中国科学: 地球科学 2011 年 第 41 卷 第 11 期: 1586 ~ 1595
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

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

王汇彤[①②③*], 翁娜[①②], 张水昌[①②③], 朱光有[①②③], 魏彩云[①②]

① 中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心, 北京 100083;
② 中国石油股份公司油气地球化学重点实验室, 北京 100083;
③ 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: 2010-10-20; 接受日期: 2011-05-11
中国石油天然气股份公司科技部项目(石油地质实验新技术、新方法研究)(编号: 2008A-0603)资助

摘要 利用全二维气相色谱/飞行时间质谱和气相色谱/质谱分别对原油的饱和烃和芳烃组分进行分析, 比较了一些常用的油气地球化学参数在两种仪器上的差异. 结果表明, 在计算的 23 个常用油气地球化学参数中, 有 10 个参数的偏差在 5%以内, 说明部分油气地球化学参数在两种不同的仪器上分析结果基本一致. 但对于伽马蜡烷/α β-藿烷、Ts/Tm、2-乙基萘/1-乙基萘(ENR)、(2,6-二甲基萘+2,7-二甲基萘)/1,5-二甲基萘(DNR)等参数, 两种仪器的结果偏差较大; 一些低含量的化合物在常规的色谱-质谱上检测不到, 无法获得相关的地球化学参数. 产生上述问题的原因在于常规色质在分析时受色谱柱分离能力和柱容量的限制, 化合物易形成"共馏峰", 影响峰面积积分结果, 低含量的化合物易受基线噪音和其他物质的干扰而无法检出. 全二维气相色谱/飞行时间质谱在有效消除"共馏峰"及分离能力上要强于常规色质分析, 能得到相对更真实的基线, 在化合物的峰面积积分结果上更为精确, 从而得到更客观的油气地球化学参数. 因此, 全二维气相色谱/飞行时间质谱可能成为油气地球化学研究的有效工具之一.

关键词
全二维气相色谱
飞行时间质谱
气相色谱/质谱
地球化学参数

气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)在石油地质研究中应用广泛, 是原油和岩石可溶有机质中生物标记化合物等有机化合物定性、定量分析的常用手段. 分析结果可用于判断油气性质(类型与成熟度)、进行油气源对比、判识沉积环境、地层划分、确定生油层和储油层亲缘关系等[1]. 但由于常规气相色谱的峰容量和分离能力有限, 在分析化合物种类多于 250 的复杂样品时, 会形成一个基线鼓包 UCM (unresolved complex mixture), 无法满足对化合物精准分析的要求[2]. 与其联用的四级杆质谱仪提供的质谱信息较为简单, 且受干扰离子影响化合物的质谱图与标准谱库的谱图差别较大, 无法为未知化合物的判定提供有效依据[3]. 因此, GC-MS 主要采用选择离子的方式对已知的化合物进行定性、定量分析.

为了弥补 GC-MS 分析的不足, 人们从色谱和质谱两个方向对仪器进行了改进. 在色谱方面, 传统多

英文引用格式: Wang H T, Weng N, Zhang S C, et al. Comparison of geochemical parameters derived from comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry and conventional gas chromatography-mass spectrometry. Sci China Earth Sci, 2011, doi: 10.1007/s11430-011-4318-7

维色谱(如 GC+GC)拓展了一维色谱的分离能力, 可以分析复杂体系中感兴趣的馏分信息[4]. 在质谱方面, 串联质谱(如气相色谱/质谱/质谱)或三级四极质谱的应用弥补了 GC-MS 在质谱检测方面的不足. 它们可以减少 GC 共馏峰的干扰, 提高信噪比, 从而得到较为精确的质谱信息. 尽管用串联质谱可以鉴别出石油复杂混合物中的单体化合物和化合物群族[3], 但是它和传统多维色谱都无法做到一次进样就得到样品的全部信息.

全二维气相色谱(GC×GC)是多维色谱的一种, 但不同于常规的二维色谱. 二维色谱(GC+GC)是两根色谱柱简单连接, 而全二维气相色谱的柱系统是由分离机理不同而又相互独立的两支色谱柱通过一个调制器连接而成. 调制器的作用就是捕获第一根色谱柱分出的馏分, 经过聚焦后以脉冲的方式进入第二根柱子进行分离, 因此用全二维气相色谱分析复杂样品, 能够一次得到样品的主要信息[5~7]. 全二维气相色谱具有分辨率高、灵敏度好、峰容量大以及定性更有规律可循等特点. 用全二维气相色谱分析石油样品, 样品不用经过前处理可以直接进样, 较之一维色谱质谱大大节省了时间[8,9]. 在分离能力上, 它比普通 GC 至少高出一个数量级, 较于 GC-MS 有更强的分离能力[10~12]. 由于两根柱子不同的分离效果, 以往在一维色谱上按照沸点分不开的物质, 在二维色谱柱上可以按照极性很好的被分开, 因此, 全二维气相色谱能够更好的解决“共馏峰”问题, 很多学者已经在这方面做了研究[13,14]. 与它匹配的飞行时间质谱(TOFMS)有极快的响应速度, 较高的灵敏度, 高采集频率(每秒产生 1~500 幅谱图)和对测定对象没有质量范围限制等特点, 能得到化合物较为清晰的质谱信息, 为未知化合物的定性提供了有力依据[15]. 全二维气相色谱与飞行时间质谱的联用更加适合复杂体系的定性定量.

随着全二维气相色谱/飞行时间质谱在不同领域应用的开展, 有人对它的分析结果能否与过去常规的色质分析结果一致或者可比产生了疑问, 不同领域的分析人员对此作过研究. 比如, Blumberg 等[16]和 Schoenmakers 等[17]对比了 GC×GC 和 GC 的分析能力, 认为 GC×GC 在分析复杂样品上更有优势; Zhu 等[18]利用 GC×GC-TOFMS 和 GC-MS 在分析烟用香精成分, 发现 GC×GC 在分析复杂基质中的痕量物质上比 GC-MS 更有优势, 并用 GC×GC-FID 对样品进行了定量分析. 对于石油地质样品, 全二维气相色谱/飞行时间质谱与常规的色谱/质谱分析结果的比较还没有报道.

