

原油中的石油酸组分 全二维气相色谱/飞行时间质谱分析

马媛媛^{1,2}, 蒋启贵^{1,2}, 宋晓莹^{1,2}, 钱门辉^{1,2}, 刘鹏^{1,2}

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所 江苏 无锡 214126;

2. 中国石化油气成藏重点实验室 江苏 无锡 214126)

摘要:通过分析原油酸性组衍生化样品,初次尝试了利用全二维气相色谱/飞行时间质谱技术(GC×GC-TOFMS)鉴定原油有机酸性化合物组成。研究结果表明:检测的原油中含有脂肪酸和环烷酸 2 类酸性化合物,其中脂肪酸类化合物主要由正构一元脂肪酸、类异戊二烯酸、2-乙基链烷酸和正构二元脂肪酸构成;环烷酸类化合物主要由单环长链脂肪酸、1,4-二甲氧基蒽、脱氢松香酸和甾烷酸等化合物构成。全二维气相色谱飞行时间质谱为石油酸组分的精细地球化学剖析提供了新的分析手段。

关键词:全二维气相色谱;飞行时间质谱;石油酸;脂肪酸;环烷酸

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Analysis of organic acids in crude oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry

Ma Yuanyuan^{1,2}, Jiang Qigui^{1,2}, Song Xiaoying^{1,2}, Qian Menhui^{1,2}, Liu Peng^{1,2}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanism, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The composition of organic acids in crude oil samples was determined using comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) for the first time by analyzing the deviations of acidic components in crude oil. Aliphatic acids (straight chain monocarboxylic acid, isoprenoid acid, 2-ethyl alkanic acid methyl esters and straight chain dicarboxylic acid) and naphthenic acids (monocyclic long chain aliphatic acid, 1,4-dimethoxyanthracene, dehydroabietic acid and steroid acid) were detected in crude oil. GC×GC-TOFMS provides a new high resolution geochemical analysis of petroleum acid compositions.

Key words: comprehensive two-dimensional gas chromatography; time-of-flight mass spectrometry; petroleum acid; aliphatic acid; naphthenic acid

原油有机组分中的酸性化合物即石油酸,主要成分为石油羧酸^[1],包括脂肪酸、环烷酸和芳基酸,具有生源和古环境示踪剂、油气运聚和保存过程中表面活性剂的双重能力。由于受到相关实验测试仪器、化学衍生化技术和标准物质的缺乏等客观因素的限制,围绕勘探开发领域对于原油酸性成分精细结构分析方面的工作开展较少。目前石油酸的分析方法主要有傅立叶变换红外光谱法(FT-IR)、核磁共振法(NMR)、傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)以及常规气相色谱质谱法(GC-MS)。上述方法中可利用 FT-IR 测定石油酸中含有的羰基(1707 cm^{-1})和亚甲基比值(1457 cm^{-1})来估算石油酸馏分的相对含量,用 NMR 检测的酸性官能

团谱图特征来推断它的结构组成^[2]。FT-ICR-MS 具有分辨率高、电离选择性高、无需样品前处理即可分析酸组分的特点,尤其是酸性化合物的元素组成和官能团分布情况。史权等^[3]通过负离子电喷雾(ESI)一傅里叶离子回旋共振质谱仪(FTMS)分析了原油中的酸性化合物,研究发现辽河原油酸的主要成分为环烷酸。但是 FT-ICR-MS 不能提供样品的详细结构信息。常规 GC-MS 在分析石油酸组分之一前,需要进行酯化处理,通过降低酸性组分沸点和极性的方式来减少对色谱柱的损坏。丁安娜等^[4]利用 GC-MS 鉴定出在大庆原油中的正构一元酸($\text{C}_{10}\text{-C}_{33}$)、正构二元酸($\text{C}_{10}\text{-C}_{25}$)、姥鲛烷酸、植烷酸、藿烷酸($\text{C}_{30}\text{-C}_{33}$)和甾烷酸($\text{C}_{27}\text{-C}_{29}$)等多种

收稿日期:2015-03-27;修订日期:2016-07-04。

作者简介:马媛媛(1983—),女,工程师,从事油气地球化学研究。E-mail: mayuanyuan_syky@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技开发(P11062)和中国石化石油勘探开发研究院院控项目(YK514009)资助。

