

文章编号: 1001-6112(2009)06-0627-06

全二维色谱飞行时间质谱 在石油地质样品分析中的应用

蒋启贵, 王 强, 马媛媛, 宋晓莹, 张志荣, 张美珍

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 利用全二维气相色谱—飞行时间质谱技术对石油地质样品进行了分析研究。原油直接进样分析显示原油组分中链烷烃、环烷烃、单环芳烃、双环芳烃和三环芳烃非常有规律地分布在特征区域。化合物鉴别定性准确可靠, 能获取原油烃组成的详细特征。和传统色谱分析相比, 轻烃分析可实现 C_6-C_{10} 轻烃组分中的单体烃的分离和识别, 能提供更为丰富的轻烃指纹信息。生物标志物多环萜烷的分析可实现高碳数低含量三环萜烷与五环萜烷的分离和识别, 伽马蜡烷也得到很好的分离。研究表明全二维气相色谱—飞行时间质谱技术在石油地质勘探研究中有广阔的应用前景。

关键词: 全二维气相色谱; 飞行时间质谱; 烃组成; 轻烃; 生物标志物

中图分类号: TE135

文献标识码: A

ANALYSIS APPLICATION OF COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY IN PETROLEUM GEOLOGY

Jiang Qigui, Wang Qiang, Ma Yuanyuan, Song Xiaoying, Zhang Zhirong, Zhang Meizhen

(Wuxi Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: Analysis study to the petro-geology samples was carried out by the technology of comprehensive 2-D GC TOF MS. According to the analysis of original oil, the regulation of the characteristic regions of several groups, namely paraffin, cyclane, monoaromatics, dinuclear and trinuclear aromatics were revealed. With this facility, it is possible to obtain accurate compound identifying and detailed feature of oil sample's hydrocarbon composition. To give more information of the fingerprint of light hydrocarbons, based on the comparison with traditional GC, higher performance on separating and easier recognizing of the light hydrocarbon, which are in the frame of C_6-C_{10} , can be achieved by GC×GC. To the biomarkers analysis, it achieved the great separating and easy identifying of tricyclic and pentacyclic terpane, and similarly to the gammacerane. With the high efficiency and performance of the facility, perspective application in the field of petroleum exploration will be done by the GC×GC.

Key words: GC×GC; TOF MASS; hydrocarbon composition; light hydrocarbon; biomarker

全二维气相色谱(GC×GC)是 20 世纪 90 年代初开发出的一种色谱分析技术, 它将分离机理不同而又互相独立的两根色谱柱以串联的方式结合成二维色谱, 经第一支色谱柱分离后的馏分, 经调制器聚焦后以脉冲方式进入第二支色谱柱中进行进一步分离, 通过温度和极性的改变实现气相色谱分离特性的正交化^[1,2]。近年来, 全二维色谱技术

在油品族组成分析及含硫化合物等分析中得到了很好的应用^[3-5], 但在石油地质研究中开发应用得很少。本文利用全二维色谱—飞行时间质谱技术, 通过对不同地区的原油和岩石抽提样品的分析, 探讨其在有机地球化学研究领域的适用性, 建立了相关组分分析的分析方法, 旨在为油气勘探提供新的技术支撑手段。

收稿日期: 2009-05-26; 修订日期: 2009-10-27。

作者简介: 蒋启贵(1964—), 男, 高级工程师, 主要从事油气地球化学研究。E-mail: qigui2004@126.com。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2005CB 422102)和中国石化科技开发项目(P07018)。

1 分析仪器及实验

分析仪器为美国力可公司(LECO)的全二维气相色谱—飞行时间质谱联用系统(GC×GC—TOFMS),由 Agilent 7890 气相色谱仪和 Leco 公司的 pegasus4D 飞行时间质谱仪组成。其结构原理见图 1 所示。色谱柱 1 和色谱柱 2 是 2 个不同极性的毛细柱,可根据分析需要对极性和柱参数进行合理配置。分析过程中经色谱柱 1 流出的化合物组分在调制器冷凝聚焦后再以脉冲的方式热脱附进入色谱柱 2 再分离。调制器是实现全二维气相色谱分析最核心的部件,该系统中采用的是双喷热调制器,色谱柱 1 流出的所有的组分分别经过两次冷吹和两次热吹,再进入第二根色谱柱再次分离。调制周期是调制过程中重要的分析参数,根据样品性质合理设置,一般在 6~12 s,对高沸点物质的分析可适当增加热解析时间。数据处理软件采用的是 Pegasus4D 系统的 ChromaTOF 软件。

