

激光裂解气相色谱法对岩样内芳香烃丰度的研究

朱昌明 范竞藩 王宪白 鲍建新 诸爱珍 余延山

(浙江化工学院)

提要: 本文报告用红宝石激光裂解气相色谱法(简称 LPGC 方法)对岩样内芳香烃丰度的研究结果。实验数据指出岩样内芳香烃的丰度,可由激光裂解产物中 C_2H_2 的相对丰度来确定。从而提供了一种快速而又简便地判断沉积岩中生油岩的 LPGC 方法。同时,还从等离子多化学反应过程的观点,对激光裂解机理等有关问题,作了初步的理论分析。

A study on the aromatic abundance in rock sample by laser-pyrolysis gas chromatography

Zhu Cangmin Fan Jingfan Wang Xianbai Bao Jianxin Zhu Aizhen Yu Yanshan

(ZheJiang Chemical Engineering Institute)

Abstract: The results on the study of aromatic abundance in rock sample with ruby laser-pyrolysis gas chromatography (LPGC) are given. Experimental data show that aromatic abundance in rock sample can be decided by the relative abundance of C_2H_2 produced from LPGC. Accordingly, this provides a rapid and simple LPGC method for determining the oil-bearing rock in sedimentary rocks. In this paper, preliminary theoretical analysis from the view-point of plasma multi-chemistry reaction processes is made on laser pyrolysis mechanism and others.

一、前 言

激光裂解为气相色谱分析提供了一种新颖的裂解方法。早期的裂解气相色谱技术采用电加热方式^[1], 1968 年国际上首次报导了应用高度聚焦的激光束来裂解有机物^[2]。由于激光裂解是在极短时间内、极高温下进行的,次级反应可降低到最低限度,而且系统死体积小,所以得到的裂解色谱图相当简单。

自此以后,就陆续发表了一些应用于分析高聚物特性的报告^[3~4]。国内近年来在应用二氧化碳激光裂解高聚物方面也进行了一些有成效的研究工作^[5]。我们用红宝石激光(6943 Å),配以自己研制的光学玻璃裂解室,对岩样中芳香烃丰度进行了 LPGC 的研究,发现岩样中芳香烃丰度可由裂解产物中 C_2H_2 的相对丰度来确定。J. M. 亨特等^[9,10]研究和总结了沉积岩中烃类的分布规律,指

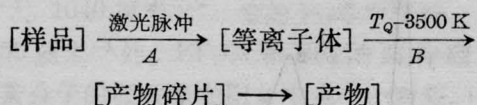
收稿日期: 1980 年 6 月 26 日。

出沉积岩中生油岩的芳香烃较高。同时芳香烃丰度又是判别变质岩和非变质岩的重要地球化学指标。应用 LPGC 方法测定 C_2H_2 的相对丰度进而可判定岩样内的芳香烃丰度。

我们对多种纯有机物及江浙两省十六个岩样进行了测定,实验数据说明,用 LPGC 测定岩样中 C_2H_2 的相对丰度,是一种快速而又简便地判断沉积岩中生油岩的测定方法。

二、理论分析

有机物质在激光裂解过程中,有两种不同的裂解机理^[10]。在强激光脉冲作用下,中心区瞬时形成几万度的高温等离子雾羽,而后温度急剧下降,在 3500 K 左右有一个等温的化学过程,反应后的产物碎片最后淬熄为一系列低分子量的产物。其过程为:



与此同时,在激光作用中心区的边缘上,以强度较低的热分解形式进行,得到一些较高分子量碎片。我们研制的光学玻璃裂解室,可以将激光束通过聚焦透镜较准确地聚焦在样品上,因此得到的激光裂解产物,主要是激光束中心区等离子体的淬熄产物。

对于这种过程,若在 3500 K 条件下,仅从生成各类冷凝物的自由能^[11]上来看 ($\frac{\Delta G_{CH_4}}{T} = -75$ 卡/K; $\frac{\Delta G_{C_2H_4}}{T} = -82$ 卡/K; $\frac{\Delta G_{C_2H_2}}{T} = -59$ 卡/K), 则碳氢化合物主要的裂解产物应为 C_2H_4 , 且三种产物的相对丰度的差别也不是很悬殊。但这样的结论,没有考虑到等离子体的多化学反应过程,若将此反应过程考虑进去,可以应用 Lagrange 待定系数法在理论上进行计算分析, Lagrange 待定系数法的基本方程如下^[12]:

$$\frac{\Delta G_{f_i}^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{\sum n_i} P + \sum_k \frac{\lambda_k}{RT} a_{ik} = 0 \quad (1)$$