酸性化合物类型。

全二维气相色谱飞行时间质谱仪是在 20 世纪 90 年代初发展起来的一项新型分析仪器。它是通过 2 根分离机理不同又相互独立的色谱柱串联而成,由调制器聚焦实现二次分离化合物的全二维色谱,具有分辨率高、峰容量大、极性不同的化合物在二维空间呈区带性分布的特点,能够有效解决“共流出”化合物分离的问题,是国际石油地球化学应用基础理论研究的热点^[5]。目前在地质研究领域,该仪器主要用于检测地质样品中的饱和烃、芳烃等化合物^[5-9],同时取得了较好的分离分析效果,但是尚未开展有关石油酸组分检测方面的工作。文献中有关利用全二维色谱检测的酸类化合物仅局限于食用油、牛奶、生物柴油以及人体血浆中的饱和脂肪酸甲酯(FAME)及其同系物^[10-17]。例如国外 Manzano^[10]等利用 GC×GC-FID 毛细管流型 CFT 调制器,分析鉴定了亚油酸中饱和脂肪酸甲酯同系物,并第一次分析鉴定出 C₁₈ 酸甲酯的 8 种同系物,同时鉴定出 C₂₀ 以上的 FAME。另外, Mondello 和 Villegas^[16-17]等利用由低温冷阱调制器组成的 GC×GC 分析鉴定出更多种的 FAME 及 C₁₈ 其他同系物。

本文初步探索了全二维气相色谱飞行时间质谱技术在石油酸组分分析中的应用。通过对原油衍生化样品检测,建立了全二维气相色谱飞行时间质谱分析石油酸组分的方法,鉴定了包括饱和脂肪酸和环烷酸在内的两大类石油酸组成化合物,为石油酸组分精细结构分析提供了新的技术支撑手段。

1 实验

1.1 仪器

美国 Leco 公司生产的全二维气相色谱/飞行时间质谱仪,其中色谱型号为 Agilent7890,飞行时间质谱仪型号为 Pegasus4D。采用的数据处理软件为 Pegasus4D 自带的 ChromaTOF 软件,谱图库为 Nist 05。

1.2 样品

本研究使用样品 G21-H301 来自辽河油田。为避免石油中酸性化合物对色谱柱的损坏,首先采用化学衍生化方法将极性大的石油酸转化为弱极性的石油酸甲酯,然后进行 GC×GC/TOFMS 仪器分析。化学衍生化方法分 2 步:(1) 酯化反应:将从石油或岩心抽提物中分离的酸性组分溶于 1 mL 二氯甲烷;向上述样品溶液中加入 3 mL 含有 14% BF₃ 的甲醇溶液,用铝箔纸封口,置于 70 °C 水浴中

反应 24 h,进行酯化反应;(2) 甲酯化反应:向酯化后的样品瓶中加入 5 mL 二氯甲烷,并转移至 150 mL 分液漏斗,然后用 2 mL 二氯甲烷清洗酯化反应瓶,将清洗反应瓶后的二氯甲烷合并入分液漏斗,重复 2 次;向分液漏斗中加入约 2 mL 饱和的氯化钠水溶液进行萃取,产生分层;将下层的二氯甲烷相放入小烧杯中,然后再用 5 mL 二氯甲烷萃取水相,共萃取 3 次,最后合并二氯甲烷相,弃掉水相;向二氯甲烷相中加入适量的无水氯化钙,然后采用下端塞有脱脂棉的三角漏斗进行过滤,对酯化后样品进行脱水。将所得酯化后样品的二氯甲烷溶液采用氮吹浓缩的方式,转移至 2 mL 的色谱瓶中,用氮气吹干溶剂,得到石油酸甲酯样品。在经衍生化处理后的样品中加入适量的二氯甲烷进行稀释,使用微量注射器取样分析。

1.3 GC×GC/TOFMS 实验条件

考虑分析时间和分离效果的影响,经过实验条件优化,我们采用 5 °C/min 的较高升温速率,在终温保持 65 min,以确保石油酸组分全部流出。另外,选用调制周期为 6 s,这样既保证避免流出峰化合物出现“返转”现象,也在一定程度上避免损失第一维柱的分离度。溶剂延迟时间设为 820 s(表 1)。

2 检测结果与讨论

石油中的羧酸类化合物主要由正构脂肪酸、单甲基支链和类异戊二烯酸类以及环烷酸和芳香酸构成。其中正构脂肪酸是一种重要的酸性非烃组分,而且也是正构烷烃的重要母质生源。本研究鉴别定性的石油酸性化合物主要依据原油中常见的有机酸类型(甲酯化,见表 2)^[18]。

