

Optimization the Complexing Method with 5A Molecular Sieve for Low Content *n*-Alkanes in the Lake Sediment

Liu Yang^{1,2}, Siwen Liu^{1,3}, Manman Xie¹

¹National Research Center for Geoanalysis, Beijing

²China University of Geosciences (Beijing), Beijing

³Key Laboratory of Ecological Geochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing

Email: liuyanglybj@163.com

Received: Mar. 5th, 2020; accepted: Mar. 19th, 2020; published: Mar. 26th, 2020

Abstract

The classical method of 5A molecular sieve for absorbing mixed solvents to elute *n*-alkanes is suitable for samples with medium to high content levels of *n*-alkanes, but the content of *n*-alkanes in the desert lake sediment core is lower than that from general lake sediments. The recovery rate of samples with medium to high content levels content complexed and eluted by the classical 5A molecular sieve method is only 0% - 32.86%. In this article, we optimize the classical 5A molecular sieve adsorption mixed solvent elution method, specifically: adding a low content of mother liquor and the corresponding amount of molecular sieve into a sealable glass bottle to complex *n*-alkanes with cyclohexane. Liquid level in sealable glass bottle reduced from 2 cm to 1 cm. The optimized method can obtain 93.96% - 100% complex recovery rate.

Keywords

Complexing Method of the *n*-Alkane with 5A Molecular Sieve, *n*-Alkane in Lake Sediments, The Desert Lake Sediment

5A分子筛络合低含量正构烷烃湖泊沉积物的方法优化

杨 柳^{1,2}, 刘斯文^{1,3}, 谢曼曼¹

¹国家地质实验测试中心, 北京

²中国地质大学, 北京

³自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京

Email: liuyanglybj@163.com

收稿日期: 2020年3月5日; 录用日期: 2020年3月19日; 发布日期: 2020年3月26日

摘要

传统5A分子筛吸附混合溶剂洗脱正构烷烃的方法适用于正构烷烃含量中-高水平的湖泊沉积物样品,而沙漠湖泊岩芯样品中正构烷烃含量远低于一般湖泊沉积物。此类样品用传统的5A分子筛方法络合洗脱,正构烷烃的回收率仅为0%~32.86%。本文对已有的5A分子筛吸附混合溶剂洗脱方法进行优化,具体为:将低含量母液和对应量分子筛加入可密封玻璃瓶中后用环己烷对正构烷烃进行络合,可密封玻璃瓶中的液面高度由原先的2 cm降低至1 cm。优化后的方法可获得93.96%~100%的络合回收率。

关键词

正构烷烃5A分子筛络合法, 湖泊沉积物正构烷烃, 沙漠湖泊沉积物

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

正构烷烃(*n*-alkane)是一种只含碳、氢元素且不含其他元素和官能团的有机物。湖泊沉积物中广泛保存的正构烷烃主要来自于湖泊及周边的高等植物、藻类等生物,随着生物死亡不断堆积且在漫长的地质岁月里内难以降解,正构烷烃参数(如 CPI、ACL 等)对于沉积物的有机质来源具有很好的指示意义,对古植被历史恢复与古环境重建具有明确的指示意义[1] [2] [3] [4]。19 世纪晚期位于美国西部的两个更新世洪积湖首先开始被研究,随后学者们又对位于内华达州西部的 Lahontan 湖和犹他州的 Bonneville 湖也进行了深入研究[5]。利用沉积物中的正构烷烃指示晚更新世、末次冰期、冰后期、早全新世、中全新世、晚全新世、小冰期和 20 世纪暖期的气候变化规律在近几十年里成为国内外研究的热点。Trevor 等[6]通过对青藏高原希门错湖泊沉积物中正构烷烃 ACL 的研究发现,这一指标与青藏高原古温度记录有良好的吻合关系,尤其是 ACL₂₇₋₃₃ 值对研究区内的温度变化有着灵敏的响应。Sachse 等[7]发现利用正构烷烃同系物分布特征可以有效示踪湖泊沉积物中有机质的来源。Chu 等[8]的研究发现对于 C₃ 为主的地区而言,湖泊沉积物中长链正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化主要反映区域的干湿变化;匡欢传等[9]发现正构烷烃的单体氢同位素与源水的分馏稳定(-160‰),对各种环境参数更敏感,在记录湖泊沉积物中正构烷烃氢源同位素组成方面潜力很大。