本文在建立饱和烃、芳烃的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析方法和图谱鉴别的基础上[8,9], 用全二维气相色谱/飞行时间质谱仪和色谱/质谱仪器分别对原油的饱和烃及芳烃组分进行了分析, 并利用这些分析数据计算一些常用的地球化学参数, 讨论了两台仪器结果偏差的原因, 进一步探讨了全二维气相色谱/飞行时间质谱在石油地质实验中的应用问题.

1 实验部分

1.1 GC-MS 实验条件

DSQ Ⅱ 四级杆气质联用仪(GC-MS)(Thermo Fisher Scientific 公司), 色谱柱为美国 J&W Scientific 公司产品, GC-MS 实验条件如表 1 所示.

1.2 GC×GC-TOFMS 实验条件

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 Agilent7890 气相色谱仪和双喷口热调制器组成; 飞行时间质谱仪为美国 LECO 公司的 PegasusⅣ, 数据处理系统为 Chroma TOF 软件. 色谱柱均为美国 J&W Scientific 公司产品, GC×GC-TOFMS 实验条件如表 2 所示.

1.3 样品及试剂

正己烷(分析纯)和二氯甲烷(分析纯), 购自北京化工厂, 使用前进一步提纯. 细硅胶(100~200 目, 200℃下活化 4 小时)

本文共选取 6 个样品进行分析. 一个是取自塔里木盆地轮南地区轮古 7 井的 LG7 原油, 一个是取自玉门油田柳 43 井的 O43 原油, 剩下 4 个原油取自辽河盆地, 相应编号为 C1~C4, 其中 C1 和 C2 为未降解原油, C3 为轻度降解原油, C4 为中度降解原油.

饱和烃、芳烃制备: 1) 取原油样品 60 mg 左右, 用适量正己烷(重蒸过的分析纯)溶解. 2) 取细硅胶 6 g 转入玻璃柱中, 震荡压实. 少许正己烷淋洗后, 将原油样品溶液分几次全部转入玻璃柱中. 3) 当柱子下端溶液流出时, 分批加 10 mL 正己烷, 收集饱和烃馏分; 加 20 mL 二氯甲烷淋洗, 收集芳烃馏分. 过柱

表 1　GC-MS 实验条件

	饱和烃分析方法	芳烃分析方法
色谱柱	HP-5MS 60 m×0.25 mm×0.25 μm	HP-5MS 60 m×0.25 mm×25 μm
升温程序	100℃(5 min) $\xrightarrow{4℃/min}$ 220℃ $\xrightarrow{2℃/min}$ 320℃(15 min)	100℃(5 min) $\xrightarrow{3℃/min}$ 320℃(20 min)
进样口温度(℃)	300	300
进样量(μL)	1	1
进样模式	不分流	不分流
载气	He 气, 1 mL/min	He 气, 1 mL/min
传输线温度(℃)	280	280
电离能量(eV)	−70	−70
检测器电压 (V)	1324	1324
质量方式及扫描范围	选择离子扫描	选择离子扫描
离子源温度(℃)	250	250
采集延迟时间(min)	8	8

表 2　GC×GC-TOFMS 实验条件

	饱和烃分析方法	芳烃分析方法
一维柱系统	Petro, 50 m×0.2 mm × 0.5 μm	Petro, 50 m×0.2 mm × 0.5 μm
二维柱系统	DB-17HT, 3 m×0.1 mm × 0.1 μm	DB-17HT, 3 m×0.1 mm × 0.1 μm
一维柱子升温程序	80℃(0.2 min) $\xrightarrow{2℃/min}$ 310℃(25 min)	80℃(0.2 min) $\xrightarrow{2℃/min}$ 310℃(25 min)
二维柱子升温程序	100℃(0.2 min) $\xrightarrow{2℃/min}$ 330℃(25 min)	90℃(0.2 min) $\xrightarrow{2℃/min}$ 320℃(25 min)
进样口温度(℃)	300	300 ℃
进样量(L)	1	1
进样模式	Split 40 : 1	Split 50∶1
载气	He, 流速为 1.8 mL/min	He, 流速为 1.8 mL/min
调制器温度	比一维炉温高 30℃	比一维炉温高 30℃
调制周期	10 s, 其中 2.5 s 热吹时间	10 s, 其中 2.5 s 热吹时间
传输线温度(℃)	280	280
电离能量(eV)	−70	−70
检测器电压(V)	1475	1475
采集速率(谱图/s)	100	100
质量扫描范围(u)	40~520	40~520
离子源温度(℃)	240	240
采集延迟时间(min)	11	13

子同时用紫外灯照射, 通过观察荧光来控制加入溶剂的量. 用氮吹仪吹至约 1 mL 转至进样瓶[19].

2　结果与讨论

2.1　GC-MS 和 GC×GC-TOFMS 结果比较

用 GC-MS 和 GC×GC-TOFMS 分析 6 个样品的饱和烃、芳烃组分, 用峰面积积分法得到化合物的峰高、峰面积信息, 并计算一些常用的地球化学参数[20~27]. 表 3 列出的是用 GC-MS 和 GC×GC-TOFMS 分别分析 6 个样品, 经过计算得到的地球化学参数信息. 根据表 3 的数据, 表 4 列出了这两种方法的对比结果.

针对 GC×GC-TOFMS 这种新型仪器, 我们对它的重复性进行了考察. 选取 O43 样品的饱和烃组分, 在相同条件下用 GC×GC-TOFMS 分析三次, 计算它们的相对标准偏差(RSD), 结果列于表 5. 从中可以出相对标准偏差≤3.34%, 说明 GC×GC-TOFMS 适合复杂混合物体系的分析.

