

## 用APGC/MS/MS分析油藏中的石油生物标记物， 进行油源、油龄、成熟度和蚀变等的表征

Peter Hancock,<sup>1</sup> Jody Dunstan,<sup>1</sup> Keith Hall,<sup>2</sup> Gareth Harriman<sup>3</sup>

<sup>1</sup>沃特世公司 (英国曼彻斯特)

<sup>2</sup>Hall Analytical Laboratories Ltd., (英国曼彻斯特)

<sup>3</sup>GHGeoChem Ltd., (英国利物浦)

### 应用优势

- 通用型电离源可促进APGC、UPLC®或UPC<sup>2</sup>™在同一MS平台上快速方便地实现联用。
- APGC是一种软电离技术，与传统的EI相比可生成更少量的碎片离子。
- 清楚确认油藏的沉积环境。

### 沃特世解决方案

大气压气相色谱(APGC)

Xevo® TQ-S

MassLynx® 软件

### 关键词

石油，生物标记物，串联四极杆，MRM，APGC，甾烷，藿烷

### 简介

石油勘探和油田开发在很大程度上取决于对原油及烃源岩中“生物标记物”的认识和使用，以解决关于油气的源头、贮藏和演变历史的问题。这些“生物标记物”属于分子化石，可在地质条件下稳定存在。它们还相当于石油的“DNA”，不仅能提供石油的生物来源信息，还可提供母质有机质的沉积环境以及埋藏的有机质的热演化历史等信息。这些信息有许多用途，尤其在上游应用方面，并且最终可将特定的地理位置与经济生产率相关联。由于烃类化合物未曾暴露于大气(并降解)或高温环境中，因此生物标记物在整个地质时期呈稳定状态。它们为石油和烃源岩的指纹图谱研究提供了强有力的工具，对石油与石油及其母质烃源岩之间的联系具有重要意义。

石油可能来自多种源头，主要来源于在陆相或水相环境中沉积的有机质。陆相石油来自于由陆生植物衍生的物质，例如煤和树脂。生物标记物将利用双杜松烷反映这一信息，指示树脂的输入，而其它生物标记物如齐墩果烷和羽扇豆烷与开花植物相关。石油的水相环境包括页岩、碳酸盐岩和蒸发岩中包含的海相有机质或湖泊(湖泊环境)。其中，生物标记物将反映所含的源有机质输入和烃源岩的矿物成分。例如，24-正丙基胆甾烷(C30甾烷)遍布于海相环境中，但却不存在于湖泊或陆相衍生石油中。同样，大量的伽马蜡烷表明石油的烃源岩沉积于盐度较大的环境中。

实验

样品制备

用过量的正庚烷对石油样品进行沉淀，除去其中的沥青质。

GC条件

系统:	Agilent 7890和7683B 自动进样器
色谱柱:	Restek Rxi-5Sil MS 30 m 0.25 mm, 0.25 µm
载气:	氦气, 1 mL/min
温度程序:	在50 °C下保持2 min 以10 °C/min升至180 °C, 以2.5 °C/min升至315 °C, 保持11 min
进样口温度:	300 °C
进样模式:	1 µL, 不分流, 1.5 min 放空
补充气体:	氮气, 400 mL/min
传输线温度:	350 °C

MS条件

系统:	Xevo TQ-S
电离源:	APGC
电晕针电流:	2 µA
电离源补偿:	50 V
源温度:	150 °C
锥孔气体:	氮气, 150 L/hr
辅助气体:	氮气, 300 L/hr
采集模式:	多反应监测(MRM)

生物标记物在石油中浓度较低，通常被含量更高的正烷烃所掩盖。虽然石油可通过气相色谱-质谱(GC-MS)法结合电子轰击离子源(EI)，在选择离子扫描模式下进行常规分析，但是在分析之前通常必须先将其分离为饱和烃馏分和芳香烃馏分。即使如此，如果正烷烃在C25至C35范围内含量较高(生物标记物在此区域洗脱)，那么需将正烷烃除去以对生物标记物进行预浓缩。将从这些分析得到的质谱图、甾烷m/z 217，藿烷m/z 191用于石油的地球化学评估中。尽管这些分析方法十分有效，但是由于目标生物标记物含量太低(C26和C30甾烷)或多种标记物被共流出(如果藿烷的丰度远远超过甾烷，那么甾烷的鉴别将非常困难)而造成某些信息丢失。由于样品非常复杂，生物标记物含量相对较低，通常需要采用气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)分析来解决具体的地球化学问题。C30甾烷在海相油源中大量存在。但是，标记物含量较低并且与4-甲基甾烷共流出，这意味着只能利用MS/MS才能对其进行准确的检测和定量。

