中国科学: 地球科学 2014 年 第 44 卷 第 8 期: 1713 ~ 1722
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

生物标志化合物甾烷、藿烷的定量分析新方法

王汇彤[①②*], 张水昌[①②], 翁娜[①], 张斌[①②], 魏小芳[①②], 于菡[①], 魏彩云[①]

① 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
② 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083
* E-mail: wanght@petrochina.com.cn

收稿日期: 2013-07-05; 接受日期: 2013-11-30; 网络版发表日期: 2014-07-11
中国石油天然气股份公司科技部项目(编号: 2008A-0603)资助

摘要 通过全二维气相色谱-飞行时间质谱和全二维气相色谱-氢火焰离子化检测器检测, 选择合适的分析条件, 建立了石油地质样品饱和烃中生物标志化合物甾烷、藿烷类化合物的定量分析新方法. 新方法利用全二维气相色谱对甾烷、藿烷的有效分离, 实现了甾烷、藿烷的色谱方法定量分析. 12 个标准物质在 GC×GC-FID 上定量分析结果与原始数据的相对偏差小于 5%, 7 次重复对甾烷、藿烷类生物标志化合物定量分析结果的相对标准偏差小于 5%. 该方法与传统的色谱-质谱定量分析方法相比具有标样易于选用、分离度高、无共馏化合物和无相同特征离子峰干扰等优点.

关键词
全二维气相色谱
氢火焰离子化检测器
飞行时间质谱
饱和烃
生物标志化合物
定量分析
甾烷
藿烷

原油或者烃源岩的可溶有机质中甾烷和藿烷类生物标志化合物的鉴定和定量分析在油气勘探中具有重要意义(Peters 和 Moldowan, 1993; Wang 等, 1994, 1997; Theissen 等, 2005; 倪春华等, 2005; 张志荣等, 2008; 陈建平等, 2007), 无论是在混源油识别(Peters 和 Moldowan, 1993)、混源比例计算(陈建平等, 2007), 还是油气二次运移示踪(Peters 和 Moldowan, 1993)、生物降解原油程度判识(倪春华等, 2005)等方面的研究中都发挥了重要作用. 因为生物标志化合物的含量较低, 受其他化合物共溢出的干扰, 无法实现对某个化合物分子的直接定量分析. 长期以来, 各类生物标志化合物的定量结果都是利用色谱-质谱分析, 得到化合物的特征离子碎片峰, 通过内标法计算得到的. 显然, 特征离子碎片的响应受控于裂解机理. 在此原理下, 分析化学中严格的绝对定量应该采用与目标化合物结构相同、具有相同特征离子峰的内标化合物. 但是受标样条件的限制, 国内外对甾烷类和藿烷类化合物的定量都是采用单一的标样, 要么是 5α-雄甾烷, 要么是氘代的甾烷. 众所周知, 甾烷的分子结构格架是四元环, 其离子电离的特征离子峰是 *m*/*z* 217, 无论是裂解机理还是裂解碎片离子都与其他种类的生物标志化合物(如萜烷等)有很大不同. 所以目前色谱-质谱分析中采用雄甾烷或氘代甾烷内标方法对藿烷等其他生物标志化合物的定量结果准确性值得商榷. 即使相应的标样足够多, 柱流失对低含量生物标志化合物的掩盖或者干扰、具有相同特征离子的化合物共馏的相互干扰等现象也无法避免(王汇彤等, 2010a). 色谱-质谱方法之所以被油气地球化学工作者广泛使用, 是受分析条件的限制不得已而为之.

全二维气相色谱仪的问世被称为气相色谱界的

中文引用格式: 王汇彤, 张水昌, 翁娜, 等. 2014. 生物标志化合物甾烷、藿烷的定量分析新方法. 中国科学: 地球科学, 44: 1713–1722
英文引用格式: Wang H T, Zhang S C, Weng N, et al. 2014, A new analytical method for quantifying of sterane and hopane biomarkers. Science China: Earth Sciences, 57: 1713–1722, doi: 10.1007/s11430-014-4912-6

一次革命(许国旺, 2004). 该仪器的柱系统由分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱通过调制器连接组成, 调制器利用冷热喷头将一维色谱分离出的组分切割成若干份进入二维柱再次分离, 一维柱不能分开的组分在二维柱上根据极性的大小在二维方向展开. 与普通一维气相色谱相比, 全二维气相色谱具有峰容量大、分辨率高、检测灵敏等特性, 非常适合石油等复杂样品的分析. 本世纪初, 前人提出用全二维气相色谱分析石油组成有很好的发展前景(Beens 和 Brinkman, 2000); Frysinger 等人在 2001 年首次用全二维气相色谱联用氢火焰离子化检测器(GC×GC-FID)分析了石油样品(Frysinger 和 Gains, 2001), 但由于当时还没有能满足全二维气相色谱分析容量的质谱, 很多化合物的定性无法解决(Xu 等, 2001; Reddy 等, 2007), 尤其是低含量的生物标志化合物图谱信息无法识别. 飞行时间质谱仪(TOFMS)的问世以及全二维气相色谱–飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)仪器的商品化, 为石油样品分析提供了有效的工具(Aguiar 等, 2010; Ávila 等, 2010, 2011). 一些学者首先利用 GC×GC-TOFMS 为化合物定性, 然后利用 GC×GC-FID 为化合物定量, 如 Ventura 等(2010)将 GC×GC-TOFMS 和 GC×GC-FID 技术应用到石油样品中化合物的指纹识别(Ventura 等, 2010). 本文在对石油地质样品 GC×GC-TOFMS 的图谱认识基础上(王汇彤等, 2010a, 2010b), 首次利用 GC×GC-FID 对石油地质样品中饱和烃组分中的甾烷和藿烷类生物标志化合物进行了定量分析研究, 建立了石油地质样品中甾烷和藿烷类生物标志化合物定量分析的新方法.

