

石油饱和烃环数分布的质谱 直接进样分析方法

周 锦 南

(地质矿产部石油地质中心实验室)

环烷烃也是石油主要成分之一,它的环数分布同样可用于分类对比与成熟度判别^[1],以及研究生油母质的沉积环境等。与链烷烃相比,环烷烃有一明显优点,即其较少受生物降解的影响^[1]。然而,多年来由于环数分布定量测定之困难,因此很少为人们所应用。

用质谱计分析石油饱和烃馏份环数分布的方法最早于1959年由 Hood, A.等人提出^[2],1969年美国材料试验学会将该方法修订审定为标准测试方法,编号 ASTM-D2786。1971年又重新修订了一次^[3],沿用至今。本实验以该标准方法为基础,对若干操作步骤作了重要的更动。即在不增添附属设备的前提下,充分发挥数据处理系统的功能,采用常规进样器(直接进样器),进行饱和烃环数分布的测定。

一、方法概述

饱和烃环数分布的测定,将原油或岩样氯仿沥青A,先用柱色层法作族组份分离^[4],取其饱和烃馏份作质谱分析。根据质谱分析数据算出扣除重同位素贡献后各类烃的特征峰强度加和(用 $\Sigma 71$ 、 $\Sigma 69$ 等符号表示),建立矩阵A。再以具有最强分子离子峰的正烷烃碳数作为平均碳数,以最强的正烷烃分子离子峰和减29质量数峰算出正、异构烷烃的区分值,并由此二者选择适用于计算的逆矩阵B。将逆矩阵B与矩阵A相乘得到矩阵C。

$$C = B \times A$$

此即各类烃的相对体积含量。

D2786方法要求样品在导入离子源的过程中,不能有损失、污染和组份变化等。按这一要求,仪器的进样系统必须是一个大容量的高温汽化罐,样品在罐内充分汽化,而后均匀地导入离子源。但是,现代有机质谱计一般仅有直接进样器,而不具备这种大容量的汽化罐。

直接进样器是现代有机质谱计的通用进样器,一般适合于单一组份样品的分析。其特点是,把样品装在进样器的探头上,直接送进电离盒作汽化电离(探头温度可达400°C以上)。但是,这种进样器不适于多组份样品的分析,因为样品在探头上随着温度的升

高而分馏,无法满足组份恒定的要求。针对这个问题,我们充分利用了质谱计的快速质量扫描功能和以电子计算机为核心的数据处理系统。即利用这二种功能把样品从开始蒸发到蒸发完毕所有馏份的质谱信息全部收集起来,然后用电子计算机把相同质量数的离子峰强度作加和,再计算平均值。从理论上讲,这种平均值与大容量汽化罐汽化均匀导入离子源的测值应该是一致的。本实验就是基于这种设想而进行试验的。

二、实验过程

按上述设想,在Finnigan-MAT312型质谱计上进行了初步试验。

该仪器为大型双聚焦仪器。带有MAT200型数据处理系统,最高采样频率为78千赫;采用磁扫描,最大扫描为1.1秒/10倍质量数;直接进样探头可升温至400°C以上。仪器这几项指标完全可以满足直接进样分析的要求。

实验中仪器基本工作条件:分辨率500、离子源温度220°C、电子发射电流0.5mA、电子能量70eV、离子加速电压3kV、质量扫描范围50—500、质量扫描速度1.9秒/10倍程、磁场回扫时间2秒、电子倍增器电压1.9kV;进样器探头自30—350°C作程序升温、升温时间200秒(相当于90°C/分的升温速度)。某些条件还需根据实验具体情况作必要的调整。

实验过程大体分以下三步:

1. 校准仪器

在正式分析试样之前,必需先校准仪器,使其达到一定指标。具体操作如下:在仪器符合基本工作条件情况下,启动数据系统,采集5—10幅本底质谱。然后从参考进样器引入1—2微升正十六烷标准试样,调节离子源各聚焦电极电压,使正十六烷的分子离子峰($m/e226$)达最大值。启动磁场扫描,由数据系统采集 $m/e50—250$ 的质谱图10幅,取其中几幅作平均,扣除残余本底谱,将所得减谱用于计算。

