

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

王汇彤^{1,2,3}, 翁 娜^{1,2}, 张水昌^{1,2,3}, 陈建平^{1,2,3}, 魏彩云^{1,2}

(1. 中国石油勘探开发研究院, 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)

摘要:采用全二维气相色谱/飞行时间质谱分析方法对典型石油样品中饱和烃组分进行了定性分析, 依据极性大小和环数多少的分布特征, 解析了点阵图谱中的烷烃、单环烷烃、双环烷烃、单金刚烷和双金刚烷系列、三环萜烷类、甾烷类和藿烷类等生物标志化合物的识别; 讨论了典型生物标记化合物单金刚烷、三环萜烷和藿烷类的全二维点阵谱图特征; 检测到过去 GC/MS 分析中常被忽视的 C₃₁~C₃₅ 三环萜烷, 为石油地质实验和研究提供了参考依据。全二维气相色谱/飞行时间质谱相比于 GC/MS 灵敏度更高、峰容量更大, 适合复杂混合物体系的分析, 对石油样品的分析有很好的应用前景。

关键词:全二维气相色谱; 飞行时间质谱; 饱和烃; 三环萜烷; 石油地质

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2010)01-0018-10

Characteristics and Identification of Saturated Hydrocarbons by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry

WANG Hui-tong^{1,2,3}, WENG Na^{1,2}, ZHANG Shui-chang^{1,2,3},

CHEN Jian-ping^{1,2,3}, WEI Cai-yun^{1,2}

(1. *Petroleum Geology Research and Laboratory Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China;*

2. *The Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China;*

3. *State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Beijing 100083, China*)

Abstract: A method for the analysis of saturated hydrocarbons in crude oil was established by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometer (GC×GC/TOFMS). All compounds were identified according to their family characteristics and each spectrum. Alkanes, cyclic alkanes, bicyclic alkanes, adamantanes, diamantanes, terpanes, steranes and hopanes are separated into easily recognizable bands in the GC×GC chromatogram. The characteristics of terpanes, hopanes and adamantanes'

收稿日期: 2009-11-02; 修回日期: 2009-12-01

基金项目: 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) 资助

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

E-mail: wanght@petrochina.com.cn

contour chromatogram are defined. C_{31} — C_{35} tricyclic terpanes were often neglected in the past. Provide petroleum geological experiment workers reference to carry out their work on GC×GC/TOFMS. Compare with the GC/MS, GC×GC/TOFMS has higher sensitivity and bigger peak capacity, which is more suitable for the analysis of complex mixture systems. It will be a helpful tool in the petroleum geological experiment.

Key words: comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC); time-of-flight mass spectrometry (TOFMS); saturated hydrocarbons; tricyclic terpanes; petroleum geological

气相色谱作为混合物的分离工具,已在石油样品分析领域中得到了广泛应用。但普通的一维色谱仪有峰容量不够、分辨率低等特点,在分析复杂的石油样品时组分峰重叠严重,使得定性定量结果不准确^[1-2]。增加柱长可提高分离度,但也增加了分析时间,因此通过增加柱长来提高分辨率的方法是十分有限的^[3]。为了解决这个问题,国内外学者做了大量的研究,一些新的技术也被应用到这个领域。Gough 等^[4-9]利用分子筛的方法,Pool 等^[10-12]利用去卷积的方法,Blomberg 等^[13-14]利用多维色谱的方法分析原油样品,这些方法在一定程度上得到了更完整的化合物信息。

全二维气相色谱(GC×GC)是 20 世纪 90 年代发展起来的分离复杂混合物的一种全新手段。它是把分离机理不同而又相互独立的两支色谱柱,通过一个调制器以串联方式连接成二维气相色谱柱系统。与通常的一维气相色谱相比,全二维气相色谱具有分辨率高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快以及定性更有规律可循等特点^[3]。由于调制器的捕集、聚焦、再分配作用,单个化合物被分割成若干个碎片峰通过检测器检测。数据处理时需要把这些峰碎片重新组合成一个峰,最理想的方法是借助于质谱对碎片的识别。数据采集系统会采集到每一个碎片的质谱信息,通过软件的比对把谱图相似的碎片峰合在一起定性定量。

由于采集速度和容量的限制,传统的四极杆质谱不能满足 GC×GC 的分析要求。飞行时间质谱(TOFMS)是 20 世纪 90 年代以来,应用最广的质谱分析技术之一。它是利用动能相同而质-荷比不同的离子在恒定电场中运动,经过恒定距离所需时间不同的原理对物质成分或结构进行测定的一种分析方法。飞行时间质谱分析技术的优点在于理论上对测定对象没有质量范

围的限制,具有极快的响应速度以及较高的灵敏度^[15]。它采集频率可调,每秒能产生 1~500 个谱的谱图,能够精确处理 GC×GC 得到的碎片峰,并得到较为精准的质谱信息。全二维气相色谱和飞行时间质谱的联用更加适合复杂体系的定性定量^[16]。