通过辽河原油 G21-H301 石油酸组分全二维色谱分析,检测出脂肪酸和环烷酸两大类酸性化合物。图 1a、b 分别是样品 G21-H301 石油酸组分全二维色谱质谱分析的平面点阵图和三维立体图,图 1c 是检测出的石油酸组分分类二维点阵图,不同颜色编号分别代表类异戊二烯酸、2-乙基链烷酸、正构一元脂肪酸、单链长环脂肪酸、脱氢松香酸、二元脂肪酸和甾烷酸,从图中可以看出不同种类的酸组分在二维空间上呈规律性分布。一维出峰时间相同的化合物,随着化合物极性增大,其二维流出时间越晚;极性相似的同系物随着碳链长度增大,一维出峰时间变长。

2.1 脂肪酸分析

原油中普遍存在脂肪酸,脂肪酸甲酯的分子式通式为 C_nH_{2n}O₂。利用不同分析技术测定原油中

表1 石油酸组分全二维色谱飞行时间质谱实验条件

Table 1 Experimental conditions of petroleum acid analysis by GC×GC-TOFMS

项目	分析条件	项目	分析条件
柱1	DB-PETRO 50 m×0.200 mm×0.50 μm	检测器电压/V	1 550
柱2	DB-17ht 3 m×0.10 mm×0.10 μm	采集频率/(图谱·s ⁻¹)	150
分流方式	无分流	离子源温度/°C	200
柱流量	恒流, 1 mL·min ⁻¹	电子能量/eV	-70
进样口温度/°C	290	质量扫描范围/u	50~600
传输线温度/°C	310	溶剂延迟/s	820
进样量/μL	1	溶剂	二氯甲烷
色谱箱	起始温度: 100 °C, 恒温 1.5 min	传输线温度/°C	310
	终止温度: 310 °C, 恒温 65 min	调制周期/s	6
	升温速率: 5 °C/min	冷冻时间/s	1.5
调制器	起始温度: 120 °C, 恒温 1.5 min	热解析时间/s	1.5
	终止温度: 330 °C, 恒温 65 min	扫描方式	全扫描
	升温速率: 5 °C/min	定量离子	分子离子
二维柱箱	起始温度: 110 °C, 恒温 1.5 min	液氮压力/kPa	0.2
	终止温度: 320 °C, 恒温 65 min	空气压力/MPa	0.2
	升温速率: 5 °C/min	氮气压力/MPa	0.1

表2 原油中常见的有机酸类型(甲酯化)^[18]

Table 2 Common organic acids in crude oil (as methyl esters)

类别	定性化合物结构图举例	特征离子的 <i>m/z</i>
正构一元脂肪酸甲酯	<chem>CH3(CH2)nCOOCH3</chem>	74(B), 87, M-43, M
正构二元脂肪酸甲酯	<chem>H3COOC-(CH2)n-COOCH3</chem>	98
类异戊二烯甲酯(II 4)		88(B), 101, 242
类异戊二烯甲酯(II 5)		74, 87(B), 270
类异戊二烯甲酯(II 6)		74(B), 87, M-57
异构链烷酸甲酯		M-43
反异构链烷酸甲酯		74(B), 87, M-57
2-乙基链烷酸甲酯		87, 102(B), 115
1,4-二甲氧基萘		223, 238
脱氢松香酸甲酯		239, M, M-15

注:表中M为分子量, *m/z*中有(B)的特征离子与相邻特征离子相差不是14(是13或15)。

的脂肪酸分布有助于我们进一步获取原油的地球化学信息。有文献报道^[19-21]沉积物中的脂肪酸脱羧基可形成正构烷烃,这是由近代沉积物中脂肪酸呈偶碳优势而正构烷烃呈现相似碳数分布的奇碳优势推断得出。我们对脂肪酸的主要化合物类型进行了检测和定性分析,研究发现脂肪酸类化合物主要由正构一元脂肪酸、类异戊二烯酸、2-乙基链烷酸和正构二元脂肪酸等构成。

2.1.1 正构一元脂肪酸

图2a是图1c中编号为9的样品质谱图与

NIST5.0标准谱图库比对图,从图中可以看出两者的吻合度高达919,均识别该化合物为十八烷基酸甲酯;另外,化合物的分子离子峰均 *m/z* 为 298,特征离子 *m/z* 为 74, 143, 199, 具有相似的碎片离子峰,基本无差异,由此推断该物质为十八烷基酸甲酯。通过样品的选择性离子质量色谱图(*m/z* = 74, 87, 101)以及化合物的质谱图与 Nist 5.0 谱库比对结果,可以推断图 1c 中红色编号代表的化合物为十八烷基酸甲酯的同系物,即 C₁₀ 至 C₃₀ 正构一元脂肪酸甲酯。另外从图 1c 可以看出 C₁₀ 至 C₃₀ 正构一元脂肪酸甲酯在全二维色谱质谱仪上得到了很好的分离。该类化合物鉴定见表 3 (编号为 1-21)。