计算用FORTRAN—IV程序设计语言编制的饱和烃计算程序SHT完成。由此算出 $\Sigma 69/\Sigma 71$ 和 $P(127)/P(226)$ 〔指 $m/e127$ 和 $m/e226$ 单峰强度〕二个比值,若它们分别在0.16—0.20和1.2—1.6范围以内,可认为仪器已经校准好,若二者有一超出这范围,则重新调整仪器参数(主要是离子源温度与调节聚焦时选用的离子质量)。

2. 饱和烃的测试

仪器校正以后,用真空泵把离子源及进样系统中的正十六烷标样抽掉,然后将试样(约1—10微克)装在直接进样器的探头上,接通真空泵将探头区预抽真空,启动数据系统先采集几幅本底谱,然后将探头推进离子源,一面使探头按设定的升温速率作程序升温,一面采集 $m/e50—500$ 的样品谱。数据采集工作一直要到总离子流强度减小到接近本底强度时才停止。

3. 数据处理

数据采集以后,即可进行环数分布的计算。

ASTM—D2786仅给出饱和烃分布的计算方法,但没提供计算机用的计算程序。本

文按D2786方法用FORTRAN—IV语言编制了计算程序(图1),同时对计算方法作了若干改进和补充。下面将计算程序的几个特征作一说明。

(1)原方法中仪器校准时的计算与饱和烃环数分布的计算是分别进行的,本文考虑两者计算过程的相似性,把两者合并,成为一个统一的程序SHT。在使用该程序时,通过人机对话进行选择;

(2)计算中用到的大型数组有二个。其一为校正计算的逆矩阵,这是一个 $8 \times 8 \times 2 \times 17$ 的矩阵,含有2176元素;其二为质谱数据,包括全部离子质量和峰强,矩阵的列随样品而异,程序设计为 $2 \sim 400$ 矩阵,即最多有800元素。对于逆矩阵数组,既非固定包含在程序中,也非由手工输入,而是把数组处理为一个独立文件,执行程序时自动从外存读入。质谱数据这一数组,也是程序执行时自动读入;

(3)平均碳数 \bar{C} 对选用逆矩阵起决定性作用,本程序提供了二个可供选用的值。其一按D2786方法所述,以具有最强分子离子峰的碳数为 \bar{C} ;其二是作者建议,以正烷烃摩尔平均碳数为 \bar{C} ,它可由质谱数据算出:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{n=16}^{32} (nP_n)}{\sum_{n=16}^{32} P_n}$$

式中 P_n 为 n 个正烷烃分子离子峰强(代表摩尔数)。

(4)若计算结果芳烃含量高于5%,则在输出各类烃百分含量之后,将打印出“本分析结果不可靠”的警告信息;

(5)若芳烃含量在0.1—5.0%之间,在输出各类烃含量之后,自动除去芳烃,重新归一化,输出链烷和各环数环烷烃的百分含量。

三、分析实例

作者以一个地质样品的分析为实例,介绍直接进样方法的实验过程。该样品是一个陆相地层岩样的氯仿沥青A抽提物,经柱色层分离得到的饱和烃馏份用于质谱分析。质谱计经预抽真空、烘烤去气及质量校正等若干处理步骤,已满足基本测试条件。

1.用正十六烷标样校准仪器,测得 $\Sigma 69/\Sigma 71 = 0.16$ 、 $P(127)/P(226) = 1.2$,二个比值均在允许的变动范围内,表明仪器状态良好,可进饱和烃样品测试。

2.抽去正十六烷标样,待本底趋于稳定时,从直接进样系统送入 $5 \mu\text{g}$ 饱和烃样品,自室温至 350°C 以 $90^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度等速升温。启动数据系统,采集进样前后的质谱数据。

