

陈莎莎, 朱信旭, 贾望鲁, 等. 用于单体氢同位素分析的混合溶剂洗脱 5Å 分子筛吸附正构烷烃的方法 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 413 - 419.

CHEN Sha-sha, ZHU Xin-xu, JIA Wang-lu, et al. Elution of Adsorbed *n*-alkanes by 5Å Molecular Sieve Using Solvent Mixtures for Compound-Specific Hydrogen Isotopic Analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 413 - 419.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201611030166】

用于单体氢同位素分析的混合溶剂洗脱 5Å 分子筛吸附正构烷烃的方法

陈莎莎^{1,2}, 朱信旭^{1,2}, 贾望鲁^{1*}, 于赤灵¹, 彭平安¹

(1. 有机地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 混合溶剂萃取洗脱 5Å 分子筛吸附正构烷烃的方法在单体碳同位素分析研究中已得到了应用。由于 5Å 分子筛在长时间加热条件下可能对有机分子的氢交换反应具有一定的催化作用, 因此对于该方法能否用于正构烷烃的单体氢同位素分析需要做进一步研究。本文以两种不同类型原油的饱和烃和正构烷烃混合标准样品为对象, 采用环己烷-正戊烷溶剂和氢氟酸溶解-正戊烷溶剂洗脱 5Å 分子筛吸附的正构烷烃, 对比分析两种萃取方式的分离效果, 并分别测定了正构烷烃的单体氢同位素比值。结果表明: 两种萃取方式都得到了纯化效果良好的正构烷烃组分, 氢同位素测定结果的差值总体上小于 4‰, 在仪器分析误差范围内。经过三次环己烷-正戊烷洗脱方式获得正构烷烃回收率平均值为 58%, 氢氟酸溶解-正戊烷洗脱方式经过多次萃取操作获得正构烷烃回收率平均值为 68%。尽管环己烷-正戊烷洗脱方式提取正构烷烃的效率较低, 并且涉及在分子筛条件下多次较长时间的加热过程, 但这两个因素没有导致氢同位素发生明显的分馏或交换过程, 适合用于正构烷烃分离、纯化以及单体氢同位素测定。

关键词: 5Å 分子筛; 吸附; 分离; 正构烷烃; 氢同位素

中图分类号: O623.11; O613.2 文献标识码: A

单体氢同位素分析技术是研究原油母源和沉积环境、成熟度评价以及油源对比的重要技术手段^[1], 许多工作对原油或沉积物中的正构烷烃分别进行单体碳和单体氢同位素分析以获得单个分子的同位素组成^[2-5], 为原油母源特征以及油-油、油-源对比研究提供更为全面的信息。由于原油、沉积物以及土壤有机质组成复杂, 而单体同位素分析要求化合物之间实现基线分离^[6-10], 因此, 用于单体同位素分析的正构烷烃分离方法是地球化学分析中的一个重要研究内容^[10-16]。目前 5Å 分子筛分离技术被公认为是从饱和烃中分离正构烷烃效果最好的方法之一。5Å 分子筛只吸附比自身孔径略

小的正构烷烃, 而未被吸附的支链烷烃(包括单甲基取代支链烷烃)、环烷烃可以通过一系列过滤、洗脱步骤除去^[17-20]。释放被 5Å 分子筛吸附的正构烷烃的传统方法是采用氢氟酸破坏溶解分子筛与有机溶剂萃取相结合的方法, 该方法的分离效果好, 已成功地应用于单体碳和氢同位素的分析中^[13, 21], 但其处理过程比较复杂(包括溶解分子筛、中和溶液以及样品除水过程等), 且使用氢氟酸可能会导致危险与污染等。直到 Grice 等^[14]改进了该方法, 采用环己烷-正戊烷混合溶剂加热萃取法来洗脱 5Å 分子筛吸附的正构烷烃。这种方法操作简便、分离效果好, 对比分析显示改进后的方法与传统方法在

收稿日期: 2016-11-03; 修回日期: 2017-05-16; 接受日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金面上基金项目(41473044, 41321002); 国家自然科学基金创新研究群体项目(41621062)

作者简介: 陈莎莎, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: 1042757136@qq.com。

