



中华人民共和国国家标准

GB/T 18340.3—2001

地质样品有机地化测试 重馏分石油饱和烃族组成质谱分析方法

Organic geochemical measurements of geological samples—
Method for hydrocarbon types analysis of gas-oil
saturates fractions by mass spectrometry

2001-03-19 发布

2001-10-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

本标准是在地质矿产石油地质海洋地质局企业标准《重馏分油饱和烃族组成质谱分析方法》的基础上,参考石油化工科学研究院《质谱法测定重馏分油饱和烃的烃类组成》分析方法以及国内外有关资料,按照先进性、实用性与可靠性相结合的原则,并经过对比测试的实践检验后制定的。本标准确定了重馏分石油饱和烃族组成的质谱分析方法、族组成定量计算过程和分析精密度要求。

本标准的附录 A 和附录 B 都是标准的附录。

本标准由国土资源部提出。

本标准由全国地质矿产标准化技术委员会岩矿测试标准物质和方法技术委员会归口。

本标准起草单位:中国新星石油公司实验地质研究院、上海医药工业研究院、上海染料研究所。

本标准主要起草人:周锦南、王惠敏、刘德晨。

地质样品有机地化测试
重馏分石油饱和烃族组成质谱分析方法

GB/T 18340.3—2001

Organic geochemical measurements of geological samples—
Method for hydrocarbon types analysis of gas-oil
saturates fractions by mass spectrometry

1 范围

本标准规定了重馏分石油饱和烃族组成的质谱分析方法、定量计算过程和分析精密度等。

本标准适用于重馏分石油(沸程范围 300℃~540℃)饱和烃馏分中的 7 种饱和烃及 1 种芳香烃的烃族组成的定量分析。试样中应不含烯烃,芳烃含量也要 $<5\%$ 。

2 方法提要

被测油样不经分离直接做质谱测定,得到该样品的混合质谱图。根据质谱数据算出各类烃的特征峰组强度加和、样品的平均碳数以及正异构因子,按平均碳数和正异构因子选择合适的逆阵系数。将各峰强加和与对应的逆阵系数相乘,并对结果做归一化运算,即可求得试样中的链烷、一环环烷、二环环烷、三环环烷、四环环烷、五环环烷、六环环烷以及单环芳烃共计 8 种烃族的相对含量。烃族含量以体积百分数计。

3 仪器及设备

3.1 质谱计:扇形磁场质谱计或磁场-静电场双聚集质谱计。

3.2 进样系统:任何能升温至 125℃~350℃、无样品损失、无污染的样品汽化装置。可以是储样罐,也可以是直接蒸发进样器,用后者并配合高速数据系统可做微量分析。

3.3 数据处理系统:能对谱图做数据实时采集、相加、相减、列表、作图等处理的质谱数据系统,带 FORTRAN 77、MS-FORTRAN V5.0、MS-FORTRAN POWERSTATION V4.0 或其他更高版本的 FORTRAN 程序编译器。

3.4 微量注射器:1 μL 、10 μL 和 100 μL 。

4 试剂及材料

4.1 全氟煤油(PFK)或其他已知准确质量的参考物:质量数校准用。

4.2 正十六烷:仪器调节和校准用,色谱纯。

4.3 正己烷:溶剂,样品稀释和实验器具清洗用,分析纯。

5 分析条件

5.1 质量分辨率: ≥ 500 。

5.2 电子轰击能量:70 eV。

- 5.3 电离室温度:250℃。
- 5.4 进样器加热温度:125℃~300℃。
- 5.5 质量扫描方式:指数扫描。
- 5.6 质量扫描范围:60u~420u。
- 5.7 电子倍增器增益: $\geq 10^5$ 。
- 5.8 离子通道真空度: $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa。

