

固相微萃取在轻烃分析中的应用研究

曹春辉, 李中平, 李立武, 杜 丽

中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州, 730000

轻烃 (C_5-C_8) 是天然气重要组成之一, 蕴含着极其重要和丰富的地球化学信息, 被广泛应用于确定天然气成熟度、识别气藏是否遭受水洗或生物降解作用、示踪天然气来源、划分天然气成因等研究 (Thompson K F M, 1983; W. Odden, 1998; Ten Haven H L, 1996; 林壬子, 1990)。然而, 天然气中的轻烃含量低, 为天然气轻烃组分的分析测试带来了困难。并且由于轻烃沸点低、易流失, 因此普通的富集方法难以实现。固相微萃取技术

(SPME) 已成为一种广泛应用的样品前处理技术。本项研究首次应用 SPME 技术进行天然气中的轻烃组分和碳同位素测试。

1 SPME 富集实验

图1是SPME富集前后样品的色谱检测图。经SPME富集后, 大部分轻烃组分可以检测到, 并且可以由色谱分离, 甲烷、乙烷、丙烷的相对浓度明显降低, 而高碳数烃类组分浓度增高。

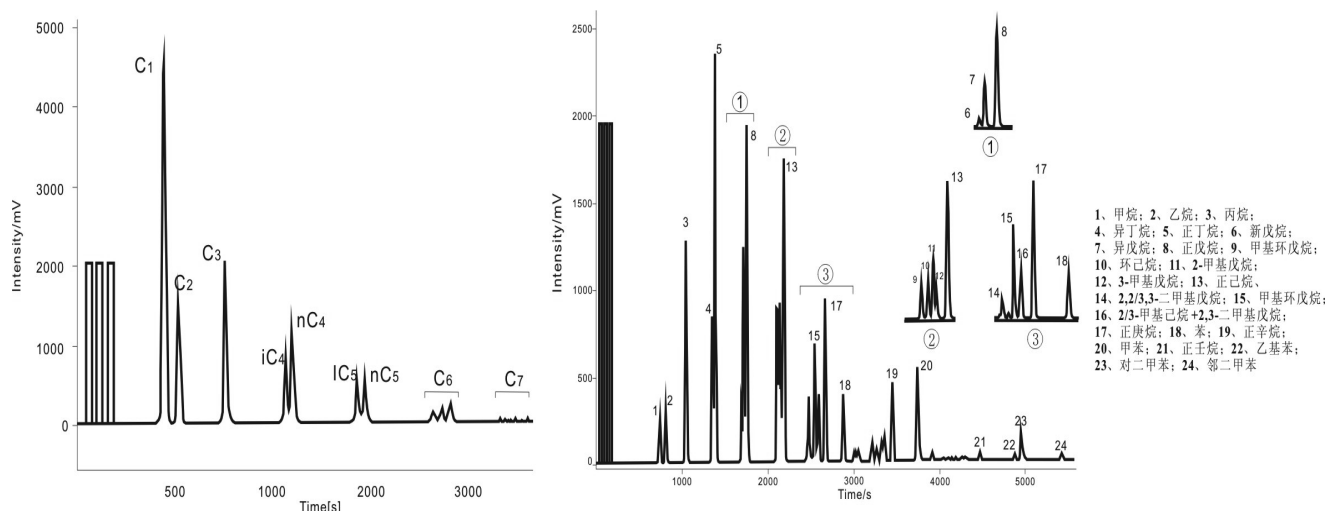


图 1 样品富集前后的色谱图对比

实验过程中发现SPME对轻烃组分的富集存在选择吸附的现象。图 2 是富集前后样品中各组分的百分含量对比。随着碳数的增加, 组分富集程度越高。吸附后 nC_{10} 含量达到原样品中相对百分含量的2092.11倍。 C_1-C_4 组分的吸附系数 ($K_{\text{吸附前}}/K_{\text{吸附后}}$) 小于1, C_5-C_{10} 组分的相对含量成倍增加, 从而有效富集轻烃组分。

选择了8个时间段(1 min、2 min、5 min、10 min、30 min、60 min、120 min)进行吸附效果研究, 发现吸附过程主要在10-30 min内完成。30 min吸附达到平衡。

通过重复性试验 ($n=7$) 检验了SPME的再现性。测试结果中甲烷到正壬烷共20个轻烃组分测试结果的标准偏差均不超过1% (如表1)。

注: 本文为“西部之光”项目《天然气中微量组分的同位素分析》(编号 Y003ZP1LZP) 及项目《同位素地球化学技术》(编号 Y154DL1-DL)、项目《原油中稀有气体同位素分析》(编号 KFJJ2013-03) 的成果。