2.1.2 支链脂肪酸

据文献[21]报道细菌是原油和沉积物支链脂肪酸的主要来源,这是由于支链脂肪酸主要由一些真菌和青霉菌属细菌等合成。另外,研究认为检出的类异戊二烯酸类中的姥鲛烷酸和植烷酸可作为低熟油的标志之一,这是因为植醇向烷烃演化过程中以姥鲛烷酸和植烷酸 2 种中间产物形式存在^[21-22]。本研究利用全二维色谱在辽河原油中检测出了细菌来源的支链脂肪酸和指示低熟油的姥鲛烷酸和植烷酸。

(1) 类异戊二烯酸

类异戊二烯酸甲酯的特征离子 *m/z* 为 88, 101, 242。通过样品质谱图与 Nist 谱图库比对,推断出图 1c 中绿色编号化合物为类异戊二烯酸甲酯的同系物。图 2b 是编号为 26 的样品与 Nist 5.0 标准谱图库质谱图,从中可以看出,这两者的化

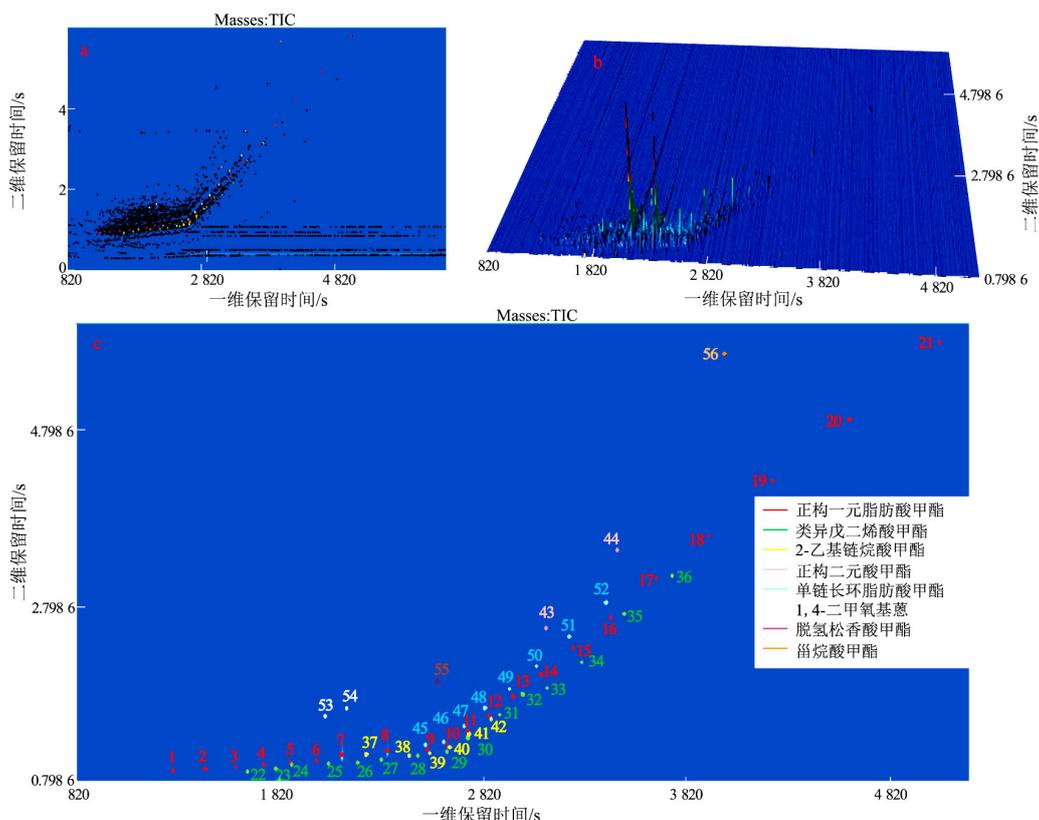


图 1 样品 G21-H301 石油酸组分全二维色谱质谱分析的平面点阵图 (a) 、
 三维立体图 (b) 以及检测出的石油酸组分分类二维点阵图 (c)
 Fig. 1 Contour plots (a) , 3D surface (b) and identified acid oil component (c)
 of petroleum acid by GC×GC-TOFMS (oil sample G21-H301)

表 3 GC×GC-TOFMS 鉴定样品 G21-H301 中正构一元脂肪酸甲酯
 Table 3 Straight chain monocarboxylic acid
 methyl esters identified by GC×GC-TOFMS (oil sample G21-H301)

