

利用光谱、质谱和色谱研究中国辽河油田西斜坡原油 卟啉生物标志物的特征

陈培榕* 邢 志 王志杰

(清华大学化学系 北京 100084)

廖志勤 黄第藩

(北京石油勘探开发研究院地质所 北京)

关键词 生物标志物, 石油卟啉, 紫外-可见光谱, 质谱, 高效液相色谱

在石油和含油岩石中存在着多种类型的生物标志化合物, 石油卟啉就是其中的一种. 近年来, 生物标志化合物的研究已构成石油勘探工作中的一个极为活跃的研究领域. 通过各种生物标志物类型、组成、分布以及相互关系等的探讨, 可为石油的成因、原始有机质的来源、油源对比、运移路线以及沉积古地理环境等方面研究提供具有理论意义的重要信息. 在多种类型生物标志物基础上作出的结论要比基于单独一类标志物得到的认识更有说服力. 对于辽河原油来说, 烷烃类型的生物标志物研究较多, 而卟啉类生物标志物由于化学操作过程繁、难, 因此研究的较少, 至今尚未见到有关报道. 本文在完成对石油卟啉标志物的提取、分离研究的基础上, 利用紫外-可见光谱、质谱及高效液相色谱对辽河油田西斜坡原油中卟啉生物标志物的特征进行了研究.

所用仪器: Shimadzu UV-3000 型紫外-可见光谱仪; VG-7070 E-HF 型色谱-质谱联用仪; Varian 5060 型高效液相色谱仪.

正己烷、二氯甲烷、甲苯、异丙醇等溶剂皆为 AR 级, 北京化工厂产品, 重蒸后使用; 干柱色谱和薄层色谱所用的硅胶 G (10~40 μ) 为中国青岛海洋化工厂产品; 甲醇为色谱纯, 天津四友化工厂产品; 甲磺酸为 AR 级, 上海试剂一厂产品.

称取 100 g 原油于烧杯中, 加入适量的正己烷稀释, 然后加入适量 40~60 目粒状硅藻土 (目的是为了分散油样, 以利于萃取), 用体积比为 1/2 的甲醇/二氯甲烷混合溶剂萃取, 得到卟啉的粗提物 (除卟啉外还含有大量的芳烃和大分子的有机物). 利用干柱色谱法和薄层色谱法将卟啉的粗提物进行必要的分离和纯化, 即可得到金属卟啉样品.

将得到的金属卟啉样品进行脱金属反应, 以制取游离卟啉. 脱金属反应在园底烧瓶中进行, 将 1 mL 上述制取的金属卟啉二氯甲烷溶液放入烧瓶中, 分别加入 1.5~2.0 mL 甲磺酸 (过量)、5 mL 甲苯、5 mL 异丙醇, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下回流 1.5 h. 冷却至室温后加入 5 mL 正己烷和 5 mL 甲苯. 然后用 25 mL 蒸馏水萃取有机相中的卟啉, 分出水相, 用 Na_2CO_3 中和至 pH7, 再用 CH_2Cl_2 反萃水相中的卟啉标志物, 分出有机相, 在真空条件下旋蒸除去 CH_2Cl_2 , 剩余物即为所需要的游离卟啉样品^[1].

结果与讨论

UV-Vis 光谱技术在卟啉标志物的定性和定量的分析中都是十分有用的. 原油中的金属卟啉标志物呈浅玫瑰红色, 在可见光区域内有明显的吸收带, 以二氯甲烷作为金属卟啉的溶剂, 并以二氯甲烷作为测量的参比溶液, 在 UV-3000 光谱仪上对金属卟啉样品进行测定. 扫

描范围 350~700 nm, 在 UV-Vis 谱图上得到 2 个卟啉特征峰, 波长为 552 nm(α 带)和波长为 516 nm(β 带), 从波长的位置来判断, 确定该原油具有以镍卟啉占优势的特征^[2]. 原油中镍卟啉的含量可以根据郎伯-比尔定律进行计算. 选择 UV-Vis 谱图上较灵敏波长 552 nm 处的吸光度值为 0.71, 比色池的厚度为 1 cm, 镍卟啉的摩尔吸光系数为 $E = 2 \times 10^4$, 该镍卟啉样品的加权平均分子量为 529, 计算结果得出西斜坡原油中镍卟啉的含量为 259 $\mu\text{g/g}$. 其游离卟啉的 5 个特征峰波长为 398、496、528、564、616 nm, 吸光度 A 的强度顺序为 $A_{496} > A_{528} > A_{564} > A_{616}$, 这是典型的以 ETIO 型卟啉为主的卟啉生物标志物光谱图^[3].

卟啉的类型、组成与分布可借助质谱进行研究, 在 VG-7070 E-HF 质谱仪上采用直接探头进样, 电离方式为 EI, 电子能量为 18 eV, 离子源的温度为 250 $^{\circ}\text{C}$. 在上述条件下, 对游离卟啉样品进行分析, 得到图 1. 根据 Baker 提出的卟啉同系物的分子量系列公式, 即各系列的分