沙漠湖泊沉积物作为极端干旱条件下的气候环境记录体,保存了正构烷烃的记录,其对于恢复、重建沙漠古气候演化和古环境重建具有重要的意义。沙漠湖泊岩芯中的正构烷烃相对其他类型湖泊含量极低,如内蒙古巴丹吉林沙漠湖泊沉积物(MZK)中正构烷烃的含量范围在 0.40~2.12 $\mu\text{g/g}$,平均值为 1.51 $\mu\text{g/g}$ ($n = 209$ 件),远低于西藏纳木错湖芯[10] (8.4~27.0 $\mu\text{g/g}$)、湛江湖光岩玛珉湖[11] (8.4~27.0 $\mu\text{g/g}$)、青藏高原克鲁克湖[3] (2.0~188.55 $\mu\text{g/g}$)等。张逐月等[12]探讨了中-高含量正构烷烃样品(该文章以加油站附近表层土壤样品为例)需要加入的分子筛质量及实验条件,并未针对低含量正构烷烃沉积物做过验证。作

者按照张逐月等[12]的方法尝试开展了内蒙古巴丹吉林沙漠湖泊岩芯(MZK)中的 20 个样品, 结果发现样品中的正构烷烃回收率仅在 32.86%, 很难达到测定单体同位素的标准。如何更好的络合样品中正构烷烃亟需开展前处理方法优化研究。本文在张逐月等[12]的研究基础上选取低正构烷烃总量的样品进行实验流程优化, 使之能够达到较高的络合回收率。

2. 实验部分

为获得真实可靠的结果, 需将沉积物中的异构烷烃组分分离出去, 该方法对样品前处理有较高的要求, 以减少样品中不同结构有机物之间的相互影响[13] [14] [15] [16]。5A 分子筛吸附法[17] [18] [19] [20]是目前应用最为广泛的分离方法。5A 分子筛是一种可以吸附小于它本身孔径(0.5 nm)的其他分子(如正构烷烃、氯乙烷等)且不改变分子性质的强极性吸附剂。利用分子筛的吸附性质在加热的条件下可以将正构烷烃络合进分子筛, 把其它成分留在分子筛外从而获得高纯度的正构烷烃组分[21] [22]。

2.1. 仪器和耗材

本文实验在国家地质实验测试中心稳定同位素实验室完成, 所使用的仪器和耗材如下:

GC-2010 气相色谱仪(日本岛津);

ASE350: (美国 Dionex 公司);

EG20A plus 电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司);

载气: 含量高于 99.99% 的高纯度氮气和氩气(北京市北温气体制造厂)。

2.2. 主要试剂

本文实验使用的主要试剂如下:

甲醇、二氯甲烷、正己烷、正戊烷、环己烷: 优级纯(Fisher 公司); C₇~C₄₀ 正构烷烃混合标准(美国 Sigma 公司); 硅胶柱: Silica gel 60, 德国 Merck 公司。

2.3. 气相色谱分析条件

本文实验所用气相色谱(GC)分析参数与张逐月等[12]相同, 具体如下:

柱箱的起始温度为 80 摄氏度, 以每分钟 6 摄氏度的升温速率升至 320 摄氏度后平衡 1 分钟, 此过程共计 45 分钟。不分流进样, 氢火焰离子检测器温度为 330℃; 使用 C₇~C₄₀ 的正构烷烃标准采用外标法定量。

2.4. 样品来源

从浓度分别为 10 ppm、11.7 ppm、11.3 ppm 的 C₂₄、C₂₈、C₃₂ 母液中取出的不同量的样品 24 件以及巴丹吉林沙漠湖泊岩芯(MZK)中的样品 20 件。

2.5. 样品分析

2.5.1. 5A 分子筛络合

取不同量母液于可密封玻璃瓶中, 加入相对应量的活化好的 5A 分子筛(每 1 mg 正构烷烃加入 2.75 g 的分子筛[12]), 往瓶中加入环己烷, 至瓶中液面为不同高度(1 cm、2 cm、0.5 cm), 设置不同实验条件下共 24 件样品。样品在加热板上 80℃ 加热 24 h 后吸出玻璃瓶中溶剂并用环己烷冲洗分子筛表面, 此步骤重复三次。分子筛保留在玻璃瓶中备用, 气相色谱检测出未被络合进分子筛的正构烷烃含量。