1 实验方法

1.1 仪器

7890A 气相色谱仪和双喷口冷热调制器组成的全二维气相色谱仪(GC×GC)(美国 Leco 公司产品), 氢火焰离子化检测器(FID)(美国 Agilent 公司产品), Pegasus 4D 飞行时间质谱仪(TOFMS)(美国 Leco 公司产品). 工作站软件 Chroma TOF, 支持 GC×GC 与 TOFMS 和 FID 的联用.

Trace 气相色谱/DSQⅡ质谱仪(GC-MS), 美国 Thermo 产品.

1.2 样品

本文共选取 7 个样品进行分析: 1 个原油样品采自玉门油田的柳 43 井(O43), 其余 6 个是采自渤海湾盆地南堡凹陷地区的泥岩抽提物样品, 具体样品信息列于表 1.

饱和烃制备: 取原油或者岩石抽提后样品 30 mg 左右, 用正己烷溶解后吸附于 0.5 g 硅胶(100 目~200 目, 200℃活化 4 h)中, 正己烷挥发后转入硅胶层析柱, 正己烷淋洗. 当柱子下端溶液流出时, 分 3 次共加 10 mL 正己烷(重蒸后的分析纯), 收集饱和烃馏分, 加入标样, 用氮吹仪吹至约 1.5 mL 转至进样瓶(王汇彤等, 2009).

1.3 标样

选择 5α-雄甾烷、全氘代二十四烷 $C_{24}D_{50}$、氘代蒽, D_{16}-金刚烷作为内标化合物. 溶剂均为 CH_2Cl_2(重蒸后的分析纯).

1.4 实验条件

1.4.1 GC×GC-TOFMS 分析条件

一维色谱柱是 50 m×0.2 mm×0.5 μm 的 Petro 柱, 升温程序为 80℃保持 0.2 min, 以 4℃/min 的速率升到 290℃保持 0.2 min, 再以 0.2℃/min 的速率升到 305℃保持 1 min. 二维色谱柱是 2.5 m×0.1 mm×0.1 μm 的 DB-17HT 柱, 采用与一维色谱相同的升温速率, 温度比一维色谱高 5℃. 调制器温度比一维色谱高 35℃. 进样口温度为 300℃, 分流进样模式, 分流比 15∶1, 进样量 1 μL. 以 He 气为载气, 流速设定为 1.8 mL/min. 调制周期 10 s, 其中 2.5 s 热吹时间.

表 1 样品信息

井号	O43	NP4-15	NP4-15	NP5-96	NP509	NP509	NP511
井段(m)	4321~4364	3096.64	3098.65	3902.5	3344.95	3345.9	3564.52
层位	K_1g	Ed^3	Ed^3	Es^1	Ed^3	Ed^3	Ed^3
样品类型	黑色原油	深灰色泥岩	深灰色泥岩	深灰色泥岩	灰色泥岩	灰色泥岩	灰色泥岩

飞行时间质谱的传输线和离子源温度分别为 300℃和 240℃, 检测器电压 1500 V, 质量扫描范围 40~520 amu, 采集速率 100 谱图/s, 溶剂延迟时间为 10 min.

1.4.2 GC×GC-FID 分析条件

采用与 GC×GC-TOFMS 相同的色谱实验条件. FID 中载气、氢气和空气的流速分别为 50, 40 和 450 mL/min. 检测器温度 310℃, 采集频率 200 谱图/s, 溶剂延迟时间为 10 min.

1.4.3 GC-MS 分析条件

柱子为 60 m×0.25 mm×0.25 μm 的 HP-5MS 柱, 氦气为载气, 流速为 1 mL/min. 升温程序为 70℃保持 5 min, 以 4℃/min 的速率升到 220℃, 再以 2℃/min 的速率升到 320℃保持 15 min. 进样口温度为 300℃, 不分流进样模式, 进样量 1.0 μL. 质谱检测器电压 1700 V, 选择离子方式扫描, 溶剂延迟时间为 8 min.

1.5 定量方法

采用内标法定量. 首先利用 GC×GC-TOFMS 和 GC×GC-FID 分别分析制备的饱和烃样品, 得到外观基本一致的色谱-质谱全离子流图谱和色谱-氢火焰离子化检测器采集的色谱图, 然后根据色谱-质谱全离子流图谱上各生物标志化合物的保留时间和质谱信息, 定性识别出甾烷和藿烷类的各个化合物. 对比质谱检测的全离子流图和一维、二维保留时间, 在色谱图上找到相应的各生物标志化合物, 由标样峰的峰面积和各化合物的峰面积积分结果, 计算得到各生物标志化合物的含量. 需要说明的是本文样品中甾烷、藿烷的含量是原油或者抽提物中的量.

2 讨论与结果

2.1 分析条件的选择

在最短的时间内达到满意的分离度是选择色谱条件的主要依据. 由于生物标志化合物的分子量相对较高, 在一维方向出峰相对较晚, 所以全二维的色谱条件选择尽量满足后半段生物标志化合物的最大分离度. 升温程序前段以 4℃/min 的速率升温, 后段以 0.2℃/min 升温, 以保证甾烷类化合物的较好分离. 由于升藿烷系列在二维方向上出峰时间较晚, 因此采用 10 s 的调制周期以满足分析要求. 此条件下热吹时间选用 2.5 s, 载气流速选择 1.8 mL/min 能保证目标化合物的分离. 为了使 GC×GC-FID 分析得到的结果与用 GC×GC-TOFMS 分析的结果具有可比性, GC×GC-FID 选用与 GC×GC-TOFMS 相同的色谱分析条件. 质谱条件上, 传输线选择 300℃的加热温度, 以保证高沸点的化合物在由色谱传入质谱时, 不会因为传输杆中冷部位的影响而使分辨率降低(Peters 和 Moldowan, 1993).