6 校准

- 6.1 仪器校准和分析等各项工作均应在仪器运转达到稳定时进行。
- 6.2 用PFK(或其他已知准确质量的参考物)校准数据系统的质量标尺,使在 $m/z60u \sim 420u$ 范围内的质量偏差不超过 $\pm 0.2u$,否则应建立新的质量校正表。
- 6.3 用正十六烷校准质谱裂解模型,使 $\Sigma 69/\Sigma 71$ 比值在 0.18 ± 0.03 之间, $m/z127$ 与 $m/z226$ 的峰高比在 1.4 ± 0.1 之间。若比值超过此范围,应重新调整离子源内离子排斥极电压等相关的工作参数。

$\Sigma 69$ 与 $\Sigma 71$ 的定义为:

$\Sigma 69 = m/z69 + m/z83 + m/z97 + m/z111 + m/z125 + m/z139$ 的总峰强;

$\Sigma 71 = m/z71 + m/z85 + m/z99 + m/z113$ 的总峰强。

上述各质谱峰强是指已作了重同位素校正的“单同位素”峰强。

- 6.4 计算汽油族组成用的FORTRAN程序载于本标准的附录A(标准的附录),它由一个主程序(附录A1)和八个子程序(附录A2~A9)组成。由于质谱数据储存方式和计算机系统兼容性的缘故,允许使用者对程序中的某些语句作必要的修改。在进样分析前,要用相应的编译程序对其进行编译和链接,使之成为一个完整的可执行程序。

注:在本标准附录A(标准的附录)所提供的程序里,质谱数据存取格式是按中国科学院科学仪器中心的软件产品KYKY-GC/MS-DS1质谱数据系统的数据存盘格式编写的。如果用户所使用的数据系统与此不同,则应对RMS.FOR(附录A7)和SAVER.FOR(附录A8)这两个子程序中的质谱数据输入输出语句进行相应的修改。

7 分析步骤

- 7.1 使用精馏切割法获取沸点为300℃~540℃的重馏分石油,并用柱色层法分离出饱和烃。
- 7.2 检查质谱计各部分的工作状态,确定它们都在第6节规定的分析条件下运行且是稳定的。
- 7.3 样品质谱分析

对于储样罐与直接蒸发两种不同的进样方式,取用不同的分析步骤。

7.3.1 储样罐进样方式

- 7.3.1.1 启动质谱扫描,在 $m/z60u \sim 460u$ 范围内,记录下约10幅本底离子流质谱。
- 7.3.1.2 关闭储样罐抽气阀,用微量注射器吸取 $3 \mu L \sim 5 \mu L$ 试样注入罐内,被汽化的试样通过漏孔或漏阀导入离子源。注意控制进入离子源的样品流量,保持离子流放大器工作在线性区域。
- 7.3.1.3 在不间断地采集质谱的同时,观察总离子流的变化。当总离子流达极大后,持续采集10幅以上的样品质谱,然后结束样品谱的采集。

- 7.3.1.4 打开储样罐抽气阀,用泵抽去被测试样。待残余本底质谱总离子流低于上次样品总离子流的 $1/50$ 后。可准备作下一次进样。

7.3.2 直接蒸发进样方式

- 7.3.2.1 用正己烷作溶剂,将样品稀释至 $10 \mu g/\mu L \sim 100 \mu g/\mu L$ 左右的浓度。用 $1 \mu L$ 的微量注射器吸取 $0.1 \mu L \sim 1 \mu L$ 溶液注入直接进样用专用坩埚,待溶剂自然挥发后,样品坩埚内将留有约 $5 \mu g \sim 20 \mu g$ 的饱和烃试样。

- 7.3.2.2 将坩埚装到直接进样杆上,再把进样杆装到离子源的直接进样口上。打开前级真空抽气阀,将

进样杆预抽至 10Pa 量级的前级真空。

7.3.2.3 启动质谱扫描,在 $m/z60u\sim460u$ 范围内,记录下约 10 幅本底离子流质谱。

7.3.2.4 关闭前级真空抽气阀,打开离子源高真空隔离阀,把进样杆推入离子源,位于进样杆顶端的盛样坩埚则进入电离室。加热坩埚使样品均衡地蒸发,直至样品全部蒸发完。在此期间质谱采集不间断地进行,记录下全部样品质谱。采集的样品谱总数以 30~100 幅为最佳。