3.从总离子流图(图2)上看出,谱号在17—48间的样品谱强度累加已占样品全谱

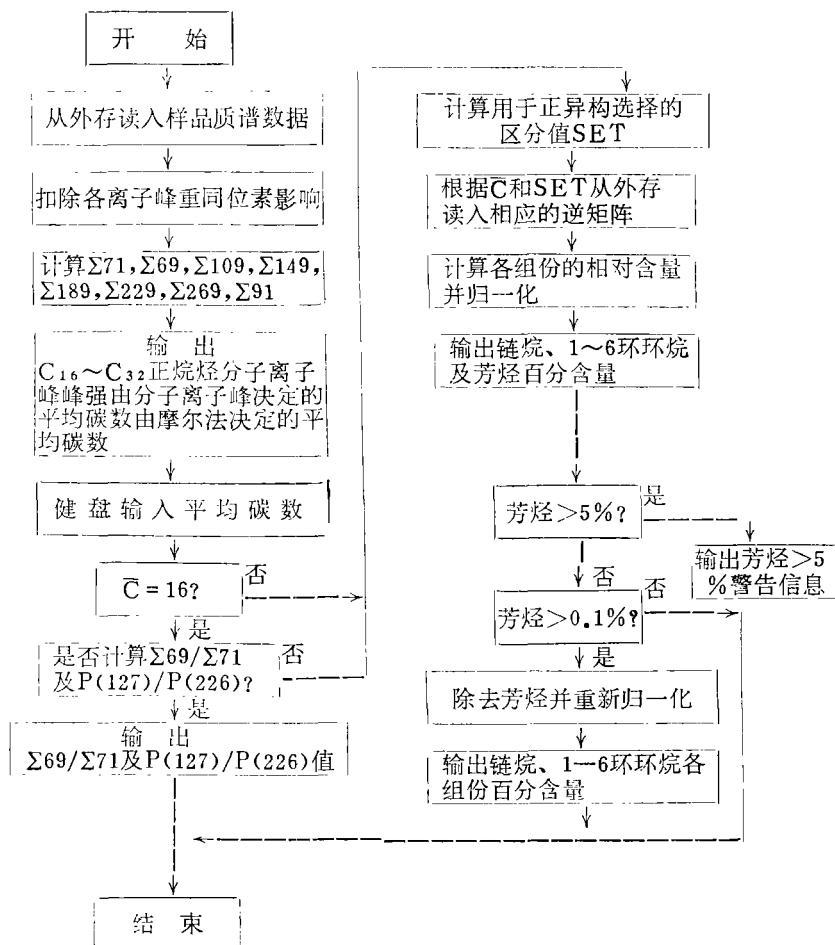


图1 饱和烃环数分析计算流程图

的95%以上。将这一区间的质谱平均并扣除本底（5—9号谱），得到如图3所示的质谱图。

4.调用SHT程序，计算出由分子离子峰决定的平均碳数 $\bar{C} = 20$ ，摩尔平均碳数 $\bar{C} =$

23。由键盘把 \bar{C} 输入计算机，最终打印出饱和烃环分布分析结果（表1）。

饱和烃环数分布结果表

表 1

HYDROCARBON TYPE	VOLUME PERCENT	0 20 40 60 80 100					
0 RING	39.7	-----					
1 RING	7.6	-----					
2 RING	4.1	-----					
3 RING	10.3	-----					
4 RING	34.0	-----					
5 RING	4.4	-----					
6 RING	0.0	-----					
MONOAROMATIC	0.0	-----					

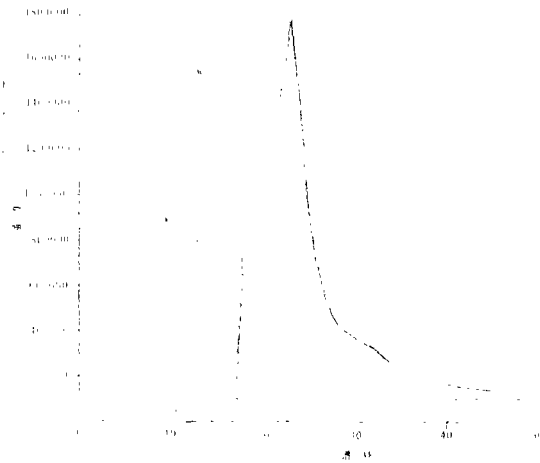


图 2 样品总离子流图(虚线为本底强度)

