

联用分析技术在油气田勘探中的应用

王海霞 李维华

(国家地质实验测试中心 北京 100037)

摘要 本文介绍了联合分析技术在油气田勘探中的应用。超临界萃取、气相色谱、红外光谱、拉曼光谱、有机质谱等技术的联用，在油气田勘探中生源物的结构组分分析、成因机理研究和有机地球化学方面发挥出突出的作用。

关键词 联用分析技术 油气田勘探

1 前言

当今人们对能源矿产的关注远远胜过金属矿产。各国石油地质家、地球物理学家、地球化学家、生物化学家、遥感专家等，都从不同的学科、专业捕捉地下有油气富集存在的信息和征兆，以求发现目标、选定目标。

在油气地球化学勘探 60 多年的发展历史中，虽几历兴衰，饱经毁誉，近期却又重新走入繁荣，原因主要有两个：一是当前的局势是油气勘查的成本剧增，普查难度加大，非构造圈闭油气藏的勘查以提上日程，地质和地震等传统方法以不足以满足形势的需要，廉价、有效的直接或间接的地球化学勘查方法，越来越受到人们的重新认识；二则应归于地球化学勘察本身的发展，尤其是用于其中的各种分析仪器和技术的出现和完善，为解决油气地球化学研究中的新问题提供了有效的途径，使油气地球化学勘查水平产生了飞跃。

本文旨在阐述近期得到发展的超临界流体萃

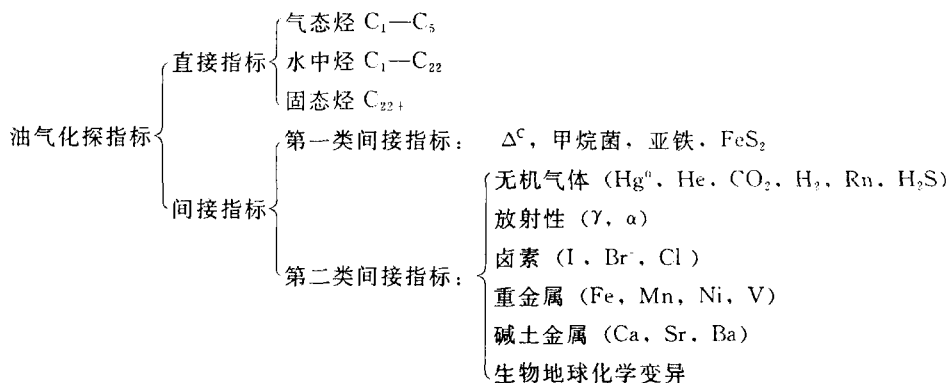
取技术、傅里叶变换拉曼光谱和红外光谱及色谱/质谱联用技术在油气勘查中所起的作用，希望能对油气地球化学研究人员有所启迪。

2 基本内涵及意义

2.1 分析技术与油气田地球化学勘探

石油天然气地球化学勘探是利用地球化学异常进行石油与天然气资源勘探的一种方法。所谓地球化学异常，是指石油与天然气在其形成、运移、集中、分散及破坏过程中在岩石、水体、土壤、气体及生物体中留下的痕迹。为了发现地球化学异常，就要对多种天然物质进行系统的取样和观察，分析测试其中的一种或多种化学成分或化学特性，通过对比，确定在广大的正常背景中呈现的异常地段，然后根据异常与油气在成因上与空间上的关系，结合地质及物理资料，进行综合解释及推断。

目前常用的油气化探指标有：



随着油气化探技术的发展,油气化探的指标也越来越多。原来未受到重视的非烷烃组份,近期却引起了许多关注,并开展了利用非烷烃类子(如低环芳烃^{BTEX}、多环芳烃^{PAH}和苯唑啉等)勘查储油点位置及地下油气横向二次运移的研究,取得了重大的突破性进展。

