

单分子烃碳同位素分析方法及影响因素探讨

李钜源

(石油大学, 山东 东营, 257061)

摘 要 本文介绍了原油和岩石可溶有机质的单分子烃 C 同位素分析方法。通过饱和烃样品预处理与未处理、标准样品及其加入异构烷烃后的对比试验以及常见的 3 种基线模式数据处理方法的讨论。分析了单分子烃 C 同位素测定的误差来源, 阐明了正构烷烃与异构烷烃预分离处理、色谱升温程序 and 数据处理是影响单分子烃 C 同位素测定结果的重要因素。指出采用尿素络合法或 5A 分子筛吸附法进行样品预分离处理, 选择单一升温速率或在待测化合物溢出的时间范围内保持较平缓的升温梯度, 对多拐点基线模式进行分段数据处理等方法可提高分析结果的精度和准确度。

关键词 单分子烃 碳同位素 基线模式 准确度

The Carbon Isotope Analytical Method for Monomolecular Hydrocarbons and Its Affecting Factors

LI Juyuan

(University of Petroleum, Dongying, Shandong, 257061)

Abstract The analytical method for carbon isotopic compositions of monomolecular hydrocarbon in crude oil and sediments is discussed in this paper. Through contrast test of monomolecular δC values between the pretreated alkane sample and the original alkane sample as well as between the n-alkane standard sample and its mixture with i-alkanes, and a discussion on three routine baseline pattern data-processing methods, this paper analyzes the error sources of carbon isotopic compositions of monomolecular hydrocarbon. It is shown that the sample pretreatment for separating n-alkanes from i-alkanes, the chromatogram temperature program and the data treatment have significant effects on the δC values of monomolecular hydrocarbon. This paper points out that such measures as the sample pretreatment for separating n-alkanes from i-alkanes with urea complex or 5A molecule sieving adsorption, the utilization of single temperature rate or the maintenance of gentle temperature gradient during the overflowing of the compound and the sectional data treatment for the multi-inflexion baseline pattern can improve the precision and accuracy of the measurement.

Key words monomolecular hydrocarbon carbon isotope baseline pattern accuracy

碳同位素是油气地球化学的重要指标, 由于测试技术的限制, 在相当长时期内, 原油和岩石可溶有机质只能获得族组份的 C 同位素信息, 而每一个族组份通常包含数以百计的单分子化合物。单分子烃 C 同位素分析技术 (Hayes 等, 1987) 的应用, 使原油和岩石可溶有机质的 C 同位素研究进入了分子级水平, 迄今, 该技术在油气地球化学研究领域已取得了许多有意义的成果 (Bjor 等, 1991; Schoell 等, 1994; 赵孟军等, 1995; 张文正等, 1997; Yongqiang Xiong 等, 2000; Richard 等, 2001; Odden 等, 2002)。

但其作用与人们的预期仍存在较大的差距, 笔者认为, 分析数据的准确度低是其中最主要的原因。

张文正等 (1992) 首先报道了单分子烃 C 同位素分析方法, 主要讨论了原油轻烃单体的 C 同位素分析技术。董爱正等 (1996) 介绍了饱和烃预分离方法和正烷烃以及甾萜类化合物单分子 C 同位素测定方法。但是对测定结果的影响因素讨论较少, 基本未涉及数据处理问题。本文在前人工作的基础上把氧化效率、接口参数、质谱仪工作状态等基本定型的试验参数暂且搁置, 重点对正构烷烃和异构烷烃

预分离处理、色谱分离条件和数据处理对测定结果的影响进行了试验和讨论,分析了误差来源,指出通过样品预分离处理,选择适宜的色谱升温程序以获得直线型或单拐点渐变型基线,对较复杂的多拐点基线模式采取分段数据处理等方法可提高分析结果的精度和准确度。

1 实验方法

1.1 仪器设备

本实验基于 HP5890II/VG PRISMIII 色谱/同位素质谱仪(GC/C/IRMS),其中包括 HP5890II 气相色谱仪、ISOCHM 接口和 VG PRISMIII 同位素质谱仪 3 部分。