通讯作者: 贾望鲁, 副研究员, 地球化学专业。E-mail: wljia@gig.ac.cn。

碳同位素分析中具有很好的 consistency。目前改进后的方法已在土壤正构烷烃的碳同位素分析研究中得到了应用^[20]。

考虑到氢元素化学活性远高于碳元素,氢的两种稳定同位素质量差异也远高于碳的两种稳定同位素,因此 5Å 分子筛可能对有机分子的氢交换反应具有一定的催化作用^[22]。改进后的混合溶剂加热萃取式 5Å 分子筛分离方法涉及两个在相对高温(80~90℃)下的长时间(每次约 8 h)回流过程^[14,20],而传统方法只需要一次,因此对于环己烷-正戊烷混合溶剂加热萃取法来洗脱 5Å 分子筛吸附正构烷烃的方法能否用于正构烷烃单体氢同位素分析有必要做进一步研究,目前尚未见相关报道。本文以原油饱和烃和正构烷烃样品为对象,采用环己烷-正戊烷混合溶剂萃取和氢氟酸溶解-正戊烷溶剂萃取两种方式洗脱 5Å 分子筛吸附的正构烷烃,对比分析这两种方法的分离效果,并分别测定了正构烷烃的单体氢同位素和单体碳同位素值,以确定混合溶剂加热萃取方法是否适用于原油正构烷烃单体氢同位素的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

氮气吹干仪(北京八方世纪科技有限公司); Agilent 6890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司); Isoprime 气相色谱-碳同位素质谱仪(英国 GV 公司); Delta V 气相色谱-氢同位素质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。

内标物氘代二十烷烃、回收率指示物氘代二十四烷烃,均为加拿大 CDN 公司生产。

环己烷(色谱纯,美国 Anpel 公司);正戊烷(农残级,美国 Mreda 公司);正己烷(农残级,瑞典 Oceanpak 公司);氢氟酸(分析纯,广州化学试剂厂)。

硅胶: 80~100 目(青岛科普分离材料有限公司); 5Å 分子筛: 100~120 目, CNW(美国 Anpel 公司)。

1.2 样品前处理

样品选择 $C_{12} \sim C_{30}$ 之间的 10 个正构烷烃混合标样(STD0)的正己烷溶液以及两个不同类型的原油样品(Oil1、Oil2)。称取约 10 mg 原油样品,采用微型硅胶柱色谱法分离得到饱和烃的正己烷溶液。

样品溶液在轻微的氮气流下除去正己烷,然后迅速加入约 0.7 mL 环己烷,加入 200 mg 左右已活化(450℃ 4 h)的 100~200 目分子筛,拧紧瓶盖,采

用铝块加热装置在 95℃ 温度下加热 8 h。加热结束后取出样品瓶冷却后过滤,用少量的环己烷多次冲洗分子筛,在轻微的氮气流下除去分子筛表面残留的环己烷。分子筛吸附的正构烷烃洗脱采用以下两种不同方法。①环己烷-正戊烷混合溶剂萃取法:向分子筛中加入约 1.5 mL 环己烷-正戊烷的混合溶液($V:V=15:85$),在 80℃ 下密闭加热 8 h 后冷却并过滤得到正构烷烃。②氢氟酸溶解法:分子筛转移至聚四氟乙烯管(50 mL)中,缓慢加入约 3 mL 氢氟酸($V:V=1:1$)并充分搅拌至分子筛完全溶解,酸解溶液加入正戊烷萃取 4 次,合并后的萃取液过无水硫酸钠小柱除水,最终得到正构烷烃。

为了对比两种方式下分子筛分离正构烷烃的回收率,分离过程采用氘代二十烷烃($C_{20}D_{42}$)为定量内标,氘代二十四烷烃($C_{24}D_{50}$)作为回收率指示物。另外进行一组平行分离实验,但分离过程中不加内标。加入内标的饱和烃和正构烷烃经气相色谱定量分析后进行单体碳同位素分析,不加内标的正构烷烃进行单体氢同位素分析。

1.3 仪器分析

气相色谱分析:在 Agilent 6890 色谱仪上完成, FID 型检测器,载气为高纯氮气。进样口温度为 290℃,进样口模式为不分流,进样量为 1 μ L。产物分离采用 HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)。升温程序:60℃ 保留 3 min,以 4℃/min 升温至 300℃,保留 15 min。

