

文章编号:1001-6112(2012)03-0303-06

石油地质样品全二维色谱与传统 色谱技术地化分析比较

蒋启贵,马媛媛,钱门辉,宋晓莹

(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:利用全二维色谱与传统色谱分析技术对石油地质样品进行了地球化学分析比较研究,结果表明,原油直接进样轻烃参数与类异戊二烯烃等参数、样品饱和烃组分和芳烃组分进样2种色谱技术获得的地化分析结果具有可比性;但全二维色谱分析发现原油样品直接进样与芳烃组分进样2种色谱技术获得的部分芳烃物质如萘系及三萜化合物分析结果有明显差异,原油直接进样二甲基萘在萘系化合物中具主导地位,氧芴含量明显要高。这说明样品族组分离前处理过程改变了样品芳烃组分的原始面貌,原有反映有机质沉积环境的三萜系列化合物关系图版已不能适用于原油直接进样全二维色谱分析结果。由于原油直接进样分析不存在前处理过程,原油全二维直接进样分析结果更为真实。

关键词:全二维色谱;传统色谱质谱;石油地质样品;地球化学参数

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Comparison between comprehensive 2d gas chromatography and conventional gas chromatography in geochemical analysis of petroleum geology

Jiang Qigui, Ma Yuanyuan, Qian Menhui, Song Xiaoying

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

Abstract: Geochemical analysis of petroleum geology has been made by using comprehensive 2d gas chromatography (GC×GC) and conventional gas chromatography. The parameters of light hydrocarbons and isoprenoids by oil direct injection and by saturated hydrocarbons or aromatics injection are comparable according to a comparative study of geochemistry, whereas part of the aromatics such as naphthalene series and benzofluorene tri-fluorene are characterized with obvious differences. Comparing with aromatics injection, the dimethylnaphthalene in crude oil direct injection is in dominant position and dibenzofurans is significant higher, which shows that the separation of compound-grouped fractions in pretreatment of sample changes the original appearance of aromatics. Therefore the establishment of the benzofluorene tri-fluorene chart which reflects organic deposition environment should not be applied to the analysis results of oil by GC×GC. Oil direct injection can provide more real information because there is no need for pretreatment.

Key words: comprehensive 2d gas chromatography; conventional gas chromatography; petroleum geology sample; geochemical parameter

石油地质样品具有复杂的化学组成,石油勘探开发研究者为了认识石油地质样品的地球化学特征,长期以来主要是采用色谱或色谱质谱技术对石油地质样品开展多项目的分析测试,包括轻烃、饱和烃及芳烃等相关项目的分析,研究对象主要是样品中的烃类物质,这些分析技术方法已有相应的国家或行业标准并在石油勘探开发研究中得到广泛应

用。但全二维色谱技术的出现和开发应用可能使研究人员不用再进行多项目的样品测试,仅做一次全二维色谱分析就可以获取同样的甚至更详细的有关原油样品的地球化学信息。全二维色谱技术具有峰容量大、分辨率及灵敏度高等特点^[1-2],已在下游油品分析方面得到开发应用^[3-5],但只有近几年才引进到石油勘探开发领域,利用该技术解决

收稿日期:2011-07-18;修订日期:2012-04-09。

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

基金项目:国家重大专项“海相碳酸盐岩油气资源潜力、富集规律与战略选区”(2011zx05005-001)资助。

石油地质方面的问题国内外才刚刚起步^[6-9],有关全二维色谱与传统色谱地球化学分析的对比研究报告很少^[10]。本文在全二维色谱飞行时间质谱技术开发的基础上,对石油地质样品进行了全二维色谱和传统色谱质谱地球化学分析对比研究,探讨了全二维色谱技术在石油地质样品分析中的应用意义。

1 分析仪器及方法

全二维色谱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Agilent7890气相色谱仪和Leco公司的pegasus4D飞行时间质谱仪组成。数据处理软件是pegasus4D的ChromaTOF软件,NIST05谱库。被测组分从第一维柱子流出后,在调制器的作用下被切割成多个碎片,这些碎片经第2个毛细柱分离后进入检测器被检测和鉴定,软件会根据碎片峰定性信息(质谱图的比对)进行加和处理并给出峰面积。