国外已有将 GC×GC、GC×GC/TOFMS 应用于石油炼制样品中的轻质和中等馏分分析。对于石油地质样品,利用 GC×GC 分离和保留时间定性石油中的部分生物标记化合物,利用 GC×GC/TOFMS 分析石油中的基线鼓包(unresolved complex mixture, UCM)的组成已有报道^[17-20]。

国内近年来利用 GC×GC 技术进行分析测试成果显著。在烟草、酿酒、食品、炼油产品和环境监测上已有报道^[21-25],但未见将 GC×GC/TOFMS 技术应用在石油地质研究上。本工作的意义是在建立原油样品分析方法的基础上,利用 GC×GC/TOFMS 技术分析原油样品的饱和烃组分,通过与饱和烃标样的质谱图谱对比和其全二维谱图特征解析,对饱和烃的全二维图谱特征和各化合物的分布进行描述。进一步探讨全二维气相色谱/飞行时间质谱在石油地质试验中的优越性。

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 公司产品,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:美国 Leco 公司的 Pegasus IV,系统为 Chroma TOF 软件;氮吹仪:美国进口。

正己烷(重蒸,色谱纯):购自北京化工厂;细硅胶(100~200 目,200 °C 下活化 4 h)。

1.2 样品

原油样品:取自塔里木盆地轮古和轮南地区的 10 个油样,井号和深度列于表 1。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

井号	深度/m	井号	深度/m
LG35	6 155~6 165	LG40	5 339.5~5 346
LG35	6 198~6 460	LN14	5 256~5 266
LG4	5 270~5 295.48	LN14	5 274.15~5 363
LG18	5 462.35~5 546.8	LN631	5 885.02~5 990
LG7	5 165~5 175	LN8	5 167.23~5 230

饱和烃的制备:1)取 60 mg 左右原油样品,用适量正己烷(重蒸过的分析纯)溶解;2)取 6 g 细硅胶转入玻璃柱中,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,分批加入 10 mL 正己烷,收集饱和烃馏分,用氮吹仪吹至约 1 mL,转至进样瓶中^[25]。

1.3 GC×GC/TOFMS 实验条件

1.3.1 GC×GC 条件 本实验的色谱柱均为美国 J&W Scientific 公司产品,具体条件列于表 2。

表 2 GC×GC 实验条件

Table 2 Experimental condition of GC×GC

原油样品饱和烃组分	
一维柱系统	Petro, 50 m×0.2 mm×0.5 μm
二维柱系统	DB-17HT, 3 m×0.1 mm×0.1 μm
一维柱子升温程序	80 °C(0.2 min) $\xrightarrow{2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}}$ 310 °C(25 min)
二维柱子升温程序	100 °C(0.2 min) $\xrightarrow{2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}}$ 330 °C(25 min)
进样口温度	300 °C
进样量	1 μL
进样模式	Split 40:1
载气	He 流速 1.8 mL·min ⁻¹
调制器温度	比一维炉温高 30 °C
调制周期	10 s,其中 2.5 s 热吹时间
传输线温度	280 °C

1.3.2 TOFMS 条件 TOFMS 实验条件列于

表 3。

表 3 TOFMS 实验条件

Table 3 Experimental condition of TOFMS

原油样品饱和烃组分	
电离能量/eV	-70
检测器电压/V	1 475
采集速率(谱图/s)	100
质量扫描范围/u	40~520
离子源温度/°C	240
采集延迟时间/min	11

1.4 标样

将 5 α -雄甾烷、C₂₄D₅₀、D₁₆-单金刚烷作为标样加到样品的饱和烃组分中,以便于样品中化合物的定性。

2 实验方法

2.1 气相色谱和质谱方法

与一维气相色谱方法的建立类似,二维气相色谱方法的建立需要考虑的参数主要包括柱系统的选择、升温程序、调制周期、热吹时间及载气流速等^[27]。

由于石油地质样品中生物标志化合物含量较高,正构烷烃含量较大,因此一维柱选用柱膜较厚的非极性色谱柱 Petro(50 m×0.2 mm×0.5 μm),二维柱选用较长的中等极性的 DB-17HT(3 m×0.1 mm×0.1 μm)。

用全二维气相色谱/飞行时间质谱分析石油类样品,甾烷、藿烷类物质二维出峰时间较晚,易与二维柱子的柱流失重合。为了避免这种现象,本工作选用较大的调制周期 10 s(一般为 6~8 s)以满足分析要求。热吹时间对高沸点化合物的分离很重要,过小的热吹时间会使后面的藿烷等化合物拖尾,因此采用 2.5 s 热吹时间。为了保证 R、S 型生物标志化合物的良好分离并缩短分析时间,本实验采用较大的载气流速 1.8 mL·min⁻¹。

从二维柱子流出的峰都很窄,一般为 100 ms,要保证每个峰至少有 7~10 张谱图的采集才能被很好的定性,因此设定质谱的采集速率为 100 spectra/s。