表 3　用 GC-MS 和 GC×GC-TOFMS 分析得到的地球化学参数结果 a)

地球化学参数	GC-MS						GC×GC-TOFMS					
样品号	O43	LG7	C1	C2	C3	C4	O43	LG7	C1	C2	C3	C4
Ts/Tm	0.30	0.30	1.03	1.23	0.97	0.95	0.31	0.32	1.13	1.31	1.06	1.07
Ts/(Ts+Tm)	0.23	0.26	0.50	0.51	0.49	0.49	0.23	0.26	0.52	0.58	0.51	0.52
Ts/C_{30}17α(H)-藿烷	0.04	0.21	0.11	0.15	0.11	0.11	0.03	0.21	0.12	0.16	0.12	0.12
ααα- C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)	0.48	0.50	0.34	0.38	0.33	0.40	0.49	0.53	0.25	0.32	0.30	0.35
C_{29} ββ / (ββ+αα)	0.41	0.54	0.35	0.40	0.35	0.39	0.43	0.57	0.37	0.39	0.32	0.39
碳优势指数 CPI	1.24	1.01	1.19	1.16	1.20	1.21	1.17	0.98	1.20	1.20	1.14	1.17
奇偶优势 OEP	1.14	0.99	1.12	1.09	1.15	1.14	1.14	1.00	1.18	1.11	1.19	1.12
MPⅠ	0.49	0.45	0.46	0.45	0.44	0.42	0.46	0.42	0.43	0.43	0.42	0.39
MPⅡ	0.27	0.26	0.24	0.23	0.23	0.22	0.26	0.25	0.22	0.21	0.22	0.20
甲基萘比 MNR	1.82	1.46	1.18	1.14	1.29	1.28	1.65	1.33	1.08	1.13	1.36	1.17
乙基萘比 ENR	4.58	2.80	1.94	1.11	1.75	2.76	3.56	2.25	2.15	0.98	2.15	2.10
二甲基萘比 DNR	7.64	4.98	4.07	5.12	4.44	4.22	5.82	4.34	4.99	3.53	4.81	3.38
甲基菲比 MPR	1.00	1.14	1.06	1.02	0.99	1.32	0.94	1.04	0.98	0.94	0.91	1.13
甲基菲指数 MPI	0.62	0.60	0.72	0.63	0.69	0.71	0.57	0.58	0.57	0.57	0.56	0.57
MDI	–	–	–	–	–	–	–	0.49	0.42	0.40	0.34	0.48
MAI	–	–	–	–	–	–	0.53	0.54	0.55	0.60	0.49	0.56
DMAI	–	–	–	–	–	–	0.47	0.30	0.43	0.47	0.38	0.44
伽马蜡烷/αβ-藿烷	0.25	0.08	0.01	0.02	0.01	0.03	0.23	0.06	0.01	0.02	0.01	0.02
Pr/Ph	0.68	0.64	1.83	2.24	1.64	1.67	0.70	0.71	1.64	2.37	1.60	1.55
1, 2, 5-三甲基萘/菲	0.77	0.39	1.79	0.97	1.46	1.41	0.71	0.41	2.04	0.94	1.67	1.44
二苯并噻吩/菲	0.04	0.67	0.11	0.19	0.11	0.16	0.04	0.69	0.10	0.18	0.10	0.15
三芳甾烷 C_{28} / (C_{26}~C_{28})	0.59	0.77	0.47	0.50	0.47	0.42	0.63	0.82	0.46	0.46	0.43	0.41
ααα(20R)甾烷 C_{28}/C_{29}	0.57	0.42	0.47	0.48	0.53	0.41	0.57	0.44	0.51	0.50	0.52	0.43

a) 表 3 中 MPⅠ和 MPⅡ是与芳烃有关的地球化学参数. 其中 MPⅠ=(3-甲基菲 + 2-甲基菲)/(3-甲基菲 + 2-甲基菲 + 9-甲基菲 + 1-甲基菲); MPⅡ= 2-甲基菲/(3-甲基菲 + 2-甲基菲 + 9-甲基菲 + 1-甲基菲); MNR=2-甲基萘/1-甲基萘; 其他参数公式如下: ENR=2-乙基萘/1-乙基萘; DNR=(2, 6-二甲基萘+2, 7-二甲基萘)/1, 5-二甲基萘; MPR=2-甲基菲/1-甲基菲; MPI=1.5×(2-甲基菲+3-甲基菲)/(菲+1-甲基菲+9-甲基菲); MDI=4-甲基双金刚烷/(1- + 3- + 4-甲基双金刚烷); MAI=1-甲基金刚烷/(1- + 2-甲基金刚烷); DMAI=1, 3-二甲基金刚烷/(1, 2- + 1, 3-二甲基金刚烷). "–"代表未检出

2.2　结果讨论

根据表 4, 我们对 23 个常用地化参数的对比结果作如下讨论.

1) 在分析的 6 个样品中, 有 10 个参数在两台仪器上的计算结果偏差均小于 5%, 属于仪器分析允许的误差范围, 说明两种仪器在这些地化参数分析结果上一致. 其中碳优势指数 CPI 和奇偶优势 OEP 相比于其他地球化学参数需要计算的更加精确. 它们是用来估计原油成熟度的重要指标, 当 OEP 取 1.20 和 1.0 时, 尽管这两个数值的偏差只有 9%, 但它在地球化学上的意义就完全不同. OEP<1.20 时有机质进入生油门限, OEP 接近 1.0 时进入成熟阶段[22]. 在本次实验中, 分别用两台不同仪器的分析结果计算 6 个原油样品的 CPI 和 OEP 数值, 两台仪器的偏差均小于 3%, 说明用 GC×GC/TOFMS 计算出的 OEP 和 CPI 值完全可以满足地化应用的要求.

2) 23 个常用的地球化学参数中有 13 个参数在两种仪器上的比较结果偏差较大, 可分为以下 4 种情况讨论.

(1) 在两台仪器上均能检出, 但由于"共馏峰"影响, 一些化合物在 GC-MS 上共馏, 但在 GC×GC-TOFMS 上可以分开, 用 GC-MS 得到的峰面积积分结果不准确. 如 Ts/Tm, Ts/(Ts+Tm), 乙基萘比 ENR 和二甲基萘比 DNR.