轻烃色谱分析是在美国瓦里安CP3800气相色谱仪上完成的,配备有2套EFC电子流量控制器和1079PTV程序升温进样器,分析柱为瓦里安PONA柱,分析方法见文献[11];饱和烃色谱分析是在安捷伦7890气相色谱仪上完成的,分析柱为HP-5 25 m×0.25 mm×0.33 μm;饱和烃色谱质谱和芳烃色谱质谱是在安捷伦7890气相色谱仪和5973质谱仪上完成的,饱和烃色谱质谱分析柱为DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm,芳烃色谱质谱分析柱为HP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm。

研究样品为原油样品,轻烃色谱分析为原油直接进样,饱和烃和芳烃及生标的分析是对原油样品先进行组分分离分别获取其饱和、芳烃组分后再进行相应的分析;全二维色谱飞行时间质谱的分析主要采用原油直接进样分析。为研究不同分析技术对地化参数的影响,也对部分原油样品饱和烃和芳烃组分进行了全二维色谱飞行时间质谱分析。

2 原油样品直接进样分析

原油直接进样色谱分析可以获取其轻烃指纹信息以及正构烷烃分布特征,过去仅用于轻质原油的分析,现在对稠油甚至泥状油样也可采用专用螺旋进样器实现直接进样分析并得到相应的地化参数。由于传统色谱技术的限制,研究者很难完全获取原油样品中异构烷烃及芳烃等化合物的信息。但采用全二维色谱技术不仅可以使研究者认识样品中不同类型烃类化合物的丰度特征,同时也能获

取相关的地球化学特征参数,从而可以在分子水平上从宏观(烃组成分布特征)到微观(地球化学参数特征)地剖析研究样品。

2.1 原油样品烃组成分析

全二维色谱用于烃组成的研究应用较多的是在下游炼化和油品行业^[4-5],在石油勘探开发研究中,较为普遍的方法主要是采用液相色谱或气相色谱法^[12-13],通过分析可以得到原油烃组成,包括饱和烃、单环芳烃和双环芳烃等的类型含量,但无法获取各类型烃组成的详细化合物特征;其他如TLC/FID技术,虽然能获取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^[14];多维色谱法^[15]采用多种分析柱的组合只能对C₁₅以内的油品烃组成进行细分,过程复杂,无法满足油气地质研究的需要。

图1是玉北1井原油样品的全二维色谱飞行时间质谱分析2D轮廓图,每一个点代表一个烃类化合物,2D轮廓图上成千上万个点也反映了石油样品的复杂性。由于沸点和分子极性的不同,不同类型化合物在2D轮廓图上有规律的分布,易于分类识别鉴定,因此研究者很容易获取其烃组成信息,从而在宏观上把握不同样品的异同。

玉北1井是中国石化在塔西南坳陷麦盖提斜坡麦盖提1区块玛南构造带上的一口勘探井,目的是探索玛南构造带中下奥陶统顶面风化壳附近储层特征及含油气性。该井中途测试5 594.96~5 620.0 m喜获日产25.2 m³工业油流,取得了勘探的重大突破。玉北1井3个油样的烃组成分析结果见表1,可以看出玉北1-1与玉北1-2几乎一致,而玉北1-3烃组成中链烷烃多10%,环烷烃低10%左右,有些变化,但3个样品各芳烃系含量基本一致,总计占5%左右。3个油样烃组成都以环烷烃占主