2.2 数据处理方法

本实验所用的是 Chroma TOF 数据处理软

件, NIST 05 谱库。被测物从第一维柱子出来, 经过调制器的捕集、聚焦、再传送进入第二维柱子, 这个过程通常一个组分要被分割成 3~4 个碎片峰进入检测器鉴定, 每一个碎片峰 TOFMS 都会给出定性信息。数据处理方法中参数的设定就是让软件在一定的一维峰宽(一般设为调制周期的 4 倍)、二维峰宽(一般为 0.1 s)和信噪比内, 通过质谱图的比对, 把相似度在 700 以上峰的碎片合并起来计算峰面积。软件会自动完成计算基线, 峰查找, 谱库比对和峰面积积分等工作。由于 NIST 05 谱库中几乎没有生物标志化合物的图谱, 因此, 各个化合物的定性和识别需要通过保留时间和一些石油地质专业图谱集的图谱^[28-30] 比对完成。

3 结果与讨论

3.1 饱和烃组分的全二维点阵谱图特征

在 GC×GC 中, 第一维和第二维色谱柱分别是非极性柱和极性或中等极性柱, 可使化合物在一维上按照沸点、二维上按照极性分离。由于两根柱子固定相极性的改变, 以及线性程序升温方法的共同作用, 使得两维间交叉信息减少, 实现真正的正交分离。由于化合物的极性不同, GC×GC 谱图被明显分割成不同的区带, 每一个区带代表一族物质, 这就是 GC×GC 的族分离特性^[1], 饱和烃组分的全二维点阵谱图具有族分离特性。

LG7 样品饱和烃组分的全二维点阵图示于图 1。从图中可以看出, 整个谱图被分成了不同

的区域, 代表不同极性的不同族化合物。最下方一族是极性最弱的烷烃(包括直链和支链), 在一维方向随保留时间增加碳数增加, 姥姣烷、植烷在 C₁₇、C₁₈ 处特征明显, 该组各化合物易于识别, 大多数可被软件直接鉴定。在它上方依次是烷基环戊烷, 烷基环己烷, 双环烷烃(十氢化萘、单金刚烷系列), 三环萜烷类, 甾烷类和藿烷类。如表 4 所示, 每一族化合物都有不同的结构特征和特征离子, 这些化合物很难由软件自动准确识别或者无法识别, 需要与相关出版物的标准图谱比对方可定性识别^[28-30]。

用 GC×GC 分析样品得到的化合物谱图除了有族分离的特性, 还有“瓦片效应”, 即同族带上相同碳数取代基的化合物呈线性排列, 不同碳数取代基的同族化合物呈瓦片状排列。双环烷烃系列在其选择离子下的全二维点阵图示于图 2。从图 2 可以清楚的看出: 十氢化萘及其不同碳数取代基的物质在全二维轮廓图上成瓦片状排列。

3.2 典型生物标志化合物的谱图特征

3.2.1 金刚烷类化合物的谱图特征

近年来, 国内外很多学者^[31-32] 利用金刚烷研究原油的成熟度、裂解程度、生物降解程度以及油源对比等。采用 GC/MS 方法检测原油中的金刚烷化合物也早有报道^[33], Wei 等^[34] 利用 D₃-1-单金刚烷、D₄-单金刚烷、D₃-1-甲基双金刚烷、D₅-2-乙基双金刚烷、D₄-双金刚烷、D₄-三金刚烷 6 个标样定性原油中的金刚烷类化合物。国内由于缺乏金刚烷类化合物的标样, 尤其在分析较低含量的金

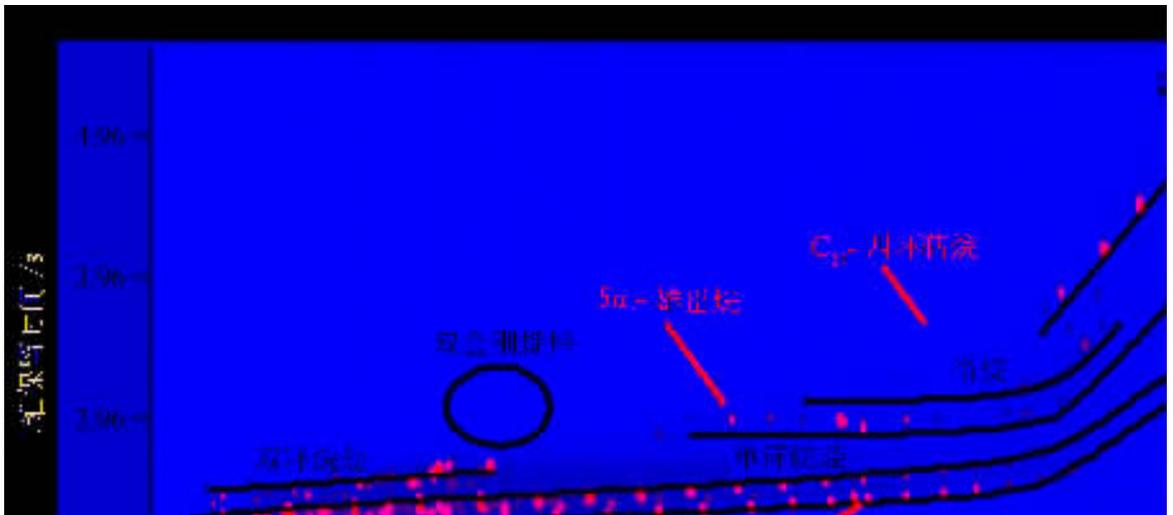
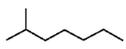
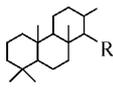
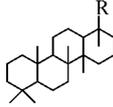
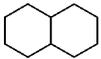
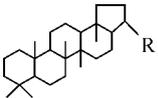
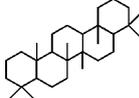
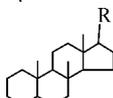