正如MS/MS已被证明可以改善这些化合物的质谱分析测定结果，大气压电离的使用体现了相较于EI的优势。大气压气相色谱(APGC)可生成分子离子M<sup>+</sup>，但其相对丰度比在EI模式下高得多。这提高了MS第一阶段的选择性，并将高丰度的分子离子传输至碰撞池，以在MS/MS分析过程中实现可控的碎片解离。相比之下，在EI模式下只能生成固定的碎片离子和低丰度的分子离子。由于EI和APGC在电荷交换条件下采用相同形式的分子离子模式，因此用于APGC-MS/MS和GC-MS/MS的MRM跃迁同样有利于将历史数据与采用这种新途径获取的结果相关联。

在此应用纪要中，我们报告了一种新型分析技术，通过APGC-MS/MS方法分析烃源岩和原油中的石油生物标记物。

化合物	母离子	子离子	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
C26 藿烷	356.3	191.1	10	15
C26 甾烷	358.3	217.1	20	20
C27 藿烷	370.3	191.1	10	15
C27 甾烷	372.3	217.1	20	20
C28 藿烷	384.3	191.1	10	15
C28 甾烷	386.3	217.1	20	20
C29 藿烷	398.3	177.1	10	20
C29 藿烷	398.3	191.1	10	18
C29 甾烷	400.3	217.1	20	20
C29 甾烷	400.3	231.1	20	20
C30 藿烷	412.3	177.1	10	20
C30 藿烷	412.3	191.1	10	20
C30 藿烷	412.3	369.2	10	20
C30 藿烷	412.3	397.2	10	20
C30 甾烷	414.3	217.1	20	20
C30 甾烷	414.3	231.1	20	20
C31 藿烷	426.3	191.1	10	20
C31 藿烷	426.3	231.1	10	20
C32 藿烷	440.3	191.1	10	20
C33 藿烷	454.4	191.1	10	20
C34 藿烷	468.4	191.1	10	20
C35 藿烷	482.4	191.1	10	20

表1.甾烷和藿烷的优化MRM跃迁。

## 结果与讨论

采用APGC的电离与大气压化学电离(APCI)类似, 因为二者均可以生成分子离子。APGC是一种“软”电离技术, 生成的碎片较少。强分子离子峰的存在为MS/MS分析提供了理想的条件。

图1显示了海相原油中C30五环三萜烷的APGC质谱图与EI质谱图的对比结果。在EI模式下可以得到大量的低质量数的碎片。这导致MRM跃迁的母离子较少, 并且降低了选择性。如果选择分子离子峰为母离子, 则会降低灵敏度。在APGC模式下观察到的碎片较少, 并且分子离子峰为基峰。进行MRM分析时, 获得高强度的母离子对于降低检测限是至关重要的。