碳同位素组成测定:在 Isoprime 气相色谱-同位素质谱仪上完成。氧化炉的温度为 850℃,进样口温度为 300℃,进样口模式为不分流,载气为氮气。色谱柱为 HP-5MS 型(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m),升温程序:50℃ 保留 2 min,以 4℃/min 升温至 310℃ 后恒温 20 min。

氢同位素组成测定:在 Delta V 气相色谱-氢同位素质谱仪上完成。色谱条件与碳同位素测定条件相同。每天样品测定前,先做 H3 因子校正。

同位素测定过程中每天进行两次标样(Indiana 大学购买的正构烷烃混合标样)分析以监测仪器的稳定性和精确度,碳、氢同位素测定精度一般分别优于 0.5‰ 和 5‰。每个样品分析 2~3 次,取其平均值作为最终的分析结果。

2 结果与讨论

2.1 两种萃取方法的对比分析

对于吸附正构烷烃的分子筛,采用氢氟酸溶解

结合溶剂萃取和环己烷-正戊烷混合溶剂加热萃取两种洗脱方法的对比研究列于表1。由于氢氟酸溶解是逐个样品进行的,而且氢氟酸具有很强的腐蚀性,会带来一定的危害性。二次或三次混合溶剂热萃取提高了正构烷烃的回收率,而且此洗脱方式可同时对多个样品,批量进行。因此,尽管其操作时间上的优势不是很明显,但操作步骤本身还是很简单,只需要过滤这一操作。此外,对于一次混合溶剂加热萃取得到的正构烷烃,其回收率虽然只有39%,但其也能够满足氢同位素检测所需要的样品量。

表1 氢氟酸溶解结合溶剂萃取和混合溶解热萃取两种洗脱方法的对比

Table 1 A comparison of the two elution methods: hydrofluoric acid solution combining solvent extraction and solvent mixtures involved heating extraction

萃取方式	操作流程	操作时间
氢氟酸溶解-溶剂萃取	①氢氟酸(腐蚀性)逐滴加入,缓慢溶解(逐个样品)。 ②采用磁力搅拌,完全溶解后,中和溶液。 ③四次加入正戊烷试剂萃取正构烷烃,合并萃取液。 ④对于萃取得到的正构烷烃进行脱水处理。	约12 h/10个样品
混合溶剂加热萃取	①加入混合溶剂进行热萃取(批量进行)。 ②过滤得到正构烷烃。 ③重复步骤①和②两次,共三次萃取得到正构烷烃。	一次萃取约9 h/20个样品

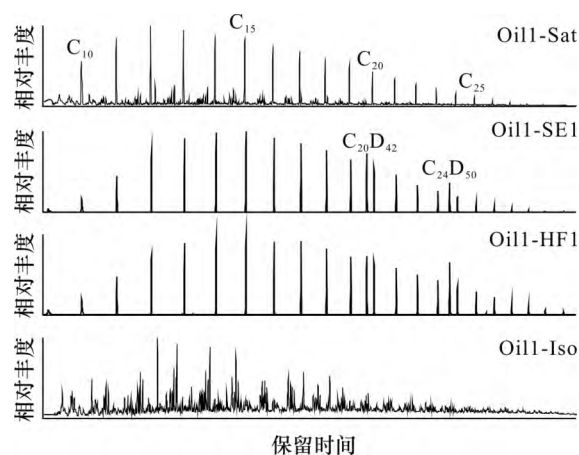
2.2 正构烷烃的分离效果

原油样品 Oil1 的饱和烃组分(Oil1-Sat)经过5Å分子筛吸附处理后采用两种洗脱方法获得的正构烷烃分布特征见图1。环己烷-正戊烷混合溶剂加热萃取得到的正构烷烃(Oil1-SE1)与氢氟酸溶解法得到的正构烷烃(Oil1-HF1)总体分布特征是类似的,检测不到异构烷烃、环烷烃等化合物的残留,如饱和烃组分中的姥鲛烷和植烷。而未被分子筛吸附、通过过滤得到的支链烷烃-环烷烃组分(Oil1-Iso)中也未检测到正构烷烃组分,表明正构烷烃与饱和烃其他有机组分得到了完全的分,获得的正构烷烃的纯度很高,未分峰和共溢出物完全消除。