2.5.2. 5A 分子筛洗脱与分析

向络合后的可密封玻璃瓶中加入 91:9 正戊烷和环己烷的混合溶液至液面高度为 4 cm, 85℃ 加热 8 h

[12], 经过两次洗脱后将两次的洗脱液合并浓缩, 气相色谱测定正构烷烃含量。本实验的回收率等于样品经 5A 分子筛络合洗脱之后所得的正构烷烃总量除以样品中正构烷烃的总量。

试验中的 24 个样品条件分别为:

- ① 0.5 ml 母液(含有正构烷烃共 16.5 μg)3 个, 1 cm 络合, 样品编号为 1、2、3;
- ② 0.25 ml 母液(含有正构烷烃共 8.25 μg)3 个, 1 cm 络合, 样品编号为 4、5、6;
- ③ 0.1 ml 母液(含有正构烷烃共 3.3 μg)3 个, 1 cm 络合, 样品编号为 7、8、9;
- ④ 0.5 ml 母液 3 个, 2 cm 络合, 样品编号为 10、11、12;
- ⑤ 0.5 ml 母液 3 个, 0.5 cm 络合, 样品编号为 13、14、15;
- ⑥ 0.25 ml 母液 3 个, 0.5 cm 络合, 样品编号为 16、17、18;
- ⑦ 0.1 ml 母液 3 个, 0.5 cm 络合, 样品编号为 19、20、21;
- ⑧ 0.5 ml 浓度为 1 ppm 的 $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ 标准溶液(含有正构烷烃共 17 μg), 0.5 cm 络合, 样品编号为 22、23、24。

3. 结果与讨论

3.1. 5A 分子筛络合

按照每 1 mg 的正构烷烃加入 2.75 g 的分子筛计算[12], 0.5 ml 母液、0.25 ml 母液、0.1 ml 母液、0.5 ml 浓度为 1 ppm 的 $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ 标准溶液需要加入分子筛的质量分别为: 0.0454 g、0.0227 g、0.0091 g、0.0468 g。图 1 为样品未被络合进分子筛百分比及络合洗脱后的回收率对比图。表 1 为样品未被络合进分子筛百分比及络合洗脱后的回收率。

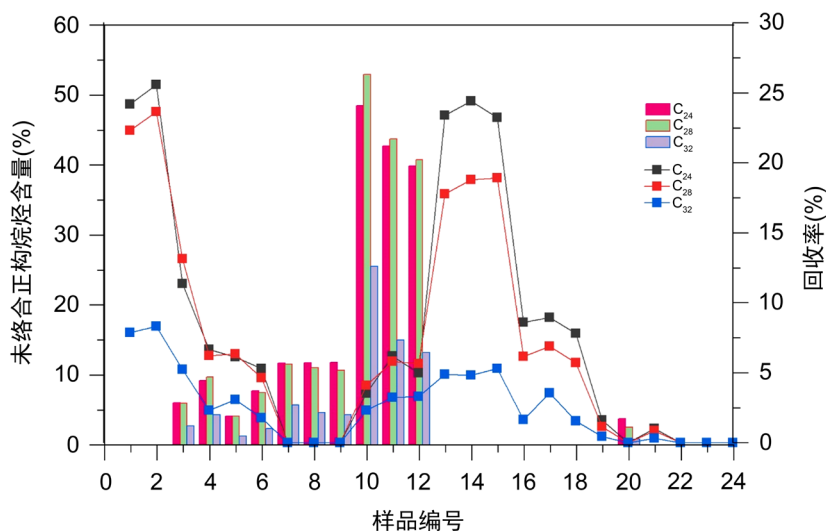


Figure 1. Comparison of samples uncomplexed into molecular sieve and recovery rates after complexation and elution
图 1. 样品未被络合进分子筛百分比及络合洗脱后的回收率对比图