峰号	化合物	峰号	化合物	峰号	化合物
1	正癸烷酸甲酯	20	正二十九烷酸甲酯	39	2-乙基十七烷基酸甲酯
2	正十一烷酸甲酯	21	正三十烷酸甲酯	40	2-乙基十八烷基酸甲酯
3	正十二烷酸甲酯	22	2, 6, 10-十一烷酸甲酯	41	2-乙基十九烷基酸甲酯
4	正十三烷酸甲酯	23	3, 7, 11-十二烷酸甲酯	42	2-乙基二十烷基酸甲酯
5	正十四烷酸甲酯	24	2, 6, 10-十三烷酸甲酯	43	正二十二烷酸二甲酯
6	正十五烷酸甲酯	25	3, 7, 11-十四烷酸甲酯	44	正二十四烷酸二甲酯
7	正十六烷酸甲酯	26	2, 6, 10, 14-十五烷酸甲酯	45	环戊烷十五烷酸甲酯
8	正十七烷酸甲酯	27	3, 7, 11, 15-十六烷酸甲酯	46	环戊烷十六烷酸甲酯
9	正十八烷酸甲酯	28	2, 6, 10, 14-十七烷酸甲酯	47	环戊烷十七烷酸甲酯
10	正十九烷酸甲酯	29	3, 7, 11, 15-十八烷酸甲酯	48	环戊烷十八烷酸甲酯
11	正二十烷酸甲酯	30	2, 6, 10, 14, 18-十九烷酸甲酯	49	环戊烷十九烷酸甲酯
12	正二十一烷酸甲酯	31	3, 7, 11, 15, 19-二十烷酸甲酯	50	环戊烷二十烷酸甲酯
13	正二十二烷酸甲酯	32	2, 6, 10, 14, 18-二十一烷酸甲酯	51	环戊烷二十一烷酸甲酯
14	正二十三烷酸甲酯	33	3, 7, 11, 15, 19-二十二烷酸甲酯	52	环戊烷二十二烷酸甲酯
15	正二十四烷酸甲酯	34	2, 6, 10, 14, 18, 22-二十三烷酸甲酯	53	1, 4-二甲氧基蒎甲酯 (I)
16	正二十五烷酸甲酯	35	3, 7, 11, 15, 19, 23-二十四烷酸甲酯	54	1, 4-二甲氧基蒎甲酯 (II)
17	正二十六烷酸甲酯	36	2, 6, 10, 14, 18, 22-二十五烷酸甲酯	55	脱氢松香酸甲酯
18	正二十七烷酸甲酯	37	2-乙基十五烷基酸甲酯	56	C ₂₇ -甾烷酸甲酯
19	正二十八烷酸甲酯	38	2-乙基十六烷基酸甲酯		