图 1 是 NP511 井饱和烃在 GC×GC-TOFMS 下的全离子流图谱, 图 2 是 NP511 井饱和烃在 GC×GC-FID 下的分析图谱. 由图 1 和图 2 也可看出: 用于化合物定性分析的 GC×GC-TOFMS 全离子流图和用于定量分析的 GC×GC-FID 分析图谱接近一致, 生物标志化合物甾烷类、藿烷类、三环萜类等与正构烷烃、异构烷烃等完全分开, 相互之间没有干扰, 保证了生物标志化合物的准确定量.

2.2 GC×GC-FID 定量结果的可靠性

气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)和气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法是石油样品中化合物定量的常用手段. 用 GC-FID 定量分析时, 化合物经过分离到达检测器后, 会在极化电压的作用下产生电流信号, 经放大后得到相应的色谱图谱. 由于任何到达检测器的化合物均能得到响应, 且所有碳氢化合物在检测器中的响应因子均一致, 因此该方法可以得到碳氢化合物较为准确的定量结果. 由于 FID 检测器只是质量型检测器, 无法分辨色谱信号峰是由单一化合物产生的, 还是由多个化合物重叠产生的. 因此在样品实际分析中, GC-FID 只能得到分离度较高的化合物的定量结果, 大量共馏峰的存在使得多数化合物, 尤其是生物标志化合物无法用 GC-FID 的方法进行定量分析.

GC-MS 主要用于化合物的定性分析, 当其用于化合物的定量分析时, 需要结构相同的化合物作为标样才能得到较为准确的定量结果, 但在实际工作中很难得到满足, 生物标记化合物的定量分析常常使用甾烷标样作为甾烷、藿烷和萜烷等的共同内标.

GC×GC-FID 与传统 GC-FID 的分析原理一样, 都是将色谱分离出来的化合物送入 FID 检测器检测, 区别在于色谱分离阶段, 化合物在全二维色谱上比在传统色谱上多一次二维色谱柱的分离. 在二维色

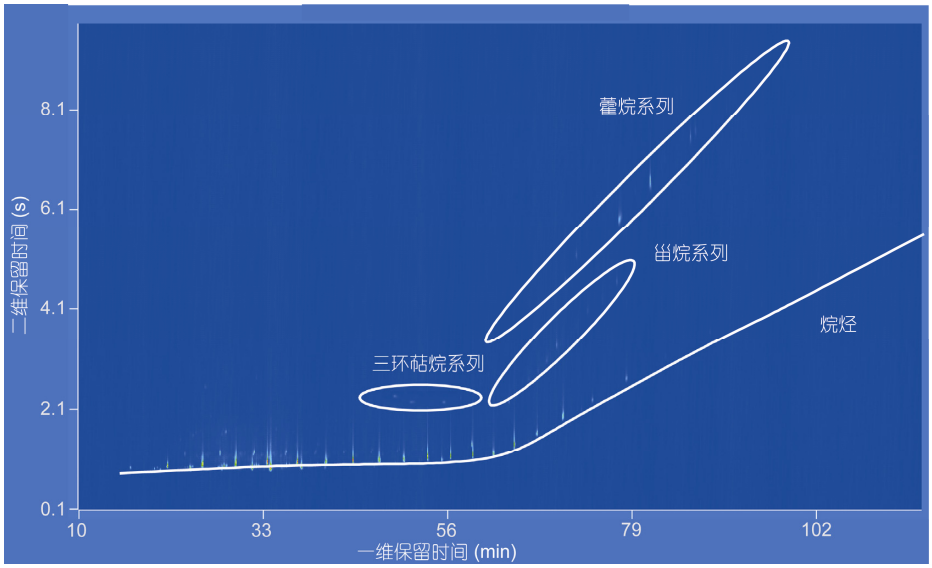

图 1　NP511 井饱和烃在 GC×GC-TOFMS 下的全离子流图谱

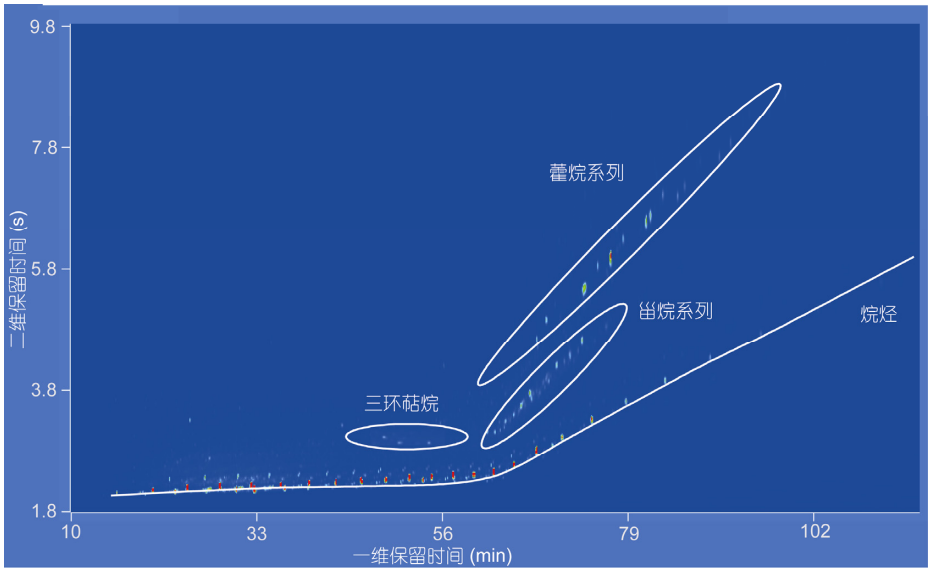

图 2　NP511 井饱和烃在 GC×GC-FID 下的全离子流图谱

谱柱上, 化合物被调制器分割成若干个碎片, 依次进入检测器检测, 图谱显示的信号是计算机将同一化合物的若干信号拟合起来的结果(王汇彤等, 2010b). 因此有人担心拟合信号是否能代表化合物的真实响应? 为此, 实验选择了 12 个沸点、极性均不同的纯物质配制成标准溶液, 分别在 GC-FID, GC×GC-FID 和 GC-MS 仪器上进行分析, 计算得到这些化合物在总离子流谱图下的定量结果, 并将这三台仪器的定量结果与原始标样含量作对比, 列于表 2.