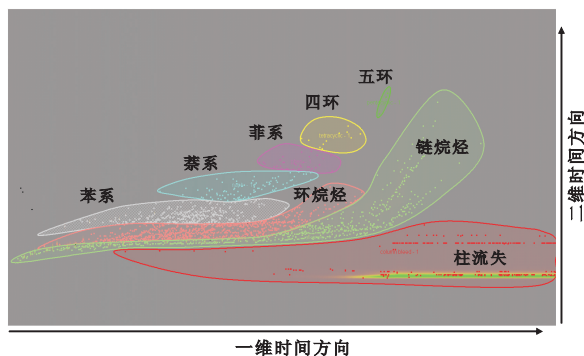


图1 玉北1井原油样品全二维色谱飞行时间质谱2D轮廓
Fig.1 GC×GC-TOFMS TIC chromatography of oil sample (Yubei 1) as a contour plot

表1 玉北1井不同油样的烃组成特征

Table 1 Characteristics of hydrocarbon composition of oil samples (Yubei 1) %

参数 (面积比)	玉北 1-1	玉北 1-2	玉北 1-3
链烷烃	30.052	31.045	40.840
环烷烃	64.049	63.264	53.148
苯系化合物	4.860	4.317	4.755
萘系化合物	0.668	1.156	0.925
菲系化合物	0.238	0.212	0.279
四环化合物	0.096	0.005	0.046
五环化合物	0.015	0.000	0.006

表2 GC×GC 与 GC 分析轻烃参数的比较

Table 2 Comparison of light hydrocarbon parameters by GC×GC and GC

轻烃参数	AT16		YQ12	
	GC	GC×GC	GC	GC×GC
甲基环己烷指数	0.380	0.414	0.444	0.451
正庚烷值	0.382	0.393	0.340	0.362
异庚烷值	1.957	1.705	2.550	2.749
K1 指数	1.022	1.032	1.008	1.066

导地位,其次是链烷烃和苯系芳烃化合物。

2.2 轻烃参数

和传统轻烃色谱分析相比,原油直接进样全二维色谱分析同时可以得到准确可靠的轻烃分析结果,AT16 原油全二维色谱分析轻烃 2D 轮廓见图 2。传统轻烃色谱分析方法主要关注的是 C₆-C₈ 之间的烃类物质,在 C₇ 以前的化合物基本能得到完全分离和鉴定,但 C₇-C₈ 之间的烃类物质并未实现完全分离和鉴定,更不用说 C₈ 以后的轻烃化合物,但全二维色谱分析却能实现轻烃化合物的完好分离和鉴定。正构烷烃、环烷烃及苯系化合物根据沸点与极性的不同,在 2D 空间上有规律地展布在不同区域,易于分类识别鉴定。

利用轻烃分析技术获得的指纹特征参数,不仅可以反映油气的成因类型、演化程度,用于气—油—源岩的对比,而且还可用于同源油气形成后经

水洗、生物降解、热蚀变等的影响而造成的细微化学差异的判别,反映油气的保存条件。国标 GB/T 18340.1-2010 提出了 4 个计算参数,分别是甲基环己烷指数、庚烷值、异庚烷值(即石蜡指数)以及 Mango K1 指数。2 种不同分析技术获取的轻烃参数见表 2,它们具有很好的可比性。

2.3 饱和烃参数

饱和烃组分数谱分析除了其图谱特征所表示的地球化学意义外,其色谱分析最常用的地化特征参数主要是 OEP、CPI、Pr/Ph、Pr/C₁₇ 以及 Ph/C₁₈ 等。由于在饱和烃组分的前处理过程中,C₁₅ 以前的烃类物质基本已损失,因此饱和烃色谱图谱与原油直接进样全二维分析图谱有很大差别,尤其表现在主峰碳和峰形的差异(图 3),同时,由于全二维色谱 3D 视图为不同调制周期切割片段的拟合图,其峰高与传统色谱峰高并不等同,这种情况下,2 种分析技术的 OEP 与 CPI 值具有不可比性,但分析表明其 Pr/Ph、Pr/nC₁₇ 以及 Ph/nC₁₈ 地化参数仍有良好

