

碳稳定同位素比质谱法对中东原油的鉴别

刘晓星* 王 艺 王砚利 公维民

(大连海事大学 环境科学与工程学院, 大连 116026)

摘 要 采用气相色谱/稳定同位素比质谱法(GC/IRMS)对具有相似化学特征的科威特、阿联酋、沙特以及伊拉克产的原油中正构烷烃($n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{24}$)的碳稳定同位素比 δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)进行了分析,通过原油单体烃分布趋势对比、主成分归类、同位素比值与诊断比例(Diagnostic ratio, DR)联用等方法对 4 种原油进行了鉴别。结果表明,沙特与伊拉克所产原油、科威特与阿联酋所产原油的单体烃分布趋势相似,且主成分相近,采用同位素比值与诊断比例联用法成功地对它们进行溯源。结果表明,沙特与伊拉克所产原油的 δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)值以及 DR($n\text{-C}_{17}/\text{pristane}(\text{Pr})$ 、 $n\text{-C}_{18}/\text{phytane}(\text{Ph})$ 、Pr/Ph)相近,说明它们具有相同的母质类型及沉积环境,属于同一种原油;科威特与阿联酋所产原油的 δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)值相似,而 DR 明显不同,表明其母质类型及成熟度不同,属于不同种原油。本研究所采用的分析技术也适用于其它原油的溯源研究。

关键词 中东原油; 主成分; 碳稳定同位素比; 诊断比例

1 引 言

近年来,不时发生外籍油轮溢油污染我国海洋环境的事故,而现行常用的气相色谱法、液相色谱法、荧光法等方法在鉴别油源不同而沸点相近的油品时,往往结果相似而难以识别^[1,2],因而无法提供可靠的分析数据,对事故肇事者追究责任。因此,准确鉴定并查明溢油的来源具有重要的现实意义^[3]。

稳定同位素比分析法在鉴别原油等方面具有独特的优势^[4,5],它是通过测定各组分中碳、氮、氧或氢等元素的稳定同位素比来确定石油化学指纹的^[6]。气相色谱与同位素比质谱联用技术(GC/IRMS)的出现弥补了现行分析方法的缺欠。Wenger 等^[7]利用碳稳定同位素调查了石油的生物降解过程以及油品质量的变化,证实 IRMS 是一种可行的鉴别同源或不同源油品的办法;Vieth 等^[8]利用碳稳定同位素探讨了 Gullfaks 原油在生物降解过程中轻质饱和烃的变化;Skaare 等^[9]诠释了如何利用碳稳定同位素来识别海底钻井过程中泄漏的石油,并且估测出它们泄漏的时间;Dawson 等^[10]对澳大利亚北部 Timor 海域的石油及其沉积物中碳氢化合物的稳定同位素组成进行分析,考察了油源及石油成熟度对氢的稳定同位素值(δD)的影响;Cortes 等^[11]对哥伦比亚地区石油间的正构烷烃中碳的稳定同位素值($\delta^{13}\text{C}$)进行对比,其特征值的差异反映出不同沉积环境的特性;Asif 等^[12]对巴基斯坦海域的石油样品中饱和烃以及多环芳烃中的 δD 进行分析,对石油中生物降解过程进行了评估。

本研究采用 GC/IRMS 法对具有相似物理化学特性的科威特、阿联酋、沙特以及伊拉克所产原油中正构烷烃($n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{24}$)的碳稳定同位素比 δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)进行了分析,通过原油单体烃分布趋势对比、主成分的归类与缩减、同位素比值与诊断比值联用等方法,成功地实现了 4 种中东原油的准确区分。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC/IRMS(Trace GC Ultra/Delta V Advantage, Thermo Fisher Scientific); Milli-Q 超纯水处理系统(Milipore 公司); FisherSorvall ST 16R 离心机(Thermmo 公司); AB104-N 电子天平 TOLEDO Group(Mettler 公司);氮吹仪;玻璃层析柱(120 mm×10 mm)。

$n\text{-C}_{10}\sim n\text{-C}_{24}$ 正构烷烃标准品(Larodan);二氯甲烷、正己烷和甲醇(HPLC 纯, Merck 公司);无水