实验结果显示当样品按张逐月等[12]的方法加入 2 cm 高度的环己烷时样品中的正构烷烃络合效果均不理想, 接近一半的样品不能被络合进分子筛, 但是将环己烷液面调整至 1 cm 或 0.5 cm 时设置的几组低含量母液均可以达到较好的络合效果。但从络合洗脱整体来看, 1 cm 的液面可以获得更高的回收率(表 1), 其中 C_{24} 的回收率高于 C_{28} 又高于 C_{32} 。推测这种情况可能是由于液面偏高, 正构烷烃挥发量少, 可密封玻璃瓶瓶壁上还有少量正构烷烃残留, 洗脱时又重新溶解于溶剂中。

Table 1. Percent of the sample not complexed into molecular sieve and recovery rate after complexation and elution
表 1. 样品未被络合进分子筛百分比及络合洗脱后的回收率

样品编号	正构烷烃(%)	C ₂₄ 剩余	C ₂₄ 回收率	C ₂₈ 剩余	C ₂₈ 回收率	C ₃₂ 剩余	C ₃₂ 回收率
1		0	24.19	0	22.32	0	7.87
2		0	25.59	0	23.67	0	8.32
3		6.04	11.38	6.00	13.14	2.74	5.26
4		9.22	6.69	9.70	6.24	4.36	2.32
5		4.14	6.12	4.16	6.37	1.27	3.08
6		7.76	5.32	7.51	4.64	2.38	1.78
7		11.67	0	11.55	0	5.75	0
8		11.75	0	11.07	0	4.66	0
9		11.83	0	10.66	0	4.35	0
10		48.51	3.54	52.94	4.11	25.52	2.34
11		42.75	6.21	43.76	5.83	14.98	3.26
12		39.86	5.00	40.75	5.66	13.23	3.31
13		0	23.42	0	17.77	0	4.9
14		0	24.42	0	18.79	0	4.83
15		0	23.26	0	18.94	0	5.31
16		0	8.61	0	6.16	0	1.65
17		0	8.97	0	6.91	0	3.56
18		0	7.81	0	5.72	0	1.55
19		0	1.62	0	1.16	0	0.46
20		3.79	0	2.53	0	0.85	0
21		0	1.02	0	0.88	0	0.34
22		0	0	0	0	0	0
23		0	0	0	0	0	0
24		0	0	0	0	0	0

将优化过的方法实验结果与之前传统方法测定的 MZK 样品结果(挑选 10 件与母液含量相近的样品)对比发现,按照张逐月等[12]方法样品中有 21.47%~66.43%的正构烷烃未被络合进分子筛,优化过的方法仅有 0%~6.04%未被络合,络合回收率达到了 93.96%~100%。

3.2. 5A 分子筛洗脱

张逐月等[12]的洗脱方法是将 91:9 的正戊烷与环己烷的混合溶液加入装有络合好的分子筛的可密封玻璃瓶至液面高度为 4 cm, 85°C 加热 8 h (此过程重复两次可获得较好的洗脱效果), 此流程已经较为成熟无需再改进。由于回收率本身与正构烷烃总量呈正相关关系, 样品的正构烷烃总量越低其回收率也越低。

4. 结语

本文在张逐月等[12]的 5A 分子筛络合正构烷烃方法基础上针对低含量的正构烷烃样品进行了方法优化实验, 实验结果表明通过调整分子筛络合时的液面高度可以极大提高正构烷烃的回收率, 当液面高度为 1 cm 或 0.5 cm 都可达到较好的效果, 甚至 0.5 cm 时的络合效果更好。但综合络合和洗脱两个流程整体来看, 1 cm 的液面可以使样品回收率达到最高, 不同链长正构烷烃回收率从高到低依次为 C₂₄ > C₂₈ > C₃₂。优化后的方法处理巴丹吉林沙漠湖泊等的低含量正构烷烃样品获得了理想的络合回收率。

基金项目

中国地质调查项目(DD20190703); 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ201902)。