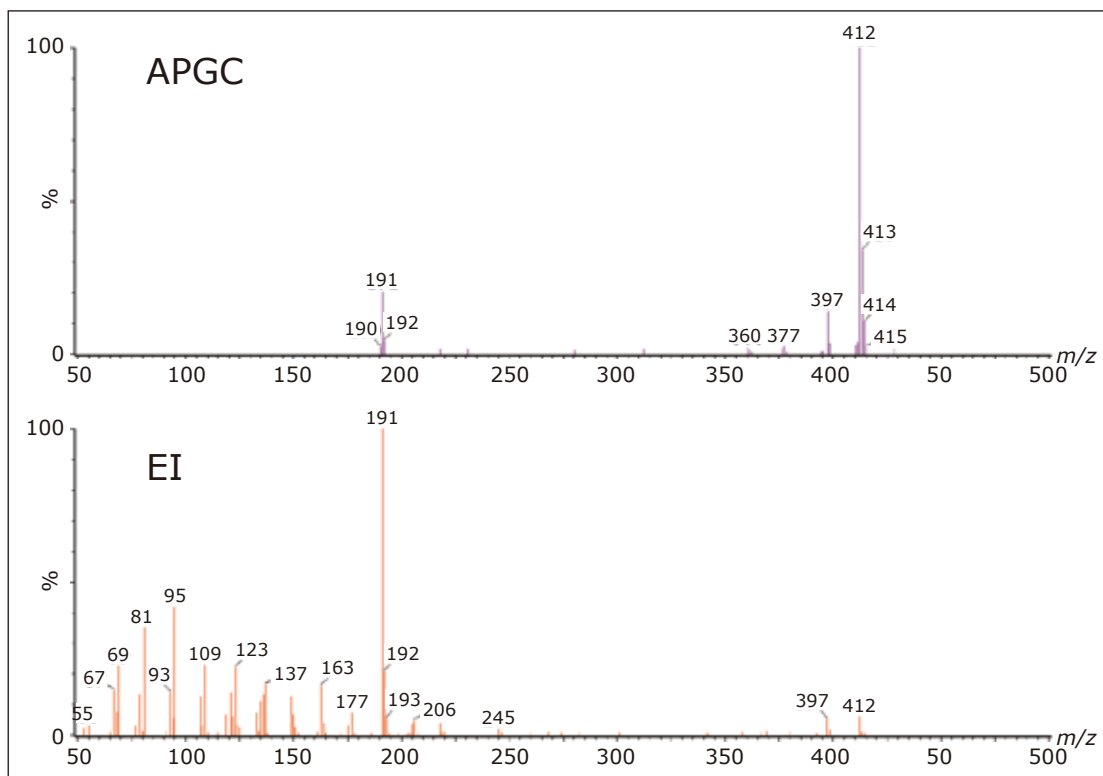


图1. 海相原油中C30藿烷的APGC质谱图与EI质谱图的对比。

高成熟度石油中的生物标记物含量较低，这就需要采用高灵敏度和高选择性的质谱分析仪对这类石油进行定性和定量。图2显示了藿烷和甾烷的典型MS碎片。MS/MS降低了基质干扰，使地球化学工作者能够监测特定的母离子-子离子跃迁，得到GC-MS在SIR模式下无法获取的信息。图3显示了C26和C30甾烷的洗脱区域，揭示出利用GC-MS在SIR模式下将C27-C29甾烷共流出所伴随的这些低丰度组分的相关问题。