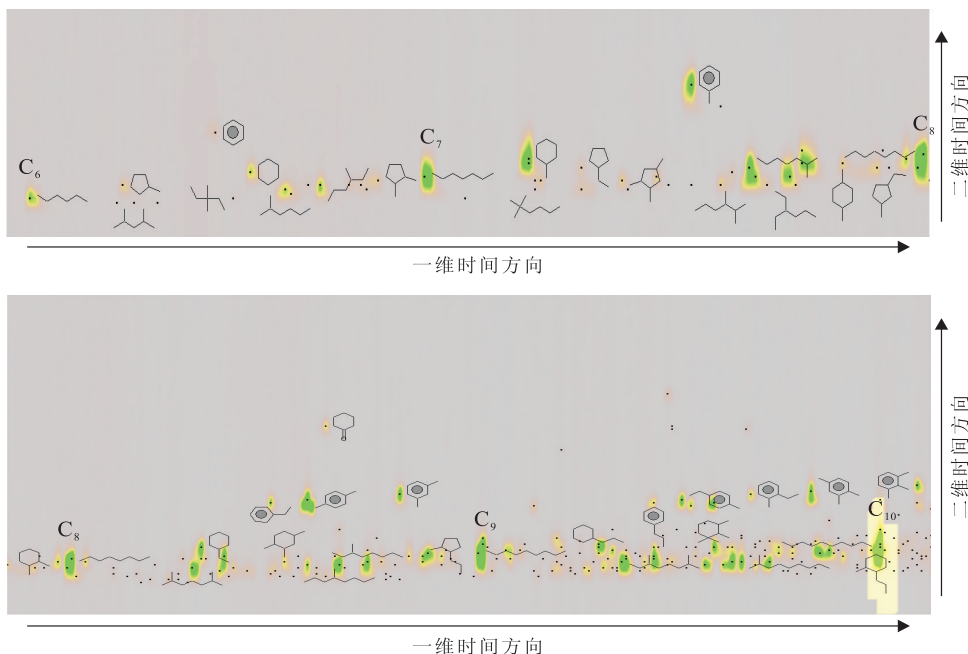


图2 AT16 原油全二维色谱分析轻烃 2D 轮廓

Fig. 2 GC×GC-TOFMS TIC chromatography of light hydrocarbon as a contour plot (oil sample AT 16)

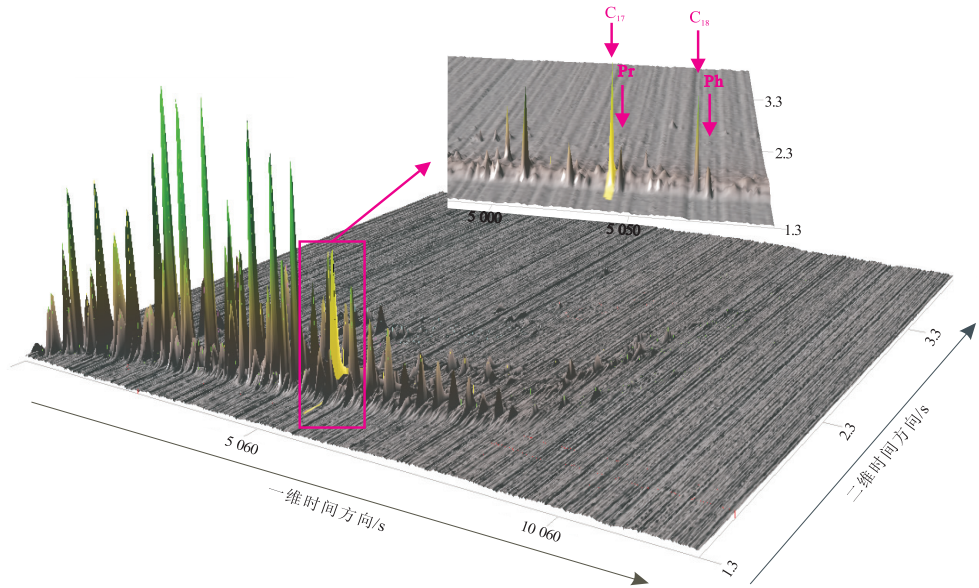


图3 玉北1井原油样品全二维色谱飞行时间质谱分析总离子流
Fig.3 GC×GC-TOFMS TIC chromatography of oil sample(Yubei 1)