从表 2 的数据可以看出: GC×GC-FID 和 GC-FID 两台仪器的定量结果与原始含量的相对偏差均小于 5%, 满足复杂体系的分析要求; 而 GC-MS 仪器的定量结果与原始含量相差较大, 12 个标样的定量结果有 6 个的偏差大于 6%. 原因在于这 12 个纯物质均是碳氢组成的化合物, 在 FID 检测器上的响应因子一致, 因此在定量计算时可以排除排除响应因子的干扰.

表 2　GC-FID, GC×GC-FID 和 GC-MS 分析所配标准溶液的定量结果与原始含量比对表 [a)]

化合物名称	原始含量(g)	标准溶液			与原始含量对比		
		GC-FID 定量结果(g)	GC×GC-FID 定量结果(g)	GC-MS 定量结果(g)	GC-FID 定量结果Δ(%)	GC×GC-FID 定量结果Δ(%)	GC-MS 定量结果Δ(%)
金刚烷	0.03059	0.03268	0.03373	0.02324	3.30	4.88	13.65
1-甲基金刚烷	0.01363	0.01432	0.01443	0.01036	2.47	2.85	13.63
萘	0.01724	0.01793	0.01873	0.01400	1.96	4.14	10.37
双金刚烷	0.01703	0.01872	0.01846	0.01682	4.73	4.03	0.62
芴	0.01924	0.01982	0.02012	0.02101	1.48	2.24	4.40
氘代蒽	0.01142	0.01057	0.01078	0.01133	3.87	2.88	0.40
5α-雄甾烷	0.01382	0.01317	0.01265	0.01383	2.41	4.42	0.04
萤蒽	0.01363	0.01277	0.01257	0.01483	3.26	4.05	4.22
芘	0.01994	0.01871	0.01928	0.02360	3.18	1.68	8.41
C24D50	0.02871	0.02813	0.02647	0.02940	1.02	4.06	1.19
苝	0.00744	0.00696	0.00768	0.00842	3.33	1.59	6.18
胆甾烷	0.02913	0.02806	0.02695	0.03501	1.87	3.89	9.17

a) 表中Δ表示相对偏差, 其计算公式为$=|A_1-A_2|/(A_1+A_2)$, 其中 A_1 表示 GC-FID, GC×GC-FID 和 GC-MS 的定量结果, A_2 表示化合物原始含量

而在 GC-MS 上, 12 个化合物的响应因子均不相同, 需要用不同的内标化合物去标定, 才能得到较为准确的定量结果. 表 2 的数据也说明用色谱方法定量结果较为真实可靠, 全二维气相色谱的信号拟合不影响化合物的定量.

为了进一步验证全二维气相色谱仪器定量的可靠性, 将上面所配的包含 12 个纯物质的标准溶液与已有的正构烷烃标样溶液混合, 可得到一个包含 26 个纯物质的标准溶液, 并在 GC-FID 和 GC×GC-FID 下得到定量结果. 由于样品是两种溶液的混合, 所以无法得到准确的化合物含量值, 仅能根据样品中所有组分全部出峰, 采用归一化法得到这些化合物的质量百分比作为定量结果(表 3). 从表 3 可以看出, GC-FID 和 GC×GC-FID 两种检测方法的结果非常一致, 相对偏差都在小于 4%, 说明应用 GC×GC-FID 对有机化合物定量分析的方法是可靠的.

表 3　GC×GC-FID 与 GC-FID 对 26 种已知化合物的分析结果对比 [a)]

化合物名称	GC×GC-FID 定量结果(wt%)	GC-FID 定量结果(wt%)	Δ (%)	化合物名称	GC×GC-FID 定量结果(wt%)	GC-FID 定量结果(wt%)	Δ (%)
金刚烷	8.62	8.19	2.56	5α-雄甾烷	3.13	3.06	1.13
1-甲基金刚烷	3.71	3.56	2.06	萤蒽	3.15	2.98	2.77
萘	4.81	4.51	3.22	芘	4.80	4.73	0.73
正十三烷	4.37	4.52	1.69	正二十二烷	3.52	3.68	2.22
正十四烷	4.46	4.62	1.76	$C_{24}D_{50}$	6.06	6.32	2.10
正十五烷	4.38	4.59	2.34	正二十四烷	3.29	3.44	2.23
双金刚烷	4.76	4.53	2.48	正二十七烷	2.53	2.61	1.56
芴	5.18	4.92	2.57	苝	1.67	1.56	3.41
正十七烷	4.25	4.50	2.86	胆甾烷	8.64	8.66	0.12
姥鲛烷	2.18	2.22	0.91	正三十烷	2.42	2.50	1.63
氘代蒽	2.76	2.62	2.60	正三十二烷	1.20	1.25	2.04
正十八烷	4.15	4.37	2.58	正三十四烷	1.16	1.14	0.87
正二十烷	3.83	4.05	2.79	正三十六烷	0.92	0.87	2.79

a) 表中相对偏差的计算公式为$\Delta=|A_1-A_2|/(A_1+A_2)$, 其中 A_1 表示 GC×GC-FID 的分析结果, A_2 表示 GC-FID 的分析结果

2.3 饱和烃中主要生物标志化合物的定量结果

根据 GC×GC-TOFMS 的提供的化合物定性信息, 在 GC×GC-FID 谱图上依据相对保留时间对主要的生物标志化合物进行标注(图 3 和 4), 并得到 18 个常用藿烷、伽马蜡烷以及 12 个常用甾烷的峰面积积分结果, 根据 5α-雄甾烷标准样品的峰面积计算得到各样品中主要生物标志化合物含量, 表 4 列出 7 个样品中 NP511 井样品的主要生物标志化合物定量结果.