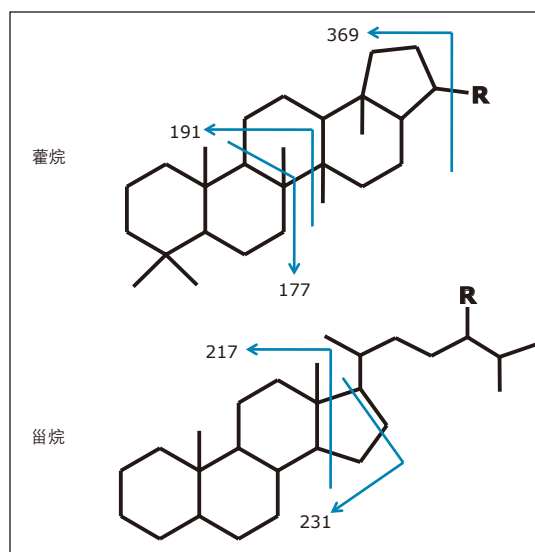


图2. 藿烷和甾烷的典型MS碎片。

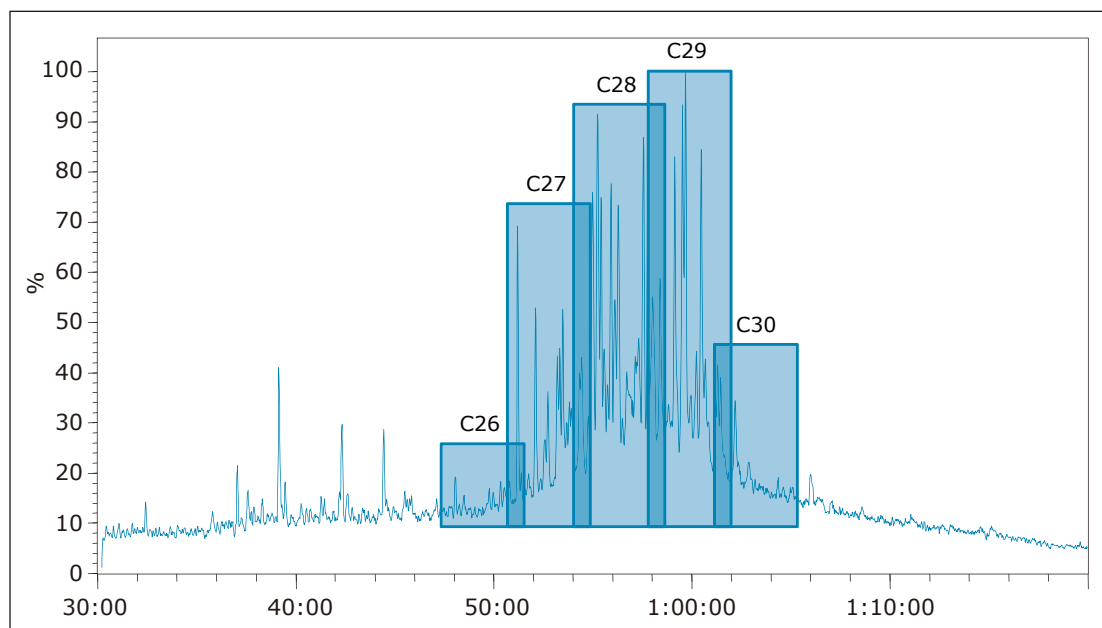


图3. 展示C26-C30甾烷洗脱的大致区域的常规GC-MS SIR色谱图。

GC-MS/MS在生物标记物分析方面最常见的应用之一是对甾烷进行检测和定量。所得结果可定义以下方面：

1. 通过评估C30甾烷存在与否确定石油来源于海相还是非海相。
2. 通过评估C28/C29甾烷的比率以及C26甾烷确定产油烃源岩的年龄。

图4中所示示例为来源于侏罗纪时代海相烃源岩的英国北海石油。通过在MS/MS模式下分析，地球化学工作者不仅可以确认其海相起源(存在C30甾烷)，还能够通过C28/C29甾烷比率(0.41)和24-降重排胆甾烷或NDR比率(峰1+2/1+2+3+4=0.2)确认石油来自于侏罗系烃源岩。MS/MS的选择性使定量更加容易，因为组分之间未发生共流出。

