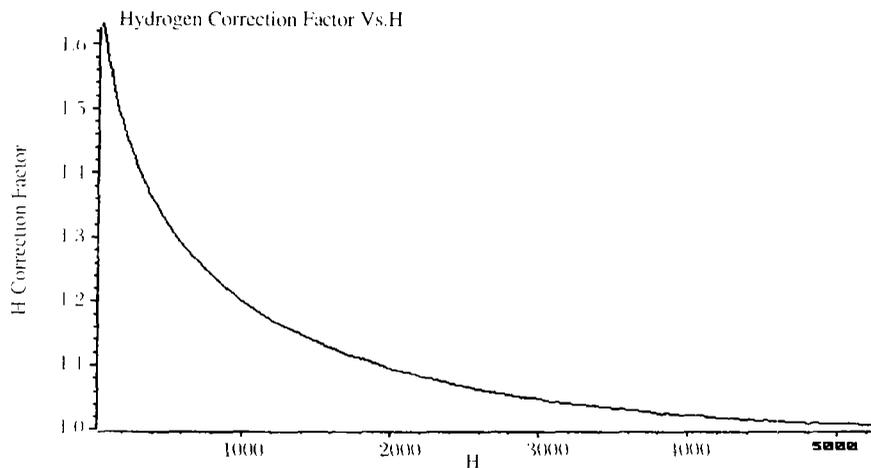
在 AED 中 H 元素检测波长 486.133 nm 的响应是非线性的, 且这种非线性特性与被测物的分子结构无关, 仅与进入 AED 的 H 元素量有关^[4], 由图 2 可



注: 峰顶为碳数, 测定条件: 样品: 等量 n -C₅H₁₂~ n -C₁₄H₃₀, GC 参数集 1, AED 温度参数集 1, AED 光谱参数集中 C 元素。

图 1 分流进样器不同衬管的沸点歧视效应考察

Fig. 1 Study on the boiling point of sampling distortion in splitter injector at various liners



测定条件:样品:n-C₁₂H₂₆,GC 参数集 2,AED 温度参数集 2,AED 光谱参数集中 C,H 元素。

图 2 H 元素 486. 1331 nm 波长的非线性响应

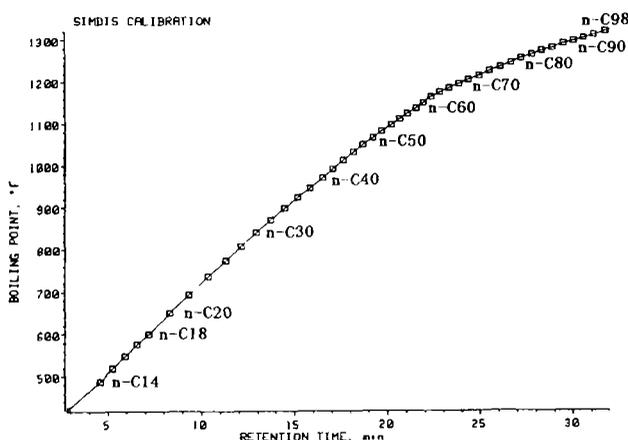
Fig. 2 Non-linear response of hydrogen element at 486. 1331 nm

见,在本工作操作条件下,H 元素的响应明显呈非线性,在信号值 1500 单位以下随着 H 元素信号的减小,校正因子迅速增大,1500 单位以上校正因子则逐渐趋于常数 1.0。测定样品时,依照图 2 曲线利用计算机就可以将 H 的非线性响应准确校正为线性。

模拟蒸馏中 H 元素量随沸点分布的差异是很大的,特别是在初、馏点附近,因此准确模拟蒸馏测定 H 元素,线性化校正是必须的。

3.3 沸点校正曲线和响应因子参数的建立

气相色谱模拟蒸馏方法是依据化合物在非极性色谱柱上按沸点顺序流出,条件不变时保留时间与沸点有确定关系的原理而建立的。正构烷烃色谱分离,AED C 元素通道检测即可建立沸点/保留时间转换校正曲线,见图 3。



注:曲线上数字为正构烷烃碳数,测定条件:GC 参数集 1,AED 温度参数集 1,AED 光谱参数集中 C 元素。

图 3 模拟蒸馏沸点/保留时间校正曲线

Fig. 3 Correction curves of boiling point/retention time obtained by simulated distillation

元素的定量响应校正因子,C,H,S,N 是用十二硫醇

和硝基苯,Cl 元素是用氯苯,Ni,V,Fe 则分别是用八乙基镍卟啉,八乙基氧钒卟啉和二茂铁测定求取。多元素模拟蒸馏测定的是各元素的相对含量随沸点的分布,所以标样中各待测元素之间的含量相对值要精确,因此混合标样中各化合物浓度的准确性,是各元素校正因子准确求取的基础。

