

TLC/FID 分析原油 SARA 组成方法研究^{*}

杨佰娟¹ 郑立¹ 张魁英^{1,2} 崔志松¹ 王小如¹ 黎先春¹

(1. 国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心 2. 青岛科技大学化学与分子工程学院)

摘要 以渤海原油为研究对象,建立原油棒状薄层色谱/氢火焰离子化检测器(TLC/FID)族组分分析方法,对原油的四个族组分(饱和烃、芳烃、胶质、沥青,SARA)进行了分析,并对其影响因素展开次数、点样量、展开剂的干燥方式进行了优化,在优化所得条件下,方法的精密度RSD值为3.54%,方法重现性RSD值为3.23%。与文献报道方法相比,本文建立的方法,可将原油中的胶质和沥青两个组分分开,更能全面反应原油的族组成成分,具有分析速度快、有机溶剂用量少、操作简单等特点。最后将建立的方法应用到不同来源的原油中,结果令人满意。

关键词 SARA族组分 原油 TLC/FID分析

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2011.02.022

随着海上石油开发和海洋运输业迅速发展,海洋石油污染越来越受到世界各国的重视。石油成分非常复杂,一旦进入环境,就会发生蒸发、溶解、生物降解^[1]、光致氧化等现象,使石油的成分发生很大的变化,这就需要发展快速溢油鉴别方法。目前,用于海面溢油鉴别的方法主要是气相色谱法和气相色谱-质谱法(GC-MS)^[2-4],用于正构烷烃和生物标志物的分析。作为GC-MS的补充方法经典柱色谱法(简称EC法)^[5]是石油烃族组成分析的主要方法,此外,一部分人采用液相色谱法(SY/T 0527-1993)对重油族组成进行分析^[6]。但这两种方法具有分析时间长,溶剂耗费量大,实验过程中较多人为因素使分析结果的准确性受到不同程度的干扰,并影响长期从事该项分析工作人员的身心健康等缺点。

棒状薄层色谱/氢火焰离子化检测器(TLC/FID)是在薄层色谱法基础上发展起来的一种新的色谱技术,广泛应用于生物、医药、石油化工等领域^[7-9]。TLC/FID具有简便、快速、污染少、费用低、试剂用量少等优点。目前,有关棒状薄层色谱分析方法用于原油族组分分析的研究已有报道^[10-11],

但文献报道的方法只能分离三个组分,不能完全反映原油的化学特性。本文以重油为研究对象,比较了展开次数、展开剂的干燥方式、点样量对族组分分离的影响,优化了实验条件,并将建立的方法对不同来源的原油进行了分析。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

IATROSCAN MK-6S型TLC/FID薄层色谱仪,DT-150展开槽,TK-8棒干燥箱,1 μL微量点样器,电子打火枪,以上设备皆购自日本IATRON分析仪器公司;KQ-400KDE型高功率数控超声波仪(昆山市超声仪器有限公司);FA1104型电子天平(上海精天电子仪器厂)。

甲苯、正庚烷、石油醚(沸程30℃~60℃)、甲醇、正己烷均为色谱纯。

1.2 实验步骤

1.2.1 样品的制备

用10 mL的玻璃具塞离心管在分析天平上称取约0.5 g原油样,用甲苯稀释至刻度,置于超声波仪上超声数分钟。然后取完全溶解的油样,用甲苯

* 基金项目:海洋公益性行业科研专项(200705011);中国海监技术支撑体系项目;国家海洋局青年海洋科学基金(2010518);国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室资助项目(201008,201009);海洋环境保护及节能减排专项。

稀释 10 倍, 准备进行点样。

1.2.2 TLC/FID 工作条件

空气流量为 2.0 L/min, 氢气流量为 160 mL/min, 扫描速度为 30 s/根。

每次启动扫描前应确定电压归零, 基线平稳。

1.2.3 薄层色谱棒的预处理

点样前, 将准备使用的色谱棒安装在棒架上, 每个棒架最多可以安 10 根色谱棒, 然后连同架子一起放置在薄层色谱仪的检测区, 设置扫描速度与棒号, 启动“Normal Scan”开始扫描, 在氢火焰约 700 °C 的高温下, 色谱棒上的有机物杂质均可被除去, 色谱棒可被活化。在新棒使用之前以及旧棒长时间没有使用后, 均须进行此步操作以活化色谱棒。

1.2.4 点样

将色谱棒架置于点样板上, 用微量点样器吸取配好的油样, 在色谱棒的原点处点样, 在前次所点的样品干后, 再进行下一次点样, 1 μL 样品大约分 10 次点完, 尽量保证样品在棒上扩散距离不超过 1 mm, 以提高分离效果。