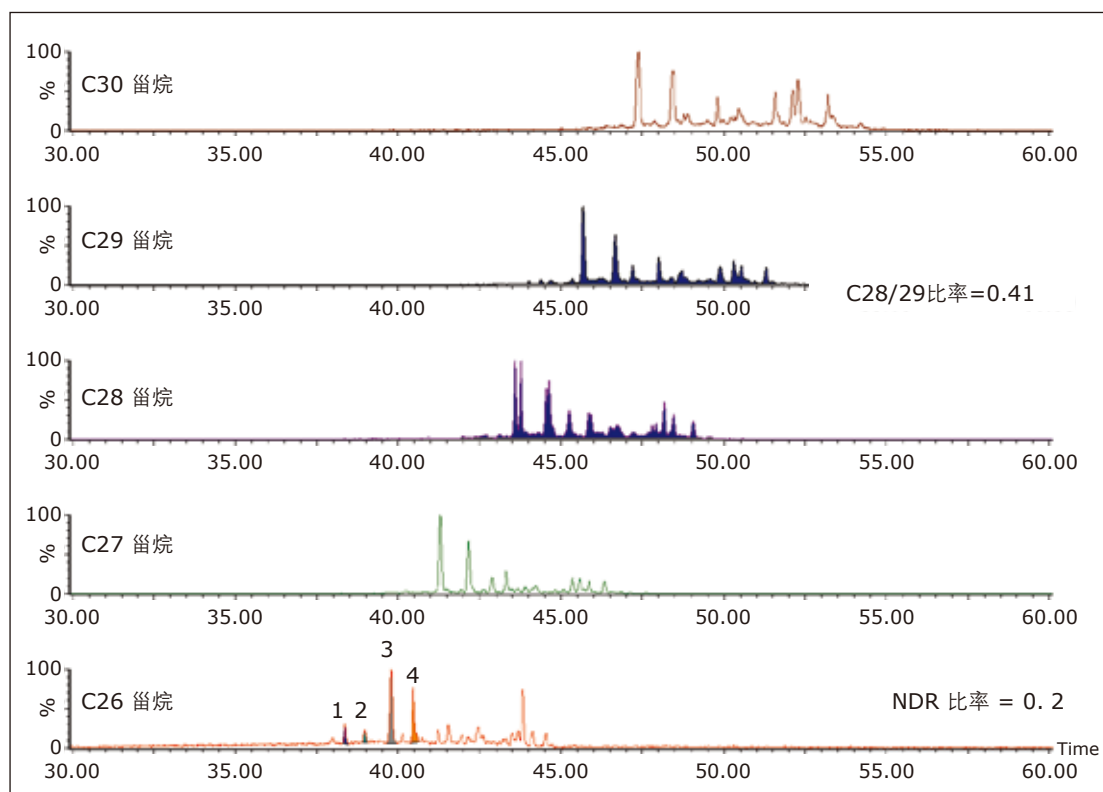


图4. 源于侏罗纪时代海相烃源岩的英国北海石油的C26–C30甾烷生物标记物。

图5显示了来自科特迪瓦的混合石油的甾烷和藿烷GC-MS SIR数据。叠置的油藏所含的石油源自在海相条件下沉积的烃源岩，但也受到了来自陆相有机质的显著影响。基于这些数据的生物标记物检测首先为石油的陆相来源提供了解释，因为石油所含有大量标记物表明母质烃源岩处于河湖三角洲沉积环境。这些标记物包括齐墩果烷(源于高等植物)和丰富的C29甾烷(源于陆生植物)。C30甾烷仅可通过APGC-MS/MS鉴定，结果如图6所示，确证了海洋环境对石油母质烃源岩的影响。