2.2 联用分析技术为油气田勘探提供更充足的信息

获取取样点有机物的种类、数量及后生改造程度信息,是油气勘探的直接途径,也就是说,油气化探的直接指标是有机物。自1930年油气化探的方法初建到今天,烃类组份一直是油气化探追逐的对象。气相色谱是获取烃类组份最有效、最成熟的方法。随着色谱技术的发展,尤其是随着毛细管色谱技术的发展,色谱技术可一次完成几十种乃至上百种不同烃(包括芳烃类)的分离及测定,可为油气化探研究人员提供丰富的烃类信息,已成为油气化探领域的基本装备。除此之外,色谱技术是有机分析中组份分离过程的主要手段,实际上,没有色谱技术强有力的分离能力,红外、拉曼及质谱等技术的应用将受到极大限制。

油气化探所探测的客体,是一个极为复杂的对象。它本身是油气生成、迁移、聚集、散失整个地质过程的一个部分(阶段),除受深部热流、喷气、挤压水的运动、天水的运动、沉积层内矿物的生成和溶解过程的吸热、放热等影响外,还受地表人类活动所附加的种种影响,因此,尽可能多地获取有机物结构组成等方面的细微差别信息,不仅为油气勘查,同时也为油气化探的理论研究,提供更多的依据。红外光谱是测定有机物结构的有效手段之一,已被广泛用于岩石有机物研究,用它所获得的信息可描述有机物的类型及后生改造程度,可描述分子结构特征、各种烃类的存在与否及其比例。拉曼光谱是近期得到发展的测定有机物结构的另外一种有效手段。拉曼光谱与红外光谱一样,都能提供分子振动频率信息,拉曼光谱用于确定碳链结构和非极性官能团,红外光谱用于测定极性官能团。拉曼光谱与红外光谱具有很强的互补性。因此,拉曼技术与红外技术的联合使用,必将提供更充分的有机物结构信息。随着仪器研制技术及分析技术的不断发展,现代的傅里叶变换拉曼技术除能获得一般有机化合物的拉曼光谱外,还能测定出易产生荧光的有机化合物的拉曼光

谱。在油气化探中具有重要意义的多环芳烃组分,就有其特征的拉曼光谱。

在石油中发现了生物标志物及其异构体,是石油地球化学中的重大成就之一。在有机物成分研究中,作为生物标志物的高分子烃的信息,是最有价值的。沉积物中不同碳数的甾烷、藿烷、异戊二烯类、萜烯类及萜烷、脂肪烃、芳香烃、环烷烃等组分的分布及比值,在判断原始有机物类型及时代、判断有机物的后生改造程度、研究石油的生物降解等过程中,都发挥着重要作用。将色谱技术的高效分离能力与质谱技术的精确鉴定本领巧妙而完善地联在一起的色谱/质谱(GC/MS)联用技术,是获取这类信息最主要的手段。质谱技术是有机分析中最有力的定性手段之一。用质谱法测定有机化合物的分子量,是目前最快最准的方法之一。正确的判断分子离子峰,并据此求出化合物的分子量,是结构测定和解析图谱的第一个重要步骤;质谱的另外一个主要用途是解析结构,质谱是以质量为单位构成的谱带,不同质量的碎片由不同的元素组成,碎片离子峰是由分子离子进一步裂解产生的。碎片离子还可以再裂解,生成质荷比更小的碎片离子。碎片离子的相对丰度与分子结构有密切关系,高丰度的碎片峰代表分子中易于裂解的部分。如果有几个主要的碎片峰代表着分子中不同的部分,则由这些碎片峰即可粗略地把分子骨架拼凑起来。

由于质谱法样品用量少,提供的信息多,尤其是它能与色谱技术联用,所以在有机分析的各个领域均得到广泛应用,它与气相色谱(GC)联用的GC/MS及GC/FTIR/MS技术,已是有机地化领域、尤其是生物标志物的鉴定中不可缺少的重要工具。