1.2.5 扩展

一级展开: 展开槽中加入 70 mL 正庚烷作为一级展开剂, 将点样后的色谱棒置于展开槽中展开, 取出晾干。

二级展开: 展开槽中加入 70 mL 甲苯与甲醇混合溶液作为二级展开剂, 将晾干后的色谱棒置于此槽中展开, 取出晾干。

三级展开: 展开槽中加入 70 mL 二氯甲烷与甲醇混合溶液作为三级展开剂, 将晾干后的色谱棒置于此槽中展开, 取出晾干。

1.2.6 FID 检测

将展开干燥后的色谱棒连架一起安放在薄层色谱仪的检测区, 调整空气与氢气流量, 设定扫描速度与棒号, 电压归零, 基线平稳后, 启动“Normal Scan”, 氢火焰开始沿棒扫描, 同时连接工作站以记录数据, 得到各油样的色谱图。

2 结果与讨论

2.1 展开次数对原油族组分的分离的影响

棒状薄层色谱分析的关键步骤是样品的展开, 不同的展开剂, 不同溶剂的比例及展开次数将直接

影响到实验结果。本文比较了不同展开次数对原油族组分分离的影响(图 1), 从图 1 中可以直观地看到, 当样品只经过一次展开后, 石油的组分只能分离出饱和烃、芳香烃, 胶质和沥青根本分不开; 经过二次展开后, 胶质和沥青混合物进一步从样品中分离, 保留时间变小, 与某些文献报道的结果一致^[10], 这就需要采用不同极性的展开剂进行第三次展开。样品在经过第三次展开后, 胶质和沥青完全分离, 原油的四个组分完全地分离开, 分离度较好, 所得的峰型对称, 完全满足原油族组分分析的要求。因此, 本方法确定为三次展开。

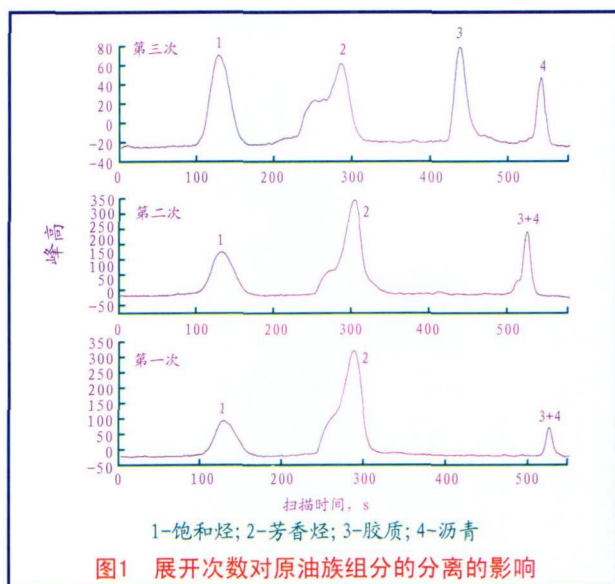


图1 展开次数对原油族组分的分离的影响

2.2 展开剂的干燥方式对原油族组分的分离的影响

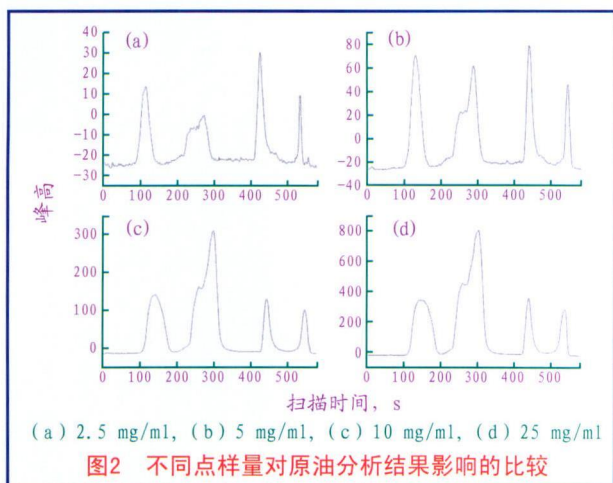
棒状薄层色谱分析过程中, 在每一次展开结束后, 都需要将展开剂吹干, 才能进行下一次的展开, 因此展开剂的吹干方式是影响分析结果的重要因素之一。本文比较了展开剂不同吹干方式, 如室温氮吹、加热温度 70 °C、60 °C、54 °C 对分析结果的影响, 分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 展开剂不同的吹干方式对原油的分析结果影响很大, 尤其是芳香烃组分含量变化很大, 最高值和最低值相差 14.06%, 随着吹干温度的降低, 芳香烃的含量增加, 室温氮吹条件下最高, 高达 54.45%, 芳香烃组分是对热非常敏感的一类化合物, 不同的吹干温度会对其造成不同的损失, 室温氮吹条件比较温和, 使芳香烃组分的损失最小, 因此展开剂的最佳吹干条件为室温氮吹。