两种洗脱方法得到的正构烷烃的碳数分布大体一致,主要在C₉~C₃₀之间,主峰碳为C₁₅。除了低碳数正构烷烃外,这两种方法得到的正构烷烃的碳数分布特征与原油饱和烃也较为一致。低碳数正构烷烃较低的含量与分离过程中的挥发损失有关。值得注意的是,氢氟酸溶解-萃取法得到的高碳数部分

正构烷烃的相对含量更高。这可能是由于混合溶剂加热萃取一次不彻底,而高碳数部分的正构烷烃较难完全从分子筛里洗脱出来造成的^[14-20]。根据回收率内标与定量内标计算,采用一次环己烷-正戊烷混合溶剂萃取方式得到的正构烷烃回收率平均值为39%,采用三次环己烷-正戊烷混合溶解萃取方式得到的回收率平均值为58%。氢氟酸溶解-溶剂萃取法获得的正构烷烃回收率略高,平均值为68%。氢氟酸溶解-正戊烷溶剂萃取法把分子筛完全溶解,之后经过了多次萃取操作,从而使得其正构烷烃的回收率较高。

另一个不同类型原油样品 Oil2 的饱和烃中正构烷烃的分离纯化与样品 Oil1 具有相同的实验效果,正构烷烃与饱和烃其他有机组分得到了完全的分,而且纯化好的正构烷烃的分布特征与原油饱和烃具有较好的一致性(低碳数烷烃除外)。



C_n—碳数为 n 的正构烷烃; C₂₀D₄₂—氘代二十烷烃; C₂₄D₅₀—氘代二十四烷烃。

图1 原油样品 Oil1 饱和烃、两种洗脱方法得到正构烷烃以及支链烷烃-环烷烃的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatograms of the saturated fraction (Oil1-Sat), n-alkanes obtained by two different elution methods (Oil1-SE1, Oil1-HF1) and branched/cyclic fraction (Oil1-Iso) of oil sample Oil1

2.3 氢同位素分析结果对比

图2a为正构烷烃混合标样(STD0)经过5Å分子筛处理得到的样品STD0-SE与STD0-HF进行单体氢同位素分析的测定结果。10个正构烷烃之间δD值差异十分显著,最大约为200‰。总体上来看,两种萃取方法得到的样品(STD1-SE、STD2-HF)与原始样品(STD0)的单体氢同位组成结果十分一致,三者之间的差值几乎在0~5‰之间,除了