合物分子离子均 m/z 为 312 , 特征离子 m/z 为 88 ,
 157 , 222 , 具有相似的碎片离子峰 , 因此推断该物

质为姥姣烷酸甲酯。根据相同方法推测 , 图 1c 是
 编号为 27 的样品与标准谱图库的质谱图 , 两者的

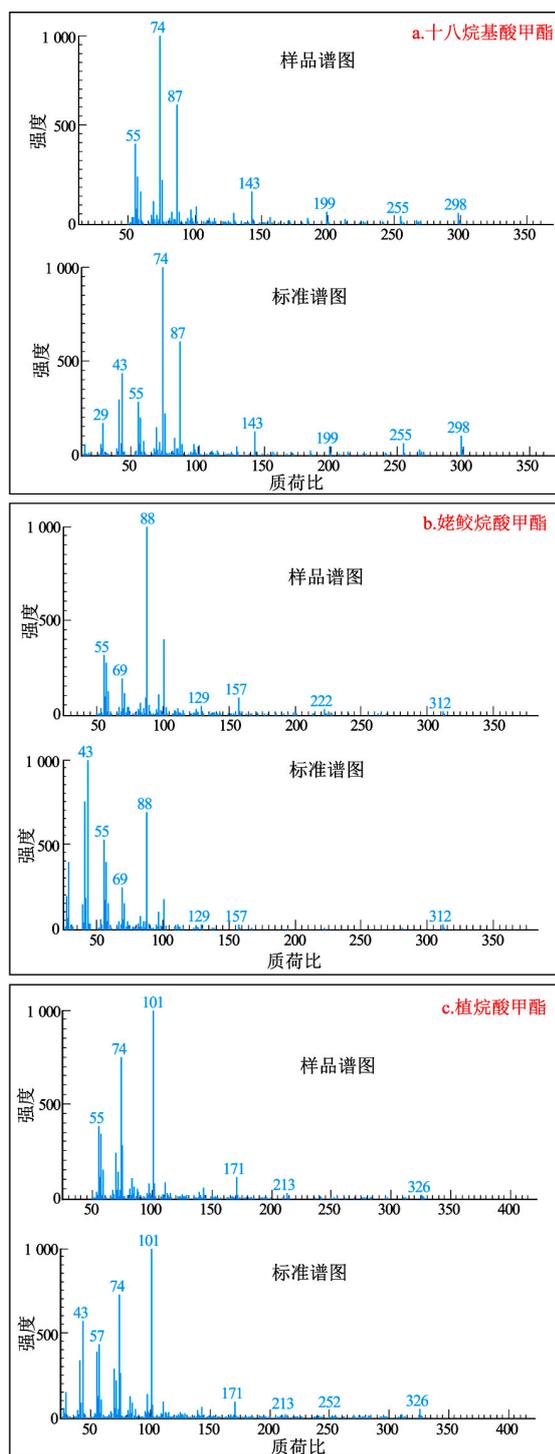


图2 原油样品(G21-H301)质谱与Nist 5.0谱库质谱比对

Fig. 2 Comparison of mass-spectra of oil sample (G21-H301) and Nist 5.0 library entries

化合物分子离子均为 m/z 312, 特征离子 m/z 为 101, 171, 252, 具有相似的碎片离子峰, 因此推断该物质为植烷酸甲酯。

根据类异戊二烯酸甲酯的质谱数据以及色谱图分布规律, 推断出图 1c 中绿色编号为 22-36 的化合物为类异戊二烯酸甲酯同系物。该类化合物鉴定结果见表 3。

(2) 2-乙基链烷酸

2-乙基链烷酸甲酯的特征离子为 $m/z = 87, 102, 115$ 。根据样品质谱图与 Nist 谱图库比对, 可以推断图 1c 中编号为 37-42 的化合物为 2-乙基链烷酸甲酯的同系物。检测的样品中含有 6 个 2-乙基链烷酸甲酯的同系物, 鉴定结果见表 3。

2.1.3 正构二元脂肪酸

不同地区沉积物中脂肪酸的含量和种类有差异, 文献 [23-24] 认为二元脂肪酸的来源也不同。文志刚等 [23] 结合江汉盆地樊参 1 井地质层位和脂肪酸分布特征等资料, 认为二元脂肪酸大部分来源于高等植物碎屑; 而向明菊等 [24] 通过研究不同样品发现二元脂肪酸在以低等浮游植物为主的沉积中占优势。本文检测出辽河原油含有少量的正构二元脂肪酸。

正构二元脂肪酸甲酯的特征离子 m/z 为 98, 根据 TOFMS 检测的 G21-H301 原油质谱数据得出, 图 1c 中编号为 43-44 的化合物分别为正二十二烷酸二甲酯和正二十四烷酸二甲酯。

2.2 环烷酸分析

原油以及产品中含有的高分子有机酸主要由环烷酸构成, 其种类较多, 包括单环、双环和多环等环烷酸。它所占石油酸的质量分数通常高达 90% 左右, 其沸程集中在 $210 \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$ [25]。其中一些环烷酸具有生命分子构型结构, 具有一定生源意义。本文通过对 G21-H301 样品酸性化合物分析, 鉴别出以下几类环烷酸。

2.2.1 单环长链脂肪酸

单环长链脂肪酸甲酯的特征离子 m/z 为 127, 141, 155, 169, 根据飞行时间质谱检测数据推断, 图 1c 中编号为 45-52 的化合物分别是 C_{20} 至 C_{27} 单环长链脂肪酸甲酯的同系物, 其定性结果见表 3。

2.2.2 脱氢松香酸, 1,4-二甲氧基萘, 甾烷酸

根据 TOFMS 质谱数据可以推断, 检测出的石油酸中同时含有 1,4-二甲氧基萘甲酯及其同系物、脱氢松香酸甲酯和 C_{27} -甾烷酸甲酯等环烷酸。环状结构的石油酸相比脂肪酸极性较大, 因此在二维流出时间较晚(图 1c 编号 53-56)。

3 结论

全二维气相色谱飞行时间质谱具有分离机理不同, 能将沸点相近极性不同的化合物分布在不同的二维空间的特点, 因此在原油、生物标志物、芳烃和轻烃分析领域取得了较好的发展。