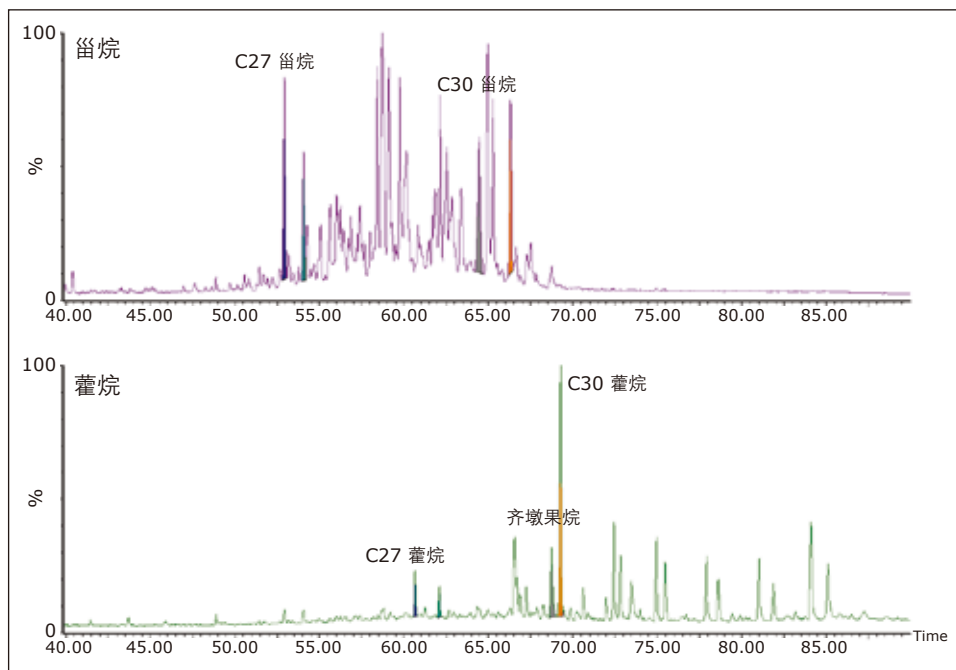


图5.来自科特迪瓦的混合石油的甾烷和藿烷GC-MS SIR数据。

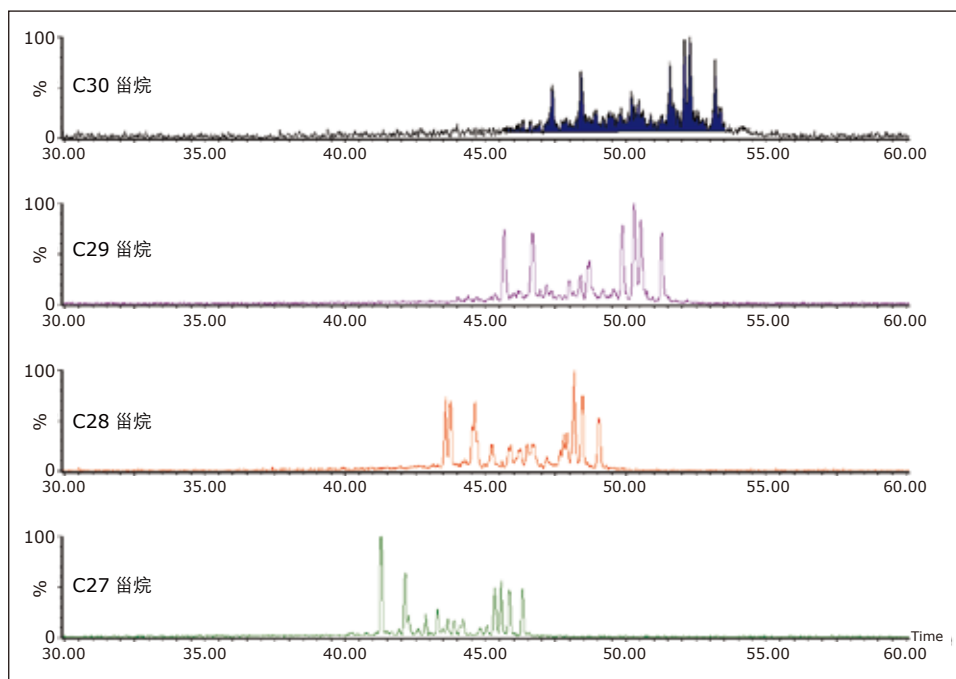


图6.科特迪瓦石油的APGC-MS/MS分析，确证了海洋环境的影响。



非极性GC色谱柱在石油生物标记物GC-MS分析中使用很广泛，通过该色谱柱可得到C30藿烷之前的峰流出，通常确定为齐墩果烷。齐墩果烷的母离子( $m/z$  412)与C30藿烷相同，但是保留更弱。然而，羽扇豆烷与齐墩果烷具有相同的质量数和极其相似的质谱图，不同的是其存在 $m/z$  369的子离子。目前，人们对羽扇豆烷作为地球化学标记物的重要性知之甚少，这在很大程度上是因为它常被认作齐墩果烷。这些化合物可通过反相HPLC进行充分分离，但如果想要采用单一分析系统，APGC-MS/MS则是首选，它可以确定在C30藿烷之前洗脱的峰是齐墩果烷还是羽扇豆烷。图7显示了具有在C30藿烷之前流出的峰的馏分示例。通过对第二次跃迁进行监测，我们能够很容易看出，在相同的保留时间处无峰流出。这表明分析样品中只含有齐墩果烷而不含有羽扇豆烷。