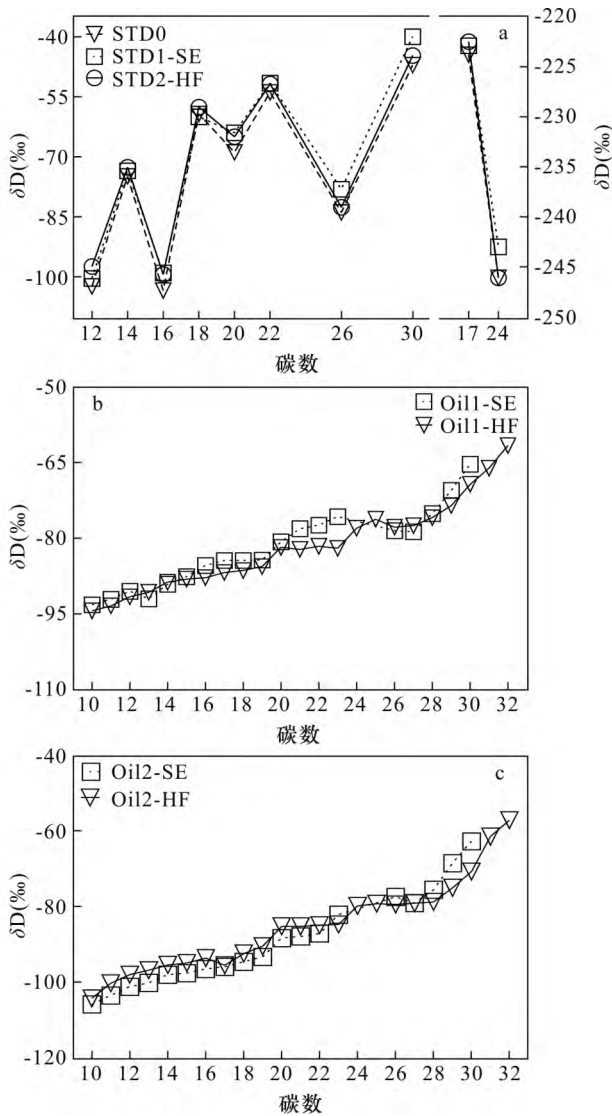


图 2 (a) 混合标样 STD0 与 (b) 原油样品 Oil1、(c) Oil2 正构烷烃的氢同位素组成

Fig. 2 Hydrogen isotope ratios of n -alkanes of (a) the mixed standards STD0, (b) Oil1 and (c) Oil2

样品(STD1 - SE) 的 C_{26} 、 C_{30} 两个碳数的 δD 值与原始样品对应的差值为 6‰、7‰, 其测定结果大体都在仪器分析测定的允许误差范围内 ($\pm 5\%$)。

两个原油样品 Oil1(图 2b) 与 Oil2(图 2c) 的饱和烃组分, 采用环己烷 - 正戊烷混合溶剂萃取和氢氟酸溶解 - 溶剂萃取法得到的正构烷烃的氢同位素组成近乎一致, 除了 Oil1 样品的 C_{26} 和 Oil2 样品的 C_{29} 、 C_{30} 对应的 δD 差值分别为 6‰、6‰、8‰, 两种洗脱方式的 δD 差值均小于 4‰ 在仪器分析的允许误差范围内。这些结果表明在利用 5Å 分子筛分析、纯化正构烷烃的过程中, 混合溶剂萃取方法尽管涉及在分子筛存在条件下的两次长时间加热过程, 但

正构烷烃的氢同位素在洗脱过程以及与分子筛接触的过程中均没有产生明显的分馏或氢交换过程。经过氢氟酸溶解 - 溶剂萃取法得到的正构烷烃, 其氢同位素也没有产生明显的分馏, 这也与前人的研究结果是一致的^[21]。

2.4 碳同位素分析结果对比

10 个正构烷烃混合标样(STD0) 经分子筛吸附后, 分别采用环己烷 - 正戊烷混合溶剂萃取和氢氟酸溶解 - 正戊烷溶剂萃取的方法得到样品 STD0 - SE 与 STD0 - HF 的单体碳同位素分析结果见图 3a。两种萃取方法得到的样品与原始混合标样(STD0) 的单体碳同位组成尽管具有较大的分布范围