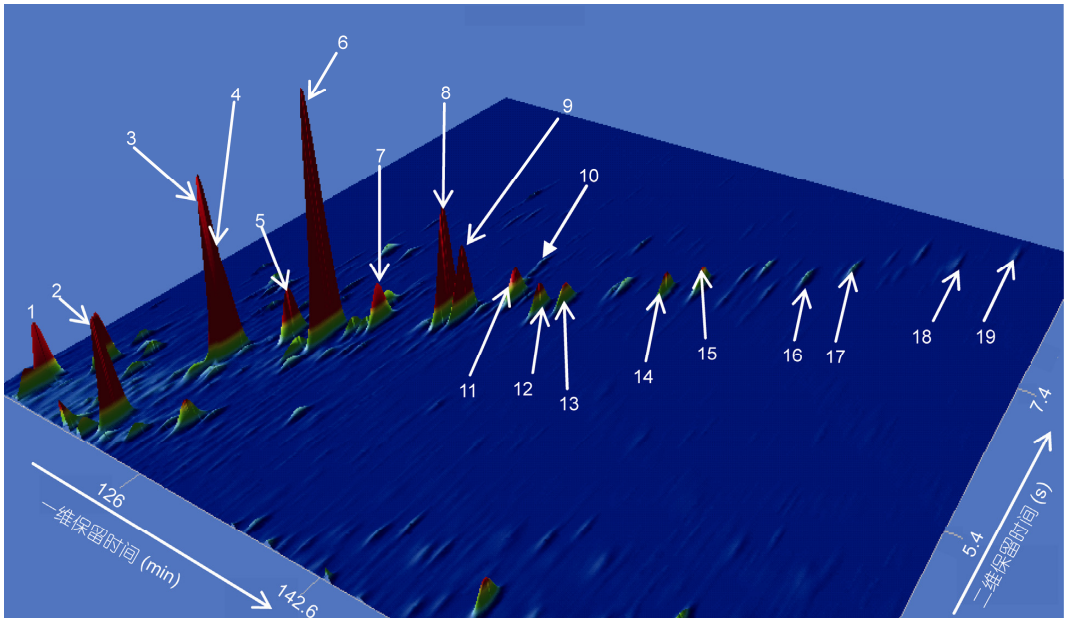

图 3　NP511 井饱和烃中藿烷类化合物在 GC×GC-FID 下的全离子流 3D 图

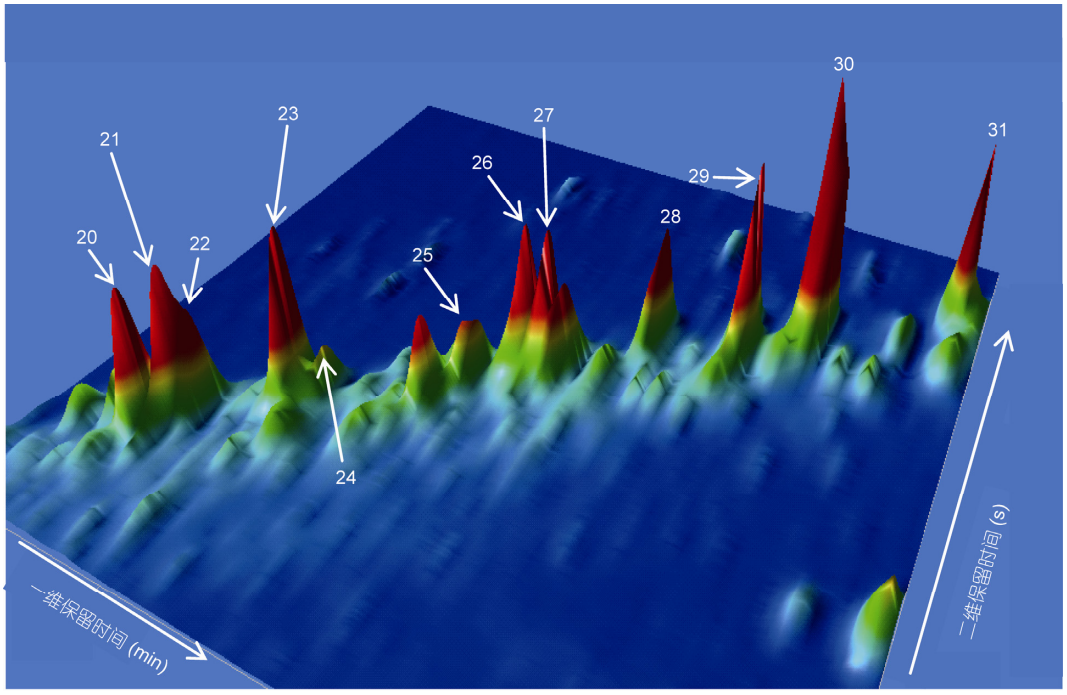

图 4　NP511 井饱和烃中甾烷类化合物在 GC×GC-FID 下的全离子流 3D 图

表 4　NP511 井样品中主要生物标志化合物的 GC×GC-FID 定量结果

序号	化合物	含量(mg kg^{-1})	序号	化合物	含量(mg kg^{-1})
1	Ts	1063.7	17	17α, 21β-29-C_{34}四升藿烷 22R	488.6
2	Tm	1720.11	18	17α, 21β-29-C_{35}五升藿烷 22S	138.7
3	17α, 21β-30-C_{29}藿烷	5430.77	19	17α, 21β-29-C_{35}五升藿烷 22R	77.66
4	18α-30-C_{29}Ts	3757.96	20	5α, 14α, 17α-C_{27}甾烷 20S	2182.48
5	17β, 21α-30-C_{29}莫烷	1646.9	21	5α, 14β, 17β-C_{27}甾烷 20R	531.39
6	17α, 21β-C_{30}藿烷	9260.87	22	5α, 14β, 17β-C_{27}甾烷 20S	510.18
7	17β, 21α-C_{30}莫烷	1448.89	23	5α, 14α, 17α-C_{27}甾烷 20R	2677.65
8	17α, 21β-29-C_{31}升藿烷 22S	4551.21	24	13β, 17α-C_{29}重排甾烷 20R	1570.65
9	17α, 21β-29-C_{31}升藿烷 22R	3723.06	25	5α, 14α, 17α-C_{28}甾烷 20S	389
10	伽马蜡烷	198.54	26	5α, 14β, 17β-C_{28}甾烷 20R	581.72
11	17β, 21α-29-C_{31}升莫烷 22S+22R	1672.15	27	5α, 14β, 17β-C_{28}甾烷 20S	246.78
12	17α, 21β-29-C_{32}二升藿烷 22S	1379.29	28	5α, 14α, 17α-C_{28}甾烷 20R	1800.22
13	17α, 21β-29-C_{32}二升藿烷 22R	1398.83	29	5α,14α,17α-C_{29}甾烷 20S	982.64
14	17α, 21β-29-C_{33}三升藿烷 22S	1376.85	30	5α,14β,17β-C_{29}甾烷 20R+20S	2581.82
15	17α, 21β-29-C_{33}三升藿烷 22R	1375.16	31	5α,14α,17α-C_{29}甾烷 20R	2469.55