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (2)$$

式中 A_k 是体系中元素 k 的总摩尔数; a_{ik} 是组分 i 分子中 k 的原子数; λ_k 是 Lagrange 待定系数; P 为压强; T 为绝对温度。

用 Lagrange 待定系数法进行理论计算可知,对于芳香烃分子来说,生成 C_2H_4 产物是明显的缺氢,生成 CH_4 就更为缺氢,最有可能形成的产物是 C_2H_2 。从物料平衡的约束条件(2)来看,有机分子中氢原子与碳原子数的比值决定了裂解产物的分布。在氢碳比为 1 时,裂解产物的主要成分为 C_2H_2 , 脂肪族化合物的氢碳比接近于 2, 则裂解产物中 C_2H_4 的丰度就占较大优势。因而,样品从含较高芳香烃逐渐改变为含较高脂肪族时,它们的裂解产物就从高丰度的 C_2H_2 转变为较大丰度的 C_2H_4 。由此可见,只要对激光裂解淬熄生成物的各成分进行定量,就能得出样品所含芳香烃的比分。

三、仪器装置

红宝石 LPGC 装置的方框图见图 1。光学玻璃裂解室见图 2。

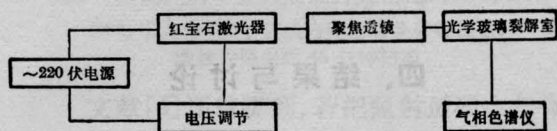
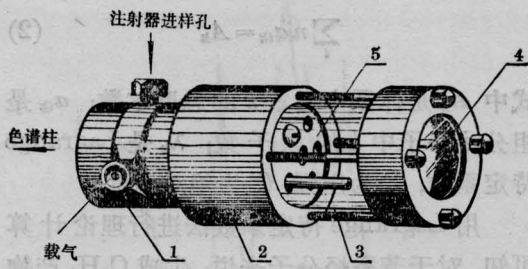


图 1 红宝石 LPGC 方框图

LPGC 操作条件: 固定相 TDX-01, 60~80 目; 色谱柱长 38 厘米, $\phi 4$ 毫米; 氢火焰检测器, N_2 70 毫升/分, H_2 65 毫升/分, O_2 205 毫升/分; 柱温 $70^\circ C$; 检测器温度 $150^\circ C$; 激光能量 2 焦耳左右, 脉冲宽度 0.5 毫秒。

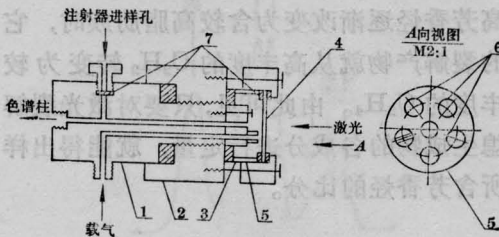
所得红宝石激光裂解色谱图的定性,是用已知物直接对照。所有色谱峰面积定量数据,均按 $1.065 \times h \times y_{1/2}$ 计算。



(a) 光学玻璃裂解室



(b) 样品盘



(c) 光学玻璃裂解室及样品盘的结构示意图

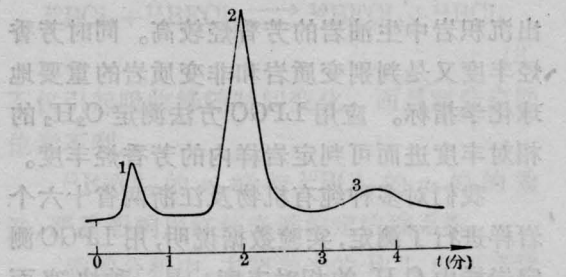
图 2

1—裂解室底座；2—裂解室罩；3—玻璃管， $\phi 25 \times 10$ 毫米；4—光学玻璃窗， $\phi 25 \times 3$ 毫米；5—样品盘；6—样孔 $\phi 4$ 毫米；7—硅橡胶；8—压样器

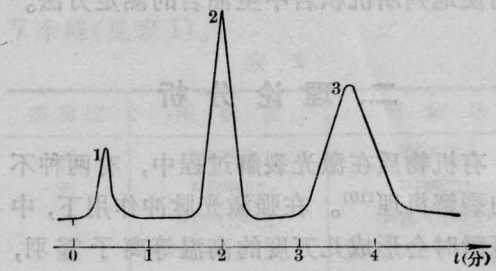
四、结果与讨论

图 3(a)~(d) 列举了纯芳香烃化合物与非芳香烃化合物以及岩样的红宝石激光裂解色谱图。从这些裂解色谱图可看出：我们所得到的裂解产物均较简单，主要为 CH_4 、 C_2H_2 和 C_2H_4 。这些裂解产物主要是在激光中心区进行的等离子体多化学反应的生成物。