图 1 LG7 油样饱和烃组分的 GC×GC/TOFMS 分析二维点阵图

Fig. 1 The contour chromatogram of saturated HC from LG7 oil

表 4 饱和烃组分中不同族化合物的结构特征和特征质量数

Table 4 Structural characteristics and unique mass in each family of saturated hydrocarbons

特征离子 m/z	名称	基本结构	特征离子 m/z	名称	基本结构
57, 71, 85, 99 ……	正构烷烃		187, 188, 201, 215	双金刚烷类	
57, M-15, M-43	异构烷烃		191	三环萜烷类	
83, 82	长侧链取代环己烷		191	四环萜烷	
138, 152, 166	十氢化萘系列		191	藿烷类	
123	二环倍半萜烷		191	伽马蜡烷	
135, 136, 149, 163, 177	单金刚烷类		217	甾烷类	

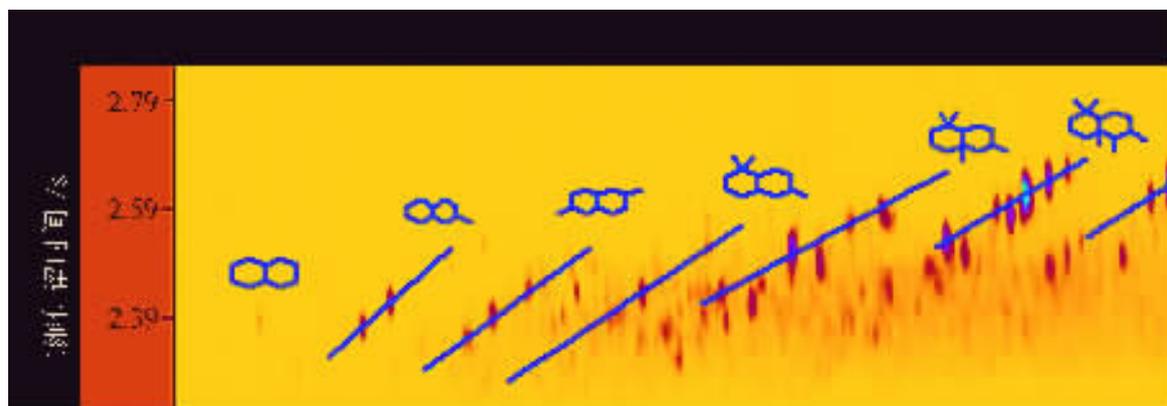


图 2 LG7 油样中十氢化萘类化合物的全二维点阵图

Fig. 2 The contour chromatogram of naphthane from LG7 oil

刚烷样品时,定性较困难。全二维气相色谱由于其高灵敏度可以检测到信噪比较高的该类化合物,根据 GC×GC 的族分离和“瓦片效应”推测出峰位置,结合 TOFMS 得到的质谱图可对金刚烷类化合物定性。

样品中检测到的金刚烷类物质全二维点阵图示于图 3。各个化合物的定性结果列于表 5。可以看出:无论是何种形式的金刚烷化合物都在一张图谱上显示,根据其点的亮度和颜色可以直观的反映不同金刚烷的分布和组成关系。

3.2.2 三环萜烷、藿烷类化合物的谱图特征

三环萜烷、藿烷类化合物参数可以用来进行油源对比、母源和沉积环境的研究,是石油地质

样品中较为重要的生物标志化合物。采用 GC/MS 技术对其分析基本能满足要求,但一些“共馏”化合物会造成定量偏差,一些新的化合物往往会被掩盖。

LG7 样品饱和烃组分在 m/z 191 下的全二维点阵图示于图 4。从图 4 可以看出:随着环数的增加,三环萜烷、四环萜烷、藿烷、伽马蜡烷在二维上的保留时间增加,特征离子 m/z 191 的化合物被分成了 4 个族。在 GC/MS 上有共馏的化合物在全二维上被彻底分开,各化合物的定性结果列于表 6。在三环萜烷一族中可以发现:在 C_{29} 三环萜烷峰的后面,有一些规律的、成对出峰的物质,它们都有较强的离子碎片 m/z 191。根

据它们在保留时间上与藿烷的关系,结合 TOFMS 得到的质谱图比对,可以判断这些物质是成对出现的 $C_{30} \sim C_{35}$ 三环萜烷,其质谱图指示