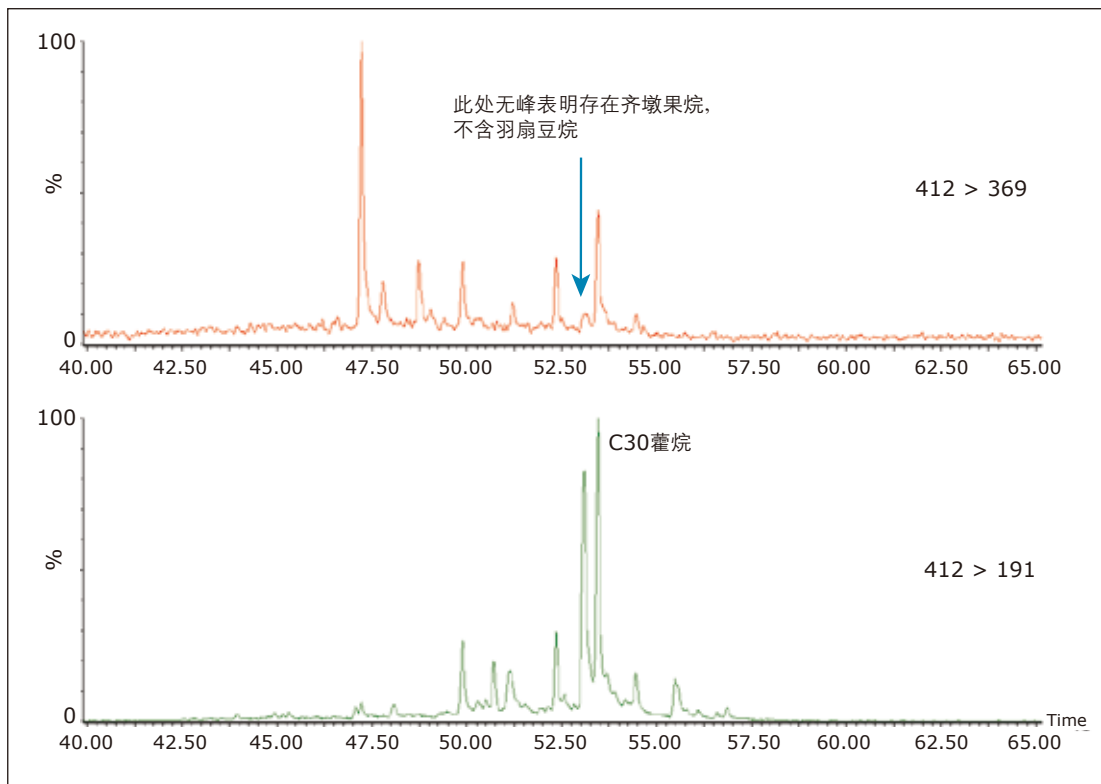


图7. 确认不含羽扇豆烷的APGC-MS/MS色谱图。



## 结论

APGC是一种软电离技术，与传统的EI相比可生成更少的碎片离子。APGC在干燥的条件下运行，通常能够生成较强自由基阳离子分子离子峰的质谱图，有利于与不同来源的EI数据库进行直接比较。这些离子的丰富性以及MRM跃迁模式，有助于石油生物标记物特异性更强，灵敏度更高，从而提供有关石油的生物源、母质有机质的沉积环境和埋藏的有机质的热演化历史等信息。这些信息在上游应用方面非常有用，并且最终可将特定的地理位置与经济生产率相关联。

所有沃特世仪器配备的通用型电离源有利于APGC、UPLC或UPC<sup>2</sup>在同一MS平台上快速方便地实现联用。APGC与Xevo TQ-S联用时可以对低含量的石油生物标记物进行定量，从而清楚确认油藏的沉积环境，这对于GC-MS系统是很难实现的。

## 参考文献

1. A G Holba, L P Dzou, W D Masterson, W B Hughes, B Huizinga, M M Singletary, M Moldowan, M R Mello, and E W Tegelaar. (1998). *Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum*. In: Advances in Organic Geochemistry 1997. Proceedings of the 18th International Meeting, Maastricht NL. September 22-26. Vol. Part II Biogeochemistry, Pergamon Press & EAOG pp. 1269-1284: Org. Geochem V.29 Nos. 5/7.
2. H P Nytoft, A Jorgen, B Koefoed, F G Christiansen, M G Fowler. Oleanane or Lupane? *Reappraisal of the presence of oleanane in Cretaceous-Tertiary oils and sediments*. In: Org. Geochem 33: 1225-1240, 2002.
3. K E Peters, C C Walters, J M Moldowan. *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press ISBN: 0 521 83763 4, 2005.



# Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

Waters、Xevo、UPLC和MassLynx是沃特世公司的注册商标。  
UPC<sup>2</sup>和The Science of What's Possible是沃特世公司的商标。  
其他所有商标均归各自的拥有者所有。

©2013年 沃特世公司 中国印制  
2013年3月 720004645ZH AG-PDF

沃特世科技(上海)有限公司

北京: 010 - 5209 3866  
上海: 021 - 6156 2666  
广州: 020 - 2829 6555  
成都: 028 - 6554 5999

沃特斯中国有限公司

香港: 852 - 2964 1800

免费售后服务热线: 800 (400) 820 2676  
www.waters.com