16	17α, 21β-29-C_{34}四升藿烷 22S	461.72			

2.4　重复性

取 O43 井原油样品的饱和烃组分用新建方法重复分析 7 次, 得到 18 个常用藿烷、伽马蜡烷、以及 9 个常用甾烷的定量结果(表 5), 7 次重复试验的 RSD%(相对标准偏差)小于 5%, 说明该方法重复性好, 满足生物标志化合物定量分析的要求.

2.5　标样的选择与比较

为验证不同内标化合物对 GC×GC-FID 化合物定量结果的影响, 实验选择 4 种化学结构不同的标准物质, 分别是 $C_{24}D_{50}$, D_{16}-金刚烷, 5α-雄甾烷和氘代蒽作为内标化合物加入到分析样品中, 计算四种标准物质对表 4 中各个化合物的含量并做比较(列出其中对 Tm 的定量结果于表 6). 结果显示, 虽然选择的四个标样物质有烷烃、多环烷烃和芳烃的结构区别, 但是在 7 个样品中由它们分别计算得到的 Tm 化合物的定量结果偏差均在5%以内. 碳氢化合物对 FID 检测器的响应因子基本一致, 任何一种无共馏干扰的烃类都可用作定量分析的标样. 说明该方法标样选用方便, 易于推广.

2.6　GC×GC-FID 与 GC-MS 方法分析结果的比较

GC-MS 是目前国内外定量生物标志化合物的常用方法, GC×GC-FID 是全新的化合物定量方法, 两者对相同样品的定量结果到底存在多大差别一直未讨论过. 本文用新建的 GC×GC-FID 方法和传统的 GC-MS 方法分别分析 NP511 井样品饱和烃馏分, 根据 5α-雄甾烷计算得到常用生标化合物的定量结果并作比较, 列于图 5. 从图 5 上可以看出, 藿烷类化合物在两台仪器上得到的定量结果偏差较大, GC- MS 仪器得到的结果普遍偏高, 其中 17β, 21α-C_{30} 莫烷在 GC-MS 上的定量结果是其在 GC×GC-FID 上的近 9 倍. 造成这种现象的原因首先与内标化合物的选择有关. 实验用于定量的内标化合物 5α-雄甾烷是四元环结构, 而藿烷类化合物是五元环结构. 两者无论是在化学结构上还是在裂解机理和裂解碎片离子上都有很大不同. 用选择离子 *m/z* 217 下 5α-雄甾烷的峰面积积分结果去计算选择离子 *m/z* 191 下藿烷类化合物的含量, 得到的结果与实际结果偏差较大. 其次, 与共馏峰以及柱流失物质干扰有关. 藿烷类化合物与三环萜烷类化合物以及柱流失物质具有相同的特征碎片离子 *m/z* 191, GC-MS 在此离子下做藿烷类化合物的峰面积积分时, 易受后两者的干扰而得到错误的积分结果(王汇彤等, 2011) .

相比之下, 甾烷类化合物在两台仪器上得到的结果偏差较小. 原因在于 5α-雄甾烷与甾烷类化合物一样分子结构架均是四元环, 它们有相同的特征离子 *m/z* 217. 因此在特征离子 *m/z* 217 下用 5α-雄甾烷计算得到的甾烷类定量结果较为精确, 与 FID 检测器