参考文献

- [1] 郑艳红. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2005, 25(1): 99-103.
- [2] Huang, Y.S., Lockheart, M.J., Collister, J.W. and Eglinton, G. (1995) Molecular and Isotopic Biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: Hydrocarbons and Alcohols. *Organic Geochemistry*, **23**, 785-801. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)80001-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)80001-8)
- [3] 王素萍. 青藏高原东北部湖泊沉积物末次冰消期以来正构烷烃分子分布特征及其碳、氢同位素的古环境意义[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2011.
- [4] Sun, Q., Xie, M.M., Lin, Y., *et al.* (2016) An *n*-Alkane and Carbon Isotope Record during the Last Deglaciation from Annually Laminated Sediment in Lake Xiaolongwan, Northeastern China. *Journal of Paleolimnology*, **56**, 189-203. <https://doi.org/10.1007/s10933-016-9904-4>
- [5] 沈吉. 湖泊沉积研究的历史进展与展望[J]. 湖泊科学, 2009, 21(3): 307-313.
- [6] Nace, T. (2011) Climatic and Environmental Implications from *n*-Alkanes in Glacially Eroded Lake Sediments in Tibetan Plateau: An Example from Ximen Co. *Chinese Science Bulletin*, **14**, 102-109.
- [7] Sachse, D., Radke, J. and Gleixner, G. (2006) δD Values of Individual *n*-Alkanes from Terrestrial Plants along a Climatic Gradient: Implications for the Sedimentary Biomarker Record. *Organic Geochemistry*, **37**, 469-483. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.12.003>
- [8] Chu, G.Q., Sun, Q., Xie, M.N., *et al.* (2014) Holocene Cyclic Climatic Variations and the Role of the Pacific Ocean as Recorded in Varved Sediments from North-Eastern China. *Quaternary Science Reviews*, **102**, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.08.008>
- [9] 匡欢传, 周浩达, 胡建芳, 等. 末次盛冰期和全新世大暖期湖光岩玛珥湖沉积记录的正构烷烃和单体稳定碳同位素分布特征及其古植被意义[J]. 第四纪研究, 2013, 33(6): 1222-1233.
- [10] 林晓, 朱立平, 汪勇, 等. 西藏纳木错湖芯正构烷烃及其反映的 8.4 ka 以来的环境变化[J]. 科学通报, 2008, 53(19): 2352-2357.
- [11] 匡欢传. 湛江湖光岩玛珥湖沉积记录的华南植被同位素地球化学重建[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2013.
- [12] 张逐月, 刘美美, 谢曼曼, 等. 5A 分子筛吸附混合溶剂洗脱 - 气相色谱 - 同位素质谱分析土壤中正构烷烃单体碳同位素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(1): 178-183.
- [13] 曹蕴宁, 刘卫国. 气相色谱 - 热转换 - 同位素比值质谱法测定单体氢同位素稳定性的影响因素分析[J]. 质谱学报, 2018, 39(6): 36-44.
- [14] Wang, B.Z., Zhou, S.X., *et al.* (2014) Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions of Individual *n*-Alkanes from Crude Oil in the Central Region of Junggar Basin. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, No. 6, 809-815.
- [15] 陆燕, 王小云, 曹建平. 沉积物中 16 种多环芳烃单体碳同位素 GC-C-IRMS 测定[J]. 石油实验地质, 2018, 40(4): 76-81.
- [16] 李钜源. 单分子烃碳同位素分析方法及影响因素探讨[J]. 地球学报, 2004, 25(2): 109-113.
- [17] 王欢业, 刘卫国, 张普. 地质样品正构烷烃组分离纯化的部分问题探究[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 1-6.
- [18] Grice, K., de Mesmay, R., Glucina, A., *et al.* (2008) An Improved and Rapid 5A Molecular Sieve Method for Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry of *n*-Alkanes (C_8 - C_{30+}). *Organic Geochemistry*, **39**, 284-288. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.12.009>
- [19] Tolosa, I. and Ogrinc, N. (2007) Utility of 5A Molecular Sieves to Measure Carbon Isotope Ratios in Lipid Biomarkers. *Journal of Chromatography A*, **1165**, 172-181. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.07.046>
- [20] Nott, C.J., Xie, S.C., Avsejs, L.A., *et al.* (2000) *n*-Alkane Distribution in Ombotrophic Mires as Indicators of Vegetation Change Related to Climatic Variation. *Organic Geochemistry*, **31**, 231-235. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00153-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00153-9)
- [21] 汤焕毅, 张霞良. 用 5A 分子筛分析石油馏分中的 C_5 ~ C_{14} 正构烷烃[J]. 化学世界, 1962(12): 39-40.
- [22] 方怡, 黄奋生, 孙艳. 5A 分子筛吸附正构烷烃试验研究[J]. 石油和化工设备, 2017, 20(8): 44-46.