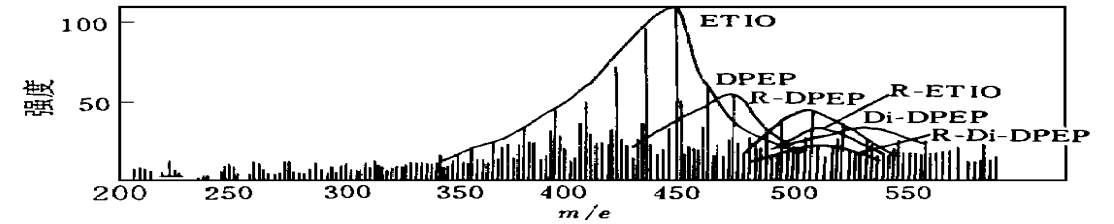


图 1 西斜坡原油中游离卟啉标志物的质谱图

子量均按最低理论碳数的质量摩尔量 + $14n$ 计算^[4] (ETIO 型为 $310 + 14n$; DPEP 型为 $336 + 14n$; Di-DPEP 型为 $362 + 14n$; Rhodo-ETIO 型为 $360 + 14n$; Rhodo-DPEP 型为 $386 + 14n$; Rhodo-Di-DPEP 类型为 $412 + 14n$, n 为整数). 各种类型的卟啉都有许多同系物, 这些同系物在质谱图上近似地成正态分布, 其中含有一个丰度最大的卟啉标志物, 例如在 ETIO 系列中, 含量最丰的是 C_{30}E , DPEP 系列中含量最丰的一个是 C_{32}D , 各种类型卟啉同系物的碳数分布范围比较窄(C_{24} 到 C_{32}), 这是陆生起源的特点. 所得特征参数列于表 1.

表 1 西斜坡原油中游离卟啉标志物的特征参数

卟啉类型	碳数分布	取代烷基碳数	丰度最大同系物
ETIO	$\text{C}_{24} \sim \text{C}_{33}$	4~13	C_{30}
DPEP	$\text{C}_{29} \sim \text{C}_{36}$	7~12	C_{32}
Di-DPEP	$\text{C}_{33} \sim \text{C}_{36}$	9~12	C_{35}
Rhodo-DPEP	$\text{C}_{33} \sim \text{C}_{38}$	7~12	C_{35}
Rhodo-ETIO	$\text{C}_{33} \sim \text{C}_{37}$	9~13	C_{35}
Rhodo-Di-DPEP	$\text{C}_{34} \sim \text{C}_{39}$	6~11	C_{36}

为了从分子水平对卟啉生物标志物进行深入的研究, 必须对复杂的石油卟啉标志物进行有效的分离, 本文利用反相高效液相色谱对西斜坡原油中的卟啉标志物进行了色谱分离和分析, 色谱条件为: 固定相采用 -CN 基键合相色谱柱($5 \mu\text{m}$, $150 \text{ mm} \times \Phi 4.6 \text{ mm}$)与 C_{18} 键合相色谱柱($5 \mu\text{m}$, $150 \text{ mm} \times \Phi 4.6 \text{ mm}$)串联而成的组合柱; 流动相为甲醇/水, 梯度淋洗; 检测波长为 400 nm ^[5], 得到比较清晰的色谱指纹图. 各类卟啉同系物的色谱保留行为与它们的分子结构有关, 依照质谱鉴定和经色谱制备出的单组分卟啉化合物对照进行定性^[6,7], 得出其色谱流出顺序为 Rhodo 型卟啉先流出色谱柱(保留时间 4~13 min), 其次为 ETIO 型卟啉(保留时间 13~22 min)和 DPEP 型卟啉(保留时间 22~32 min), 最后为其它大分子有机物, 在同一类型中

基本按卟啉分子量的大小顺序出峰. 采用色谱峰面积归一法计算 DPEP 系列和 ETIO 系列含量, 得知二者的比值为 0.33, 石油的成熟度通常是用 DPEP 与 ETIO 含量的比值来表征, 由上述所得小于 1 的比值来看, 辽河西斜坡原油的成熟度比较高^[8].

参 考 文 献

- 1 陈培榕, 王志杰, 郭建林等. 分析试验室, 1997, **16**(2): 39
- 2 Johns R B. 沉积记录中的生物标志物. 王铁冠, 黄第藩, 徐丽娜等译. 北京: 科学出版社, 1991: 85
- 3 Wang Xieqing, Lang Renchi. *Geochem*, 1983, **8**(3): 251
- 4 Baker E W, Yeh T F, Dickie J P *et al.* *J Am Chem Soc*, 1967, **89**: 3631
- 5 陈培榕, 刘密新, 吴筑平等. 色谱, 1994, **12**(6): 426
- 6 Liao Zhipin, Huang Difan, Shi Jiyang. *Sci in China(Series B)*, 1990, **33**(5): 631
- 7 Joan V, Joan O G, Rutger De W *et al.* *Org Geochem*, 1994, **22**(3): 739
- 8 Huseby R, Bauder C, Callot H J *et al.* *Org Geochem*, 1996, **24**(6/7): 691

Spectral Study of the Characteristics of Petroporphyrin Biomarkers in Xixiepo Clude Oil in China

Chen Peirong^{*}, Xing Zhi, Wang Zhijie

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Liao Zhiqin, Huang Difan

(*Geology Institute, Beijing Academy of Petroleum Exploration and Development, Beijing*)

Abstract The characteristics of petroporphyrin biomarkers in Xixiepo oil has been investigated by UV-Vis, MS and HPLC techniques. The UV-Vis spectrum showed that most of the petroporphyrins in this area are nickel derivatives. The MS results on the analysis of the crude oil showed that there are six types of porphyrin at least as follows: ETIO, DPEP, Di-DPEP, Rhodo-ETIO, Rhodo-DPEP and Rhodo-Di-DPEP, and the ratio of DPEP to ETIO 0.33 illustrates the higher oil maturity.

Keywords biomarker, petroporphyrin, UV-Vis, MS, HPLC