表3 GC×GC与GC分析Pr-Ph参数的比较

Table 3 Comparison of Pr-Ph parameters by GC×GC and GC

参数	原油全二维色谱分析			饱和烃组份色谱分析			原油气相色谱分析		
	玉北1-1	玉北1-2	玉北1-3	玉北1-1	玉北1-2	玉北1-3	玉北1-1	玉北1-2	玉北1-3
Pr/nC ₁₇	0.43	0.40	0.41	0.55	0.57	0.54	0.57	0.56	0.55
Ph/nC ₁₈	0.31	0.41	0.52	0.59	0.63	0.59	0.70	0.71	0.69
Pr/Ph	1.21	1.19	1.06	0.82	0.86	0.98	0.97	0.92	0.92

的可比性(表3)。原油气相色谱分析、原油全二维色谱分析与原油饱和烃组份色谱分析相关地化参数相互之间可能存在一定差异,信号定量方式和分离能力的不同对参数结果有一定的影响,但这种差异并不改变其地球化学意义。应用类异戊二烯烃参数确定可溶有机质成因是普遍采用的方法^[16],依据原油全二维色谱分析技术(oil-GC×GC)、原油饱和烃色谱(Sats-GC)与原油气相色谱分析(oil-GC)获取的相关参数进行作图分析(图4),不同技术

方法所取得的认识相同。

2.4 芳烃化合物

芳烃化合物中三芴系列化合物(芴、氧芴、硫芴)可能有相同的性质,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^[17-18]。比较原油全二维色谱分析与原油芳烃组分四极杆质谱分析三芴化合物之间比值百分数差异明显(表4)。虽然2种分析方法反映的3种化合物所占比例在3个样品中的变化趋势相同,但原油直接进样全二维色谱分析氧芴含量明显高于原油芳烃组分四极杆质谱分析结果,这会给地质解释带来不同的结论。同样是原油芳烃组分,全二维色谱分析和四极杆质谱分析的三芴化合物之间的比值百分数见表5,2种分析结果有很好的可比性。由此我们认识到一个问题,尽管原油直接分析三芴化合物比值关系能更真实地反映其实际含量,但这种比值关系却不能直接应用于现行的反映有机质沉积物生物母体的生源

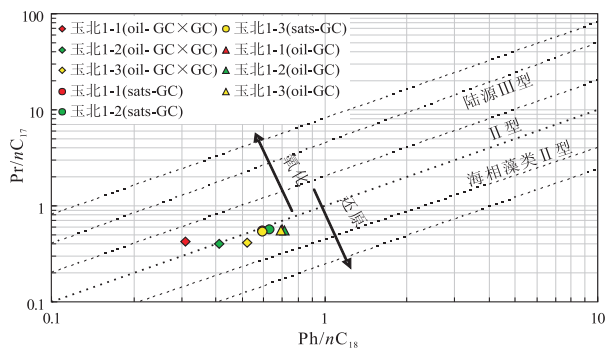


图4 利用Pr/nC₁₇与Ph/nC₁₈判断原油母质来源
Fig.4 Identification of original source of crude oil by Pr/nC₁₇ vs. Ph/nC₁₈

表4 原油全二维色谱分析与芳烃组分数谱质谱分析三萘化合物的比较

Table 4 Comparison of benzhiore tri-fluorene by GC×GC-TOFMS of oil and GC-MS of aromatics %

参数	玉北 1-1 (原油)	玉北 1-1 (芳烃组分)	玉北 1-2 (原油)	玉北 1-2 (芳烃组分)	玉北 1-3 (原油)	玉北 1-3 (芳烃组分)
	GC×GC	GC-MS	GC×GC	GC-MS	GC×GC	GC-MS
硫芴	34.12	78.72	64.28	90.32	43.77	83.54
芴	36.63	16.17	24.39	8.02	32.25	13.73
氧芴	29.25	5.11	11.33	1.66	23.98	2.73