3.4 模拟蒸馏数据准确性的考察

3.4.1 沸点测定的准确性

用已知沸点的正构烷烃系列化合物考察多元素模拟蒸馏沸点测量的准确性,考察数据见表 2,结果表明沸点数值误差不超过 1℃。

表 2 模拟蒸馏沸点测定的准确性考察

Table 2 Accuracy of the boiling point determined by simulated distillation

化合物	沸点/℃	实测值/℃	
		七次随机测量	五次连续测量
n-C ₈ H ₁₈	126	126~127	126~127
n-C ₁₀ H ₂₂	174	174~175	174
n-C ₁₂ H ₂₆	216	216~217	216~217
n-C ₁₄ H ₃₀	254	254	254
n-C ₁₆ H ₃₄	287	287~288	287~288
n-C ₁₈ H ₃₈	316	315~317	316
n-C ₂₀ H ₄₂	344	344	344
n-C ₂₄ H ₅₀	391	391	/
n-C ₂₈ H ₅₈	431	431~432	/
n-C ₃₂ H ₆₆	466	466~467	/
n-C ₃₆ H ₇₄	496	497	/
n-C ₄₀ H ₈₂	522	523	/

注:打“/”者为样品中不含该化合物,测定条件:GC 参数集 3,AED 温度参数集 3,AED 光谱参数集中 C,H 元素。

3.4.2 多元素模拟蒸馏数据的准确性

多元素模拟蒸馏数据的准确性包含两个方面:一是各元素之间的相对含量随沸点的分布是否准确,二

是各元素总量是否准确。由表 3 可见,以 GC-AED 方法测定 ASTM RGO 标样的沸点分布各次数据之间有非常好的重复性,五次测定的数据之间不超过 1℃;终馏点数值重复较差,由第一次测定的 534℃ 逐次减小到第五次测定的 523℃ 并逐渐靠近标准值,是由于在高温段柱流失未完全稳定所致;实测值与标准值相比,初馏点 108℃ 在标准值范围下限附近,馏出 5%~80% 时在标准值范围内逐渐接近上限,馏出 80% 以上时,实测值超出标准值范围。导致馏出温度实测值前低后高的原因是分流进样沸点歧视造成的失真,尽管实验中选择了失真程度最小的 3# 衬管,但失真依然存在。由于这种失真是可重复的,所以可校正,在数据处理程序中编入指令,使终馏点按总馏出量的 3%~5% 前移,即可解决分流失真带来的影响,经过该法校正的 ASTM RGO 标样多元素模拟蒸馏沸点分布数据,全部落在标准值范围(见表 4)。图 4 和表 4 是添加了氯苯和硝基苯的 ASTM RGO 标样的多元素模拟蒸馏色谱图和数据结果,以 GC-AED 方法测定的元素含量与标准值一致。

表 3 GC-AED 模拟蒸馏测定值与标准值的比较

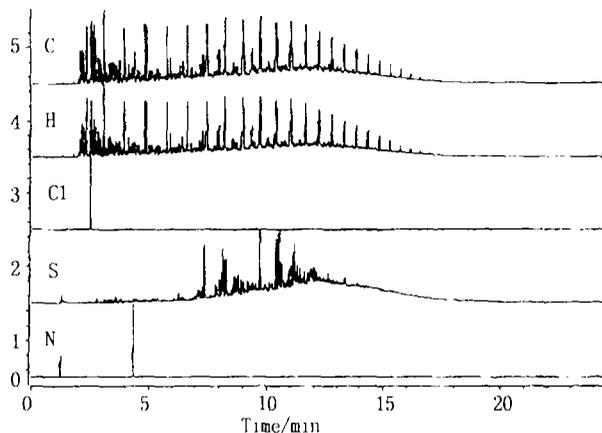
Table 3 Comparison of determined values of simulated distillation with standard values

馏出百分数 /%	ASTM RGO 标样馏出温度/℃					标准值
	GC-AED 法 (n=5)					
IBP	108	108	108	108	108	106~122
10	170	170	170	169	170	165~173
20	223	223	223	223	223	217~225
30	262	261	261	261	261	254~262
40	291	290	290	290	290	283~291
50	315	315	315	315	315	307~317
60	336	336	336	336	336	327~337
70	358	358	358	358	358	349~359
80	382	382	382	382	382	371~381
90	413	413	413	413	413	399~409
95	438	438	437	437	437	419~431
FBP	534	531	528	526	525	462~488

