

## 分析测试技术和方法

# 全二维气相色谱/飞行时间质谱在石油地质实验中应用初探

王汇彤<sup>1,2</sup> 魏彩云<sup>1,2</sup> 张水昌<sup>1,2</sup> 陈建平<sup>1,2</sup> 王慧<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国石油勘探开发研究院地质实验研究中心 北京 100083)

(<sup>2</sup>中国石油天然气集团公司油气地球化学重点实验室 北京 100083)

E-mail: wanght@petrochina.com.cn

**摘要** 利用全二维气相色谱(GC×GC)与飞行时间质谱(TOFMS),建立了原油中饱和烃组分和芳烃组分进行同时测定的分析方法,解析了二维图谱特征,同传统的饱和烃、芳烃分析方法(饱和烃和芳烃分离后分别单独进样)相比,具有信息量大、样品前处理简单、共溜峰可有效消除等优点。此次实验样品的常用参数如成熟度、有机质类型等与常规实验方法基本一致。

**关键词** 全二维气相色谱;飞行时间质谱;原油;饱和烃;芳烃

**中图分类号** O657.7

## The Tentative Discussion on Two-dimensional Gas Chromatography /Time-of-Flight Mass Spectrometry in Petroleum Geological Experiment Application

Wang Huitong<sup>1,2</sup>, Wei Caiyun<sup>1,2</sup>, Zhang Shuichang<sup>1,2</sup>, Chen Jianping<sup>1,2</sup>, Wang Hui<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Experimental Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China)

(<sup>2</sup>The Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China)

**Abstract** A method was established to analyses the saturated hydrocarbons and aromatic hydrocarbons in crude oil simultaneously by two-dimensional Gas Chromatography /Time-of-Flight Mass Spectrometry. The crude oil characteristic of two dimensional chromatogram were summarized. This method have many advantages, for instance great amount of information, easily prepared of samples, effectively eliminate the overlapped peaks. The commonly used geochemistry parameters of this sample are basically same as the conventional experimental methods, such as maturity, the type of organic matter and etc.

**Key words** GC×GC; TOF MS; crude oil; saturated hydrocarbon; aromatic hydrocarbon

对原油中化合物的分析首先要进行样品的前处理,即把饱和烃、芳烃、胶质、沥青质分开,然后利用气相色谱—质谱仪测定所需要的目标化合物,根据不同目标化合物的相对量或者绝对量进行油源对比、生源、成熟度判识、沉积环境的确定等,也可利用一些化合物含量的变化确定油气运移的方向,为油气勘探服务<sup>[1]</sup>。由于原油中化合物的复杂性以及常规质谱仪峰容量和分辨率的限制,可能会使某些样品的有用信息丢失<sup>[2]</sup>,有时也可能因为“共溜峰”的存在得不到真实的信息<sup>[3]</sup>。GC—MS—MS可以解决部分生物标记化合物所遇到的这些问题,但对于整个样品来说,问题远没有得到解决。

全二维气相色谱/飞行时间质谱仪是本世纪初问世的商品化仪器,全二维气相色谱是把分离机理不同而又互相独立的两根色谱柱通过一个调制器,以串联方式结合成二维气相色谱<sup>[1]</sup>。与通常的气相色谱相比,它具有分辨率高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快、族分离和瓦片效应等特点<sup>[4]</sup>;飞行时间质谱具有

采集速度高的特点。把全二维气相色谱与飞行时间质谱结合可以解决复杂样品的分离和结构鉴定难题<sup>[5-6]</sup>。利用全二维气相色谱/飞行时间质谱对成品油组分的分析已有报道<sup>[7]</sup>,对原油中的化合物进行分析并探讨石油地质应用的文章还未见到。

本文的研究目的是建立原油中饱和烃和芳烃组分的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析方法,解析原油分析的二维图谱特征,对图谱进行定性分析,探讨全二维气相色谱/飞行时间质谱仪在石油地质实验室的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