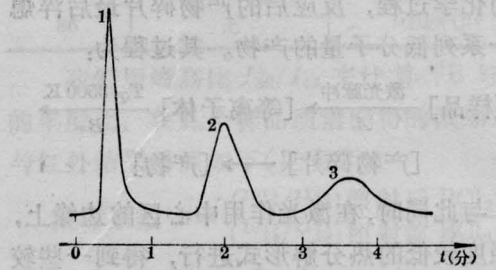
表 1 列出了纯芳香烃和非芳香烃的实验数据。实验数据显示出：由于激光能量的偏差以及每次激射样品的情况不完全一样等原因，使得同一种化合物所得激光裂解产物各



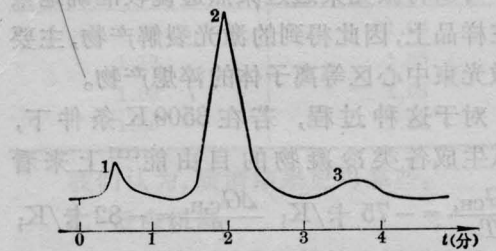
(a) 邻苯二酚裂解色谱图



(b) 琥珀酸裂解色谱图



(c) 浙 791052 岩样裂解色谱图



(d) 江 79619 岩样裂解色谱图

图 3

1— CH_4 ；2— C_2H_2 ；3— C_2H_4

个绝对量以及总量(以色谱峰总面积表示)均有较大的波动。尽管如此，但在 C_2H_2 峰面积与总面积的比值上，却表明了有较佳的重现性，其标准偏差为 0.01~0.07，可满足色谱定量上的要求。由表 1 还可看出，芳香烃的 C_2H_2 峰面积与总面积的比值，跟非芳香

表1 芳香烃和非芳香烃的裂解定量重现性及函数A值

化合物名称	A_1	A_2	A_3	$A_{总}$	$A_2/A_{总}$	函数A值
联苯	1.92±0.52	294.7±37.3	2.33±0.61	298.7±38.5	0.99±0.01	1.00
邻苯二甲酸氢钾	0.90±0.62	20.50±5.36	—	21.40±5.30	0.96±0.03	1.00
萘	3.79±1.63	245.6±92.7	4.58±1.70	253.4±96.0	0.97±0.01	1.00
苯甲酸	3.46±0.42	262.9±42.8	3.67±0.49	270.02±43.1	0.97±0.01	0.83
邻苯二酚	0.57±0.09	15.33±2.81	1.04±0.17	16.95±3.11	0.90±0.01	0.67
氨基苯磺酸	2.74±0.66	6.71±13.0	3.11±0.51	72.90±14.10	0.92±0.01	0.57
百里酚兰	7.49±0.62	23.31±3.40	3.24±0.39	34.04±7.50	0.68±0.05	0.36
丙乙酸	1.33±0.74	0.70±0.45	1.12±0.65	3.16±1.73	0.22±0.07	0.00
草酸	3.17±2.65	2.13±2.27	4.00±4.78	9.31±9.60	0.21±0.07	0.00
琥珀酸	1.66±0.63	0.95±0.40	1.47±0.47	4.09±1.38	0.23±0.03	0.00

注: A_1 、 A_2 、 A_3 及 $A_{总}$ 分别为 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 峰面积及总面积。后同。

表2 LPGC 法对岩样的测定数据

样品	A_1	A_2	A_3	$A_{总}$	$A_2/A_{总}$
浙791050	2.207	3.860	2.080	8.147	0.49±0.05
浙791051	4.481	10.887	2.676	18.044	0.60±0.04
浙791052	4.008	6.097	5.445	15.549	0.40±0.03
浙791053	0.448	0.994	0.975	2.451	0.46±0.05
浙791054	1.042	1.460	0.473	2.975	0.48±0.04
浙791055	2.079	1.792	1.208	5.079	0.33±0.06
浙791056	0.600	0.830	1.227	2.673	0.31±0.04
浙791057	2.866	3.068	1.850	8.324	0.43±0.04
浙791058	4.051	1.070	2.117	7.238	0.15±0.02
浙791059	1.466	1.366	1.240	4.072	0.33±0.02
江79618	1.201	7.069	4.771	13.041	0.53±0.07
江79619	0.679	6.959	1.089	8.728	0.81±0.03
江79118	3.219	11.931	7.806	22.956	0.52±0.04
江791185	2.613	4.211	2.513	9.337	0.69±0.02
江791189	2.482	11.116	7.837	21.453	0.51±0.06
江791190	3.274	9.178	10.074	22.526	0.41±0.01