测定条件: GC 参数集 3, AED 温度参数集 3, AED 光谱参数集。

3.5 实际样品分析

图 5 是某一伊朗原油的 C, H, S, N, Ni, V, Fe 多元素模拟蒸馏色谱图。由图可见,该原油除含常量的 C, H, S 元素外,还含有极微量的 Ni, V 元素卟啉化合物,不含 N, Fe 元素。该原油的多元素模拟蒸馏色谱图特征非常明显, C, H, S 元素的分布特征表明它的轻质油属性, Ni, V 元素卟啉化合物的分布除表明它的特征外,这些古代植物叶绿素的衍生物——特有的地球化学标记物——还能够说明原油的演化过程,示踪它的来源。对该原油中各元素的定量描述见表 5~7 三种



测定条件: GC 参数集 3, AED 温度参数集 3, AED 光谱参数集
图 4 添加了氯苯和硝基苯的 ASTM RGO 标准样品的多元素模拟蒸馏色谱

Fig. 4 Chromatogram of multi-element simulated distillation from ASTM reference gas oil standard sample added chlorobenzol and nitrobenzol

表 4 添加了氯苯和硝基苯的 ASTM RGO 标准样品的多元素模拟蒸馏报告

Table 4 The results of multi-element simulated distillation of ASTM reference gas oil standard sample added chlorobenzol and nitrobenzol

Simulated Distillation, Percent Composition of Each Fraction							
OFF/%	F	℃	C/%	H/%	Cl/%	S/%	N/%
IPB	230	110	88.1	11.9	0.00	0.040	0.000
10	331	166	84.7	13.9	1.26	0.068	0.000
20	420	216	85.2	14.0	0.00	0.214	0.650
30	489	254	85.6	14.0	0.00	0.449	0.000
40	548	287	85.6	13.5	0.00	0.898	0.000
50	589	309	85.3	13.8	0.00	0.920	0.000
60	628	331	85.3	13.6	0.00	1.10	0.000
70	668	353	85.1	13.5	0.00	1.46	0.000
80	710	377	85.0	13.6	0.00	1.36	0.000
90	764	407	85.1	13.7	0.00	1.36	0.000
95	806	430	85.0	13.5	0.00	1.50	0.000
FBP	903	484	85.1	13.3	0.00	1.67	0.000
		
TOTAL ELUTED			85.19	13.68	0.13	0.943	0.065
		
STANDARD VALUES			85.34	13.69	0.135	0.965	0.0658

测定条件: GC 参数集 3, AED 温度参数集 3, AED 光谱参数集。

表达形式,表 5 给出的是每个元素的含量累积百分数与沸点的关系;表 6 给出的是每一个馏出段内各元素含量百分数与沸点的关系;表 7 给出的是每一个馏出段内 C, H 元素的摩尔比,这将表征出样品的不饱和程度,若氢的百分数比相应的烷烃低,则表明馏分中有相当量的芳烃,按沸点——C/H 摩尔比关联确定的数据是 AED 模拟蒸馏独有的。每一个元素的每一种表达

表 5 多元素模拟蒸馏数据表达形式 1

Table 5 The results 1 of multi-element simulated distillation of crude oil

Simulated Distillation, Cumulative Percent Composition									
OFF/%	F	℃	C/%	H/%	S/%	N/%	Ni/%	V/%	Fe/%
IBP	325	163	0.44	0.06	0.001	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
10	402	206	8.75	1.23	0.028	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
20	497	258	17.5	2.45	0.057	0.000 0	0.000 1	0.000 0	0.000 0
30	577	303	26.2	3.64	0.151	0.000 0	0.000 2	0.000 0	0.000 0
40	652	345	34.9	4.84	0.283	0.000 0	0.000 2	0.000 0	0.000 0
50	734	390	43.5	6.04	0.476	0.000 0	0.000 3	0.000 0	0.000 0
60	821	438	52.1	7.24	0.665	0.000 0	0.000 3	0.000 0	0.000 0
70	916	491	60.7	8.43	0.879	0.000 0	0.000 3	0.000 0	0.000 0
80	1 034	557	69.2	9.61	1.15	0.000 0	0.000 3	0.000 0	0.000 0
90	1 181	639	77.8	10.8	1.47	0.000 0	0.000 7	0.001 3	0.000 0
FBP	1 344	729	85.7	11.8	1.90	0.000 0	0.001 5	0.006 0	0.000 0
TOTAL ELUTED			86.15	11.91	1.935	0.000 0	0.001 5	0.006 0	0.000 0