2011-12-16 收稿;2012-02-20 接受

本文系中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

Na_2SO_4 (分析纯, 天津威晨化学试剂公司); 实验用的中东原油样品由大连石油化工公司提供。

2.2 实验方法

各取油样 0.2 g, 分别置于 10 mL 二氯甲烷-正己烷洗脱剂 (2:1, V/V) 中, 并加入少量无水 Na_2SO_4 , 以 3000 r/min 离心 10 min, 上清液为待用试样; 用甲醇、正己烷和二氯甲烷分别冲洗柱层硅胶, 晾干后用超纯水活化; 将玻璃丝棉置于层析柱底部, 加入 3 g 活化后的硅胶, 再加入 0.5 cm 厚的无水 Na_2SO_4 , 用 20 mL 正己烷淋洗; 在层析柱顶端注入 200 μL 离心后的试样, 用 15 mL 洗脱剂进行淋洗, 得到含有正构烷烃组分的洗脱液, 氮吹后用正己烷溶剂将试样定容至 1 mL 待测。

气相色谱分析条件: 载气 He, 流速 2.5 mL/min; H_2 流量 30 mL/min, 进样量 1 μL ; 毛细管色谱柱 30 m \times 0.32 mm, 柱头压力 145 kPa, 汽化室温度 280 $^\circ\text{C}$, FID 检测器温度 300 $^\circ\text{C}$ 。程序升温条件: 初始温度 60 $^\circ\text{C}$, 以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^\circ\text{C}$, 保持 2 min; 再以 8 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^\circ\text{C}$, 保持 25 min。

同位素质谱检测出的 ^{13}C 与 ^{12}C 的丰度比率即为碳稳定同位素比的定量依据。

3 结果与讨论

3.1 原油烃类分析

原油样品中正构烷烃 ($n\text{-C}_{10} \sim n\text{-C}_{24}$) 以及姥鲛烷 (Pristane, Pr) 与植烷 (Phytane, Ph) 的含量由气相色谱-质谱 (GC-MS) 测得。4 种油样的 GC-MS 谱图 (TIC) 能够清晰地反映出各原油中 $n\text{-C}_{10} \sim n\text{-C}_{24}$, Pr 以及 Ph 的分布情况 (图 1)。

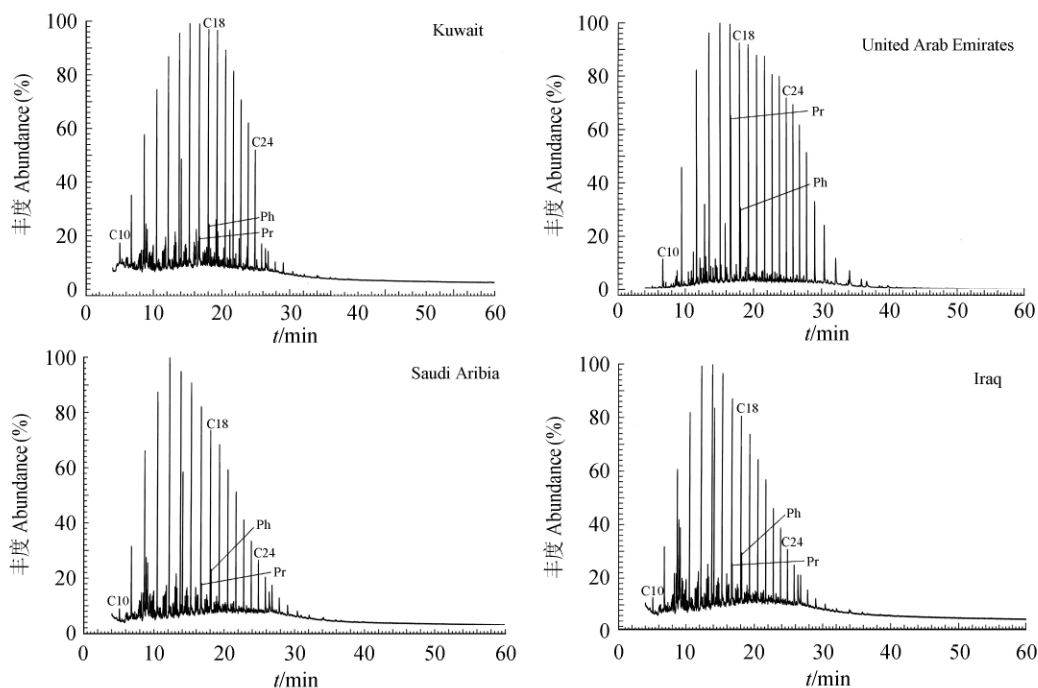


图 1 4 种原油样品的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram (TIC) of four samples of crude oil