全二维气相色谱/飞行时间质谱仪(GC×GC/TOFMS)(美国LECO公司),GC×GC系统由配有氢火焰离子化检测器(FID)的Agilent 7890气相色谱仪和双喷嘴热调制器组成;飞行时间质谱仪为美国Leco公司的PegasusIV,数据处理系统为ChromaTOF™软件。

收稿日期:2008-12-02

基金资助:中国石油天然气股份公司科技部资助。

作者简介:王汇彤,(1964-),河南洛阳人,高级工程师,主要从事石油地质实验技术开发及油气地球化学研究工作。

氮吹仪(美国进口)。二氯甲烷,色谱纯,购自北京化工厂。

## 1.2 样品

玉门油田柳43井原油,上机分析前在硅胶柱上用二氯甲烷淋洗20mL,氮吹仪上吹至约2mL转至进样瓶。

## 1.3 GC × GC 2TO FM S 实验条件

### 1.3.1 GC × GC 条件

柱系统:第一维色谱柱(D1)为DB 5柱(60m × 200 $\mu$ m × 0.25 $\mu$ m),第二维色谱柱(D2)为DB-17HT柱(2m × 100 $\mu$ m × 0.15 $\mu$ m)均为美国J&W Scientific公司产品。程序升温方式:D1为80 $^{\circ}$ C(2min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 320 $^{\circ}$ C(20min);D2为95 $^{\circ}$ C(2min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 235 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 335 $^{\circ}$ C(20min)。载气:氮气(99.9999%),恒流1.2mL/min;冷却剂:液氮;热调制气:压缩空气;冷调制气:高纯氮。调制器温度比D1柱温高5 $^{\circ}$ C;调制周期10s(热气持续时间为2s,冷气持续时间为3s);进样量1(L;进样模式为分流进样;分流比30:1;进样口温度280 $^{\circ}$ C。

### 1.3.2 TO FMS 条件

溶剂延迟:10min;质量扫描范围:m/z 35~500;采集速度:130 spectra/s;检测器电压:1475V;电离能量:70eV;质量补偿:-55;传输杆温度:280 $^{\circ}$ C;离子源温度:230 $^{\circ}$ C。

## 2 结果讨论

### 2.1 方法的建立

建立全二维气相色谱/飞行时间质谱分析方法需要考虑的参数主要包括一维柱和二维柱的选择和搭配,进样口、传输杆以及离子源的温度设定,升温程序、调制周期、热吹时间等,在全二维气相色谱中,通常第一维色谱柱的固定相选择非极性或弱极性,第二维色谱柱的固定相选择中等极性或极性固定相;其它的操作条件根据分析对象和目的来选择。

原油经硅胶柱用二氯甲烷淋洗下来的组分主要有饱和烃、芳烃以及噻吩、呋喃等衍生物,化合物数量繁多,分子量分布范围广(90—482),各化合物极性具有差异但都不强,因此本实验采用具有高效、高分辨率的非极性色谱柱DB-Petro(50m × 120 $\mu$ m × 0.15 $\mu$ m)和DB 5(60m × 200 $\mu$ m × 0.25 $\mu$ m)为第一维色谱柱,中等极性的DB-17HT(2m × 100 $\mu$ m × 0.1 $\mu$ m)和DPX50(2m × 100 $\mu$ m × 0.05 $\mu$ m)为第二维色谱柱进行筛选,通过对比发现:DB 5(60m × 200 $\mu$ m × 0.25 $\mu$ m)和DB-17HT(2m × 100 $\mu$ m × 0.1 $\mu$ m)的

组合分离效果更好。说明固定相涂层较厚的柱子适合于原油样品中各组分的分离。

用于全二维气相色谱/飞行时间质谱分析的调制周期一般为6s—8s,但此周期用于该样品分析时出现三维图变形或者不完整的情况,这是由于样品中的正构烃含量过高造成,采用10s调制周期可以满足分析的需要。热吹时间对高沸点化合物的分离很重要,小于2s的热吹会使后面的藿烷等化合物拖尾,经实验确定热吹时间为2s较为合适。