于图 5。 C_{30} 以后出现的三环萜烷在一维色谱上往往会被同时出峰的藿烷类物质所掩盖而无法检测到,同时也影响藿烷相关参数的准确应用。

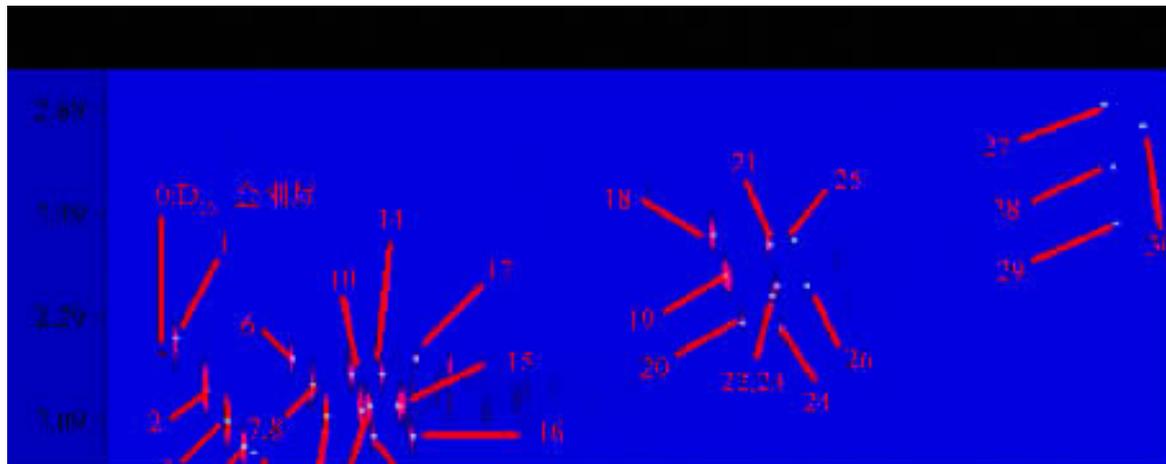


图 3 金刚烷类化合物全二维点阵图

Fig. 3 The contour chromatogram of adamantane compounds

表 5 金刚烷类化合物鉴定表

Table 5 Identification table of adamantane compounds

峰号	名称	一维保留时间/min	二维保留时间/s	$M^+/(m/z)$	基峰/(m/z)
0	D_{16} -单金刚烷	33.5	2.22	152	152
1	金刚烷	34	2.25	136	136(M^+)
2	1-甲基金刚烷	35.166 7	2.15	150	135($M-CH_3$)
3	1,3-二甲基金刚烷	36	2.09	164	149($M-CH_3$)
4	1,3,5-三甲金刚烷	36.666 7	2.04	178	163($M-CH_3$)
5	1,3,5,7-四甲基金刚烷	37	2.029	192	177($M-CH_3$)
6	2-甲基金刚烷	38.5	2.21	150	135($M-CH_3$)
7	顺式-1,4-二甲基金刚烷	39.1667	2.14	164	149($M-CH_3$)
8	反式-1,4-二甲基金刚烷	39.333 3	2.16	164	149($M-CH_3$)
9	1,3,6-三甲金刚烷	39.833 3	2.1	178	163($M-CH_3$)
10	1,2-二甲基金刚烷	40.833 3	2.18	164	149($M-CH_3$)
11	顺式-1,3,4-三甲金刚烷	41.166 7	2.11	178	163($M-CH_3$)
12	反式-1,3,4-三甲金刚烷	41.5	2.12	178	163($M-CH_3$)
13	1,2,5,7-四甲基金刚烷	41.666 7	2.06	192	177($M-CH_3$)
14	1-乙基金刚烷	42	2.18	164	135($M-C_2H_5$)
15	1-乙基-3-甲基金刚烷	42.666 7	2.12	178	149($M-C_2H_5$)
16	1-乙基-3,5-二甲基金刚烷	43.166 7	2.06	192	163($M-C_2H_5$)
17	2-乙基金刚烷	43.333 3	2.21	164	135($M-C_2H_5$)
18	双金刚烷	54.833 3	2.45	188	188(M^+)
19	4-甲基双金刚烷	55.333 3	2.37	202	187($M-CH_3$)
20	4,9-二甲基双金刚烷	56	2.28	216	201($M-CH_3$)
21	1-甲基双金刚烷	57	2.43	202	187($M-CH_3$)
22	1,2-+2,4-二甲基双金刚烷	57.166 7	2.33	216	201($M-CH_3$)
23	4,8-二甲基双金刚烷	57.333 3	2.35	216	201($M-CH_3$)
24	三甲基双金刚烷	57.5	2.27	230	215($M-CH_3$)
25	3-甲基双金刚烷	58	2.44	202	187($M-CH_3$)
26	3,4-二甲基双金刚烷	58.5	2.35	216	201($M-CH_3$)
27	三金刚烷	70	2.699	240	240(M^+)
28	9-甲基三金刚烷	70.333 3	2.58	254	239($M-CH_3$)
29	二甲基三金刚烷	70.5	2.47	268	253($M-CH_3$)
30	5-甲基三金刚烷	71.5	2.66	254	239($M-CH_3$)