注:若质谱计带有直接蒸发进样总离子流控制装置,则使用该装置完成样品蒸发过程。总离子流控制装置可保证样品均衡地蒸发,并保持离子流放大器工作在线性区域。

7.3.2.5 将进样杆拉出离子源,关闭高真空隔离阀,让高真空泵不断地抽去被测试样品在离子源内的残余物。待本底质谱总离子流低于上次样品总离子流的 $1/50$ 后,可准备下一次进样。

8 计算

8.1 选择样品质谱范围

烃族组成计算用的样品质谱范围是从总离子流图上来选择的。对于储样罐与直接蒸发两种不同的进样方式,使用不同的选择方法。

8.1.1 储样罐进样方式

选择总离子流强度较高而且较稳定的 8~20 幅样品质谱,但不要选用质谱采集时间过长、甚至总离子流已明显下跌的那些谱。

注:不选用质谱采集时间过长的那些谱,是因为在进样系统中为控制样品流量使用了分子漏孔,这将导致产生质量歧视效应和同位素分馏效应,造成谱图的变形。这二种效应对计算结果的不利影响将随时间的增加而逐渐加剧。

8.1.2 直接蒸发进样方式

选择样品受热蒸发总离子流开始上升的谱作为样品起始谱,选择总离子流下降到接近本底的谱作为样品终了谱。

8.2 选择进样前的仪器本底离子流质谱,总数 5~8 幅即可。

8.3 用计算机计算饱和烃族组成

调用由附录 A(标准的附录)所产生的计算机可执行程序计算饱和烃族组成,该程序对储样罐与直接蒸发两种进样方式均适用。按程序的提示依次输入相关信息并加载样品质谱数据,计算机即开始进行下列各项计算。

8.3.1 对选定范围的样品谱与本底谱分别进行平均计算。

8.3.2 将样品平均谱与本底平均谱相减,求得扣除了本底的真实的样品谱。

8.3.3 计算饱和烃样品中 8 种烃族的体积百分含量。操作者应仔细观察计算中显示的链烷烃和一环环烷分子离子峰强分布,并根据提示选取适当的样品平均碳数,计算机将输出最终的分析结果。

在选取平均碳数时,优选次序为:A—由链烷烃分子离子峰系列按摩尔数平均方法确定的平均碳数;B—由链烷烃系列中最大的分子离子峰确定的平均碳数;C—由一环环烷分子离子峰系列按摩尔数平均方法确定的平均碳数;D—由一环环烷系列中最大的分子离子峰确定的平均碳数。

注:当试样的异构化程度较高时,会遇到若干个碳数的链烷烃分子离子峰强度为零甚至全部为零的情况,这时选用由一环环烷分子离子峰所确定的平均碳数就是一种替代的方法。

在程序执行过程中要调用到与平均碳数有关的逆矩阵系数,附录 B(标准的附录)所载即平均碳数为 16~32 的饱和烃逆矩阵系数。每个碳数的逆矩阵又分为二个部分,上半部分适用于正构烷烃,下半部分适用于异构烷烃。当计算得的正异构因子等于 1,取用正构烷烃矩阵;当正异构因子等于 0,取用异构烷烃矩阵;当正异构因子为介 0~1 之间的非整数,则使用插值法拟合二者。

有关饱和烃族组成计算步骤的详细说明,参见附录 A(标准的附录)中的多条程序注释。

9 精密度

同一样品两次平行分析,其测定结果的允许双差 D 见表 1。

注: 双差 D 的定义为:

$$D = A - B$$

式中: A ——第一次(基本分析)测量值;

B ——第二次(检查分析)测量值。

表 1 重馏分石油饱和烃族组成质谱平行测定的允许双差 D

%

质量分数范围	允许双差
<5	≤2
5~20	≤3
>20	≤5

附录 A

(标准的附录)

重馏分石油饱和烃族组成计算的 FORTRAN 源程序

A1 主程序 SHA

C 本方法用于测定饱和石油馏分中七种饱和烃族及一种芳香烃族的组成

C

PROGRAM SHA

C MAIN PROGRAM

LOGICAL EXISTS

DIMENSION S(10),YN0(5),YI0(5),X0(5),A(8),A2(8),RMC(8,8,2),RA(2)