2 原油样品烃组成的分析

目前,原油样品烃组成分析的方法主要采用液相色谱或气相色谱法^[6,7],但无论是高效液相色谱还是顶替色谱都只能提供原油烃组成的类型含量(包括饱和烃、单环芳烃、双环芳烃等),无法给出各类型烃组成的详细化合物特征;TLC/FID 虽然能获得胶质和沥青质的含量,但其饱和烃和芳烃只能提供含量,无法获取烃组成的详细特征^[8];多维色谱法^[9]采用多种分析柱的组合可以对 C₁₅ 以内的油品烃组成进行细分,但过程复杂,无法满足油气地质研究的需要。

利用全二维色谱飞行时间质谱分析技术,原油一次进样就能准确获取原油中链烷烃、环烷烃、苯系、萘系及菲系列化合物的分布特征和组分含量。

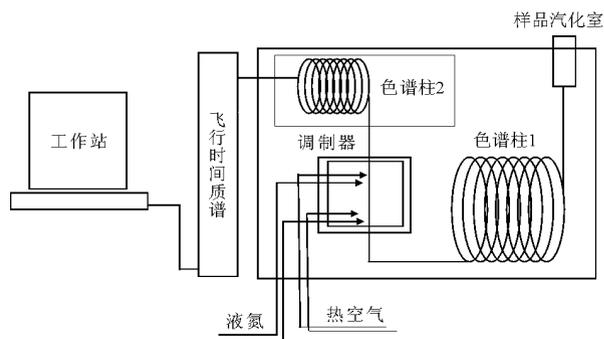


图 1 全二维色谱飞行时间质谱仪原理

Fig.1 Principle graph of GC×GC TOFMS

表 1 是不同原油烃组成的分析结果,JS1 原油来自江苏油田,S14 原油来自塔河油田,CX1 原油来自东海油气田。

图 2 是 JS1 原油样品的全二维色谱—一维时间方向和二维时间方向的 3D 分析图谱。从图 2 中可以看出,原油中不同组分非常有规律地分布在不同区域,为定性定量分析带来了极大的便利,同时分析图谱可以直观比较不同原油间的差异性和相似性,为研究原油运移和油源对比提供了非常直接的技术手段。

图 3 是 JS1 原油样品的全二维色谱分析的 2D 轮廓图,每个点由化合物一维和二维色谱保留时间及其组分含量确定,通过对单个化合物的定性定量和峰面积计算,可以获取原油样品的油气地球化学参数。同时利用软件可以对分布在不同区域的不同烃类化合物进行分类,对链烷烃、环烷烃、单环芳烃(苯系)、双环芳烃(萘系)及三环芳烃(菲系)组分进行烃组成含量计算,从而获取原油中不同类别烃组成的详细信息。JS1 原油 2 次分析有很好的重现性,分析结果也表明三地原油在烃组成上有明显的差异性(表 1)。

3 原油轻烃分析

原油轻烃分析目前主要采用气相色谱分析方法

表 1 原油烃组成分析结果

Table 1 Hydrocarbon composition result of oil samples

样品号	链烷烃, %	环烷烃, %	单环芳烃, %	双环芳烃, %	三环芳烃, %
JS1-1	54.12	20.69	20.61	4.40	0.18
JS1-2	54.65	20.21	20.70	4.28	0.16
S14	65.33	19.44	14.26	0.97	0.00
CX1	44.86	29.09	24.22	1.83	0.00