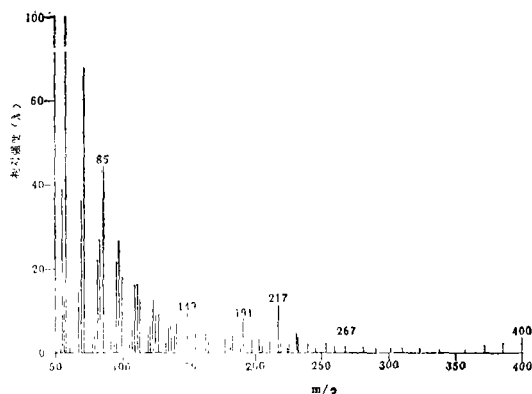


图3 扣除本底的样品平均质谱图

四、实验结果与讨论

1. 为了确定需要多少幅谱参加平均, 才能计算结果趋于稳定, 作者对一个样品的同一次质谱分析数据(见图2)取不同谱数进行了计算, 结果如表2所示。由表可见, 若参加平均的代表性谱过少, 计算结果不稳定, 并偏离终值。当代表性谱的累加强度达全部样谱的95%以上时, 计算结果几乎不再有变化。

分析结果与参加平均的谱数的关系表

表2

参加平均的谱号	谱数	代表性的例谱比 (%)	\bar{c}	烃含量 (%)							
				链烷	一环	二环	三环	四环	五环	六环	芳烃
17—19	3	14	20	52.9	9.7	9.7	12.8	11.8	2.2	0.0	1.0
17—21	5	31	22	53.5	6.3	5.8	10.0	20.2	4.2	0.0	0.0
17—23	7	54	23	41.0	3.4	2.0	7.3	39.8	6.5	0.0	0.0
17—24	8	63	24	39.3	3.2	1.9	8.9	38.0	5.5	3.3	0.0
17—32	16	87	23	39.2	6.5	3.5	10.1	35.1	5.5	0.0	0.0
17—40	24	94	23	39.6	7.3	3.9	10.2	34.4	4.6	0.0	0.0
17—48	32	97	23	39.7	7.6	4.1	10.3	34.0	4.4	0.0	0.0
17—56	40	99	23	39.7	7.8	4.1	10.2	33.9	4.4	0.0	0.0

2. 为了检验直接进样法的重现性, 作者在不同日期对同一样品进行了多次测试, 结果如表3所示。由表可见, 这种方法的重现性是相当好的。

直接进样法测量重现性试验表

表3

序 号	\bar{C}	烃 含 量 (%)							
		链 烷	一 环	二 环	三 环	四 环	五 环	六 环	芳 烃
1	23	42.3	7.3	4.3	9.2	30.8	6.0	0.0	0.0
2	23	39.4	8.5	4.9	8.9	31.3	6.9	0.0	0.0
3	23	39.7	7.6	4.2	9.4	33.0	6.1	0.0	0.0
4	22	40.7	8.4	5.0	9.4	30.2	6.3	0.0	0.0
5	23	40.2	8.1	4.0	9.6	31.3	6.7	0.0	0.0
6	23	41.1	8.1	4.3	9.8	31.3	9.4	0.0	0.0
7	23	40.3	7.9	4.3	9.5	31.8	6.1	0.0	0.0
8	23	42.9	8.7	4.9	9.1	28.0	6.4	0.0	0.0
9	24	39.6	7.5	3.7	9.8	32.2	4.9	2.2	0.0
10	23	39.7	7.8	4.1	10.2	33.9	4.4	0.0	0.0
平均 值	23.0	40.6	8.0	4.4	9.5	31.4	5.9	0.2	0.0
平均偏差	± 0.5	± 1.2	± 0.5	± 0.4	± 0.4	± 1.6	± 0.8	± 0.7	0.0