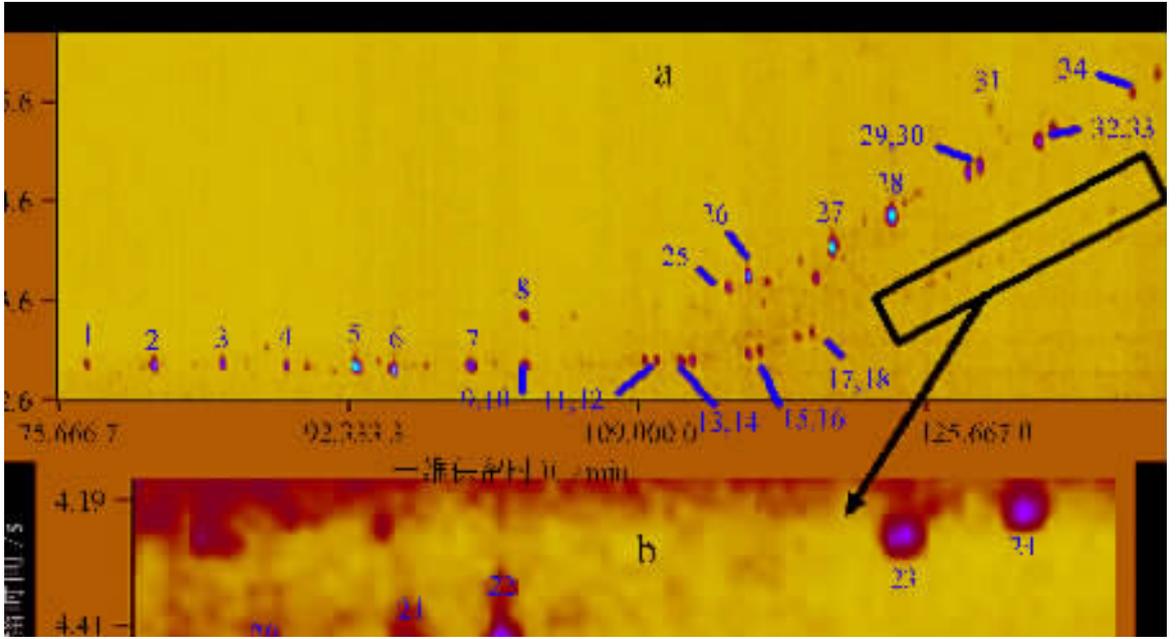
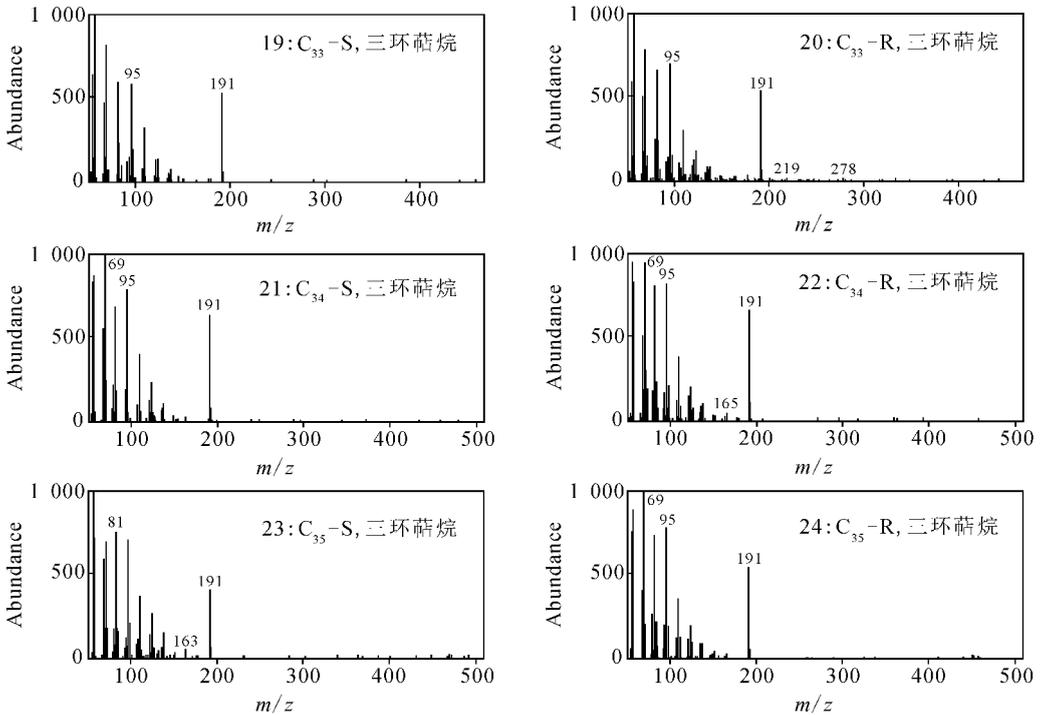
图 4 m/z 191 的全二维点阵图Fig. 4 The contour chromatogram of m/z 191