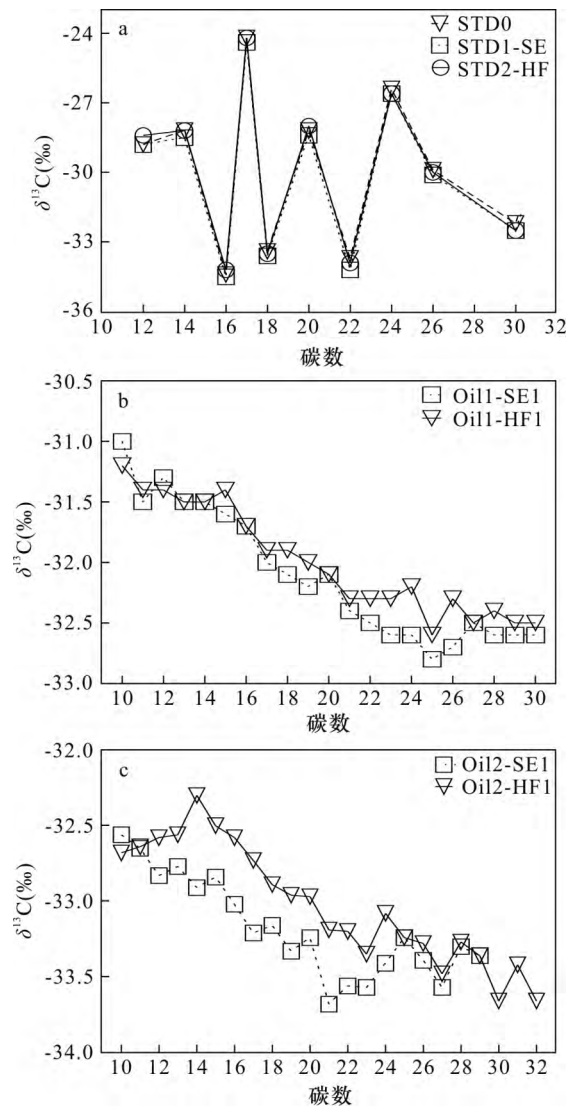


图 3 (a) 混合标样 STD0 与 (b) 原油样品 Oil1、(c) Oil2 正构烷烃的碳同位素组成

Fig. 3 Carbon isotope ratios of n -alkanes of (a) the mixed standards STD0, (b) Oil1 and (c) Oil2

($-34.5‰ \sim -24.4‰$),但这三个样品的测定结果十分一致,三者之间的差值在 $0 \sim 0.5‰$ 之间,在仪器分析测定的允许误差范围内($\pm 0.5‰$)。

两个原油样品 Oil1(图 3b)与 Oil2(图 3c)正构烷烃的单体碳同位素组成对比显示,原油 Oil1 采用混合溶剂萃取和氢氟酸溶解法得到的正构烷烃的碳同位素值几乎一致,仅在 $C_{22} \sim C_{26}$ 之间略有差异。其正构烷烃的碳同位素值在 $-32.8‰$ 至 $-31.0‰$ 之间,整体上变化不大。两种方法测定原油 Oil2 得到的正构烷烃碳同位素组成差异略大,但总体上小于 $0.3‰$ (C_{14} 除外)。

上述结果表明,尽管环己烷-正戊烷混合溶剂萃取方法获得的正构烷烃回收率低于氢氟酸溶解-正戊烷溶剂萃取方法,但得到的正构烷烃碳同位素组成没有显著差异,从而指示混合溶剂萃取方式的洗脱过程没有明显的碳同位素分馏。

3 结论

本文对正构烷烃混合标样以及两个不同类型原油样品饱和烃组分进行了 5Å 分子筛处理,之后分别采用环己烷-正戊烷混合溶剂洗脱与氢氟酸溶解-正戊烷溶剂萃取两种方法得到了纯化效果良好的正构烷烃组分。不同样品经过两种方式获得的正构烷烃的碳和氢同位素测定结果之间的差异总体在仪器分析误差范围内,正构烷烃混合标样与处理后的样品得到的同位素结果也具有很好的一致性。尽管环己烷-正戊烷混合溶剂洗脱方法得到正构烷烃的效率较低,并且涉及在分子筛条件下多次较长时间的加热过程,但这两个因素并没有导致氢同位素发生明显的分馏或交换过程。