表 5　O43 井样品 7 次重复分析的定量结果

序号	化合物	第 1 次实验结果(mg kg^{-1})	第 2 次实验结果(mg kg^{-1})	第 3 次实验结果(mg kg^{-1})	第 4 次实验结果(mg kg^{-1})	第 5 次实验结果(mg kg^{-1})	第 6 次实验结果(mg kg^{-1})	第 7 次实验结果(mg kg^{-1})	RSD (%)
1	Ts	74.87	74.82	72.43	75.11	67.03	74.08	74.35	3.93
2	Tm	243.17	235.55	226.49	240.76	219.6	244.23	245.08	4.17
3	17α, 21β-30-C_{29} 藿烷	793.85	767.73	740.6	791.82	715.55	805.57	810.72	4.60
4	18α-30-C_{29}Ts	108.12	104.65	99.79	107.26	94.65	106.89	107.54	4.86
5	17β, 21α-30-C_{29} 莫烷	92.07	95.66	99.12	101.35	98.66	93.27	94.25	3.56
6	17α, 21β-C_{30} 藿烷	1994.05	1957.02	1900.99	2023.14	1764.59	1998.69	2012.54	4.70
7	17β, 21α-C_{30} 莫烷	277.19	276.76	267.8	281.6	268.29	279.49	244.13	4.76
8	17α, 21β-29-C_{31} 升藿烷 22S	383.57	380.14	368.54	379.59	332.88	384.65	385.93	5.05
9	17α, 21β-29-C_{31} 升藿烷 22R	271.41	270.43	271.36	276.49	250.92	263.8	264.2	3.12
10	伽马蜡烷	374.62	365.46	357.88	377.87	343.02	372.25	374.85	3.39
11	17β, 21α-29-C_{31} 升莫烷 22S+22R	50.74	48.22	48.45	50.5	44.57	50.98	51.67	4.98
12	17α, 21β-29-C_{32} 二升藿烷 22S	209.71	189.14	184.91	199.05	182.72	195.77	196.15	4.77
13	17α, 21β-29-C_{32} 二升藿烷 22R	162.28	155.06	151.43	160.31	159.92	154.96	145.77	3.71
14	17α, 21β-29-C_{33} 三升藿烷 22S	109.36	107.89	107.52	110.97	95.36	109.25	109.38	4.95
15	17α, 21β-29-C_{33} 三升藿烷 22R	75.35	72.13	69.73	72.96	69.39	71.98	77.04	3.83
16	17α, 21β-29-C_{34} 四升藿烷 22S	42.34	43.17	44.78	46.49	45.54	44.01	46.71	3.69
17	17α, 21β-29-C_{34} 四升藿烷 22R	27.57	28.32	27.26	30.61	29.82	29.51	29.16	4.24
18	17α, 21β-29-C_{35} 五升藿烷 22S	30.11	27.77	27.44	28.98	26.79	30.61	29.88	5.14
19	17α, 21β-29-C_{35} 五升藿烷 22R	18.54	18.66	18.08	17.16	17.09	18.52	18.35	3.67
20	5α, 14α, 17α-C_{27} 甾烷 20S	566.6	553.17	529.19	557.49	516.02	567.7	571.08	3.82
21	5α, 14β, 17β-C_{27} 甾烷 20R	589.02	572.82	549.15	577.67	531.03	587.02	588.44	3.92
22	5α, 14β, 17β-C_{27} 甾烷 20S	641.61	639.18	612.01	628.99	567.74	619.46	628.18	4.05
23	5α, 14α, 17α- C_{27} 甾烷 20R	808.04	782.34	750.79	791.67	721.78	801.42	804.98	4.14
24	13β, 17α-C_{29} 重排甾烷 20R	357.32	355.02	332.26	351.95	390.49	352.21	353.95	4.85
25	5α, 14α, 17α-C_{28} 甾烷 20R	770.57	761.96	736.84	763.96	819.37	754.47	757.55	3.35
26	5α,14α,17α-C_{29} 甾烷 20S	1449.46	1417.97	1530.5	1529.59	1448.84	1413.19	1470.05	3.28
27	5α,14β,17β-C_{29} 甾烷 20R+20S	2522.67	2477.58	2411.02	2498.91	2296.57	2576.43	2601.74	4.18
28	5α,14α,17α-C_{29} 甾烷 20R	1224.24	1196.57	1161.62	1231.83	1296.62	1233.24	1239.47	3.37

表 6　7 个样品中 4 个标准化合物对 Tm 的定量结果

井号	O43	NP4-15	NP4-15	NP5-96	NP509	NP509	NP511
井深(m)	4321~4364	3096.64	3098.65	3902.5	3344.95	3345.9	3564.52
层位	K_1g	Ed^3	Ed^3	Es^1	Ed^3	Ed^3	Ed^3
选择的内标物质(mg kg^{-1})							
氘代蒽	53.96	714.29	741.27	390.94	968.92	714.24	984.01
5α-雄甾烷	52.29	668.68	674.48	364.92	1032.42	668.38	1063.70
D_{16}-金刚烷	55.99	708.36	668.02	379.90	995.93	712.68	979.86
$C_{24}D_{50}$	51.54	659.25	692.39	410.68	1062.31	730.76	1063.83
RSD(%)	3.69	4.03	4.77	4.98	4.03	3.78	4.62

的定量结果也具有可比性. 当然, 也有几个甾烷化合物在两台仪器上的定量结果有较大差别, 如 5α, 14α, 17α-C_{27} 甾烷 20R 和 5α, 14α, 17α-C_{29} 甾烷 20R 等. 造成这种差别的原因与 GC-MS 的色谱分离度、共馏峰干扰以及基线噪音干扰等因素有关(王汇彤等, 2011). 从图 4 可以看出, 甾烷类化合物在色谱柱上出峰比较密集, 且各个化合物间沸点差异小. 常规 GC-MS 的色谱柱分辨率低, 柱容量小, 含量较高的化合物不易被分开, 含量较低的化合物易受基线噪音影响, 从而影响定量结果.

从图 5 还可以看出, 虽然两台仪器得到的化合物含量相差很大, 但同系列化合物之间的含量比值具有一定的规律. 在正常原油或岩石抽提物样品中, 对不需要准确定量的一些常规的地球化学参数, 在排除共馏峰和基线噪音干扰等情况下, GC-MS 和 GC×GC-FID 两台仪器的认识应该是一致的. 但在非正常原油或混源油中, GC×GC-FID 的定量结果能够提供更精确的数据以帮助混源油比例的计算. 在生物降解原油中, 随着降解程度的增加, 某些地球化学参数变化不明显, 但是单个生物标志化合物的绝对含量变化巨大. Later 等(2012)就指出, 一些生物标志化合物的绝对含量变化更能反映生物降解的程度(Larter 等, 2012). 因此, GC×GC-FID 得到的定量结果具有更重要的意义.