Peters 等[3]就曾在他的著作中提出 Ts/Tm 及 Ts/(Ts+Tm)在应用时需谨慎. 在常规色质 *m/z* 191 质量色谱图上, Tm 和 Ts 往往与三环或四环萜烷同时析出, 从而导致假的 Ts/Tm 及 Ts/(Ts+Tm)比值. 在本文

表 4　采用 GC-MS 和 GC×GC-TOFMS 两台仪器得到地球化学参数的结果对比 a)

地球化学意义	样品号	O43	LG7	C1	C2	C3	C4
	地球化学参数				Δ		
成熟度判识	Ts/Tm(%)	1.63	3.39	4.64	3.25	4.08	5.60
	Ts/(Ts+Tm)(%)	0.65	0.78	2.54	6.43	2.03	2.79
	Ts/C_{30}17α(H)-藿烷(%)	1.45	1.20	4.48	4.14	1.86	4.89
	ααα- C_{29} 甾烷 20S/(20+20R)(%)	1.03	2.72	15.12	8.01	4.71	6.56
	C_{29} 甾烷异构化ββ/(ββ+αα)(%)	2.72	2.71	1.69	1.62	4.18	0.20
	碳优势指数 CPI(%)	2.53	1.51	0.78	1.73	2.41	1.65
	奇偶优势 OEP(%)	0.13	0.30	2.79	0.84	1.85	0.78
	MPⅠ(%)	3.17	4.27	3.07	2.01	3.07	3.44
	MPⅡ(%)	2.43	2.73	4.25	4.63	3.97	4.90
	甲基萘比 MNR(%)	4.92	4.56	4.30	0.49	2.66	4.51
	乙基萘比 ENR(%)	12.54	10.78	5.00	6.42	10.21	13.63
	二甲基萘比 DNR(%)	13.53	6.87	10.13	18.39	4.03	11.12
	甲基菲比 MPR(%)	3.10	4.63	3.58	3.87	4.06	7.59
	甲基菲指数 MPI(%)	4.54	1.10	11.84	5.09	10.73	10.70
	MDI	–	–	–	–	–	–
	MAI	–	–	–	–	–	–
	DMAI	–	–	–	–	–	–
沉积环境、物源判识	伽马蜡烷/αβ-藿烷(%)	4.76	11.59	10.09	17.10	9.70	32.95
	Pr/Ph(%)	1.52	4.90	5.44	2.87	1.51	3.53
	1, 2, 5-三甲基萘/菲(%)	3.93	2.53	6.53	1.27	6.67	1.22
	二苯并噻吩/菲(%)	1.37	1.10	1.79	2.15	2.53	1.62
	三芳甾烷 C_{28}/(C_{26}~C_{28})(%)	2.96	3.14	1.51	4.68	3.66	1.90
	ααα(20R)甾烷 C_{28}/C_{29}(%)	0.61	1.86	4.97	2.51	0.86	2.96

a) 表 4 中Δ表示两个数的偏差, 计算公式为$\Delta = |A_1-A_2|/(A_1+A_2)$, 其中 A_1 表示 GC-MS 的分析结果, A_2 表示 GC×GC–TOFMS 的分析结果

表 5　用 GC×GC-TOFMS 分析样品 O43 三次的重复性结果

地球化学参数	第一次	第二次	第三次	重复性(%)
Ts/Tm	0.30	0.32	0.32	1.38
Ts/(Ts+Tm)	0.22	0.26	0.26	2.11
Ts/C_{30}17α(H)-藿烷	0.03	0.04	0.04	0.41
ααα-C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)	0.50	0.48	0.47	1.92
C_{29} 甾烷ββ/(ββ+αα)	0.41	0.42	0.42	0.54
碳优势指数 CPI	1.17	1.17	1.17	0.36
奇偶优势 OEP	1.22	1.19	1.17	2.55
MAI	0.52	0.55	0.52	1.75
DMAI	0.44	0.46	0.51	3.34
伽马蜡烷/αβ-藿烷	0.20	0.19	0.20	0.59
Pr/Ph	0.78	0.79	0.79	0.83
ααα(20R)甾烷 C_{28}/C_{29}	0.57	0.59	0.58	1.12

分析的6个样品中, Tm 与 C_{30}-三环萜烷在一维气相色谱/质谱上是“共馏峰”(如图 1(c)所示), 但在全二维气相色谱上, 由于 Tm 和 C_{30}-三环萜烷的结构不同, 一个是五环三萜烷, 一个是三环萜烷, 极性的差异使它们在第二根极性色谱柱上可以很好的被分开(如图 1(a)所示), 出峰互不影响. 由此看出用 GC×GC-TOFMS 分析得到的 Ts/Tm 及 Ts/(Ts+Tm)值比 GC-MS 更为精确. 虽然用串联质谱检测由 *m/z* 370 到 *m/z* 191 的变化可以排除三环萜烷的干扰, 但需要借助前处理手段, 延长了样品分析时间. 相比之下 GC×GC-TOFMS 一次进样就可以得到全部结果更为简便.