仪器的工作原理见图 1,样品经气相色谱仪分离成单分子化合物,进入 850 ℃ 的燃烧炉氧化成 CO₂ 和 H₂O,再经 -100 ℃ 的去水冷阱把 H₂O 冷冻

下来,CO₂ 由氦气携带进入 PRISM III 同位素质谱仪。在离子源中,CO₂ 被电离成 m/z 为 44、45 和 46 的带正电离子,经离子光学系统加速、色散、聚焦,在收集极获得这 3 种离子流的信号。根据离子流信号强度,经过数据处理即可获得被测样品的单分子 C 同位素比值。

PRISM III 同位素质谱仪的性能指标:绝对灵敏度为每个 m/z 为 44 的 CO₂ 离子需 800 个 CO₂ 分子;内精度为 CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$) 为 0.006‰,CO₂ ($\delta^{18}\text{O}$) 为 0.01‰。色谱/同位素质谱在线测定的性能指标为 0.1 nmolC₁₀,以 On-Column 方式进样;参考气精度 $\delta^{13}\text{C}$ 为小于等于 0.1‰;外精度 $\delta^{13}\text{C}$ 为小于等于 0.3‰;准确度 $\delta^{13}\text{C}$ 为小于等于 0.1‰;线性(m/z 为 44 的离子流信号 1~10 nA) $\delta^{13}\text{C}$ 为小于等于 0.3‰。

仪器在线分析采用 PrismGCVersion1.4 软件

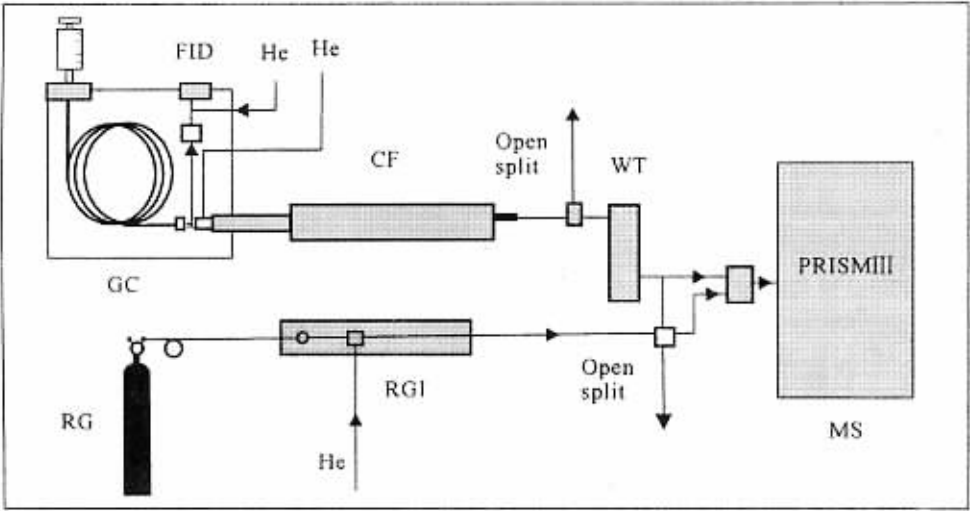


图 1 GC/C/IRMS 原理图

Fig.1 Schematic diagram of GC/C/MS

GC-气相色谱仪 FID-氢焰检测器 CF-燃烧炉 WT-去水冷阱 RG-参考气 RGI-参考气注入器 MS-同位素质谱仪
GC-gas chromatography FID-flame ion detector CF-combustion furnace WT-water trap;
RG-reference gas RGI-reference gas injector MS-mass spectrometry

进行信号采集和数据处理,该软件具备整机的自动控制、信号采集功能和较强大的数据处理功能,操作简便,质谱信号可分段处理,可选择 2~6 阶多项式拟合,对感兴趣的质谱峰能够进行单独处理。