(1) 在原油酸衍生化前处理的基础上, 利用该

仪器检测出脂肪酸和环烷酸类化合物共计 56 个酸性组分化合物。其中脂肪酸由正构一元脂肪酸、类异戊二烯酸、2-乙基链烷酸和正构二元脂肪酸等构成; 环烷酸由单环长链脂肪酸、1,4-二甲氧基萘、脱氢松香酸和甾烷酸等构成。

(2) 检测出的类异戊二烯酸、2-乙基链烷酸、正构一元脂肪酸、单链长环脂肪酸、脱氢松香酸、二元脂肪酸和甾烷酸在二维空间上呈规律性分布。

全二维气相色谱/飞行时间质谱仪在原油酸性组分分析中的应用有可能为地球化学领域油源对比和油气运移研究提供重要的技术手段。本次研究仅为初步尝试, 目前尚未开展利用全二维色谱分析系列地质样品石油酸组成工作。该技术在石油酸领域的进一步开发和应用, 仍需有关地化工作者的共同努力。

参考文献:

- [1] 张焕祯, 沈洪艳, 李淑芳, 等. 破乳—酸化法处理直馏柴油精制废碱液[J]. 石油化工, 2002, 31(8): 629-632.
Zhang Huanzhen, Shen Hongyan, Li Shufang, et al. Pre-treatment of spent alkali liquor from diesel oil refining by demulsification-acidification[J]. Petrochemical Technology, 2002, 31(8): 629-632.
- [2] 田松柏. 原油中石油酸的分析与分布规律研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22(2): 1-5.
Tian Songbo. Analysis of petroleum acids in crude oil and distribution[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2005, 22(2): 1-5.
- [3] 史权, 侯读杰, 陆小泉, 等. 负离子电喷雾—傅里叶变换离子回旋共振质谱分析辽河原油中的环烷酸[J]. 分析测试学报, 2007, 26(S1): 317-320.
Shi Quan, Hou Dujie, Lu Xiaoquan, et al. Detailed molecular characterization of naphthenic acids in Liaohe crude oils by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(S1): 317-320.
- [4] 丁安娜, 宋桂侠, 惠荣耀, 等. 松辽盆地滨北地区生物气源岩酸性含氧化合物的分布及其地球化学意义[J]. 天然气地球化学, 2004, 15(1): 51-57.
Ding Anna, Song Guixia, Hui Rongyao, et al. Distribution of acid bearing-oxygen compounds and its geochemical significance in source rocks of biogas, Binbei area, Songliao Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(1): 51-57.
- [5] 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): 627-632.
Jiang Qigui, Wang Qiang, Ma Yuanyuan, et al. Analysis application of comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry in petroleum geology[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(6): 627-632.
- [6] 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱对饱和烃分析的图谱识别及特征[J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 18-27.
Wang Huitong, Weng Na, Zhang Shuichang, et al. Characteristics and identification of saturated hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(1): 18-27.
- [7] 王汇彤, 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.
Wang Huitong, Weng Na, Zhang Shuichang, et al. Identification of petroleum aromatic fraction by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(19): 2039-2045.
- [8] Ávila B M F, Pereira R, Gomes A O, et al. Chemical characterization of aromatic compounds in extra heavy gas oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(21): 3208-3216.
- [9] Oliveira C R, Ferreira A A, Oliveirab C J F, et al. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies[J]. Organic Geochemistry, 2012, 46: 154-164.
- [10] Manzano P, Arnúza E, Diego J C, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with capillary flow modulation to separate FAME isomers[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(30): 4952-4959.
- [11] Tranchida P Q, Giannino A, Mondello M, et al. Elucidation of fatty acid profiles in vegetable oils exploiting group-type patterning and enhanced sensitivity of comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2008, 31(10): 1797-1802.
- [12] De Geusa H J, Aidos I, De Boer J, et al. Characterisation of fatty acids in biological oil samples using comprehensive multidimensional gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 910(1): 95-103.
- [13] Adam F, Bertoncini F, Coupard V, et al. Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates: I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186(1/2): 236-244.
- [14] Tranchida P Q, Donato P, Dugo G, et al. Comprehensive chromatographic methods for the analysis of lipids[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(3): 191-205.
- [15] Harynuk J, Vlaeminck B, Zaher P, et al. Projection of multidimensional GC data into alternative dimensions: Exploiting sample dimensionality and structured retention patterns[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(3): 602-613.
- [16] Mondello L, Casilli A, Tranchida P Q, et al. Detailed analysis and group-type separation of natural fats and oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1019(1/2): 187-196.
- [17] Villegas C, Zhao Y, Curtis J M. Two methods for the separation of monounsaturated octadecenoic acid isomers[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(5): 775-784.