CHARACTER * 32 FIL,FIL1,DEV1,DEV2,TIT * 64,CDAT * 11,CTIM * 8

COMMON H(1000),HDI(1000)

DATA YN0/.347,.606,1.250,2.439,4.000/,YI0/.0364,.0505,.0735,

* .1061,.138/,X0/16.,20.,24.,28.,32./

C 从磁盘读取质谱,进行平均和减谱处理,将“干净的”样品谱存盘

CALL RMS(FIL,TIT,CDAT,CTIM)

C 校正重同位素的影响

CALL DEISO

C 计算 $\Sigma 71$, $\Sigma 69$, $\Sigma 109$, $\Sigma 149$, $\Sigma 189$, $\Sigma 229$ 和 $\Sigma 269$

J=0

L=71

K=4

CALL SUM(J,L,K,S)

L=69

K=6

CALL SUM(J,L,K,S)

L=109

K=7

CALL SUM(J,L,K,S)

L=149

K=8

CALL SUM(J,L,K,S)

L=189

K=9

CALL SUM(J,L,K,S)

L=229

K=10

CALL SUM(J,L,K,S)

L=269

K=11

CALL SUM(J,L,K,S)

C 计算 Σ_{91} 之1

L=91

K=5

CALL SUM(J,L,K,S)

C 计算 Σ_{91} 之2

L=117

K=4

CALL SUM(J,L,K,S)

C 计算 Σ_{91} 之3

L=129

K=4

CALL SUM(J,L,K,S)

C 计算完整的 Σ_{91}

S(8)=S(8)+S(9)+S(10)

SIGMA=0.0

DO 380 I=1,8

380 SIGMA=SIGMA+S(I)

WRITE(*,400)

400 FORMAT(/)

WRITE(*,410)(I,S(I),S(I)*100.0/SIGMA,I=1,8)

410 FORMAT(3H S(,I1,2H)=,F12.2,8X,F10.4)

C 寻找最强的链烷烃(一环环烷)峰

WRITE(*,440)

440 FORMAT(1H0,T9,'碳数',T21,'链烷峰强',T39,'一环环烷峰强')

PMAX=0.0

PBMAX=0.0

DO 500 I=16,32

P1=HDI(2+14*I)

P1B=HDI(14*I)