表1 展开剂不同吹干方式对分析结果的影响(%)

干燥方式	室温氮吹	加热温度 70 °C	加热温度 60 °C	加热温度 54 °C
饱和烃	25.96	28.93	26.62	28.64
芳香烃	54.45	40.39	48.04	47.54
胶质	14.73	25.54	18.19	14.9
沥青	4.86	5.14	7.15	8.92

2.3 点样量对原油族组分的分离的影响

棒状薄层色谱是在薄层色谱的基础上发展起来的一项分析技术,棒上的涂层有一定的载样量,点样量过大会导致各色谱峰重叠,结果很差。一般来说,一个色谱棒可以重复利用50次,如果一次分析样品浓度过大,一部分样品会残留在涂层上,将直接影响到色谱棒的使用寿命,反之,将检测不到结果。因此,点样量是影响分析结果的重要因素之一。本文比较了不同点样量2.5 mg/ml、5 mg/ml、10 mg/ml、25 mg/ml对原油分析结果的影响(图2)。从图2中可以看出,当点样量为2.5 mg/ml时,噪音很大,各组分信号不是非常明显,当点样量为25 mg/ml,虽然各组分分离效果很好,但是色谱棒上的点样点明显留有样品残留痕迹,样品的浓度超过了色谱棒的载荷,影响到使用寿命。当点样量在5 mg/ml、10 mg/ml时,各色谱峰分离效果理想、峰型良好,色谱棒的点样点也没有样品残留的痕迹,因此确定最佳点样量在5 mg/ml~10 mg/ml之间。



2.4 方法考察

2.4.1 重复性考察

在最佳条件下,将同一个油样进行5次重复进

样分析,测得谱图中饱和烃峰的峰面积和保留时间,分别计算其标准偏差,得到峰面积和保留时间的RSD值分别是3.54%和2.57%,表明仪器精密度良好。

2.4.2 重现性考察

精密称取同一油样品五份,分别按1.3处理方法制成样品溶液,点样展开后,按照1.4的工作条件进样测定,每份进样两次,测得五份样品的饱和烃平均峰面积和平均保留时间,并计算标准偏差,峰面积和保留时间的RSD值分别为3.23%和4.15%,表明该方法重现性良好。

2.4.3 稳定性考察

将一个油样品溶液按照最佳条件,分别在0、2 h、4 h、6 h、8 h、20 h、24 h时进样测定,结果显示样品溶液中饱和烃在24 h内峰面积和保留时间无明显变化,油样品中峰面积和保留时间的RSD值分别为5.66%和4.78%,说明样品溶液在24 h内化学性质稳定。

2.5 不同来源原油样品SARA分析

本文将发展的方法应用到不同来源原油,其中4个是不同国家与地区的进口商品油,4个是东营不同站点采集的国产油,每个样品进样检测三次,得到了各油样的色谱图,每种油样的图都得到了四个峰,分别是饱和烃、芳烃、胶质和沥青,按照各峰峰面积所占比例计算四种成分的含量(结果见表2)。由表2中的数据可知,国产油中胶质的含量明显高于国外商品油,这与国产油倾点高、颜色深、更粘稠的特点相符。与之相应的,国外商品油的烃族含量则明显高于国产油。

表2 不同来源原油TLC/FID分析结果(%)

	饱和烃	芳烃	胶质	沥青
阿曼	55.49	23.13	13.81	7.57
吉拉索	48.34	33.70	16.02	1.94
上扎库姆	41.93	34.96	15.48	7.63
辛巴	55.49	23.13	13.81	7.57
CB26A 平台8号井	36.43	35.73	21.65	6.19
CB26 平台混合样	34.59	29.41	26.16	9.84
CB26A 平台3号井	36.51	34.85	23.33	5.31
CB26B 平台3井	41.67	23.24	26.02	9.07

(下转第222页)

线、原料气分离器、湿净化气分离器、再生塔上部、闪蒸塔、再生塔底部、贫富液换热器、重沸器、闪蒸塔底部。在日常维护和检修中应该首先考虑以上设备。

该结论对开展 RBI 工作的现场应用具有一定的指导意义,不仅可以缩小检测范围,还可以更直接地控制风险高的设备。在进一步了解腐蚀机理以后,可以更加清醒地认识风险发生的主要原因,同时加强工作目的性,对提高工作效率,更好地全面普及 RBI 技术以及资产完整性管理起到促进作用。

参考文献

- [1] 岑兆海, 郑鹤. RBI 在天然气净化装置中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(3): 222-226.
- [2] 李春福, 王斌, 张颖, 罗平亚. 油气田开发中 CO₂ 腐蚀研究进展[J]. 西南石油学院学报, 2004, 26(2): 42-47.