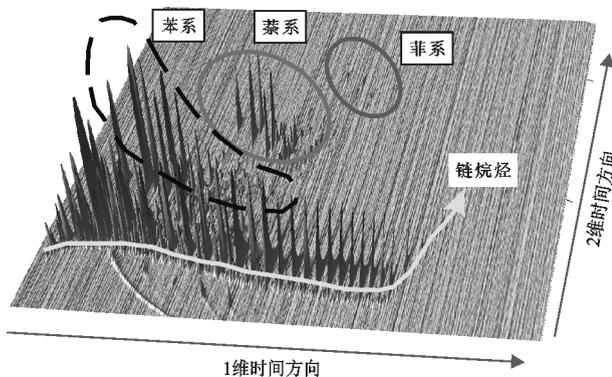


图 2 JS1 原油样品全二维色谱分析 3D 总离子质量色谱图

Fig.2 GC×GC TIC chromatography of oil sample (JS1)

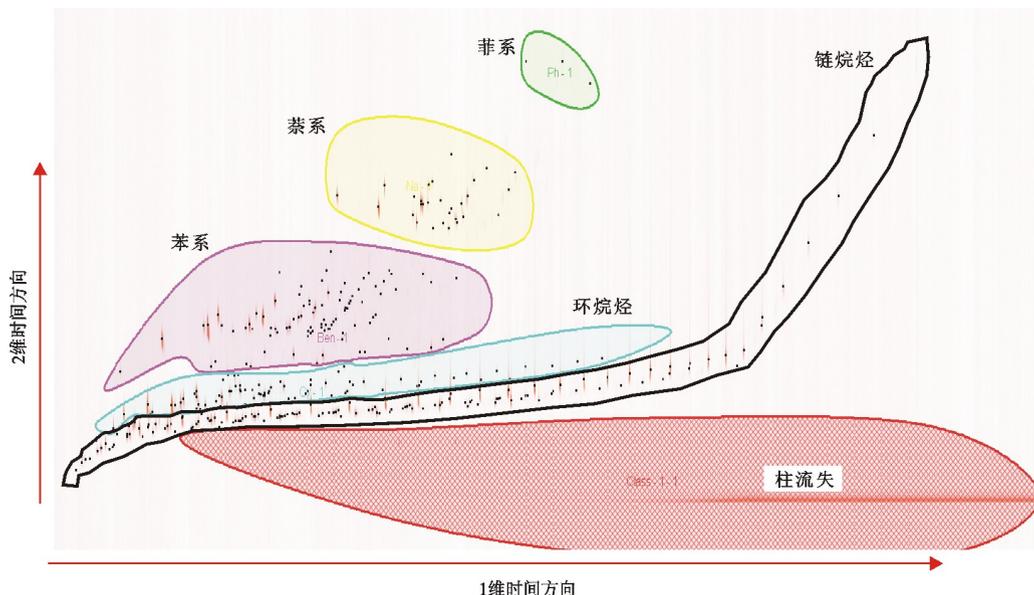


图 3 JS1 原油样品全二维色谱分析 2D 轮廓

Fig. 3 GC×GC TIC chromatography of oil sample(JS1) as a contour plot

法^[10~12],关注的重点主要集中于 C₆—C₁₀ 之间的各烃类组分。但限于分析技术,C₆—C₁₀之间尤其是 C₈—C₁₀之间的化合物,常规色谱都无法将其很好的分离,因而也无法对各轻烃组分进行准确的鉴别。目前所应用的轻烃参数,主要来源于 C₆—C₈之间的烃类物质相关组分的峰面积比值,而对于 C₈ 以上的轻烃组分之间的相关参数基本未进行开发应用^[13~17]。

利用全二维色谱分析时间质谱技术进行原油样品分析,不仅能进行原油烃组成的详细分析,同时可以获取原油 C₆—C₁₀之间的各单体轻烃的特征。图 4 是 S14 原油样品全二维色谱分析 C₆—C₁₀的 3D 色谱图,各单体烃得到很好的分离,这为对单体烃化合物的定性鉴别打好了坚实的基础。在其 2D 轮廓图上(图 5),笔者对各单体烃进行了定性,定性结果见表 2。该方法为轻烃指纹参数的进一步开发应用提供了技术支撑。