由气相色谱分析结果能够得到原油的诊断比例 (Diagnostic ratio, DR)^[13~15]。DR 是指油品中的某些组分含量的比值 (式 1), 它能够很好地反映油品的化学组成信息, 且受保留时间等气相色谱条件影响较小, 对原油鉴别十分有效^[16]。

$$\text{DR} = C_n^a / C_m^a \quad (1)$$

其中, C_n^a 与 C_m^a 分别代表原油样品 a 中组分 n 与 m 的浓度。由于 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 与 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 能够很好地证明形成原油的干酪根类型, Pr/Ph 能够反映出原油的成熟程度^[17]。因此, 本研究选用 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$, $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 以及 Pr/Ph 作为分析原油样品的诊断比例。各原油样品的 DR 值列于表 1。由表 1 可见, 阿联酋原油的成熟度最高, 沙特与伊拉克原油成熟度比较相近, 科威特原油成熟度较低。4 种原油的干酪根类型为干酪根

I 或 II 型^[17,18]。

3.2 碳稳定同位素比分析

4 种原油样品单体饱和烃组分的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值由稳定同位素比质谱仪测得,其单烃碳同位素分布趋势图见图 2。从单体烃的分布趋势可以看出,沙特与伊拉克原油的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值分别在 $-29.0\text{‰} \sim -27.2\text{‰}$ 与 $-28.6\text{‰} \sim -27.0\text{‰}$ 之间。伊拉克原油中 $n\text{-C}_{17}$ 、 $n\text{-C}_{19}$ 、 $n\text{-C}_{20}$ 以及 $n\text{-C}_{21}$ 的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值与沙特原油非常相近,两者的单体烃 $n\text{-C}_{14} \sim n\text{-C}_{21}$ 也呈现出相似的分布趋势。这反映出两种原油的烃源岩可能相同,属于维典-美索不达米亚地质省,是干酪根 I 或 II 型烃源岩^[18]。阿联酋和科威特原油与伊拉克和沙特原油 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值相差较大,但科威特原油与伊拉克和沙特原油在 $n\text{-C}_{14} \sim n\text{-C}_{23}$ 之间的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值分布具有相似性。这可能是它们虽属相同的烃源岩,但原油沉积过程的分馏效应致使它们的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值差异较大。阿联酋与科威特原油的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值分别在 $-30.6\text{‰} \sim -28.5\text{‰}$ 与 $-30.3\text{‰} \sim -29.0\text{‰}$ 之间,比较接近。其中阿联酋 $n\text{-C}_{17}$ 、 $n\text{-C}_{19}$ 与 $n\text{-C}_{22}$ 的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值与科威特原油非常接近,这可能是阿联酋与科威特同处于波斯湾海域,其沉积环境相似所致。

3.3 主成分分析

质谱分析结果显示 4 种油样各组分的分子量主要集中在 300 以内,因此采用 $n\text{-C}_{10} \sim n\text{-C}_{24}$ 正构烷烃的碳同位素比值用于主成分分析。

将 $n\text{-C}_{10} \sim n\text{-C}_{24}$ 的碳同位素比值变量进行分析整合,去除未检出的 $n\text{-C}_{10}$ 、 $n\text{-C}_{11}$ 与 $n\text{-C}_{23}$ 同位素比值,得到主成分公式 Y1 和 Y2,它们能够表达出油样各正构烷烃中碳稳定同位素比值信息的 95.03%,其中 Y1 占 59.44%,Y2 占 35.59%。公式 Y1 和 Y2 的特征向量 y1 和 y2 列于表 2。主成分 Y 的表达式见式(2)。

表 2 主成分特征向量

Table 2 The eigenvectors of the principal component

a_p^*	y1	y2	a_p^*	y1	y2	a_p^*	y1	y2
a12	0.02	0.71	a16	0.20	0.56	a20	0.30	0.12
a13	0.08	0.72	a17	0.26	0.43	a21	0.29	0.28
a14	0.31	0.17	a18	0.26	0.41	a22	0.29	0.29
a15	0.16	0.60	a19	0.27	0.40	a23	0.32	0.09

* p 为对应的正构烷烃的碳数(Corresponding to the carbon number of the n -alkanes)。

$$Y_q = \sum_{p=12}^{23} (a_p y_q \times \delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})(n\text{-C}_p)) \quad (q=1,2) \quad (2)$$