表5 芳烃组分全二维色谱分析与色质谱质谱分析三萘化合物的比较

Table 5 Comparison of benzhiore tri-fluorene by GC×GC-TOFMS and GC-MS of aromatics %

参数	张 2 斜 5-6		TK839		T739	
	GC-MS	GC×GC	GC-MS	GC×GC	GC-MS	GC×GC
硫芴	43.91	43.01	67.82	69.11	63.50	63.50
芴	22.76	25.04	26.49	24.56	24.33	24.33
氧芴	33.33	31.95	5.69	6.33	12.17	12.17

和沉积环境的关系图版,因为该关系图版都是基于芳烃组分的色谱质谱分析结果。造成这种不一致的原因可能是现行的芳烃组分处理方法对三萘化合物的脱出能力不一样,造成了氧芴类化合物的明显减少,也可能有其它原因,这需要进一步的实验证实。

原油直接进样全二维色谱与原油族组分分离芳烃组分数谱质谱分析萘系化合物含量也有明显不同。图5是2种分析方法萘系化合物之间的峰面积比值关系,原油全二维色谱分析反映了样品中萘系化合物真实的含量变化,从萘到甲基萘再到二甲基萘,其所占比例逐渐增高并达到顶点,然后从三甲基萘到四甲基萘其所占比例逐渐减少;而原油族组分分离后芳烃组分数谱质谱分析反映的萘系化合物含量变化呈现一个随取代基个数增加而逐

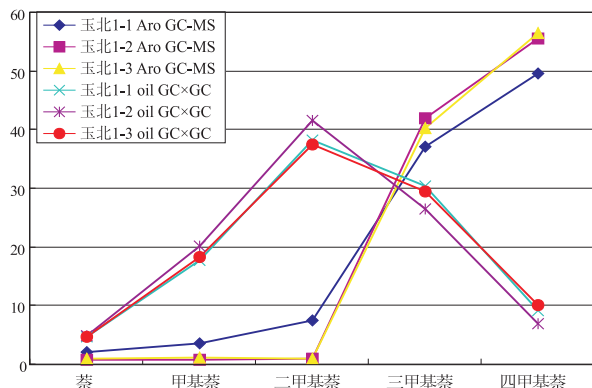


图5 原油全二维色谱分析与芳烃组分数谱质谱分析萘系化合物的比较

Fig. 5 Comparison of naphthalene series by GC×GC-TOFMS of oil and GC-MS of aromatics

渐增加的趋势,尤其自二甲基萘以后表现显著。由于前处理的影响,萘、甲基萘与二甲基萘损失严重,而三甲基萘与四甲基萘明显富集。这充分说明样品前处理过程已严重影响了化合物之间的含量及比值关系。

3 生物标志物

生物标志物由于保留了原始生物母体的碳骨架,并反映了沉积环境的重要信息,被广泛用于追踪沉积有机质的母体生物类型和沉积环境。试图通过原油直接进样全二维色谱飞行时间质谱分析获取生物标志物参数目前还未取得满意的效果,对于这些微量的化合物的分析,利用组分分离富集后的饱和烃组分进行全二维色谱分析取得了很好的分离效果,反映菌藻类生源的长侧链三环萜和四环萜烷能得到很好的区分和鉴别^[7]。为研究全二维色谱飞行时间质谱与四极杆质谱分析参数的可比性,对 S41 原油样品的饱和烃组分进行了2种方法的生标分析。生物标志物地球化学参数众多,有机质成熟度参数、沉积环境参数和指示特殊生源参数是主要的3类,不同学者在不同研究地区的油气勘探应用中选用的生标参数不尽相同。表6选取了一些常用的生标参数进行比较,数据有很好的可比性,说明全二维色谱生物标志物分析结果可以直接应用于现行的各种生标关系图版。