二维柱采用与一维柱相同的升温程序,但起始温度高于一维柱15 $^{\circ}$ C;一维柱的升温程序参照气相色谱—质谱对饱和烃、芳烃分析的升温程序,考虑到飞行时间质谱的采集速度较快,前面的芳烃部分与饱和烃组分极性的差异,提高了起始温度,加快了升温速率。

因为原油样品中沸点较高的生物标记化合物是石油地质应用的重要目标化合物,所以进样口、传输杆以及离子源的温度设定都较高,以满足生物标记化合物分析的需要。

### 2.2 全二维气相色谱/飞行时间质谱图谱特征

#### 2.2.1 总离子流谱图特征

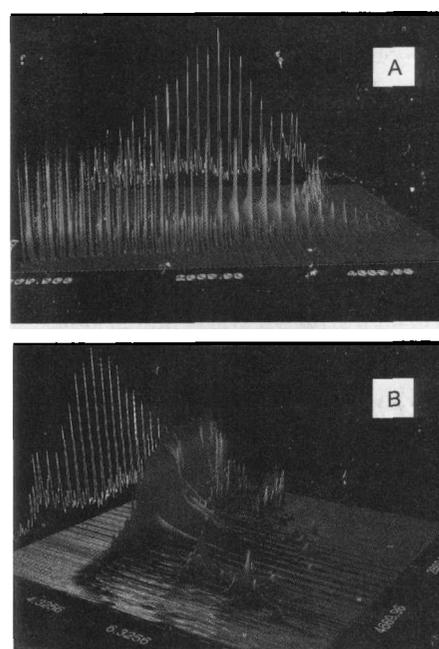


图1全二维气相色谱/飞行时间质谱对原油中饱和烃、芳烃同时分析的三维图谱特征

(A 一维方向正面视图;B 二维侧后面视图)

图1中A是一维方向正面视图,与气相色谱—质谱的全离子流图几乎一致;B是二维侧后面视图,可以看到不同环状、不同极性的化合物在二维空间的展布不同;在普通的气相色谱—质谱分析中“共溜”的化合物,在二维方向具有明显的分离,说明了全二维气相色谱/飞行时间质谱消除“共溜峰”的有效性;由于

芳烃和饱和烃极性的差异,使得在全二维气相色谱/飞行时间质谱分析中饱和烃和芳烃互不干扰,可以一次进样,实现饱和烃和芳烃色谱-质谱的同时分析,与传统方法相比,节省了样品前处理的步骤和色谱分析的次数。

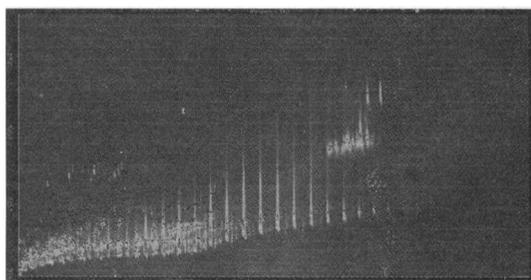


图2 全二维气相色谱/飞行时间质谱对原油中饱和烃、芳烃同时分析的二维图谱

全二维气相色谱/飞行时间质谱的分析结果一般用二维视图表示。图2是对原油中饱和烃和芳烃同时分析的二维图谱;图中的每一个“黑点”代表经数据处理系统的ChromaTOF™软件处理后信噪比大于600的化合物,共两千多种。点击任意“黑点”,会显示化合物的质谱图谱和可能的结构式,定性非常方便。从图2可以看出:样品中的正构烃同常规的色谱分析结果一致,有规则的等距分布在一维方向,在二维方向上,随着碳数的增加,保留时间稍有增加;环烷烃在二维上的保留时间长于正构烃,并且随着环数的增多二维保留时间增大;芳烃的分布规律性较强,在一维方向依沸点高低展布,在二维方向上依芳环多少(极性大小)分布。