最后要提的是超临界萃取技术。如上所述,油气化探对象中的有机物,不仅含量少,种类多,组成结构复杂,负载信息多,对它们的认识程度需紧密依附于现代有机分析鉴定手段的发展。而另一方面,它们与赋存基体的分离,也都需要冗长而繁琐的分离提取手段,分离过程越长,污染、损失、变质的可能性就越大。固体样品中有机物的提取,传统的方法是索氏抽提,通常需提取几十个小时,提取后的溶液还要进行K-D浓缩或旋转蒸发浓缩,然后用薄层或柱色谱进行分组,方能进行色谱测定,历时一般要二周左右。分析规模的超临界流

体萃取技术是 90 年代发展起来的全新的样品制备技术。处于超临界状态的物质,其密度接近液体,因而有良好的溶剂化能力,且该物质的溶解力可通过温度及压力的改变得到调节及选择;而其扩散系数比液体高 1~2 个数量级,接近气体,粘度也接近气体,表面张力接近零,因而又具有良好的穿透性,从固体样品中快速萃取其中的有机物,超临界流体法表现出卓越的性能。该技术一问世,便引起了国外有机地球化学界的极大关注,并迅速取得显著效果,可在几十分钟内完成页岩中烃类物质(含生物标志物)的提取。

综上所述,超临界萃取,气相色谱与拉曼光谱,红外光谱,质谱连用的分析技术将为石油地质研究和油气的勘探提供更充足的信息。采用超临界萃取技术从岩石中提取有机物,抽提物经气相色谱分离后,进行拉曼,红外及质谱的测定,综合解析这些信息,对于判别有机物类型和后生改造程度,估计生油气潜力,进行油岩,油气,油油对比,解释运移过程以及其它理论和普查问题,都将是不可缺少的工具。

3 研究进展、发展方向及建议

纵观油气化探的发展历史,技术手段,特别是分析技术的突破性进展,起着非常重要的作用。它能使勘查工作获取更精确、更详细的第一手资料,又在很大程度上决定着一系列油气成因及化探解释这些理论问题的解决。色谱技术的发展、热解式色谱仪的推广,都已被作为划分油气化探发展阶段的标志。GC/MS 技术的使用及推广,挖掘了生物标志物研究的巨大潜力。超临界流体萃取技术及傅立叶变换拉曼技术用于油气化探的工作尚未见报道,但我们坚信,这是为期不远的东西。

油气化探的指标是十分丰富的,多指标综合应用是当前的总趋势,因为它可以提供更多的信息。虽然指标的选择并不是越多越好,因为指标的增加意味着成本的增加。但是获取准确而全面的第一手资料,是油气化探的必需前提。如果能在油气生成、运移的典型地区,运用上述各种先进的分析手段,仔细研究各种载体中有机物的分布及组成,在解析这些第一手资料的同时,即可精简追逐目标,又提高化探研究的理论水平,反过来用于油气勘查,减少投资风险,应是可取的。

4 结束语

分析技术的发展是日新月异的。与分析测试的准确性和可行性相比,地学研究人员更关心的是新物质的测出及其化探意义,而如何将这些先进的技术适当地用到油气化探这项高技术、高投入、高风险的事业中去,是我们分析人员正在努力的事情。我们坚信,超临界流体萃取技术,色谱与红外光谱、拉曼光谱、质谱技术的联合运用,必将为油气田勘查提供更准确而充足的信息,这不仅有利于油气勘查,同时有助于油气化探理论水平的提高。