4 生物标志物分析

4.1 多环萜烷的分析

利用全二维气相色谱技术可以对不同极性的生物标志物进行更好的分离,从而得到更多和更准确的地球化学信息。在饱和烃生物标志物常规质谱分析中(四极杆质谱),*m/z*191 萜烷系列化合物中三环萜在高碳数时由于含量低,并和五环萜相混杂而在分析中无法准确鉴定,在进行地球化学评价时经常忽略它们的存在。

如图 6 所示,S41(塔河油田)原油饱和烃组分的四级质谱分析 C₂₉ 以上三环萜无法准确辨识,重要的生物标志物如伽马蜡烷无法完全分离。而图 7 是 S41 原油饱和烃组分的全二维色谱飞行时间质谱分析 *m/z*191 离子部分谱图,由于采用了两个不同极性的分析柱,因而可以对一些难分离的化合物实现较好的分离,三环萜、四环萜和五环萜呈区

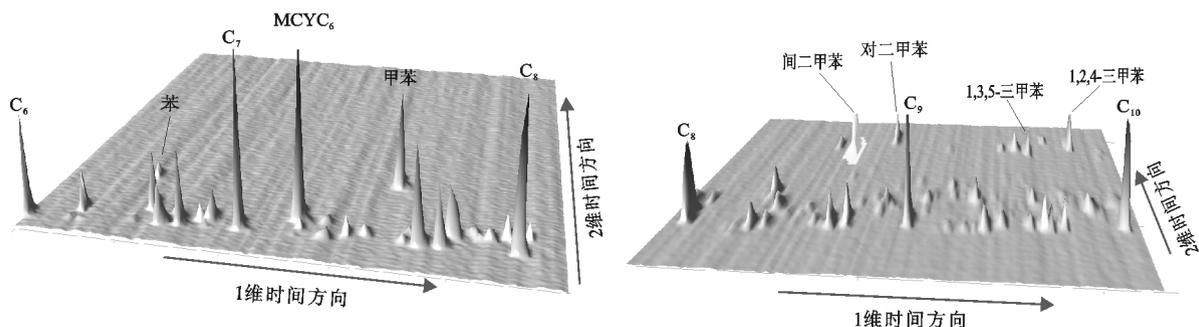


图 4 原油 C₆—C₁₀ 轻烃全二维色谱分析 3D 质量色谱图

Fig. 4 GC×GC TIC chromatography of light hydrocarbon from C₆ to C₁₀ (oil sample S14)