其中, $a_p y_q$ 为表 2 中 a_p 与 y_q 对应的特征向量值, $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})(n\text{-C}_p)$ 为 p 碳数的正构烷烃碳稳定同位素比值, q 为主成分序号。通过式(2)计算,得到一个 2×4 数据的矩阵,以 Y1 和 Y2 作图得到图 3。图 3 显示科威特与阿联酋原油主成分相似,而沙特与伊拉克原油主成分相似,这与图 2 单体正构烷烃碳同位素比值分析结果一致,证实了沙特阿拉伯与伊拉克原油形成与沉积环境相似的可能性。

从主成分的影响因素来看,碳数较高的正构烷烃的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值对第一主成分 Y1 的影响较大;碳数较低的正构烷烃的 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值对第二主成分 Y2 的影响较大。将旋转成分矩阵中各正构烷烃对主成

表 1 原油样品诊断比例值

Table 1 Typical diagnostic ratio (DR) values of crude oil samples

	$n\text{-C}_{17}/\text{pristine (Pr)}$	$n\text{-C}_{18}/\text{phytane (Ph)}$	Pr/Ph
科威特 Kuwait	6.8	3.6	0.5
阿联酋 United Arab Emirates	1.3	3.0	2.4
沙特 Saudi Arabia	3.4	2.7	0.9
伊拉克 Iraq	2.8	2.4	0.9

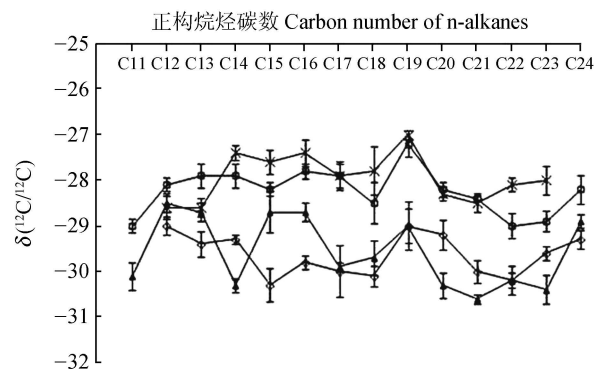


图 2 原油样品饱和烃组分 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ 值

Fig. 2 $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ of saturated hydrocarbons in crude oil samples

—◇—科威特(Kuwait); —▲—阿联酋(United Arab Emirates); —□—沙特(Saudi Arabia); —×—伊拉克(Iraq)。

分 Y1 和 Y2 的影响因子划分为 Q1 和 Q2 两组,其中 Q1 包括 $n-C_{14}$, $n-C_{17}$, $n-C_{18}$, $n-C_{19}$, $n-C_{20}$, $n-C_{21}$, $n-C_{22}$ 和 $n-C_{23}$, Q2 包括 $n-C_{12}$, $n-C_{13}$, $n-C_{15}$ 以及 $n-C_{16}$ 。从 Q1 和 Q2 中选取相关系数 $r > 0.9$ 的组分作为单烃分析对象, Q1 中包括 $n-C_{23}$ ($r=0.99$), $n-C_{19}$ ($r=0.97$), $n-C_{20}$ ($r=0.94$) 以及 $n-C_{21}$ ($r=0.90$), Q2 中包括 $n-C_{13}$ ($r=0.95$) 以及 $n-C_{16}$ ($r=0.95$)。以下讨论均采用 Q1、Q2 选取的单烃组分进行分析。

3.4 诊断比例和碳稳定同位素比的联用分析

由上可知,主成分分析无法对分布趋势相近的原油进行鉴别,考虑到 DR 能够反映出油品的原始构成,将原油样品的 DR 值与 $\delta(^{13}C/^{12}C)$ 值结合起来分析,可以得到更加准确的信息。图 4~图 6 反映了 4 种原油样品中选定的主组分的 $\delta(^{13}C/^{12}C)$ 值与诊断比例 $n-C_{17}/Pr$, $n-C_{18}/Ph$ 和 Pr/Ph 之间的关系。

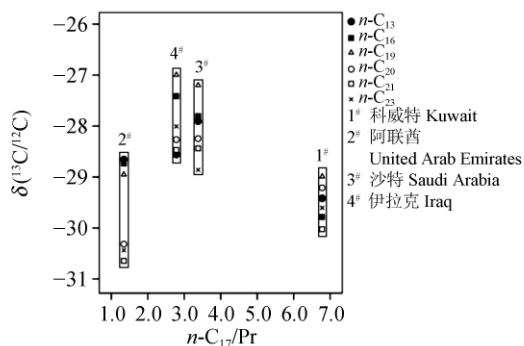


图 4 原油样品 $\delta(^{13}C/^{12}C)$ 值与 $n-C_{17}/Pr$ 之间的关系
Fig. 4 Relationship between $\delta(^{13}C/^{12}C)$ and $n-C_{17}/Pr$ values in different oil samples