图 5 部分三环萜烷的质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of some tricyclic terpenes

表 6 GC×GC/TOFMS 在 m/z 191 下的鉴定表
Table 6 Identification table of m/z 191 by GC×GC/TOFMS

峰号	名称	一维保留时间/min	二维保留时间/s	$M^+/(m/z)$	基峰/ (m/z)	分子式
1	C ₁₉ 三环萜烷	78	3.17	262	191	C ₁₉ H ₃₄
2	C ₂₀ 三环萜烷	82	3.14	276	191	C ₂₀ H ₃₆
3	C ₂₁ 三环萜烷	85.833 3	3.17	290	191	C ₂₁ H ₃₈
4	C ₂₂ 三环萜烷	89.5	3.14	304	191	C ₂₂ H ₄₀
5	C ₂₃ 三环萜烷	93.5	3.14	318	191	C ₂₃ H ₄₂
6	C ₂₄ 三环萜烷	95.833 3	3.1	332	191	C ₂₄ H ₄₄
7	C ₂₅ 三环萜烷	100.167	3.15	346	191	C ₂₅ H ₄₆
8	C ₂₄ 四环萜烷	103.333	3.65	330	191	C ₂₄ H ₄₂
9	C ₂₆ 三环萜烷	103.167	3.15	360	191	C ₂₆ H ₄₈
10	C ₂₆ 三环萜烷	103.5	3.14	360	191	C ₂₆ H ₄₈
11	C ₂₈ 三环萜烷	110.167	3.2	388	191	C ₂₈ H ₅₂
12	C ₂₈ 三环萜烷	110.667	3.2	388	191	C ₂₈ H ₅₂
13	C ₂₉ 三环萜烷	112.167	3.19	402	191	C ₂₉ H ₅₄
14	C ₂₉ 三环萜烷	112.833	3.19	402	191	C ₂₉ H ₅₄
15	C ₃₀ 三环萜烷	116	3.3	416	191	C ₃₀ H ₅₆
16	C ₃₀ 三环萜烷	116.667	3.34	416	191	C ₃₀ H ₅₆
17	C ₃₁ 三环萜烷	119	3.49	430	191	C ₃₁ H ₅₈
18	C ₃₁ 三环萜烷	119.833	3.54	430	191	C ₃₁ H ₅₈
19	C ₃₃ 三环萜烷	127	4.07	458	191	C ₃₃ H ₆₂
20	C ₃₃ 三环萜烷	128.167	4.14	458	191	C ₃₃ H ₆₂
21	C ₃₄ 三环萜烷	131.167	4.32	472	191	C ₃₄ H ₆₄
22	C ₃₄ 三环萜烷	130	4.24	472	191	C ₃₄ H ₆₄
23	C ₃₅ 三环萜烷	136.167	4.75	486	191	C ₃₅ H ₆₆
24	C ₃₅ 三环萜烷	137.833	4.85	486	191	C ₃₅ H ₆₆
25	18 α (H)-22,29,30-三降藿烷(Ts)	114.833	3.949	370	191	C ₂₇ H ₄₆
26	17 α (H)-22,29,30-三降藿烷(Tm)	116.167	4.13	370	191	C ₂₇ H ₄₆
27	17 α (H),21 β (H)-30-降藿烷	121	4.45	398	191	C ₂₉ H ₅₀
28	17 α (H),21 β (H)-藿烷	124.667	4.78	412	191	C ₃₀ H ₅₂
29	17 α (H),21 β (H)-29-升藿烷 22S	129.333	5.24	426	191	C ₃₁ H ₅₄
30	17 α (H),21 β (H)-29-升藿烷 22R	129.833	5.31	426	191	C ₃₁ H ₅₄
31	伽马蜡烷	130.667	5.92	412	191	C ₃₀ H ₅₂
32	17 α (H),21 β (H)-29-二升藿烷 22S	133.5	5.58	440	191	C ₃₂ H ₅₆
33	17 α (H),21 β (H)-29-二升藿烷 22R	134.5	5.7	440	191	C ₃₂ H ₅₆
34	17 α (H),21 β (H)-29-三升藿烷 22S	139.167	6.1	454	191	C ₃₃ H ₅₈

4 结 论

全二维气相色谱/飞行时间质谱相比于 GC/MS 灵敏度更高、峰容量更大,非常适合复杂混合物体系的分析。石油地质实验工作者正是基于此,开始应用该技术于石油地质样品的分