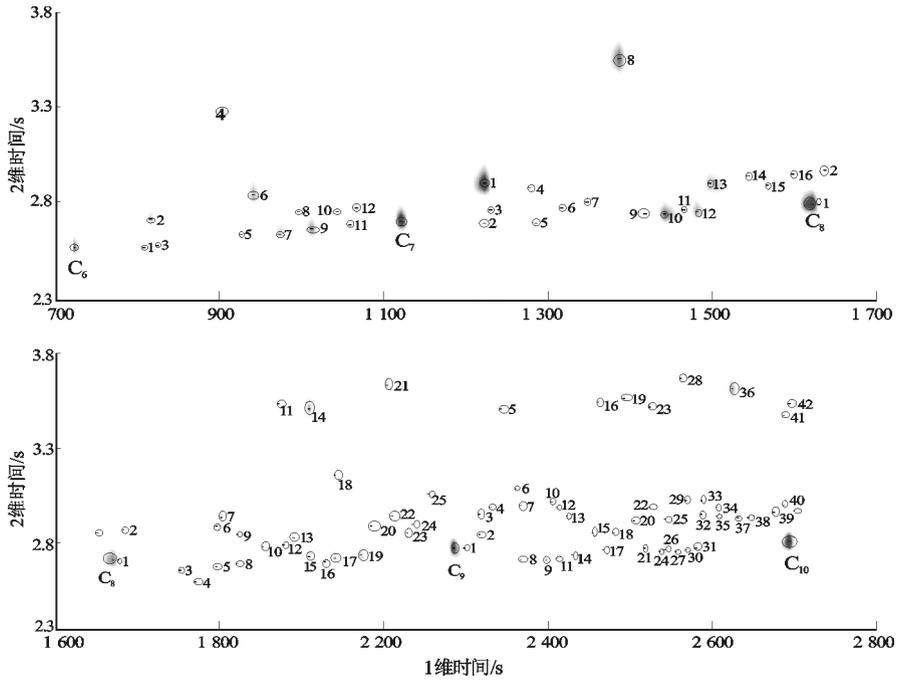


图 5 S14 原油 C₆—C₁₀ 轻烃全二维色谱分析 2D 轮廓图

Fig. 5 GC×GC TIC chromatography of light hydrocarbon(C₆—C₁₀) as a contour plot(oil sample S14)

表 2 原油 C₆—C₁₀ 轻烃组分定性

Table 2 Naming regulation of the light hydrocarbon component from C₆ to C₁₀

编号	化合物名称	编号	化合物名称	编号	化合物名称
C ₆	正己烷	8-3	2,2-二甲基庚烷	9-10	1-甲基,顺-2-乙基环己烷
6-1	2,2-二甲基戊烷	8-4	2,4-二甲基庚烷	9-11	2,7-二甲基辛烷
6-2	甲基环戊烷	8-5	2,6-二甲基庚烷	9-12	丙基环己烷
6-3	2,4-二甲基戊烷	8-6	正丙基环戊烷	9-13	丁基环戊烷
6-4	苯	8-7	乙基环己烷	9-14	2,6-二甲基辛烷
6-5	3,3-二甲基戊烷	8-8	2,5-二甲基庚烷	9-15	1,3-二甲基,2-乙基环己烷
6-6	环己烷	8-9	1,1,3-三甲基环己烷	9-16	丙基苯
6-7	2-甲基己烷	8-10	1,2-二甲基,3-异丙基环戊烷	9-17	2-甲基,3-乙基庚烷
6-8	1,1-二甲基环戊烷	8-11	乙基苯	9-18	1,2-二甲基环辛烷
6-9	3-甲基己烷	8-12	1,3-二乙基环戊烷	9-19	1-甲基,3-乙基苯
6-10	1,3-二甲基环戊烷	8-13	1,2,4-三甲基环己烷	9-20	1,3-二甲基,反-1-乙基环己烷
6-11	3-乙基戊烷	8-14	间二甲苯	9-21	4-乙基辛烷
6-12	1,2-二甲基环戊烷	8-15	2,3-二甲基庚烷	9-22	1,1,2,3-四甲基环己烷
C ₇	正庚烷	8-16	4-乙基庚烷	9-23	1,3,5-三甲基苯
7-1	甲基环己烷	8-17	4-甲基辛烷	9-24	5-甲基壬烷
7-2	2,2-二甲基己烷	8-18	并环戊烷	9-25	1-乙基,2,4-二甲基环己烷
7-3	1,1,3-三甲基环戊烷	8-19	3-甲基辛烷	9-26	4-甲基壬烷
7-4	乙基环戊烷	8-20	1,2,3-三甲基环己烷	9-27	2-甲基壬烷
7-5	2,4-二甲基己烷	8-21	对二甲苯	9-28	1-甲基,2-乙基苯
7-6	1,2,4-三甲基环戊烷	8-22	1,1,2-三甲基环己烷	9-29	3-(2-甲基丙基)-环己烯
7-7	1,2,3-三甲基环戊烷	8-23	1-甲基,2-丙基环戊烷	9-30	3-乙基辛烷
7-8	甲苯	8-24	1-甲基,4-乙基环己烷	9-31	3-甲基壬烷
7-9	2,3-二甲基己烷	8-25	1反,3-二乙基环戊烷	9-32	1-甲基,顺-3-异丙基环己烷
7-10	2-甲基庚烷	C ₉	正壬烷	9-33	2,5-二甲基并环戊烷
7-11	3,4-二甲基己烷	9-1	1-乙基,2-丁基环戊烷	9-34	2,6-二甲基-2-辛烯
7-12	3-甲基庚烷	9-2	1,1,3,5-四甲基环己烷	9-35	1-甲基,反-4-异丙基环己烷
7-13	1,3-二甲基环己烷	9-3	1-甲基,顺-3-乙基环己烷	9-36	1,2,4-三甲基苯
7-14	1,1-二甲基环己烷	9-4	1-甲基,1-乙基环己烷	9-37	1-甲基,2-丙基环己烷
7-15	1-甲基,3-乙基环戊烷	9-5	异丙基苯	9-38	1-甲基,4-丙基环己烷
7-16	1,2-二甲基环己烷	9-6	1-甲基并环戊烷	9-39	乙基环辛烷
C ₈	正辛烷	9-7	丙基环戊烷	9-40	1-甲基,反-3-异丙基环己烷
8-1	1,2,3,4-四甲基环戊烷	9-8	2,4,6-三甲基庚烷	C ₁₀	正癸烷
8-2	1,4-二甲基环己烷	9-9	3,5-二甲基辛烷		