由图 4 和图 5 可见,沙特与伊拉克原油的 $n-C_{17}/Pr$ 和 $n-C_{18}/Ph$ 值都比较接近,且 $\delta(^{13}C/^{12}C)$ 值范围也相似,说明这两种油同源的可能性非常高。科威特原油 $\delta(^{13}C/^{12}C)$ 均值与阿联酋原油相近,但两原油 $n-C_{17}/Pr$ 值相差很大,说明它们的母质不同。图 6 中沙特与伊拉克原油的 Pr/Ph 十分接近,表明两者的成熟度相同,即不仅两者的母质类型相同,其沉积环境也十分相似,属于同一种原油。此外,图 3 中科威特和阿联酋的主成分相似,不利于两者的鉴别。但在图 4~图 6 中它们被明显区分开。这说明本研究所采用的诊断比例和碳稳定同位素比联用法成功地实现了对原油准确溯源的目的。

References

1 SUN Pei-Yan, BAO Mu-Tai, WANG Xin-Ping, ZHAO Bei, GAO Zhen-Hui, WANG Xiu-Lin. *J. Xi'an Shiyou Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2006, 21(5): 72~78

孙培艳,包木太,王鑫平,赵蓓,高振会,王修林. 西安石油大学学报(自然科学版), 2006, 21(5): 72~78

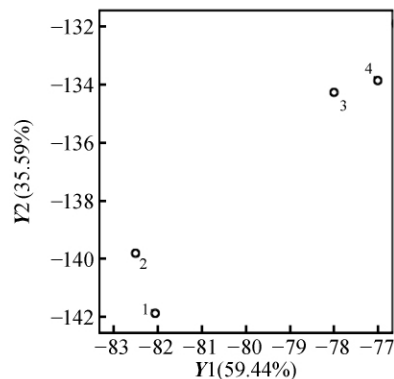


图 3 主成分分析图
Fig. 3 Analysis of the principal component
1. 科威特(Kuwait); 2. 阿联酋(United Arab Emirates); 3. 沙特(Saudi Arabia); 4. 伊拉克(Iraq)。

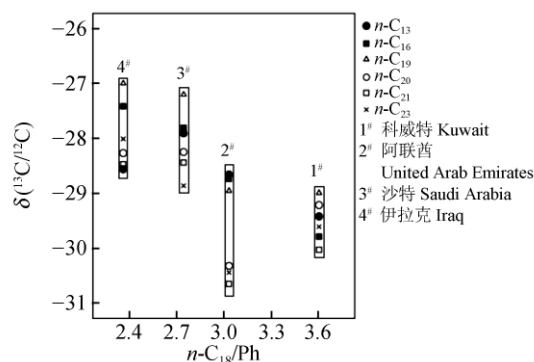


图 5 原油样品 $\delta(^{13}C/^{12}C)$ 值与 $n-C_{18}/Ph$ 之间的关系
Fig. 5 Relationship between $\delta(^{13}C/^{12}C)$ and $n-C_{18}/Ph$ values in different oil samples

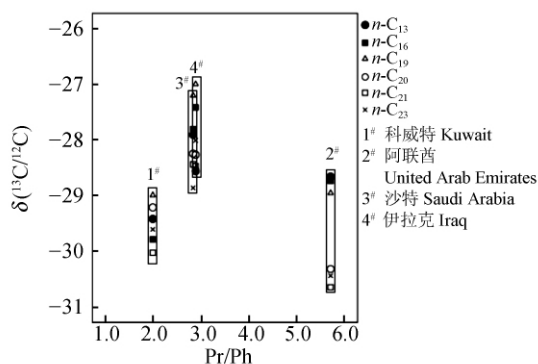


图 6 原油样品 $\delta(^{13}C/^{12}C)$ 值与 Pr/Ph 之间的关系
Fig. 6 Relationship between $\delta(^{13}C/^{12}C)$ and Pr/Ph values in different oil samples