- [3] 李峰, 孙刚. 天然气净化装置腐蚀行为与防护[J]. 天然气工业, 2009(3): 104-106.
- [4] 陈康良. 醇胺法脱硫脱碳装置的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22(1): 27-31.
- [5] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [6] 何金龙, 胡天友, 彭修军. 天然气净化厂脱硫系统防腐措施研究. 石油与天然气化工, 2006, 35(2): 110-113.

作者简介

吴国霖: 男, 1981 年生, 工程师, 毕业于西南石油大学油气储运专业, 现在天然气研究院油气工程室工作。地址: 四川省成都市华阳天研路 218 号。

收稿日期: 2010-05-12; 收修改稿: 2010-06-30; 编辑: 钟国利

(上接第 203 页)

TLC/FID 分析法的最大优点是快速、环境污染少、耗样量低, 可以给出原油极性、非极性组分分析结果, 弥补了传统 GC-MS 法不能分析胶质和沥青的缺憾。本文建立的方法是经典原油分析方法 GC-MS 法良好的补充方法。

3 结论

本文建立 TLC/FID 分析原油族组分的方法具有简便、快速、污染少、费用低、试剂用量少等优点, 是经典原油分析方法 GC-MS 法良好的补充方法。

参考文献

- [1] 王政军, 朱光有, 王政国, 等. 原油降解气的形成条件及其特征[J]. 天然气工业, 2008, 28(11): 29-33.
- [2] 武海英, 薛勇, 游清红, 等. 用气相色谱-质谱法分析生物质焦油的热裂解成分[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(1): 72-75.
- [3] 张正红, 田松柏, 朱书全. 色谱法、质谱法及色谱质法在测定质量油烃类组成中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(4): 315-319.
- [4] 杨佰娟, 徐晓琴, 李庆玲, 等. 气相色谱质谱联用技术在海面溢油事故鉴别中的应用——案例分析[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(6): 661-665.
- [5] F-HZ-DZ-HYDZDC-YY-0032. 海洋地质调查-原油-族组分的测定-柱层析法[S].
- [6] 中国石油天然气总公司. SY/0527-1993 原油族组分分析高效液相色谱法[S], 1994.
- [7] 李铎, 闫馨. 用棒状薄层分析仪分析肉制品中的脂类成分[J]. 粮

油加工, 2006(2): 109-112.

- [8] Karlsen D A, Larter S R. Analysis of petroleum fractions by TLC-FID: applications to petroleum reservoir description[J]. Organic Geochemistry. 1991, 17(5): 603.
- [9] 杜国华, 杨海鹰, 蔺玉贵, 等. TLC/FID 方法测定催化裂化原料油的烃族组成[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(4): 213-215.
- [10] 陶洁. TLC/FID 法测定重芳烃含量[J]. 今日科苑, 2007(12): 105-106.
- [11] 曹宝强, 申金林, 胡景俊, 等. TLC/FID 法快速进行减压渣油族组成分析[J]. 河南化工, 2001(1): 30-31.

作者简介

杨佰娟: 女, 1977 年生. 硕士, 主要从事海洋溢油指纹鉴别、色谱-质谱联用分析、海洋环境监测及海洋活性物质方面的研究。在相关领域取得丰硕的成果, 已在“Journal of Separation Science”、“分析化学”、“环境科学学报”等国内外重要期刊及国内外会议上发表学术论文二十余篇, 其中 SCI 论文 9 篇, 其中第一作者 8 篇, SCI 2 篇, 申请专利 3 项。E-mail: ybj2008@fio.org.cn.

收稿日期: 2010-10-25; 收修改稿: 2010-12-08; 编辑: 钟国利



cohesive time is short and the construction process is difficult to control, cement is formulated with additive for modification in order to make the cohesive time adjusting and easily drilling removal. Meanwhile, the capability evaluation and field application are carried out. The result shows that GFD-1 has the characteristics of low-density, easy drilling, micro expansion and better rheological behaviour, which can protect annular tube and exploit easily in later period. The economic benefits are significant in oil fields development.