3. 从实际试验结果来看, 直接进样法比以往的罐式法具有相当多的优点。主要的优点有:

(1) 用样量少。一次直接进样分析仅耗几微克样品, 约为罐式法的千分之一, 因此更适用于分析微量地质样品;

(2) 分析速度快。由于每分析一个样品就更换一只样品坩埚, 因此“记忆”效应小, 抽真空时间短。而在罐式法的情况下, 由于汽化罐内壁表面积大, 对样品的吸附严重, 因而清除前一样品所需的抽空时间要长;

(3) 分析成本低。一般有机质谱计不备有高温大容积汽化罐, 若要添置改造, 约需耗资数万美元。但直接进样器则是有机质谱计的常规进样器, 不需作任何改造。

综合上述优点, 与罐式法相比, 直接进样法有更高的实用价值, 更易于推广。

4. 应用本方法分析饱和烃样品时, 应注意方法的适用范围, 即样品的沸程在300—500°C左右, 不应含有烯烃, 芳烃的含量也应低于5%, 这对大部分石油地质样品均可

满足。但对于石油或干酪根的裂解产物，因其中含有较多的烯烃，不能直接用本方法进行分析。在用柱层法分离饱和烃与芳烃时，应注意淋洗的强度，勿使过多的芳烃带入饱和烃馏份内。

在本文所提方法的试验过程中，周桂英同志承担了不少样品分析测试工作，特此表示感谢。

(收稿日期：1984年4月20日)

参 考 文 献

- [1] Tissot, B.P. and Welte, D.E., Petroleum Formation and Occurrence.
- [2] Hood, A. and O'Neal, M.J., 1959, Advance in Mass Spectrometry.
- [3] ASTM D2786—71, Standard Method for Hydrocarbon Type Analysis of Gas-Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry.
- [4] ASTM D2549—76, Standard Method for Separation of Representation Aromatics and Nonaromatics Fraction of High-Boiling Oils by Elution Chromatograph.

27届国际地质大会简介

1984年8月4日到14日在苏联莫斯科召开了第27届国际地质大会。除地质展览外，会议通过22个分组和9个专题讨论，宣读了近4000篇论文，提供了四年来地质“信息爆炸”的状况。从中，我们易以看到地质研究的动向和趋势是：

1. 进一步强调要整体研究地球，以解释和指导局部地区的地质现象研究和资源勘查。通过大范围国际合作研究大陆地质的同时，加强了海洋地质、深部地质和极地地质工作。苏联提出行星地质学，把金星、月球同地球演化联系起来，结合地质遥感陨石撞击特征指明成矿规律。

2. 重视基础研究，充分利用现代科技成果和工程技术。地质学各分支深入发展，同时又重新实现了高度综合，出现以地质构造为主体通过岩石地化和岩石地物及其数学化的方法发展地质学的方向。

3. 找矿进入了一个新的阶段。矿产的综合利用和环境保护提到更高的地位。从石油地质上看：(1) 能源仍为今当今第一位资源。苏、美都强调了新概念、新方法在找油上重要性；(2) 找油的深度和难度加大。苏联平均深度在2195—2788米，每年加深33米，成本增加，小油田比例增加，出现技术改造、提高预测，加强物探的新趋势；(3) 出现一些理论苗头，指导深部找油气。它反映在生油理论上无机说抬头，有“混生”论趋势；(4) 继续通过沉积盆地整体类比因素，实验模拟，以评价油气储量。强调盆地研究的系统学，强调盆地研究的大陆动力地质再造，从盆地演化出发认识油气复合体的有利环境。

通过大会表明，中国地质的特殊性在国际上有相当地位，现代地质不是一两个地质家观察的时代，需要多种模式工作和指导。我国地质科学各分支应通力协作，使应用技术和基础理论研究今时并进，我国将会对世界地质科学作出更大的贡献。

(张渝昌)