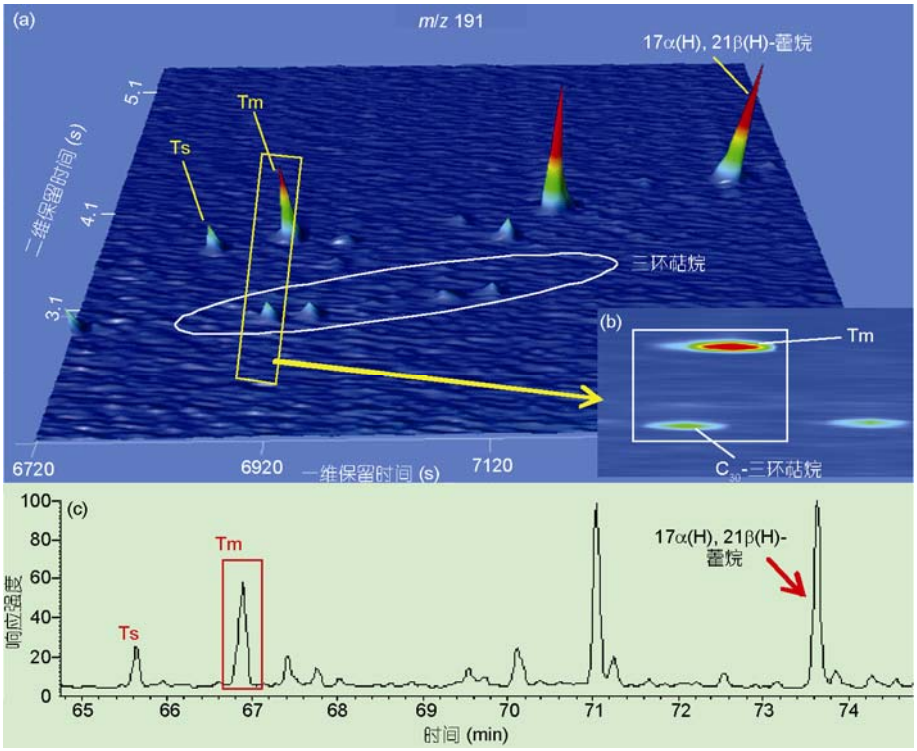


图 1　GC×GC-TOFMS 和 GC-MS 分析 LG7 饱和烃组分在 *m/z* 191 下的谱图

(a) *m/z* 191 下的全二维 3D 图; (b) *m/z* 191 下的全二维轮廓图; (c) *m/z* 191 下 GC-MS 的色谱图. 从(b)可以明显看出, Tm 和 C_{30}-三环萜烷在一维色谱柱上是共馏峰; 从(c)图中可以看出, 在 GC-MS 色谱图上 Tm 出峰位置只有一个峰

用常规 GC-MS 分析芳烃组分时, C_2-萘的出峰效果不好, 组分共馏现象存在严重. 图 2(c)所示的是 GC-MS 在选择离子 *m/z* 156 下得到的色谱图, 在图上 2-乙基萘和 1-乙基萘因为没有完全分开而互相重叠, 1,4-二甲基萘与 2,3-二甲基萘在 GC-MS 上是完全重叠的出峰, 且与 1,5-二甲基萘的峰部分重叠, 严重影响了各个化合物的峰面积积分结果.

图 2(a)是 GC×GC 在 *m/z* 156 下得到的全二维 3D 图, 从图中可以明显的看出 2-乙基萘和 1-乙基萘由于极性的差异被完全分开. 在 GC/MS 上重叠的 1,4-二甲基萘、2,3-二甲基萘和 1,5-二甲基萘在全二维上可以被分开. 因此, 用 GC×GC 得到的积分结果计算出的乙基萘比 ENR 和二甲基萘比 DNR 相比于 GC-MS 更为可靠.

(2) 在两种仪器上均能检出, 但受常规色谱分离能力的影响, 一些化合物在 GC-MS 上分离情况不好, 含量低的化合物易受其他峰的干扰而影响出峰效果, 从而使积分结果不准确. 如甲基菲比、甲基菲指数、1,2,5-三甲基萘/菲、ααα-C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)和伽马蜡烷/α, β-藿烷.

在这些经常使用的地球化学参数中甲基菲比 MPR, 甲基菲指数 MPI 和 1,2,5-三甲基萘/菲这三个参数在 4 个样品中两台仪器的结果偏差较大, 其原因与色谱的分辨能力有关. 一维色谱由于柱容量的限制, 一些性质相近的化合物不能达到分离要求, 如甲基菲类化合物. 当 3-甲基菲与 2-甲基菲、9-甲基菲与 1-甲基菲的分离度不高于 85%时, 会使积分结果不准确[22], 进而影响相应的参数计算. 从图 3(b)可以看出, GC-MS 中的 3-甲基菲与 2-甲基菲、9-甲基菲与 1-甲基菲的分离度未达到 85%, 而 GC×GC-TOFMS 的分离效果能满足要求. 此外, 由于 GC×GC 能有效的消除共馏峰的干扰, 得到相对正确基线, 因此 GC×GC-TOFMS 得到的积分结果更可靠.

在取自辽河盆地的 4 个样品 C1~C4 中, ααα-C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)参数用 GC×GC-TOFMS 分析的结果与 GC-MS 相差较大, 原因在于这 4 个样品中甾烷含量低, 用 GC-MS 分析时易受其他物质和基线噪音干扰使得积分结果存在误差. 用 GC×GC 分析, 由