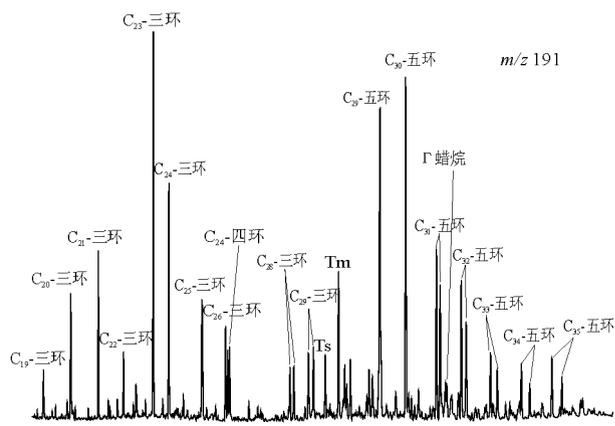


图 6 S41 原油样品饱和烃四极杆质谱分析质量色谱图
Fig. 6 Traditional mass chromatography of the oil sample(S41)

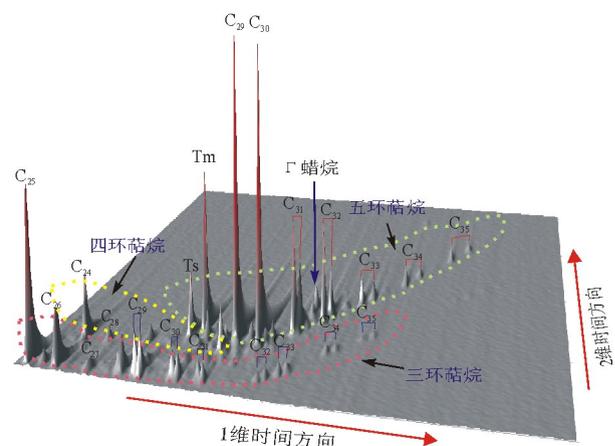


图 7 S41 原油样品饱和烃全二维色谱分析质量色谱图
Fig. 7 GC x GC mass chromatography of the oil sample(S41)

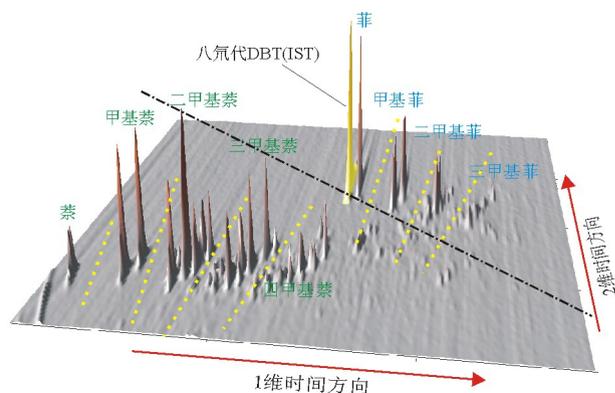


图 8 P131 原油芳烃中萘-菲系列化合物全二维色谱分析质量色谱图

Fig. 8 GC x GC mass chromatography of the oil sample (P131), consists of naphthalene and phenanthrene groups