注: 表中误差均为六次实验的标准偏差。

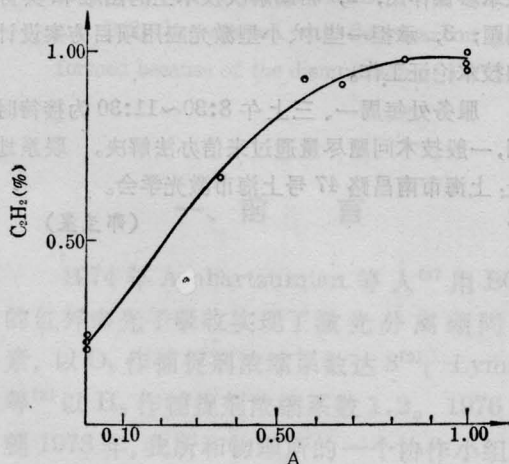


图4 裂解产物中 C_2H_2 % 与函数A值关系图

烃的 C_2H_2 峰面积与总面积的比值, 又有非常明显的差别。[11] 用函数A值来表示化合物的芳香属性, 函数A值为分子中芳香核上的氢原子数/全部氢原子数。由表1可看出, C_2H_2 峰面积与总面积的比值跟函数A值是相对应的, 并有如图4所示的关系。根据这些实验结果, C_2H_2 峰面积与总面积的比值, 即裂解产物中 C_2H_2 的相对丰度, 我们认为可作为有机物中芳香烃丰度的判别依据。

基于上述激光裂解等离子体多化学反应过程的研究结果, 我们对江浙两省的十六个岩样进行了LPGC的测定。表2列出了测

定的数据。从这些数据不仅可以看出 C_2H_2 峰面积与总面积比值的重现性在岩样中同样较佳,而且由江 79619 岩样的 A_2/A_{Σ} 为 0.81 还可看出其芳香烃丰度较高。根据 [9, 10] 指出的沉积岩中生油岩的芳香烃较高,我们判其为生油岩。此与江苏石油大队实验室用红外光谱法测定其芳香结构分布指数为 0.89, 从而判其为生油岩相一致。而 LPGC 法则远较红外光谱法快速与简便。

五、结 束 语

用红宝石激光器对岩样进行的 LPGC 方法,是一个等离子体多化学反应过程。其裂解产物中 C_2H_2 相对丰度的重现性较佳,同时 C_2H_2 相对丰度又与芳香函数 A 值有对应关系,故其可作为岩样中芳香烃丰度的判别依据,从而可望作为生油岩的化探指标。LPGC 方法快速而又简便,是一种有意义和有发展前途的方法。

我们的工作初步的,在裂解机理和方法的理论基础方面还须深入探讨。

参 考 文 献

- [1] Levy R. L.; *Chromatog Rev.*, 1966, **8**, 48.
- [2] R. H. Wiley, P. Veeragu; *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2417.
- [3] O. F. Folmer Jr., L. V. Azarraga; *J. Chromatog Sci.*, 1969, **7**, 665.
- [4] W. T. Ristau, N. E. Vanderborgh; *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 702.
- [5] O. F. Folmer Jr.; *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1057.
- [6] N. E. Vanderborgh *et al.*; *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 2277.
- [7] D. L. Fanter *et al.*; *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 43.
- [8] 舒敬值等;《化学学报》, 1978, **36**, No. 3, 183.
- [9] J. M. 亨特;《石油地质学译文集》, 科学出版社, 1976, 164.
- [10] 魏俊超等;《石油地质学译文集》, 科学出版社, 1976, 88.
- [11] N. E. Vanderborgh *et al.*; *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 1529.
- [12] 金家骏;《流体热力学和化学平衡》, 华东工程学院, 1979, 137.

上海市激光学会成立“技术服务处”

为帮助激光技术应用单位解决工作中的困难和实际问题,使激光技术推广应用得到进一步的巩固,充分发挥新技术在生产上的作用,上海市激光学会决定成立技术服务处。

这个技术服务处,是在激光学会理事会领导下,充分发挥学会会员的积极性,并由若干名具有技术专长和工作认真负责的同志负责具体业务。

服务处的任务: 1, 接待本市、外埠工矿企业单

位来访(或信访),为推广激光技术应用,发挥宣传和技术参谋作用; 2, 帮助解决技术上的困难和实际问题; 3, 承担一些中、小型激光应用项目方案设计和技术论证工作。

服务处每周一、三上午 8:30~11:30 为接待时间,一般技术问题尽量通过来信办法解决。联系地址: 上海市南昌路 47 号上海市激光学会。

(郎兰星)