Keywords: water plugging agent; low hardness; micro expansion; application

Research on the Ultra-High Temperature Fracturing Fluid Formula System

Huang Guicun, Ma Fei, Li Hongbo, et al (Engineering Technology Institute of South West Petroleum Branch, Sinopec). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 2, pp186~189, 2010 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

Abstract: Some reservoirs in western Sichuan are deeply buried about 7000m, the temperatures are higher than 160°C, which require that fracturing fluid system has a good temperature and shearing resistance. By optimizing and evaluating the additive which have a significant impact on the temperature and shearing resistance of fracturing fluid, ultra-high temperature fracturing fluid system is formed which can withstand 160°C and 180°C reservoir operation. This formulation can keep enough viscosity above 100mPa.s after it has been sheared for 120 minutes at 160°C and 180°C. This system can meet the requirement of super-deep fracturing well, and fill in the blanks of ultra-high temperature fracturing fluid in western Sichuan.

Keywords: ultra-high temperature; ultra-deep well; compound crosslinking agent; ultra-high temperature thickener

Screening of Acidification Cleanup Additive by Core Flow Method

Guo Xuehui¹, Sha Fan¹, Bai Junhua², et al (1. College of Chemistry and Chemical Engineering of Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065, Shanxi; 2. Material Supplies of Zhongyuan Oilfield). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 2, pp190~194, 2010 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

Abstract: Adding cleanup additives to acid when Acidizing operations can increase the rate of spent acid in the back flow. But the acid reaction of acid rock contains large amounts of calcium, if not effective discharge of acid formation will create new and more serious blockage. Therefore, the cleanup additive should be not only compatible with the acid, but more importantly, with high levels of calcium combined with spent acid solution. At present, the literature studies for cleanup additive only estimate the compatibility with the acid, and the formula is determined by the main application effect with lower surface and interfacial tension and higher cleanup rate. The cleanup agent requires to be compatible with acid and spent acid in actual production, and spent acid discharge level requires to be improved after the reaction on the application effect, and it won't affect the permeability of rock formation, even may increase the permeability. The compatibility of various surface active agents with

acid and spent acid solution is evaluated in this article. Through the core flow experiments and making comparative analysis, the non-fluorine surfactant cleanup additive formulations with good effect and low cost are screened out.

Keywords: acidification; cleanup additive compatibility; core flow experiment; cleanup rate

The Production, Verification and Value Determination for Reference Gas Mixture (RGM) Used for Natural Gas Analysis

Chen Gengliang (Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 2, pp195~200, 2010 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

Abstract: Along with the RGM is popularly used all over the world, its production, verification and value determination have become a key point for keeping uniform of measuring system globally. Since GB/T 22723-2008 is issued, the research and production of high-accuracy RGM for natural gas analysis are widely paid close attention. Because the production, verification and value determination for these kinds of RGM are relatively complicated, the regulations of GB/T 5274-2008 and GB/T 5274-2008 15000 must be executed strictly. Based on examples, some notable problems for producing RGM of natural gas analysis are discussed in this article.

Keywords: Gravimetric method; reference gas mixture (RGM); value determining; verification; characteristic value; uncertainty

Study on SARA Composition of Crude Oil by TLC/FID

Yang Baijuan¹, Zheng Li¹, Zhang Kuiying^{1,2}, et al (1. Research Center for Marine Ecology, the First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, Shandong, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China). *CHEMICAL ENGINEERING OF OIL & GAS*, VOL. 40, NO. 2, pp201~203, 2010 (ISSN 1007-3426, IN CHINESE)

Abstract: TLC/FID has been used as a rapid and inexpensive way to determine SARA fractions (saturate, aromatic, resin, asphaltene) in crude oils. In this study, SARA analysis was accomplished on an IATROSCAN MK-6s system using silica gel rods. The oil samples from Bohai sea were applied on thin rod of SG which was then separated in typical TLC procedures. The effects of various operational parameters such as times of separation, TLC/FID Chromarod Drying and TLC/FID Chromarod Mass Loading were systematically studied. The precisions of four peak area measurements were found to be better than 3.54% (R. S. D., n=5). The reproducibility (R. S. D.) of the proposed method, on the basis of peak areas for five replicate injections, was 3.23%. The TLC-FID technique can produce quantitative measurements of each of the four petroleum fractions which has proven to be a rapid, convenient, and reliable semi-quantitative characterization technique for petroleum compounds. At last, crude oils from different field samples have been analyzed by TLC/FID.

Keywords: SARA composition; crude oil; TLC/FID analysis