1.2 实验步骤

1.2.1 样品预处理 样品的预处理分 2 个步骤。

(1) 尿素络合法:取适量饱和烃样品溶于 5 mL 丙酮-正己烷(1:1)溶液,滴入甲醇-尿素饱和溶液直至没有沉淀生成为止。过滤,溶液为异构烷烃,待溶剂挥发后,将数据 mL 样品备用。沉淀物用热水溶

解于烧杯中,将溶液倒入分液漏斗,加 5 mL 乙醚萃取 5 min,乙醚溶液转入干净烧杯中。溶剂挥发后,用热的正己烷将正烷烃转入 2 mL 样品瓶中备用。

(2) 5A 分子筛吸附法:操作步骤与董爱正等(1996)相同。

1.2.2 仪器工作参数 HP5890 气相色谱仪工作参数:色谱柱为 J&W DB-5 MS 石英毛细柱(6 000 mm×0.32 mm×25 mm) 进样口温度 320 ℃ 载气流速 1 mL/min 分流比为 5:1 升温程序:①初始温度 130 ℃,以 2 ℃/min 升温至 320 ℃,恒温 10 min;

② 初始温度 100 ℃,以 5 ℃/min 升温至 280 ℃,再以 1 ℃/min 升温至 320 ℃,恒温 25 min ;③ 初始温度 100 ℃,以 5 ℃/min 升温至 220 ℃,然后以 3 ℃/min 升温至 300 ℃,再以 1 ℃/min 升温至 320 ℃,恒温 30 min。

ISOCHM 接口工作参数 :色谱仪/燃烧炉接口温度 320 ℃,燃烧炉温度 850 ℃,冷阱温度 -100 ℃。

PRISM III 同位素质谱仪工作参数 :前级真空 2×10^{-1} Pa,离子源真空 7×10^{-4} Pa,发射电流 400 μ A,加速电压 5 251 V,磁流 2.89555。

1.2.3 样品测定 将仪器设置于上述工作状态,取待测样品 1~2 L 注入色谱仪进行分析测定。

2 结果与讨论

2.1 饱和烃的预分离处理

在单分子烃 C 同位素分析前,对饱和烃样品中

正构烷烃和异构烷烃进行预分离处理的目的是为了减少不同构型的分子化合物之间的相互影响,提高测定结果的精度和准确度。

目前,将饱和烃中正构烷烃和异构烷烃分离的方法有尿素络合法、5A 分子筛吸附法、Silicalite 法和疏尿络合法。董爱正等(1996)、朱雷等(1999)利用改进的 5A 分子筛吸附法进行饱和烃预分离处理,获得了较好的单分子烃 C 同位素测定结果。此次工作采用尿素络合法和 5A 分子筛吸附法对样品进行分离处理,在相同的仪器条件下测定了预分离样品和未处理样品的单分子烃 C 同位素,结果列于表 1。由试验结果可见两种样品处理方法的结果无明显差异,但与未处理样品的结果差别较大。

为了解不同含量异构烷烃对正构烷烃的影响程度,将正烷烃系列 C 同位素标准样品^①与原油饱和烃分离出来的异构烷(经质谱检测无正构烷烃)按 3:

表 1 不同试验条件的单分子烃碳同位素分析结果														
Table 1 Carbon isotope variations of individual molecule hydrocarbons in difference experiment conditions														
碳数	样 品 预 处 理			标准样品 + 异构烷烃				基 线 模 式						标样真值 $\delta^{13}\text{C}$
	饱和烃	Urea	5A	20:1		3:2		a	b	c 不分段处理		c 分段处理		
				$\delta^{13}\text{C}$	Δ	$\delta^{13}\text{C}$	Δ			$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	Δ	
C ₁₂	—	—	—	-29.7	0.4	-29.4	0.7	-30.3	-30.1	-30.3	0.2	-30.3	0.2	-30.1
C ₁₃	—	—	—	-31.5	0.4	-33.7	1.8	-31.6	-31.7	-31.8	0.1	-31.6	0.3	-31.9
C ₁₄	—	—	—	-32.5	0.7	-36.4	3.2	-32.8	-33.5	-33.3	0.1	-33.7	0.5	-33.2
C ₁₅	-23.3	-22.7	—	-29.2	0	-29.7	0.5	-29.2	-29.6	-29.5	0.3	-29.3	0.1	-29.2
C ₁₆	-24.1	-24.5	-24.1	-43.3	0.3	-42.4	1.2	-43.3	-44.2	-44.1	0.5	-43.1	0.5	-43.6
C ₁₇	-25.4	-25.2	-25.0	-22.2	0.5	-23.9	1.2	-22.4	-22.9	-23.0	0.3	-23.0	0.3	-22.7
C ₁₈	-26.4	-25.7	-25.5	-43.9	0.6	-43.8	0.7	-44.3	-45.0	-45.0	0.5	-44.1	0.4	-44.5
C ₁₉	-27.7	-26.2	-26.0	-25.8	0.5	-26.7	0.4	-26.0	-26.1	-26.6	0.3	-26.9	0.6	-26.3
C ₂₀	-27.5	-26.8	-26.6	-34.8	0.4	-35.0	0.2	-34.7	-35.6	-35.6	0.4	-34.9	0.3	-35.2
C ₂₁	-29.5	-26.8	-26.6	-24.5	0.7	-26.0	0.8	-24.8	-25.8	-25.6	0.4	-25.7	0.5	-25.2
C ₂₂	-28.2	-27.2	-27.1	-28.3	0.5	-29.6	0.8	-28.7	-29.5	-29.5	0.7	-29.3	0.5	-28.8
C ₂₃	-30.4	-27.0	-26.9	-31.7	0.3	-31.7	0.3	-32.4	-32.8	-32.9	0.9	-31.6	0.6	-32.0
C ₂₄	-27.8	-27.3	-27.2	-25.7	0.4	-26.1	0	-25.9	-27.0	-26.5	0.4	-26.3	0.2	-26.1
C ₂₅	-29.2	-28.5	-28.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₂₆	-29.4	-28.4	-28.6	-32.3	0.5	-32.4	0.4	-32.7	-32.2	-31.9	0.9	-33.3	0.5	-32.8
C ₂₇	-28.8	-27.9	-28.1	-25.9	0.7	-24.9	1.7	-26.4	-25.4	-27.8	1.2	-26.1	0.5	-26.6
C ₂₈	-28.9	-28.0	-28.6	-41.5	0.1	-37.8	3.6	-41.3	-40.4	-40.6	0.8	-40.5	0.9	-41.4
C ₂₉	-30.9	-28.1	-28.7	-28.0	0.8	-26.5	2.3	-28.5	-29.6	-30.0	1.2	-29.5	0.7	-28.8
C ₃₀	-31.7	-27.5	-27.7	-32.5	0.3	-30.1	2.9	-32.5	-32.4	-29.9	3.1	-32.6	0.4	-33.0
C ₃₁	-25.3	-26.1	-25.7	-28.9	1.3	-28.3	1.9	-29.6	-29.5	-28.3	1.9	-28.8	1.4	-30.2
C ₃₂	-25.5	-27.9	-26.8	-23.7	3.1	-17.1	10.2	-26.8	-26.3	-27.6	0.8	-26.0	0.8	-26.8
C ₃₃	-26.1	-27.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₃₄	-32.7	—	—	-29.3	0	-30.4	1.1	-29.0	-28.8	-32.6	3.6	-27.8	1.5	-29.3
C ₃₅	—	—	—	-29.4	1.9	-34.4	6.9	-27.1	-26.8	-28.2	0.7	-26.4	1.1	-27.5
C ₃₆	—	—	—	-29.3	2.6	-34.0	3.3	-26.3	-26.5	-28.0	1.3	-25.9	0.8	-26.7

注 Δ 为测定值与真值之差 ;Urea 为尿素络合法 ;5A 为 5A 分子筛吸附法。

① 用 nC₁₂-nC₃₆ 色谱纯单分子烃配制,由中国石油集团公司北京勘探开发研究院、中国石化集团公司胜利油田地质科学研究院、中国石化集团公司中原地质科学研究院采用在线和非在线分析法标定。