带分布,定性鉴别非常有规律,伽马蜡烷也实现完全分离。这不仅丰富了地化参数且使分析结果更加稳定可靠。

4.2 芳烃化合物的分析

对芳烃组分进行全二维色谱飞行时间质谱分析表明,由于分析仪器的特有功能,所关注的芳烃组分得到了很好地分离,并呈现在不同的谱图区带上,研究人员可以直接进行类比分析。图 8 是 P131(胜利油田)原油芳烃化合物萘系列与菲系列的分析图谱,萘系列化合物和菲系列化合物在 3D 图上呈明显的叠瓦状分布,无论是萘系列还是菲系列内各单体组分,其在一维时间和二维时间上的分布有明显的变化规律,非常有助于对化合物的鉴定。通过加入内标物质八氘代二苯并噻吩,可以对各芳烃组分进行定量分析。

三芴系列化合物(芴、氧芴、硫芴)可能有相同的先质,在不同的环境下其含量丰度有明显不同,如在强还原环境下硫芴占优势。通过对沉积物中这些具有生源和环境指示意义的生物标志物的分析,研究者可追踪其地质史上沉积物生物母体的生源和沉积环境。同时,研究表明含硫芳烃化合物 DBTs 参数不仅是重要的成熟度参数^[18],而且在油气运移研究中具有重要指示意义。含硫芳烃化合物(SAC)烷基 DBTs 参数 4-1-MDBT, 2,4-1,4-DMDBT 和 4,6-1,4-DMDBT, 可以作为有效的石油运移与油藏充注方向、途径的分子级示踪参数^[19]。

利用全二维色谱飞行时间质谱仪,可以对三芴系列化合物进行有效的分离和定量分析,硫芴、氧芴及芴类化合物分布在不同区域,含硫芳烃 DBTs 分离完全,各单体化合物可以直观比对,尤其是在氧芴化合物分析中,联苯系列对氧芴系列的干扰可以完全排除(图 9),因此三芴系列化合物的定性定量更加稳定可靠。

5 结论

全二维气相色谱飞行时间质谱分析可以将分析数据拟合得到相应化合物的 2D 轮廓图和 3D 色谱质谱图。在第一根分析柱分离的单体组分即使被切成几个片段,在经过第二根分析柱后,分析软件将根据检测鉴定结果对它们进行合并峰处理;而在第一根毛细柱上(一维时间上)无法分离的有极性差异的共流混合物由于第二根毛细柱极性的改变会在二维时间上可以得到很好的分离,这是全二维色谱飞行时间质谱分析技术的优势所在,对于分析复杂的石油地质样品具有重要意义及应用价值。但对于性质极为接近的同分异构体组分来讲,如果在第一根色谱柱未实现分离,在二维分