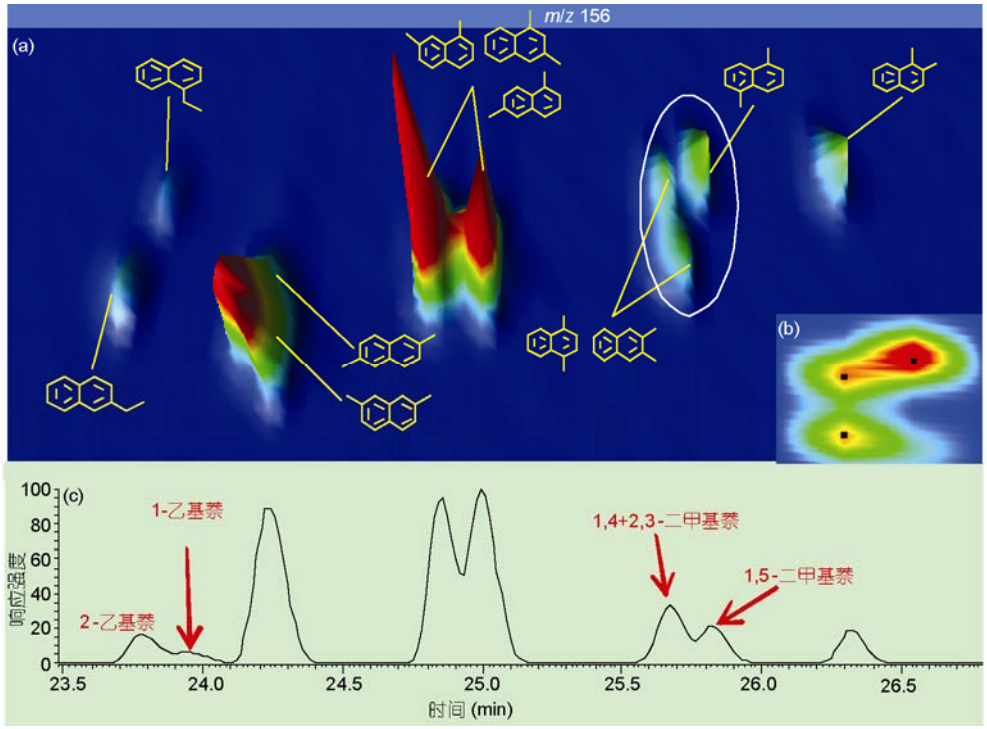


图 2　GC×GC-TOFMS 和 GC-MS 分析 LG7 饱和烃组分中 C_2-萘类物质的谱图

(a) *m/z* 156 下的全二维 3D 图; (b) *m/z* 156 下的全二维轮廓图; (c) *m/z* 156 下 GC/MS 的色谱图. 图(b)反映的是 1,4-二甲基萘、2,3-二甲基萘和 1,5-二甲基萘的分离情况, 图中黑点代表一个化合物

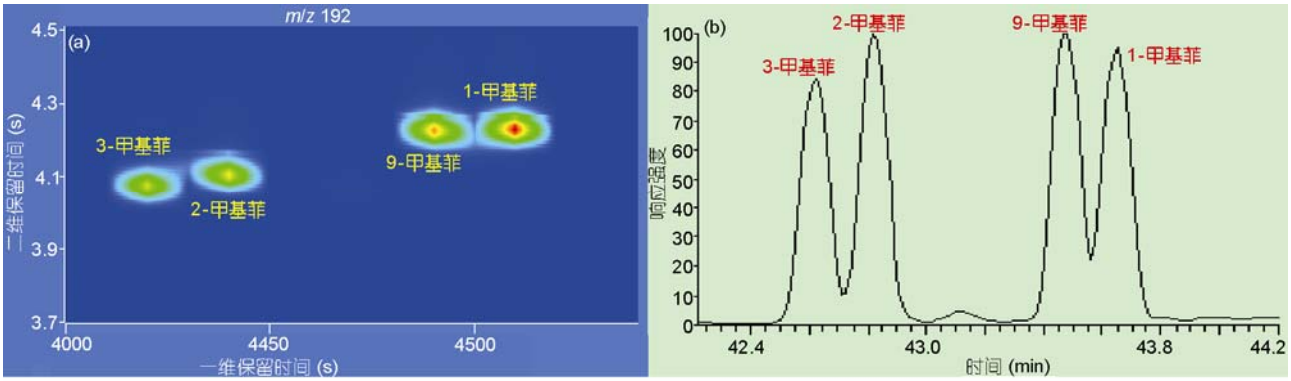


图 3　GC×GC 和 GC-MS 分析 LG7 饱和烃组分中甲基菲类物质的谱图

(a) 全二维轮廓图; (b) GC-MS 在 *m/z* 192 下的选择离子流图. 从(a)图中可以看出, 3-甲基菲和 2-甲基菲、9-甲基菲和 1-甲基菲能够完全分离; 从(b)图中可以看出, 在 GC-MS 色谱图上 3-甲基菲和 2-甲基菲、9-甲基菲和 1-甲基菲的分离度未达到 85%

于两根柱子极性的差异可以把沸点相近而极性不同的化合物在二维柱子上分开, 使它们之间互不干扰. 此外, 有国外学者指出 GC×GC 的 S/N 值要高出普通 GC 4~10 倍, 可以有效减少噪音对目标物质的干扰, 搭配高采集频率的飞行时间质谱(100 Hz), 使它在分析复杂基质的痕量物质时更有优势[28].

伽马蜡烷属于难挥发物质, 出峰温度相对较高, 气相色谱的毛细管柱随温度的升高会有柱流失现象. 温度越高, 柱流失现象越明显, 在一维色谱上会使基线抬高, 含量低的物质容易被掩盖或干扰. 柱流失物质与藿烷类物质都有 *m/z* 191 的碎片离子, 因此在选择离子 *m/z* 191 下, 藿烷类化合物受柱流失影响较大.

相比于一维色谱, 全二维气相色谱在高温时也有柱流失现象, 但由于柱流失物质与一般物质的极性差异大, 它们在二维柱子上要早于或晚于样品中的组分出峰, 因此不会影响待测组分. 在一维色谱中, 由于峰容量和分离度的限制共馏峰现象严重, 这就使得用 GC-MS 分析得到的基线相对不够真实. 全二维气相色谱大大改善了分离度, 共馏的化合物得到了进一步的分离, 因此全二维得到更为真实的基线, 对于出峰物质的峰面积积分结果也更为准确[2,18].

在我们所选取的 6 个样品中, O43 样品的伽马蜡烷含量较高, 两台仪器得到的伽马蜡烷与αβ-藿烷的比值分别为 0.25 和 0.23, 偏差为 4.76%, 是仪器分析允许的偏差范围. 其他 5 个样品中伽马蜡烷含量低, 用 GC-MS 定量时干扰物质多. 如图 4 所示, LG7 样品饱和烃组分中伽马蜡烷的含量低, 在用 GC-MS 分析得到的色谱图(如图 4(b)所示)中, 伽马蜡烷的峰形不好, 与周围物质没有被分开, 得到的积分结果不够准确. 用 GC×GC 分析时, 伽马蜡烷与周围藿烷类物质在结构和极性上的差异使得它们的出峰互不干扰, 因此能得到更为精确的化合物定量信息. 辽河盆地的 4 个样品是不同降解程度的原油, 从未降解到中度降解, 原油成分越来越复杂, 用 GC-MS 分析时, 会形成一个基线鼓包物质, 降解程度越高, 基线鼓包越大, 对化合物的峰面积积分影响越大. C4 样品是中度降解原油, 用 GC-MS 分析它的饱和烃组分时会形成一个大的基线鼓包, 伽马蜡烷在样品中含量低, 受鼓包影响大, GC-MS 的峰面积积分结果与 GC×GC-TOFMS 的积分结果较其他样品偏差更大.