2 和 20:1 两种比例混合,测定其单分子烃碳同位素。结果(表 1)显示,加入异构烷烃后标准样品测定结果的准确度降低,异构烷烃加入量增加对测定结果的影响增大,最严重的可使测定结果变化超过 10‰。其原因有 3 方面:①部分正构烷烃与异构烷烃不能完全分离,有的甚至叠合在一起(如图 2-a、b);②异构烷烃的存在使质谱本底增加(如图 2-c),待测单分子烃与本底的碳同位素值存在差异,这种差异越悬殊对测定结果的影响越大;③异构烷烃改变了离子流的基线模式,增加数据处理的难度。因此,要准确测定饱和烃的单分子烃 C 同位素必需进行预分离处理。

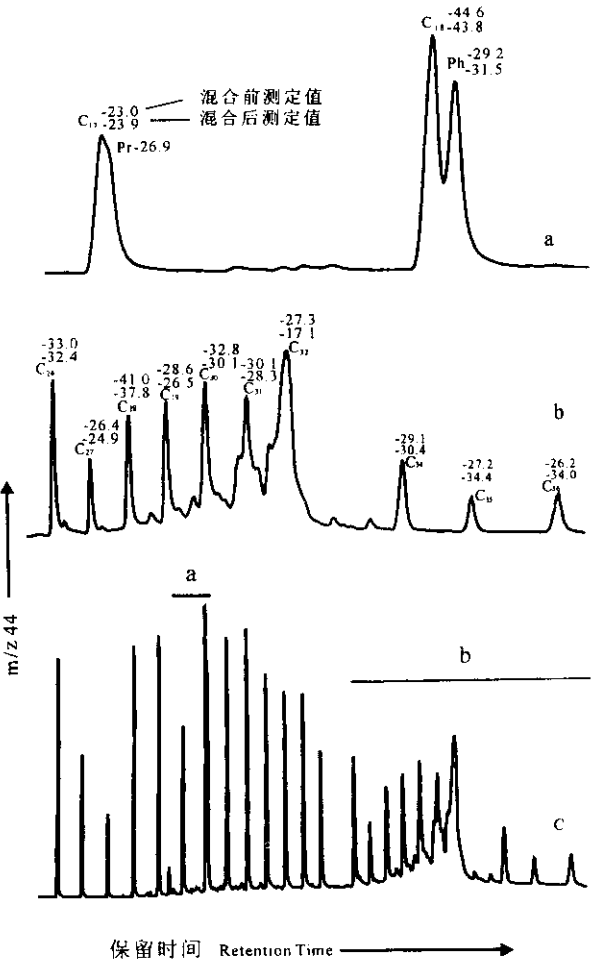


图 2 标准样品加入异构烷烃(3:2)的 GC/C/IRMS 谱图
Fig.2 GC/C/IRMS spectra of standard sample mixture with i-alkanes(3:2)

2.2 色谱分离条件

在单分子烃 C 同位素分析过程中,各化合物之间是否完全分离将影响测定结果的准确度。由正烷烃系列碳同位素标准样品与异构烷混合后的测定结果(图 2,表 1)可见,分离程度较差的分子,C 同位素

测定误差明显增加。为了提高样品中单分子化合物之间的分离程度,可采取如下措施:对待测样品进行预分离。根据样品特性选择色谱柱类型;选择高柱效、低流失的色谱柱,通常采用 MS 柱;选择最佳的色谱分离条件,包括升温程序,载气流速,分流比等。

实验表明,在单分子化合物能够分离的前提下,不同的升温程序对各单分子烃碳同位素分析结果有明显的影响。原因是不同升温程序使离子流背景发生变化,从而改变了离子流基线模式。图 3 是 3 种典型的基线模式。可见第 1 种模式(图 3-a)的分析结果最佳,第 3 种模式(图 3-c)最差,说明基线拐点越多,分析误差越大。基线出现拐点的主要原因是由于色谱柱温的骤然变化,所以,在选择色谱升温程序时,既要考虑各化合物之间的分离程度,又要兼顾离子流的基线模式。选择单一升温速率或在待测化合物溢出的时间范围内保持较平缓的升温梯度,可获得较理想的基线模式。