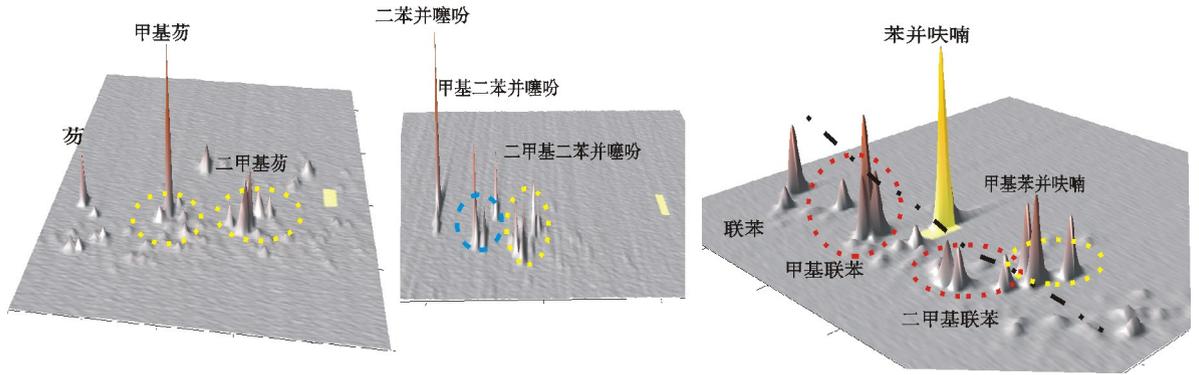


图 9 P131 原油芳烃中萘-菲系列化合物全二维色谱分析质量色谱图

Fig. 9 GCxGC mass chromatography of the oil sample(P131), consists of naphthalene and phenanthrene groups

析模式下,由于分析软件可能无法识别而会把它们进行合并峰处理,此时需要进行人工手动拆分处理。

全二维色谱飞行时间质谱技术是石油地质勘探研究的新方法,有着广泛的应用前景。目前所作研究仅仅是个开始,包括分析技术和应用技术的开发,还有许多工作有待于地球化学工作者的共同努力。

参考文献:

- 1 Phillips J B, Liu Z. Comprehensive 2-dimensional gas-chromatography using an on-column thermal modulator interface [J]. Journal of Chromatographic Science, 1991, 29: 227~231
- 2 Philips J B, Beens J. Comprehensive two-dimensional gas-chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 856: 331~347
- 3 Colombe Vendevre, Fabrice Bertocini, Laurent Duval, et al. Comparison of conventional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1056: 155~162
- 4 花瑞香, 阮春海, 王京华等. 全二维气相色谱法用于不同石油馏分的族组成分布研究 [J]. 化学学报, 2002, 60 (12): 2185~2191
- 5 路鑫, 武建芳, 吴建华等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于柴油组成的研究 [J]. 色谱, 2004, 22(1): 5~11
- 6 苟爱仙, 张艳丽, 史群策等. 高效液相色谱测定润滑油族组成 [J]. 黑龙江石油化工, 1999, 10(4): 40~42

- 7 苟捷, 谢小渝. 轻质原油(含凝析油)的烃族组成分析 [J]. 石油实验地质, 2000, 22(1): 94~96
- 8 郭志军, 张庭良, 刘秀清等. 用 TLC/FID 棒薄层色谱测定重质油的族组成方法的研究 [J]. 福建分析测试, 2008, 17(2): 22~24
- 9 田亮. 多维气相色谱法测定油品的族组成 [J]. 石化技术与应用, 2004, 18(2): 119~121
- 10 丁洪生, 孙兆林, 张晓彤. 毛细管气相色谱法分析轻烃族组成 [J]. 石油化学高等学校学报, 2004, 17(4): 9~11
- 11 张美珍, 承秋泉, 蒋启贵等. 原油轻烃反吹色谱分析 [J]. 石油实验地质, 2007, 29(2): 212~216
- 12 蒋启贵, 张彩明, 张美珍等. 岩石 C₆-C₁₅ 轻烃定量分析方法研究 [J]. 石油实验地质, 2007, 29(5): 512~515, 521
- 13 Thompson K F M. Light hydrocarbons in subsurface sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43: 657~672
- 14 程克明, 金伟明, 向忠华等. 陆相原油及凝析油的轻烃单体烃组成特征及地质意义 [J]. 石油勘探与开发, 1987, (1): 33~34
- 15 Mango F D. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7/8): 417~440
- 16 王培荣, 朱俊章, 方孝林等. 一种新的原油轻烃分类法: 塔里木盆地原油分类及其地化特征 [J]. 石油学报, 1998, 19(1): 24~29
- 17 张敏, 张俊. 塔中地区不同 Mango 轻烃参数原油的地球化学特征 [J]. 地质勘探, 2000, 7(1): 14~17
- 18 Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K, et al. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7~8): 483~490
- 19 王铁冠, 何发岐, 李美俊等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物 [J]. 科学通报, 2005, 50(2): 176~182

(编辑 徐文明)