### 2.2.2 生物标记化合物谱图特征

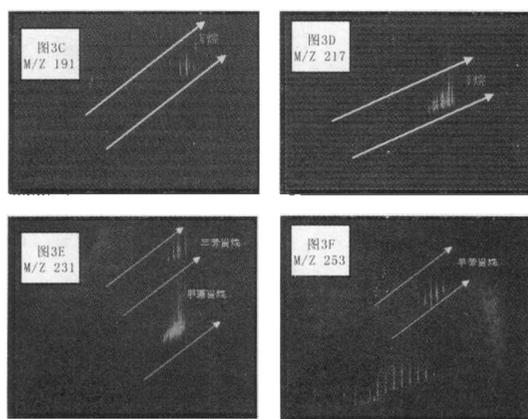


图3 全二维气相色谱/飞行时间质谱的生物标记化合物二维图谱

图3所示的是石油地质应用中常见的几种离子流图,图3C是M/Z 191的离子流图,代表烃类中的萘烷化合物,从图中可以看出:从三环萘烷到五环三萘,

在二维上的保留时间依次增加,特别需要指出的是伽马蜡烷,在一维方向的保留同常规的色谱分析一样,紧随在C<sub>31</sub>藿烷之后,而在二维上与C<sub>31</sub>藿烷的两种构型的保留时间相差很多,几乎是萘烷中二维保留时间最长的化合物,这可能是由于其特殊的五环结构造成。图3D是M/Z 217的离子流图,代表烃类中的萘烷化合物,同其它带环的化合物一样,随着环数的增加和分子量的增大,在二维上的保留时间增大;一些与正常萘烷结构相似的降萘烷在常规的色谱分析中往往会出现峰的重叠,但在全二维气相色谱/飞行时间质谱分析中分离度较好。图3E是M/Z 231的离子流图,它有两族化合物,即饱和烃组分的甲藻萘烷和芳烃组分中的三芳萘烷,如果不对饱和烃和芳烃进行分离,常规的色谱无法实现M/Z 231的识别,而在全二维气相色谱/飞行时间质谱上可利用其极性的差异,很方便实现二者的同时检测。图3F是M/Z 253的离子流图,代表单芳萘烷,高分子量的一些正构烃也会产生M/Z 253的片段,但由于极性的差异,在全二维气相色谱/飞行时间质谱的二维谱图上不影响检测。

### 2.2.3 石油地质常用指标的比对

原油样品分别制备出饱和烃和芳烃组分,依据中华人民共和国石油行业标准分别对饱和烃和芳烃进行色谱检测,分别计算常用的石油地质应用参数与二维气相色谱/飞行时间质谱的分析结果比对:发现该样品的成熟度、有机质类型以及沉积环境参数基本一致,说明全二维气相色谱/飞行时间质谱可以一次进样,替代原来的两次进样及复杂的样品前处理分析过程。

### 参考文献

- [1] Kenneth E. Peters et al. The Biomarker Guide, London, Cambridge University Press, 2005:274-319
- [2] 韩震等. 生物标记物色谱-质谱-质谱分析及地质应用研究. 特种油气藏, 2002, 9(2): 64-68
- [3] 宋桂侠等. 色谱-质谱-质谱分析在生物标记物研究中的应用. 大庆石油地质与开发, 2004, 23(2): 25-28
- [4] 许国旺等. 现代实用气相色谱法. 北京: 化学工业出版社, 2004: 249-252
- [5] Chenfei Ma et al, Analysis of Artemisia annua L. volatile oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1150(2007), P50-P53
- [6] 鹿洪亮等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法测定烟草的中性化学成分. 色谱, 2007, 25(1): 35-40
- [7] 路鑫等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于柴油组成的研究. 色谱, 2004, 22(1): 5-11