析。相信随着该项技术的初步完善和方法的普及,会有更多、更准确的地球化学参数应用到油气勘探中,同时也会有更多的未知化合物被地球化学家认知。全二维气相色谱/飞行时间质谱对石油样品的分析有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 朱书奎, 刑 钧, 吴采樱. 全二维气相色谱的原理、方法及应用概述[J]. 分析科学学报, 2005, 21(3): 332-336.
- [2] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] 鹿洪亮, 赵明月, 刘惠民, 等. 全二维气相色谱/质谱的原理及应用综述[J]. 烟草科技/烟草化学, 2005(3): 22-25.
- [4] SUTTON P A, LEWIS C A, ROWLAND S J. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 963-970.
- [5] GOUGH M A, ROWLAND S J. Characterization of unresolved complex-mixtures of hydrocarbons in petroleum[J]. *Nature*, 1990, 34: 648-650.
- [6] KILLOPS S D, AL-JUBOORI M A H A. Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15: 147-160.
- [7] ARMANIOS C, ALEXANDER R, KAGI R I, et al. Fractionation of sedimentary high-plant derived pentacyclic triterpanes using molecular sieves[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 531-543.
- [8] ELLIS L, ALEXANDER R, KAGI R I. Separation of petroleum-hydrocarbons using dealuminated mordenite molecular-sieve. 2. alkynaphthalenes and alkylphenanthrenes[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 849-855.
- [9] FAZEELAT T, ALEXANDER R, KAGI R I. Extended 8,14-secohopanes in some seep oils from Pakistan[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 257-264.
- [10] POOL W G, de LEEUW J W, van de GRAAF B. Automated extraction of pure mass spectra from gas chromatographic mass spectrometric data[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1997, 32: 438-443.
- [11] DAGAN S. Comparison of gas chromatography-pulsed flame photometric detection-mass spectrometry, automated mass spectral deconvolution and identification system and gas chromatography-tandem mass spectrometry as tools for trace level detection and identification[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 868: 229-247.
- [12] DEMIR C, HINDMARCH P, BRERETON R G. Deconvolution of a three-component co-eluting peak cluster in gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2000, 125: 287-292.
- [13] BLOMBERG J, SCHOENMAKERS P J, BEENS J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography(GC×GC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures[J]. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1997, 20: 539-544.
- [14] PHILLIPS J B, BEEN J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 856: 331-347.
- [15] 赵 冰, 沈学静. 飞行时间质谱分析技术的发展[J]. *现代科学仪器*, 2006, 4: 30-33.
- [16] 路 鑫, 武建芳, 吴建华, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于柴油组成的研究[J]. *色谱*, 2004, 22(1): 5-11.
- [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]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 892: 29-46.
- [18] FRYINGER G S, GAINES R B. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2001, 24: 87-96.
- [19] FRYINGER G S, GAINES R B, XU L, et al. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (8): 1 653-1 662.
- [20] 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) [J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39: 846-867.
- [21] 陆 鑫, 蔡君兰, 武建芳, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于卷烟主流烟气中酚类化合物的表征[J]. *化学学报*, 2004, 62(8): 804-810.
- [22] 鹿洪亮, 赵明月, 刘惠民, 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[J]. *色谱*, 2007, 25(1): 30-34.
- [23] 季克良, 郭坤亮, 朱书奎, 等. 全二维气相色谱/飞

行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J]. 酿酒科技,2007,3:100-102.

[24] 武建芳,陆 鑫,唐婉莹,等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于莜术挥发油分离分析特性的研究[J]. 分析化学研究报告,2004,32(5):582-586.

[25] 花瑞香,阮春海,王京华,等. 全二维气相色谱法用于不同石油馏分的族组成分布研究[J]. 化学学报,2002,60(12):2 185-2 191.

[26] 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[J]. 石油实验地质,2009,31(3):312-314.

[27] 王汇彤,魏彩云,张水昌,等. 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[J]. 现代科学仪器,2008,3:21-23.

[28] 中华人民共和国石油天然气行业标准. 生物标志物谱图 SY5397-91[M]. 北京:石油工业出版社,1992.

[29] R. P. 菲利普. 化石燃料生物标志物——应用与谱图[M]. 北京:科学出版社,1987.

[30] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集[M]. 北京:石油工业出版社,1993.

[31] 陈军红,傅家谟,盛国英,等. 金刚烷化合物在石油中的分布特征研究[J]. 自然科学进展,1997,7(3):363-367.

[32] 陈致林,刘 旋,金洪蕊,等. 利用双金刚烷指标研究济阳坳陷凝析油的成熟度和类型[J]. 沉积学报,2008,26(4):607-807.

[33] WINGERT W S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum[J]. Fuel, 1992,71(1):37-43.

[34] WEI Z B, MOLDOWAN J M, PETERS K E, et al. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs [J]. Organic Geochemistry,2007,38:1 910-1 926.

=====

更正

《质谱学报》2009 年第 30 卷第 6 期《顶空-气质联用法测定卷烟包装材料中苯不确定度评定》(作者:李中皓等)一文中,将表 4(第 362 页):

改为:

测定值/(mg·m ⁻²)	回收率/%	回收率均值/%
∴	∴	∴
	0.004	133.33
∴	∴	∴
	0.014	100.00
∴	∴	∴

测定值/(mg·m ⁻²)	回收率/%	回收率均值/%
∴	∴	∴
	0.004	133.33
∴	∴	∴
	0.014	100.00
∴	∴	∴

特此更正。