(3) 两台仪器上均能检出, 高含量的化合物由于进样量过大, 出现峰拖尾现象, 使得峰面积积分不准确, 从而影响相关参数的计算结果, 如 Pr/Ph.

(4) 在 GC-MS 上不能检出, 但在 GC×GC-TOFMS 上能检出. 如与金刚烷类化合物有关的地球化学参数 MDI, MAI, DMAI.

金刚烷类化合物是原油中一种特殊的化合物,

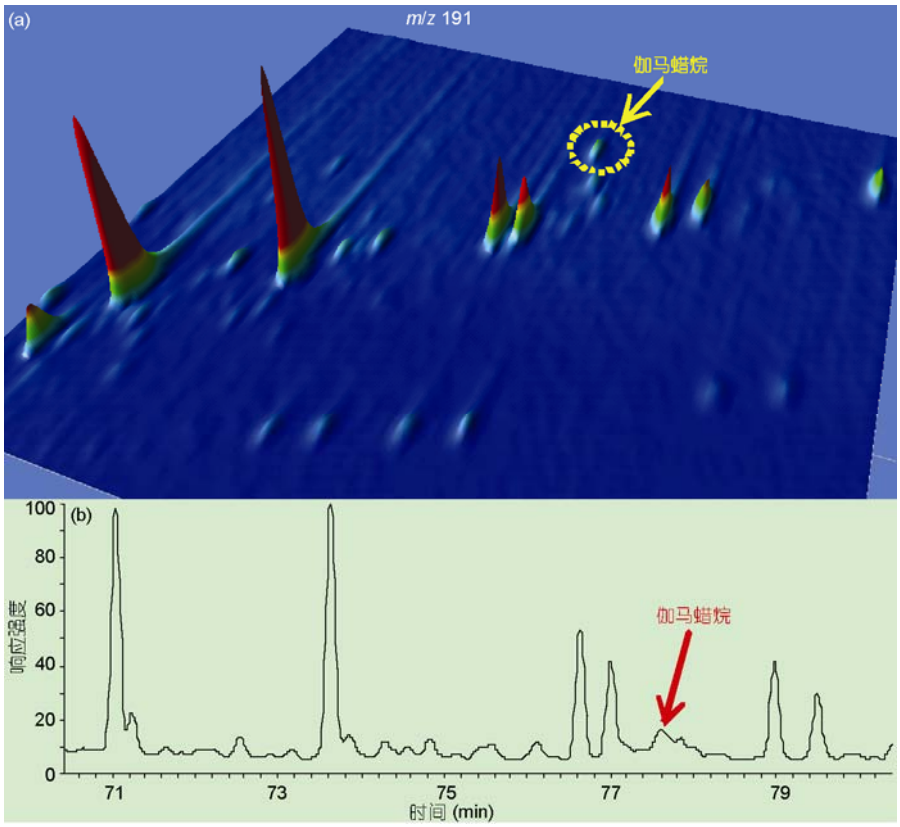


图 4　GC×GC-TOFMS 和 GC-MS 分析 LG7 饱和烃组分在 *m/z* 191 下的谱图

(a) *m/z* 191 下的全二维 3D 图; (b) *m/z* 191 下 GC/MS 的色谱图. 从(a)图中可以看出, 伽马蜡烷的出峰很明显, 没有其他干扰物质