相对于氢氟酸溶解-正戊烷溶剂萃取洗脱分子筛,环己烷-正戊烷混合溶剂洗脱方法具有操作简便、时间短等优势,可用于正构烷烃分离、纯化以及单体氢同位素测定。

4 参考文献

- [1] Li M, Huang Y, Obermajer M, et al. Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: Case studies from the Western Canada sedimentary basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(12): 1387-1399.
- [2] Schimmelmann A, Sessions A L, Boreham C J, et al. D/H ratios in terrestrially sourced petroleum systems [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(10): 1169-1195.
- [3] Dawson D, Grice K, Alexander R, et al. The effect of source and maturity on the stable isotopic compositions of individual hydrocarbons in sediments and crude oils from the Vulcan Sub-basin, Timor Sea, Northern Australia [J]. *Organic Geochemistry* 2007, 38(7): 1015-1038.
- [4] Abogbila S, Grice K, Trinajstić K, et al. Use of biomarker distributions and compound specific isotopes of carbon and hydrogen to delineate hydrocarbon characteristics in the East Sirte Basin (Libya) [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(12): 1249-1258.
- [5] Jia W, Wang Q, Peng P, et al. Isotopic compositions and biomarkers in crude oils from the Tarim Basin: Oil maturity and oil mixing [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 57: 95-106.
- [6] 张文正, 裴戈. 原油轻烃单体系列 GC/C/MS 在线碳同位素分析方法 [J]. *石油实验地质*, 1992, 14(3): 302-311.
Zhang W Z, Pei G. A series of on-line carbon isotopic analyses of monomeric hydrocarbons in crude oil by GC/C/MS [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1992, 14(3): 302-311.
- [7] 张文正, 裴戈, 关德师. 液态正构烷烃系列、姥鲛烷、植烷碳同位素研究 [J]. *石油勘探与开发*, 1992, 19(5): 32-41.
Zhang W Z, Pei G, Guan D S. A primary study on carbon isotope of *n*-alkane, pristane and phytane in crude oil [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1992, 19(5): 32-41.
- [8] 王欢业, 刘卫国, 张普. 地质样品正构烷烃组分分离纯化的部分问题探究 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(1): 1-6.
Wang H Y, Liu W G, Zhang P. Exploration of some problems in the separation and purification of *n*-alkanes in geological samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(1): 1-6.
- [9] Chen S, Jia W, Peng P. Carbon isotope analyses of *n*-alkanes released from rapid pyrolysis of oil asphaltenes in a closed system [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(15): 1779-1786.
- [10] Ellis L, Fincannon A L. Analytical improvements in IRM-GC/MS analyses: Advanced techniques in tube furnace design and sample preparation [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5): 1101-1117.
- [11] 董爱正, 黄第藩. 饱和烃单体化合物稳定碳同位素测定方法 [J]. *石油勘探与开发*, 1996, 23(2): 98-102.
Dong A Z, Huang D F. The method of carbon isotope measurement of individual compounds in saturated

- hydrocarbon [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1996, 23(2): 98–102.
- [12] 朱雷, 史权. 吸附法分离饱和烃组分在石油地球化学中的应用[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 1999, 23(2): 30–34.
Zhu L, Shi Q. Separation of saturated hydrocarbons using adsorption method and its application in petroleum geochemistry [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Sciences)*, 1999, 23(2): 30–34.
- [13] 杜丽, 李立武, 孟仟祥, 等. 饱和烃经 5Å 分子筛络合前后单体烃碳同位素分析对比研究[J]. *沉积学报*, 2005, 23(4): 747–752.
Du L, Li L W, Meng Q X, et al. Comparison of carbon isotopic composition of the saturated hydrocarbons before and after complexation 5Å molecular sieve [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2005, 23(4): 747–752.
- [14] Grice K, Mesmay R D, Glucina A, et al. An improved and rapid 5Å molecular sieve method for gas chromatography isotope ratio mass spectrometry of *n*-alkanes (C₈–C₃₀₊) [J]. *Organic Geochemistry* 2008, 39(3): 284–288.
- [15] 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.
Li J Y. The carbon isotope analytical method for monomolecular hydrocarbons and its affecting factors [J]. *Journal of Earth Sciences* 2004, 25(2): 109–113.
- [16] 王宁, 朱庆增, 谢曼曼, 等. 尿素络合法分离-气相色谱/同位素质谱法分析土壤和植物中低含量(ppm级)正构烷烃的碳同位素[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 471–479.
Wang N, Zhu Q Z, Xie M M, et al. An improved urea adduction method for analyzing carbon isotope of ppm-level *n*-alkanes in soil and plant samples [J]. *Rock and Mineral Analysis* 2015, 34(4): 471–479.
- [17] Tolosa I, Ogrinc N. Utility of 5Å molecular sieves to measure carbon isotope ratios in lipid biomarkers [J]. *Journal of Chromatography A* 2007, 1165(1–2): 172–181.
- [18] Jiménez-Cruz F, Laredo G C. Molecular size evaluation of linear and branched paraffins from the gasoline pool by DFT quantum chemical calculations [J]. *Fuel* 2004, 83(16): 2183–2188.
- [19] 段毅, 吴保祥, 郑国东, 等. 沉积物的单体异构和环烷烃碳同位素研究[J]. *科学通报*, 2004, 49(2): 199–202.
Duan Y, Wu B X, Zheng G D, et al. The study of the carbon isotope in individual iso-alkanes and cyclanes of the sediment [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(2): 199–202.
- [20] 张逐月, 刘美美, 谢曼曼, 等. 5Å 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.
Zhang Z Y, Liu M M, Xie M M, et al. Specific carbon isotopic analysis of *n*-alkanes in soils by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry with 5Å molecular sieve adsorption and mixed solvent elution [J]. *Rock and Mineral Analysis* 2012, 31(1): 178–183.
- [21] Dawson D, Grice K, Alexander R. Effect of maturation on the indigenous δD signatures of individual hydrocarbons in sediments and crude oils from the Perth Basin (Western Australia) [J]. *Organic Geochemistry* 2005, 36(1): 95–104.
- [22] Ferreira A A, Neto E V S, Sessions A L, et al. ²H/¹H ratio of hopanes, tricyclic and tetracyclic terpanes in oils and source rocks from the Potiguar Basin, Brazil [J]. *Organic Geochemistry* 2012, 51(12): 13–16.