- [18] 程顶胜, 窦立荣, 黎颖英, 等. 苏丹 M 盆地高酸值原油有机酸的组成与分布[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(6): 762-765.
Cheng Dingsheng, Dou Lirong, Li Yingying, et al. Component and distribution of organic acid oil with high TAN, M Basin, Sudan [J]. Petroleum Exploration and Development, 2006, 33(6): 762-765.
- [19] Cooper J E. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters [J]. Nature, 1962, 193(4817): 744-746.
- [20] Cooper J E, Bray E E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1963, 27(11): 1113-1127.
- [21] 张松林, 崔明中, 李振西, 等. 盐湖相低熟油脂肪酸的组成与分布特征[J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 130-135.
Zhang Songlin, Cui Mingzhong, Li Zhenxi, et al. Composition and distribution features of fatty acids in salt-lake immature oils [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1): 130-135.
- [22] 约翰斯 R B. 沉积记录中的生物标志物[M]. 王铁冠, 译. 北京: 科学出版社, 1991: 171-177.
Johns R B, Biomarker depositional record [M]. Wang Tieguan, trans. Beijing: Science Press, 1991: 171-177.
- [23] 文志刚, 林九皓, 邹华耀. 江汉盆地樊参 1 井二元脂肪酸的色谱质谱特征及地球化学意义初探[J]. 江汉石油学院学报, 1996, 18(3): 25-28.
Wen Zhigang, Lin Jiuhao, Zou Huayao. GC-MS characteristics and geochemical significance of diatomic fatty acids from well Fancan-1 in Jianghan Basin [J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1996, 18(3): 25-28.
- [24] 向明菊, 史继杨, 周友平, 等. 不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化和生烃意义[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 84-88.
Xiang Mingju, Shi Jiyang, Zhou Youping, et al. The distribution and evolution of fatty acids in various sediments and its significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 84-88.
- [25] 吕振波, 姚立刚, 张振庚, 等. 环烷酸结构组成的质谱分析方法[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006, 26(3): 1-3.
Lü Zhenbo, Yao Ligang, Zhang Zhengeng, et al. Determination structure constitute of naphthenic acids by MS [J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2006, 26(3): 1-3.

(编辑 黄娟)



(上接第 684 页)

- [12] 王志勇, 郑建京, 杜宏宇, 等. 东疆地区原油芳烃地球化学特征及其意义[J]. 沉积学报, 2011, 29(1): 184-191.
Wang Zhiyong, Zheng Jianjing, Du Hongyu, et al. The geochemical characteristics and significance of aromatic hydrocarbon of eastern Xinjiang area crude oils [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2011, 29(1): 184-191.
- [13] 包建平, 王铁冠, 周玉琦, 等. 甲基菲比值与有机质热演化的关系[J]. 江汉石油学院学报, 1992, 14(4): 8-13.
Bao Jianping, Wang Tieguan, Zhou Yuqi, et al. The relationship between methyl phenanthrene ratios and the evolution of organic matter [J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1992, 14(4): 8-13.
- [14] Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils [J]. Marine and Petroleum Geology, 1988, 5(3): 224-236.
- [15] 陈致林, 李素娟, 王忠. 低一中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 192-197.
Chen Zhilin, Li Sujuan, Wang Zhong. A study on maturity indicators of some aromatics in low-mid mature thermal evolution zones [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 192-197.
- [16] 姜乃煌, 黄第藩, 宋孚庆, 等. 不同沉积环境地层中的芳烃分布特征[J]. 石油学报, 1994, 15(3): 42-50.
Jiang Naihuang, Huang Difan, Song Fuqing, et al. Distribution characteristics of aromatics in formations under different sedimentary environments [J]. Acta Petrolei Sinica, 1994, 15(3): 42-50.
- [17] 包建平, 朱翠山. 生物降解作用对辽河原油芳烃组成与芳烃成熟度参数的影响[J]. 中国科学(D辑 地球科学), 2008, 38(S2): 55-63.
Bao Jianping, Zhu Cuishan. The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin [J]. Science in China (Series D Earth Sciences), 2009, 52(S1): 59-68.
- [18] 包建平, 朱翠山. 生物降解作用对辽河辽河盆地原油甾萜烷成熟度参数的影响[J]. 中国科学(D辑 地球科学), 2008, 38(S2): 38-46.
Bao Jianping, Zhu Cuishan. The effects of biodegradation on biomarker maturity indicators in sequentially biodegraded oils from Liaohe Basin, China [J]. Science in China (Series D Earth Sciences), 2009, 52(S1): 42-50.

(编辑 黄娟)