收稿日期: 2013-03-13; 改回日期: 2013-03-31; 责任编辑: 周健。

作者简介: 曹春辉, 男, 1983 年生。硕士, 助理工程师, 主要从事同位素地球化学。Email: storm1983hui@163.com。

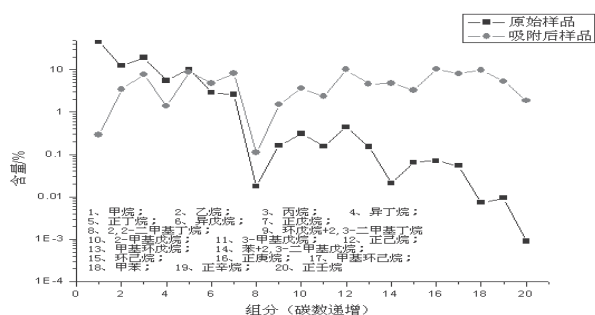


图 2 SPME 吸附前后组分含量对比

2 轻烃碳同位素分析实验

不同富集时间 (8 个时间段), 样品组分同位素的标准偏差不得超过 0.7‰ (如表 2)。利用该方法对多个沉积盆地的天然气样品进行了轻烃组分的碳同位素组成分析 (如图 3、图 4)。其中松辽盆地样品具有明显的碳同位素倒转现象, 呈现无机成因天然气特征。尤其是, 不同盆地样品的异构烷烃碳同位素组成存在着显著的差别。

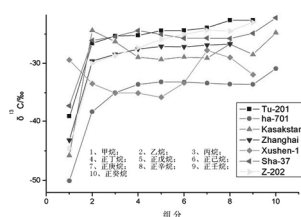
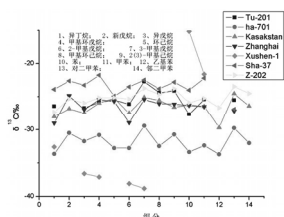
图 3 正构烷烃
组分同位素特征图 4 非正构烷烃
组分同位素特征

表 1 SPME 重复试验数据 (SD: 指标准偏差)

	甲烷	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷	甲基环戊烷	3-甲基戊烷	环戊烷+2, 3-二甲基丁烷
SD (%)	0.06	.031	.074	0.18	0.42	0.22	0.22	0.18	0.12	0.11
	正己烷	环己烷	正庚烷	甲苯	正辛烷	正壬烷	2, 2 二甲基丁烷	甲基环戊烷	2-甲基戊烷	苯+2, 3-二甲基戊烷
SD (%)	0.27	0.24	0.25	0.66	0.12	0.41	0.05	0.11	0.27	0.24

表 2 不同时间吸附后组分的碳同位素值 (SD: 指标准偏差)

	甲烷	乙烷	丙烷	正丁烷	正己烷	异丁烷	甲基环戊烷	2-甲基庚烷
SD (%)	0.67	0.29	0.19	0.22	0.19	0.28	0.16	0.61
	苯	甲苯	正庚烷	正戊烷	正辛烷	环己烷	甲基环己烷	
SD (%)	0.56	0.54	0.68	0.27	0.61	0.46	0.51	

3 结论

利用 SPME 技术解决了天然气中微量轻烃的富集难题, 为天然气中轻烃的碳同位素分析测试提供了一种简便、快捷的方法。经过测试, 该方法能够富集轻烃中多数特征化合物, 并且再现性好, 精度高。轻烃同位素测试证明, 该富集方法不会产生明显的同位素分馏。利用所建立的测试方法对实际地质样品进行了测试, 测试数据能够反映地质样品的特征信息, 满足实际的应用。

参考文献 / References

- Thompson K F M. 1983, Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(2): 303-316
- W.Odden, R.L.Patience, G.W.Van Graas. 1998, Application of light hydrocarbons (C4-C13) to oil/source rock correlations: a study of the light hydrocarbon compositions of source rocks and test fluids from offshore Mid-Norway. *Org.Geochem.* (12): 823-847
- W.Odden, T.Barth. 2000, A study of the composition of light hydrocarbons (C5±C13) from pyrolysis of source rock samples. *Organic Geochemistry*, (31): 211-229
- Ten Haven, H.L. 1996, Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. *Organic Geochemistry*, 24(10-11): 957-976.
- Chia Chun Loi, Huey Chern Boo, Abdulkarim Sabo Mohamed. 2010, Application of Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography for the