Elution of Adsorbed *n*-alkanes by 5Å Molecular Sieve Using Solvent Mixtures for Compound-Specific Hydrogen Isotopic Analysis

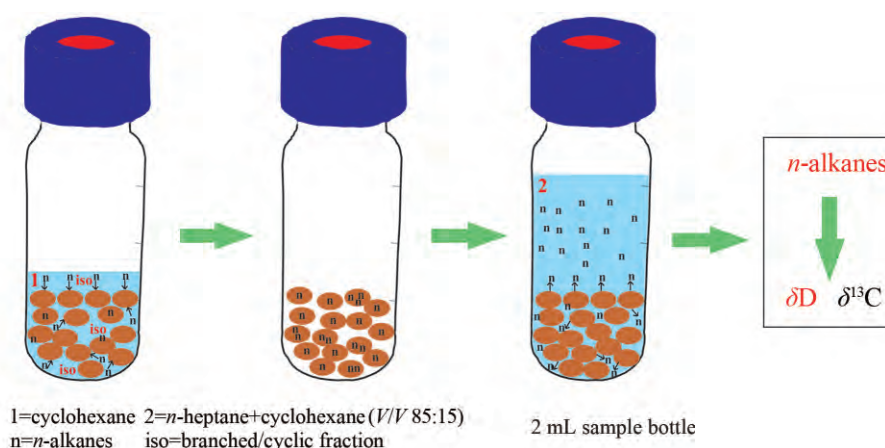
CHEN Sha-sha^{1,2}, ZHU Xin-xu^{1,2}, JIA Wang-lu^{1*}, YU Chi-ling¹, PENG Ping-an¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Highlights

- The accurate recovery of clean *n*-alkanes was obtained with cyclohexane and *n*-heptane solvent mixture.
- Precise results of hydrogen isotope ratios in purified *n*-alkanes were achieved.
- The method using solvent mixtures for eluting the adsorbed *n*-alkanes can be applied to compound-specific hydrogen isotopic analysis.



Abstract: The extraction procedure using solvent mixtures has been used to elute *n*-alkanes adsorbed by 5Å molecular sieve and subsequent stable carbon isotope ratio analysis of individual *n*-alkanes. However, a 5Å molecular sieve may catalyze the hydrogen exchange of organic molecules during long-term heating. Therefore, the usage of this method for hydrogen isotopic analysis needs to be evaluated. Two different types of crude oil saturated hydrocarbon and *n*-alkanes mixed standard samples were used as the object for this study. The extraction method using cyclohexane and *n*-heptane solvent mixtures and another method involving the digestion with hydrofluoric acid and solvent extraction were both used to elute adsorbed *n*-alkanes by the 5Å molecular sieve. The separation efficiency of the two methods was compared, and both carbon and hydrogen isotopes of obtained *n*-alkanes have been analyzed. Results show that the two methods enable excellent separations of *n*-alkanes, and yield variations of the hydrogen isotope ratios smaller than 4‰, within uncertainty. The average recovery of *n*-alkanes obtained by three-time solvent extraction was 58%, whereas that obtained by hydrofluoric acid dissolution and solvent extraction was 68%. Although cyclohexane and *n*-heptane solvent mixture has lower extraction efficiency and involves multiple heating processes, these two factors do not result in significant fractionation or exchange of hydrogen isotopes, indicating that this method can be applied to the separation and purifying of *n*-alkanes and subsequent compound-specific hydrogen isotopic analysis.

Key words: 5Å molecular sieve; adsorption; separation; *n*-alkanes; hydrogen isotope