4 结论

在相同分析条件下,全二维色谱分析与传统色谱或色谱质谱分析地化参数具有可比性。由于全二维色谱特有的分离机制和高灵敏度,原油直接进样分析可以获取其烃组成的详细分布特征和重要的地球化学参数,如轻烃指纹及类异戊二烯类参数等,结合芳烃组分和饱和烃组分的全二维色谱分析,可以实现从宏观到微观的三维立体比对,为研究复杂地区油气源对比提供了很好的技术支撑。需要注意的是原油直接进样全二维色谱分析和芳烃组分进样色谱质谱分析获得的一些芳烃地化参数之间

表6 GC×GC与GC分析生物标志物参数的比较

Table 6 Comparison of biomarker parameters by GC×GC and GC

分析方法	T _s /(T _s +T _m)	C ₃₁ 藿烷 22S/ (22S+22R)	C ₃₂ 藿烷 S/R	伽马蜡烷/ C ₃₀ 藿烷	三环萜/ 17α(H)-藿烷	C ₂₃ -三环萜/ C ₃₀ 藿烷	C ₂₄ -四环萜/ C ₃₀₊₃₁ 藿烷	C ₂₁ 三环/ C ₂₃ 三环
GC-MS	0.292	0.543	1.349	0.118	0.710	0.816	0.116	0.425
GC×GC	0.298	0.522	1.593	0.089	0.885	0.909	0.142	0.423

存在很大差异,三萜化合物比值关系有很大不同,原油中氧芴含量比原油族组分分离芳烃组分量明显偏高,萘系化合物组分量也有很大变化。样品前处理和族组分分离过程对一些芳烃组分量有明显影响。由于样品处理技术和芳烃组分数谱质谱分析技术各研究单位基本一致,根据这些技术取得的芳烃参数地化意义关系图版基本稳定,所以未受质疑且广为使用,但这并不能证明其结果是真实的。因此,采用先进的原油直接进样全二维色谱分析技术,在大量样品分析基础上建立相关地化参数关系图版,真实体现其地质解释意义,并以此促进样品抽提和族组分分离技术的革新,进一步完善石油地质样品前处理技术是有机地球化学科技人员的努力方向。

参考文献:

- [1] Liu Zaiyou, Phillips J B. Comprehensive two-dimensional gas-chromatography using an on-column thermal modulator interface [J]. Journal of Chromatographic Science, 1991, 29(6): 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(1/2): 331-347.
- [3] Blomberg J, Schoenmakers P J, Beens J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1997, 20(10): 539-544.
- [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] Frysinger G S, Gaines R B. Separation and identification of petroleum

biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Journal of Separation Science, 2001, 24(2): 87-96.

- [7] 蒋启贵,王强,马媛媛,等.全二维色谱飞行时间质谱在石油地质样品分析中的应用[J].石油实验地质,2009,31(6): 627-631.
- [8] 王江彤,翁娜,张水昌,等.全二维气相色谱/飞行时间质谱对原油芳烃分析的图谱识别[J].科学通报,2010,55(21):2124-2130.
- [9] 李水福,胡守志,何生,等.原油中常见化合物的全二维气相色谱—飞行时间质谱分析[J].地质科技情报,2010,29(5): 46-50.
- [10] Vendeuvre C, Bertocini F, Duval L, et al. Comparison of conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1056(1/2): 155-162.
- [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] 苟爱仙,张艳丽,史群策,等.高效液相色谱测定润滑油族烃组成[J].黑龙江石油化工,1999,10(4):40-42.
- [13] 苟捷,谢小渝.轻质原油(含凝析油)的族组分分析[J].石油实验地质,2000,22(1):94-96.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Peters K E, Fraser T H, Amris W, et al. Geochemistry of Crude Oils from Eastern Indonesia [J]. AAPG Bulletin, 1999, 83(12): 1927-1943.
- [17] 李水福,何生.原油芳烃中三萜系列化合物的环境指示作用[J].地球化学,2008,37(1):45-501.
- [18] 李素梅,庞雄奇,金之钧,等.沉积物中NSO杂环芳烃的分布特征及其地球化学意义[J].地球化学,2001,30(4): 347-352.

(编辑 黄娟)