- 2 CHEN Chang-Shu, LIN Duan, JIANG Yue-Jin, XIN Hai-Hong, LU Da-Peng, HE Xiao-Yuan. *Proceeding of the Second Maritime Forum of Guangdong*, Dalian; Dalian Maritime University Press, **2008**: 163~166
刘畅曙, 林端, 蒋跃进, 辛海虹, 卢大鹏, 何晓媛. 第二届广东海事高级论坛论文集. 大连:大连海事大学出版社, **2008**: 163~166
- 3 ZHANG Kui-Ying, YANG Bai-Juan, ZHENG Li, ZANG Jia-Ye, ZHAN Tian-Rong, WANG Xiao-Ru, LI Xian-Chun. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(4): 496~500
张魁英, 杨佰娟, 郑立, 臧家业, 詹天荣, 王小如, 黎先春. 分析化学, **2011**, 39(4): 496~500
- 4 O'Malley V. P., Abrajano Jr. T. A., Hellou. J. *Org. Geochem.*, **1994**, 21(7): 809~822
- 5 Yanik P J., O'Donnell T H., Macko S A., Qian Y R., Kennicutt II M C. *Org. Geochem.*, **2003**, 34(2): 291~304
- 6 Hoefs J. *Stable Isot. Geochem.*, 4th ed. *Springer, Berlin*, **1997**: 201
- 7 Wenger L M., Davis C L., Isaksen G H. *Soc. Pet. Eng.*, **2001**, 5(5): 375~383
- 8 Vieth A., Wilkes H. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **2006**, 70(3): 651~665
- 9 Skaare B B., Schaanning M., Mørkved P T. *Environ. Chem. Lett.*, **2009**, 7(2): 183~189
- 10 Dawson D., Grice K., Alexander R., Edwards D. *Org. Geochem.*, **2007**, 38(7): 1015~1038
- 11 Cortes J E., Rincon J M., Jaramillo J M., Philp R P., Allen J. *J. South American Earth Sci.*, **2010**, 29(2): 198~213
- 12 Asif M., Grice K., Fazeelat T. *Org. Geochem.*, **2009**, 40(3): 301~311
- 13 LUO Xia, MA Qi-Min, ZHANG Chuan-Song. *Mar. Environ. Sci.*, **2008**, 27(2): 173~177
罗霞, 马启敏, 张传松. 海洋环境科学, **2008**, 27(2): 173~177
- 14 Li Y., Xiong Y Q., Yang W., Xie Y., Li S., Sun Y. *Mar. Pollut. Bull.*, **2009**, 58(1): 114~117
- 15 Udoetok I. A., Osuji L C. *Environ. Monit. Assess.*, **2008**, 141(1): 359~364
- 16 Christensen J H., Tomasi G. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1169 (1-2): 1~22
- 17 Andvusevich V E., Engel M E., Zumberge J E., Zhang D W. *Nat. Gas Geosci.*, **2000**, 11(4): 49~51
- 18 LÜ Xue-Yan. *Pet. Geol. & Exp.*, **2005**, 27(5): 479~483
吕雪雁. 石油实验地质, **2005**, 27(5): 479~483

Identification of Middle East Crude Oil Using Stable Carbon Isotope Ratio Mass Spectrometry

LIU Xiao-Xing*, WANG Yi, WANG Yan-Li, GONG Wei-Min

(College of Environmental Science & Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract Gas chromatograph/stable isotope ratio mass spectrometry (GC/IRMS) was used to analyze the stable carbon isotope ratio (δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)) of *n*-alkanes (*n*-C₁₀~*n*-C₂₄) in crude oil with similar features from Kuwait, United Arab Emirates, Saudi Arabia and Iraq. Four crude oils were identified by the comparison of individual hydrocarbon distribution, the clustering of principal components, the combination of δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and diagnostic ratio (DR). The results show that individual hydrocarbon distribution and principal component of Saudi Arabia and Iraq oil are similar, and so are to Kuwait and United Arab Emirates oil, but it is still hard to identify them by these proofs. The combination of δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and DR can solve this problem successfully. Saudi Arabia and Iraq oil with similar δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and DR(*n*-C₁₇/Pr, *n*-C₁₈/Ph(phytane value), Pr/Ph) have the same matrix and sedimentary environment, so they belong to the same type of crude oil. However, Kuwait and United Arab Emirates oil with similar δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and different DR have different matrix and maturity, so they belong to different type of crude oil. The analytical method in this study could also be applied to identify crude oils.

Keywords Middle East crude oil; Principal component analysis; Stable carbon isotope ratio; Diagnostic ratio