参考文献

- [1] 吴传壁, 邱郁文, 陈玉明等, 油气化, 1996.
- [2] 吴传壁, 周书欣译, 油气化探的理论与方法, 地质出版社, 1989.
- [3] 阮天健, 费琪, 石油天然气地球化学勘探, 中国地质大学出版社, 1992.
- [4] A. A. 格奥杰基扬著, 周书欣, 邱郁文译, 油气化探普查方法, 黑龙江科学技术出版社, 1989.
- [5] 海洋地质调查, 地球化学找油专辑, 地质矿产部海洋地质调查局科技情报资料室, 内部发行, 上海, 1983.
- [6] [新西兰]约翰期 RB 主编, 王铁冠, 黄第藩, 徐丽娜, 等译. 沉积记录中的生物标志物. 科学出版社, 1991.
- [7] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集. 石油工业出版社, 1993.
- [8] Maddams W. F. and Royaud I. A. M., Spectrochimica Acta, 1990, 46A (2), 309.
- [9] Parker S. F., Mason S. M. and Williams K. P. J., Spectrochimica Acta, 1990, 46A (2), 315.
- [10] Hopfgsrtner G, Veutheky J L, Gulacar F O, et al. Org Geochem, 1990, 15 (4): 397.
- [11] Greibrokk T, Radke M, Skurdal M, et al. Org Geochem, 1992, 18 (4): 447.
- [12] Monin J C, Barth D, Perrut M, et al. Org Geochem, 1988, 13 (4/6): 1079.
- [13] Ashraf-Khorassani M, Memarian M, Angaji M. Fres J Anal Chem, 1992, 34 (10/11): 492.
- [14] Heglunt D. L., Tilotta D. C., Anal Chem, 1994, 66 (20), 3543.
- [15] Roth E., Kiefer W., Appl Spectrosc, 1994, 48 (10), 1193.
- [16] Laserna J. J., Anal Chem Acta, 1993, 283 (1), 607.
- [17] Roth E., Hope G. A., Appl Spectrosc, 1993, 47 (11), 1794.
- [18] Gurka D. F., Pyle S., Anal Chem, 1994, 66 (15), 2521.

(下转第 44 页)

QP-1000A 色谱-质谱联用仪中间接口堵塞及维修

汤 玲 万体智

(重庆建筑大学测试中心 重庆 400045)

摘 要 介绍了 QP-1000A 色谱-质谱联用仪中间接口堵塞现象及排除方法。

关键词 QP-1000A 色谱-质谱联用仪 堵塞 维修

色谱-质谱联用仪(GC-MS)是进行混合物分离及定性的大型精密仪器。岛津 QP1000A 色-质联用仪的中间接口(GLC)是由玻璃制的分离器、不锈钢连接支管、加热器和热电偶等组成。由于分离器中有 $\Phi 0.1\text{mm}$ 小孔,有可能被吸入的“粉末”堵塞,甚至会堵塞连接支管。

GLC 接口是否堵塞的判断方法如下:

(1)总离子流色谱图(TIC)峰形严重扁平,说明接口部分可能堵塞。

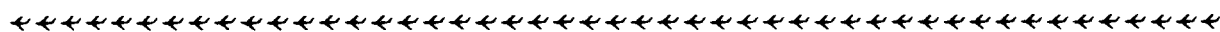
(2)把 GC 炉内检测口的金属堵头取下,当溶剂切断阀打开时,若高真空优于 5×10^{-5} 托,表示接口部分可能堵塞。

(3)在 GC 柱通载气情况下,溶剂切断阀打开时,真空度若为 1.5×10^{-6} 托,而溶剂切断阀关闭后,真空度若仍为 1.5×10^{-6} 托,则说明接口部分堵塞。

(4)对于 1m 的标准柱,如柱前压大于 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$,则表示接口部分可能堵塞。

(5)当 GC 炉装上 1m 的填充柱时,以丙酮为样品注入进样口,若观察 $m/z=58$ 峰甚小,表明接口部分可能被堵塞。

本中心 QP-1000A 色谱-质谱联用仪在使用



(上接第 33 页)

Applications of Combined Techniques in the Oil Gas Field Prospecting

Wang Haixia Li Weihua

(National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037)

Abstract The application of combined techniques in the oil gas field prospecting is presented in this paper. Combined techniques of supercritical fluid extraction(SFE), FTIR, FT-Raman and organic MS have been played the very powerful function in the study of precursor compounds, such as their structure and components, their origin and kinetics, and their organic geochemical characteristics.

Key words Combined techniques, Oil gas field prospecting.