表 6 多元素模拟蒸馏数据表达形式 2

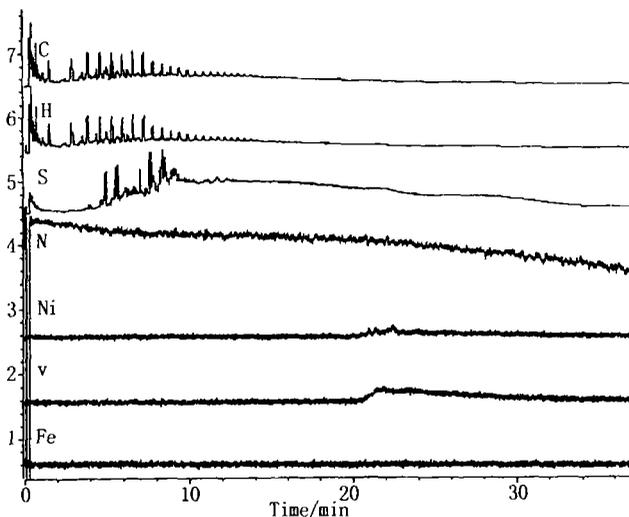
Table 6 The results 2 of multi-element simulated distillation of crude oil

Simulated Distillation, Percent Composition of Each Fraction									
OFF/%	F	℃	C/%	H/%	S/%	N/%	Ni/%	V/%	Fe/%
IBP	326	163	86.9	12.8	0.272	0.000 0	0.000 0	0.000 4	0.000 4
10	405	207	87.5	12.3	0.227	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
20	498	259	87.2	12.3	0.441	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
30	577	303	86.9	12.1	1.02	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
40	653	345	86.5	11.7	1.75	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
50	735	391	86.1	12.1	1.86	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
60	821	438	86.1	11.9	1.98	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
70	917	492	85.8	11.9	2.35	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
80	1 035	557	85.4	11.7	2.90	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.000 0
90	1 182	639	84.9	11.4	3.65	0.000 0	0.004 5	0.057 5	0.000 0
FBP	1 344	729	82.7	11.6	5.66	0.000 0	0.001 0	0.025 6	0.000 0
TOTAL ELUTED			86.16	11.90	1.938	0.000 0	0.000 7	0.005 8	0.000 0

表 7 多元素模拟蒸馏数据表达形式 3

Table 7 The results 3 of multi-element simulated distillation of crude oil

OFF/%	F	℃	H/C Mole Ratio	Unsaturation/%
10	402	206	1.67	273
20	497	258	1.67	313
30	577	303	1.62	392
40	652	345	1.66	417
50	734	390	1.65	480
60	821	438	1.66	539
70	916	491	1.65	652
80	1 034	557	1.64	829
90	1 181	639	1.61	1 173
100	1 344	729	1.62	1 672
TOTAL ELUTED			1.65	674



测定条件: GC 参数集 4, AED 温度参数集 4, AED 光谱参数集。

图 5 原油的多元素模拟蒸馏色谱

Fig. 5 Chromatogram of multi-element simulated distillation from crude oil

品与其它油品的异同。这些丰富的数据和图形是构成油—源对比、油—油对比等,以及表征、区分和确定石油类物质的特征、类型和来源等工作,进而进行更加深入的计算机模式识别数据库的基本要素研究。

形式都有对应的图形,可以非常清楚地对比出该油

参考文献(References)

- 1 ASTM D2887-84. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
- 2 ASTM D3710-88. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography.
- 3 ASTM D5307-93. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.
- 4 Quimby B D, Dryden P C. Application Note 228-205. Hewlett-Packard Company, 1990

The Application Research of Multi-element Simulated Distillation by Gas Chromatography-Atomic Emission Detection in Geology

LIANG Bing^{1,2} WANG Yong-li¹ LI Chen²

1(Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou 730000)

2(Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000)

Abstract The study of multi-element simulated distillation for C, H, S, N, Ni, V and Fe in crude oil by gas chromatography-atomic emission detection was introduced. The distortion of various boiling point samples for injector insert of different shapes was examined, the effects of non-linear response and correction of H element on accurate detection of simulated distillation were also discussed. The correction curve of boiling point of *n*-alkane ranged from *n*-C₁₂ to *n*-C₉₈ were established, the calibration factor of each element was obtained. The result indicates that the measuring error of boiling point for *n*-alkane was than 1°C, the simulated distillation data of standard samples were in good agreement with the standard values. The results show that characters of multi-element simulated distillation of crude oil which have abundant information were obvious, the characters have comparable data of benchmark, all kinds of petroleum can be elucidated in detail, their source and kind can be confirmed too, therefore, the new means that can distinguish the comparable mode between oil and oil, oil and source was obtained.

Key words multi-element simulated distillation, gas chromatography-atomic emission detection