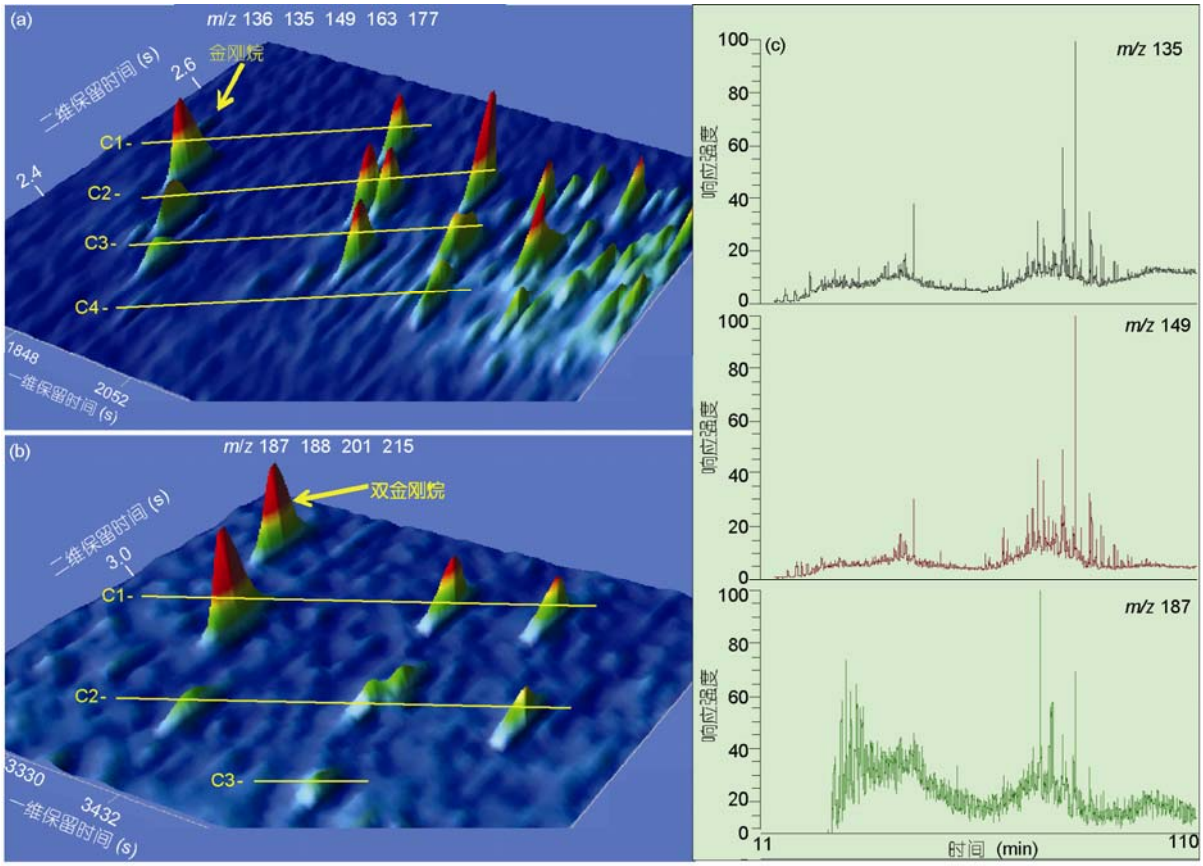


图 5　GC×GC 和 GC/MS 分析 LG7 饱和烃组分中金刚烷类物质的谱图

(a) *m/z* 136, 135, 149, 163 和 177 下的全二维 3D 图; (b) *m/z* 187, 188, 201 和 215 下的全二维 3D 图; (c) GC-MS 在 *m/z* 135, 149 和 187 下的色谱图. 从图中的标记可以看出, 取代基数量不同的金刚烷类化合物呈瓦片状排列

性质极为稳定, 具有很强的抗热降解和生物降解能力, 是油气地球化学工作者常用的参数. 从图 5(c)可以看出, 在用 GC-MS 分析 6 个样品时, 由于金刚烷类化合物含量很低而未能检出. 但用 GC×GC-TOFMS 检测, 无共馏峰干扰, 基线真实, 可以直接检测出金刚烷类化合物. 图 5 展示了用 GC-MS(图 5(c))和 GC×GC-TOFMS(图 5(a), (b))的分析结果.

综上全二维气相色谱/飞行时间质谱在分离能力及对痕量物质的分析能力上要强于常规的一维色谱/质谱. 对于表 4 中列出的偏差范围在 5%以内的地球化学参数, 两种仪器的分析结果都是可信的; 超出 5%的地球化学参数, 用全二维气相色谱/飞行时间质谱分析得到的结果更为准确.

3　小结

全二维气相色谱/飞行时间质谱具有较高的峰容量和分辨率, 可以有效消除“共馏峰”的干扰, 有效减小柱流失的影响, 是复杂样品或者痕量化合物检测的有效工具. 全二维气相色谱/飞行时间质谱分析石油地质样品比常规的气相色谱/质谱分析结果更为准确, 是开展油气地球化学研究更为有效的工具之一.

致谢　感谢审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

1 周光甲. 石油地质实验分析仪器和应用研究. 石油仪器, 1998, 12: 1–6
2 Phillips J B, Beens J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: A hyphenated method with strong coupling between the two dimensions. J Chromatogr A, 1999, 856: 331–347
3 Peters K E, Moldowan J M, 著. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉, 等译. 生物标记化合物指南——古代沉积物和石油中分子化石的解释. 北京: 石油工业出版社, 1995
4 Schomburg G. Two-dimensional gas chromatography: Principles, instrumentation, methods. J Chromatogr A, 1995, 703: 309–325
5 Beens J, Tijssen R, Blomberg J. Prediction of comprehensive two-dimensional gas chromatographic separations: A theoretical and practical exercise. J Chromatogr A, 1998, 822: 233–251
6 Beens J, Brinkman Udo A Th. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. Trends Anal Chem, 2000, 19: 260–275
7 Mühlen von C, Zini C A, Caramão E B, et al. Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples. J Chromatogr A, 2006, 1105: 39–50
8 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. 质谱学报, 2010, 31: 18–27
9 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. 科学通报, 2010, 55: 2124–2130
10 Blumberg L M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: Metrics, potentials, limits. J Chromatogr A, 2003, 985: 29–38
11 Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) I. Introduction and instrumental set-up. Trends Anal Chem, 2006, 25: 438–454
12 Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) II. Modulation and detection. Trends Anal Chem, 2006, 25: 540–553
13 Frysinger G S, Gaines R B, Xu L, et al. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. Environ Sci Technol, 2003, 37: 1653–1662
14 Ventura G T, Kenig F, Reddy C M, et al. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). Org Geochem, 2008, 39: 846–867
15 赵冰, 沈学静. 飞行时间质谱分析技术的发展. 现代科学仪器, 2006, 4: 30–33
16 Blumberg L M, David F, Klee M S, et al. Comparison of one-dimensional and comprehensive two-dimensional separations by gas chromatography. J Chromatogr A, 2008, 1188: 2–16
17 Schoenmakers P J, Oomen J L M M, Blomberg J, et al. Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures. J Chromatogr A, 2000, 892: 29–46
18 Zhu S K, Lu X, Xing J, et al. Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-fight mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of tobacco essential oils. Anal Chim Acta, 2005, 545: 224–231
19 王汇彤, 魏彩云, 宋孚庆, 等. 细硅胶层析柱对饱和烃和芳烃的分离. 石油实验地质, 2009, 31: 312–314
20 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. 石油学报, 1994, 15: 42–50
21 中国石油化工集团公司油气勘探开发继续教育无锡基地, 编. 石油地质样品分析测试技术及应用. 北京: 石油工业出版社, 2006
22 许怀先, 陈丽华, 万玉金, 等著. 石油地质实验测试技术与应用. 北京: 石油工业出版社, 2001
23 Aboul-Kassim T A T, Simoneit B R T. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. Mar Pollut Bull, 1995, 30: 63–73
24 朱扬明, 张洪波, 傅家谟, 等. 塔里木不同成因原油芳烃组成和分布特征. 石油学报, 1998, 19: 33–37
25 李美俊, 王铁冠. 原油中烷基萘的形成机理及其成熟度参数应用. 石油实验地质, 2005, 27: 606–623
26 Scotchman I C, Griffith C E, Holmes A J, et al. The Jurassic petroleum system north and west of Britain: A geochemical oil-source correlation study. Org Geochem, 1998, 29: 671–700
27 Wei Z B, Moldowan J M, Zhang S C, et al. Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: Geochemical models from hydrous pyrolysis. Org Geochem, 2007, 38: 227–249
28 Vendeuvre C, Bertoncini F, Duval L, et al. Comparison of conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples. J Chromatogr A, 2004, 1056: 155–162