3　结论

利用全二维气相色谱的高分辨率和化合物在二维空间上的展布, 使得饱和烃中的甾烷、藿烷类生物标志化合物与其共馏的化合物完全分开, 实现了氢火焰离子化检测器对生物标志化合物的绝对定量检测. 通过人工配制标准溶液, 得到相同样品在不同仪

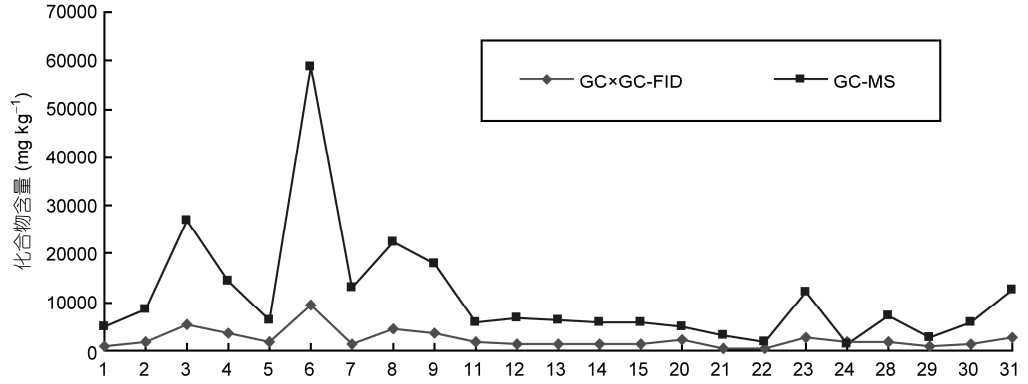

图 5　用 GC×GC-FID 和 GC-MS 分别分析 NP511 井样品得到的常规生物标志化合物的定量结果比对图

横坐标是化合物序号, 该序号与表 4 中的化合物序号一致

器上的定量结果. GC×GC-FID 的结果与原始浓度以及 GC-FID 的结果做对比, 验证了该定量方法的可靠性. 7 次重复性实验的误差小于 5%说明本方法重复性好. 与目前广泛使用的 GC-MS 方法相比, 该方法的分析结果更加真实可信, 能够为混源油混合比例的计算、油源对比、判别生物降解程度等提供客观、有效的数据. 同时该方法具有标样选用范围广(任何一种无共馏干扰的烃类都可用作定量分析的标样)、分离度高、无共馏化合物、无相同特征离子峰干扰等优点, 能够得到客观、准确的生物标志化合物定量分析方法, 为石油地球化学工作者开展研究提供了科学、有效的技术新手段.

参考文献

陈建平, 邓春萍, 宋孚庆, 等. 2007. 用生物标志物定量计算混合原油油源的数学模型. 地球化学, 36: 205–214

倪春华, 包建平, 王鹏辉, 等. 2005. 生物降解原油的油源对比研究新进展. 新疆石油地质, 26: 711–714

王汇彤, 魏彩云, 宋孚庆, 等. 2009. 细硅胶层析柱对饱和烃和芳烃的分离. 石油实验地质, 31: 312–314

王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 2010a. 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. 质谱学报, 31: 18–27

王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 2010b. 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. 科学通报, 55: 2124–2130

王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 2011. 全二维气相色谱/飞行时间质谱与常规色质分析的地球化学参数对比. 中国科学: 地球科学, 41: 1586–1595

许国旺. 2004. 现代实用气相色谱. 北京: 化学工业出版社、化学与应用化学出版中心

张志荣, 宋晓莹, 张渠. 2008. 生物标志化合物色谱-质谱定量分析研究. 石油实验地质, 8: 405–407

Aguiar A, Júnior A I S, Azevedo D A, et al. 2010. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils. Fuel, 89: 2760–2768

Ávila B M F, Aguiar A, Gomes A O, et al. 2010. Characterization of extra heavy gas oil biomarkers using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. Org Geochem, 41: 863–866

Ávila B M F, Pereira R, Gomes A O, et al. 2011. Chemical characterization of aromatic compounds in extra heavy gas oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. J Chromatogr A, 1218: 3208–3216

Beens J, Brinkman Udo A Th. 2000. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. TrAc-Trend Anal Chem, 19: 260–275

Frysinger G S, Gains R B. 2001. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography. J Sep Sci, 24: 87–96

Larter S, Huang H P, Adams J, et al. 2012. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. Org Geochem, 45: 66–76

Peters K E, Moldowan J M. 1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey: Prentice-Hall

Reddy C M, Nelson R K, Sylva S P, et al. 2007. Identification and quantification of alkene-based drilling fluids in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame ionization detection. J Chromatogr A, 1148: 100–107

Theissen K M, Zinniker D A, Moldowan J M, et al. 2005. Pronounced occurrence of long-chain alkenones and dinosterol in a 25000-year lipid molecular fossil record from Lake Titicaca, South America. Geochim Cosmochim Acta, 69: 623–636

Ventura G T, Raghuraman B, Nelson R K, et al. 2010. Compound class oil fingerprinting techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography(GC×GC). Org Geochem, 41: 1026–1035

Wang Z D, Fingas M, Landriault M, et al. 1997. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. J Chromatogr A, 775: 251–256

Wang Z D, Fingas M, Sergy G. 1994. Study of 22-year-old arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. Environ Sci Technol, 28: 1733–1746

Xu L, Reddy C M, Farrington J M, et al. 2001. Identification of a novel alkenone in Blank Sea sediments. Org Geochem, 32: 633–645