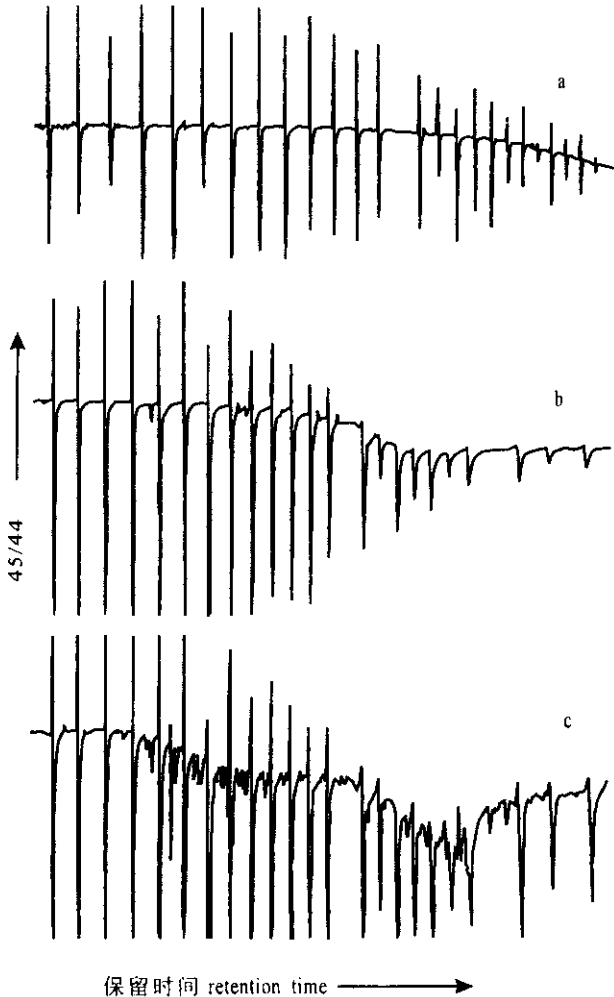


图 3 三种典型的基线模式
Fig.3 Prototype baseline pattern

2.3 数据处理

背景值是由整个测定过程包括样品分离、燃烧转换、离子流检测、信号的放大等环节中难以消除的干扰因素形成的。载气纯度、样品本身的非目标成份、色谱流出物中非样品气体、电子偏移电流和离子源中残余气体等因素均可使系统背景增加,从而导致基线模式变差。

数据处理的目的是降低系统背景值的影响,提高测定结果的准确度。图 3-a 是较理想的状态,即基线为直线型或单拐点渐变型,这样的数据处理较简单,通常选择通过 2/1 背景点的多项式曲线的阶数为 2 或 3,即可获得理想的处理结果。图 3-b 是双拐点基线模式,一般需要分段处理,分段点通常设在两拐点之间,每段多项式曲线的阶数选择为 2~4,以多项式拟合曲线最贴近背景中心线为最佳。图 3-c 为多拐点基线模式,这种情况必须分段处理,否则数据无法使用。分段点一般设在拐点附近,每段多项式曲线的阶数通常选择为 2~5,需反复处理多次,直至多项式拟合曲线最贴近背景中心线为止。

由表 1 可见,3 种基线模式经数据处理后准确度明显提高,但第 3 种基线模式的结果仍不够理想,特别是拐点附近的数据误差较大。如前所述,基线出现拐点的主要原因是由于异构烷烃的存在和色谱柱温的激烈变化,所以,样品预分离、选择最佳的色谱升温程序和数据处理是提高单分子烃碳同位素分析数据质量的有效手段。此外,通过插入标准物进行质量监控也可取得较好的效果。

实验还发现,原油及岩石可溶有机质的单分子烃系列碳同位素,误差较大的数据往往分布在低碳数和高碳的两端,以高碳数一端的数据误差更大;当某一化合物的(m/z 44)离子流强度小于 5×10^{-10} A 时,其碳同位素的准确度明显下降,因此,在单分子烃碳同位素的应用中应引起重视。

3 结论

通过上述试验和讨论可得出如下结论:

(1) 异构烷烃对正构烷烃单分子碳同位素测定结果的影响与其含量正相关,采用尿素络合法或 5 A 分子筛吸附法对样品预分离处理可提高单分子烃碳同位素测定结果的精度和准确度。

(2) 色谱升温程序的确定以选择单一升温速率或在待测化合物溢出的时间范围内保持较平缓的升温梯度为最佳。

(3) 数据处理可降低分析结果误差,对较复杂的基线模式采取分段数据处理可提高结果的准确度。

(4) 在原油及岩石可溶有机质的单分子烃系列碳同位素中,误差较大的数据往往分布在低碳数和高碳的两端,通常以高碳数一端的数据误差更大;对 m/z 44 离子流强度小于 5×10^{-10} A 的化合物碳同位素测定结果仅具参考价值。

参考文献

- 董爱正,张林晔,黄第藩等. 1996. 饱和烃单体化合物稳定碳同位素测定方法. 石油勘探与开发, 23(2) 98~102.
- 赵孟军,黄第藩. 1995. 初论原油单体烃系列碳同素分布特征与生油环境之间的关系. 地球化学, 24(3) 254~260.
- 张文正,裴戈. 1992. 原油轻烃单体系列 GC/C/MS 在线碳同位素纯洁分析方法. 石油实验地质, 14(3) 302~311.
- 张文正,关德师. 1997. 液态烃分子系列碳同位素地球化学. 北京: 石油工业出版社.
- 朱雷,史权. 1999. 吸附法分离饱和烃组分在石油地球化学中的应用. 石油大学学报, 23(2) 30~33.

References

- Bjory M, Hall K, Gillyon P et al. 1991. Carbon isotope variations in nalkanes and isoprenoids in whole oils. Chemical Geology, 93: 1~12.
- Dong Aizheng, Zhang Linye, Huang Difan et al. 1996. The method of carbon isotope measurement of individual compounds in saturated hydrocarbon. Petroleum Exploration and Development, 23(2) 98~102 (in Chinese with English abstract).
- Hayes J M, Takigiku R, Ocampo R et al. 1987. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale. Nature, 329: 48~51.
- Richard D Pancost, Nils Telnæs, Jaap S et al. 2001. Carbon isotope compistion of an isoprenoid-rich oil and its potential source rock. Organic Geochemistry, 32: 87~103.
- Schoell M, Hayes J M. 1994. Compound-specific isotopic analysis in biogeochemistry and peotroleum research. Organic Geochemistry, 21: 601~822.
- Odden W, Barth T, Talbot M R. 2002. Compound - specifi carbon isotope analysis of natural and artificially generated hydrocarbons in source rocks and petroleum fluids from offshore Mid-Norway. Organic Geochemistry, 33: 47~65.
- Yongqiang Xiong, Ansong Geng. 2000. Carbon isotope compistion of individual nalkanes in asphaltene pyrolysates of biodegraded crude oil from the Liaohe Basin, China. Organic Geochemistry, 31: 1441~1449.
- Zhang Wenzheng, Pei Ge. 1992. A series of on-line carbon isotopic analyses of monomeric hydrocarbons in crude oil by GC/C/MS. Experimental Petroleum Geology, 14(3) 302~311 (in Chinese).
- Zhang Wenzheng, Guan Deshi. 1997. Carbon isotope geochemistry of liquid hydrocarbon molecular series. Beijing: Petroleum Industry Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Zhao Mengjun, Huang Difan. 1995. Preliminary discussion on carbon isotopic distribution pattern of individual hydrocarbons from crude oil and its relationship to oil-forming environment. Geochimica, 24(3) 254~260 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Lei, Shi Quan. 1999. Separation of saturated hydrocarbons using adsorption method and its application in petroleum geochemistry. Journal of The University of Petroleum, 23(2) 30~33 (in Chinese with English abstract).