WRITE(*,450)I,P1,P1B

450 FORMAT(1X,T10,I2,T20,F9.2,T40,F9.2)

IF(PMAX.GT.P1)GOTO 460

PMAX=P1

I1=I

460 IF(PBMAX.GT.P1B)GOTO 500

PBMAX=P1B

I1B=I

500 CONTINUE

IF(PMAX.LE.0.0.AND.PBMAX.LE.0.0)GOTO 555

WRITE(*,530)I1,I1B

530 FORMAT('0由链烷(一环环烷)分子峰确定的平均碳数',I3,'(',I2,')')

C 另一种确定平均碳数方法,即摩尔数平均法

```

SC=0.0
SCB=16 * HDI(224)
SI=0.0
SIB=HDI(224)
IAC=0
IACB=0
DO 540 I=16,35
P1=HDI(14 * I+2)
P1B=HDI(14 * I)
SC=SC+I * P1
SCB=SCB-I * P1B
SI=SI+P1
540 SIB=SIB+P1B
IF(SI.NE.0.0) IAC=SC/SI+0.5
IF(SIB.NE.0.0) IACB=SCB/SIB+0.5
WRITE(*,550) IAC,IACB
550 FORMAT('由摩尔法确定的平均碳数',I3,'(',I2,')')
555 WRITE(*,560) IAC
560 FORMAT('输入平均碳数[(16-32),默认值为',I3,']:',\ )
READ(*,570) IAC1
570 FORMAT(I2)
IF(IAC1.GE.16.AND.IAC1.LE.32) IAC=IAC1
C 计算  $\Sigma 69/\Sigma 71$  和 127 峰/226 峰比值
IF(IAC.GT.16) GOTO 680
WRITE(*,580)
580 FORMAT('0 你要计算  $\Sigma 69/\Sigma 71$  和 127 峰/226 峰比值? [Y/N]:',\ )
READ(*,'(A1)')ANS
IF(ANS.NE.'Y'.AND.ANS.NE.'y') GOTO 680
RA(1)=INT(100 * S(2)/S(1)+0.5)/100.0
RA(2)=INT(10 * HDI(127)/HDI(226)+0.5)/10.0
WRITE(*,600) RA
600 FORMAT(/4X,'  $\Sigma 69/\Sigma 71$  =',F5.2,T41,' 127 峰/226 峰 =',F4.1)
FIL1='NC16'
610 NF=LEN _ TRIM(FIL1)
FIL1=FIL1(1:NF)//'.TXT'
C 测试是否已有老文件
INQUIRE(FILE=FIL1,EXIST=EXISTS)
IF(.NOT.EXISTS) GOTO 660
WRITE(*,620) FIL1
620 FORMAT('/ 已有',A,'老文件。覆盖/重命名/退出[O/R/E]:',\ )
READ(*,'(A)')ANS
IF(ANS.EQ.'0'.OR.ANS.EQ.'o') THEN
OPEN(2,FILE=FIL1,STATUS='OLD')

```

```

CLOSE(2,STATUS='DELETE')
ELSE IF(ANS.EQ.'R'.OR.ANS.EQ.'r') THEN
WRITE(*,640)
640  FORMAT('输入新文件名(不含扩展名):',\)
READ(*,'(A)') FIL1
GOTO 610
ELSE
STOP
END IF
660  CALL PRTN16(FIL1,FIL,TIT,CDAT,CTIM,RA)
WRITE(*,670) FIL1
670  FORMAT('0 正十六烷校正值已存入',A,'文件中。')
GOTO 1500
C 灵敏度因子插值计算
680  XX=IAC
CALL IPL(X0,YN0,5,XX,YN)
CALL IPL(X0,YI0,5,XX,YI)
C 计算 SET 值,确定链烷烃的正异构程度,按比例混合使用两个逆矩阵
SET=0.0 ! 当 AM=0 时作异构烷处理
AM=YN * HDI(14 * IAC)+YI * HDI(14 * IAC-29)
IF(AM.NE.0.0) SET=YN * HDI(14 * IAC)/AM
WRITE(*,700) SET
700  FORMAT('0 正异构因子 SET=',F7.3)
C 计算各类烃含量
I2=IAC-15
CALL RDA(8,8,2,I2,RMC)
DO 720 I=1,8 ! 取用正烷烃逆矩阵计算各类烃
A(I)=0.0
DO 710 J=1,8
710  A(I)=A(I)+S(J) * RMC(I,J,1)
IF(A(I).LT.0.0) A(I)=0.0
720  CONTINUE
DO 820 I=1,8 ! 取用异烷烃逆矩阵计算各类烃
A2(I)=0.0
DO 810 J=1,8
810  A2(I)=A2(I)+S(J) * RMC(I,J,2)
IF(A2(I).LT.0.0) A2(I)=0.0
820  CONTINUE
DO 900 I=1,8 ! 按 SET 值将两个矩阵计算结果混合
900  A(I)=A(I) * SET+A2(I) * (1.0-SET)
C 将各类烃含量归一化至 100.0 并报告各类烃体积百分含量
SA=0.0
DO 1100 I=1,8

```

```

1100  SA=SA+A(I)
      DO 1200 I=1,8
1200  A(I)=A(I)*100.0/SA

```

C 储存分析结果

```

      WRITE(*,1220)
1220  FORMAT('你要保存分析结果吗? [Y/N]',\ )
      READ(*,'(A1)')ANS
      IF(ANS.EQ.'N'.OR.ANS.EQ.'n') GOTO 1280
      LC=LEN_TRIM(FIL)
      LC2=LEN_TRIM(TIT)
      OPEN(UNIT=2,FILE='SH5.LST',ACCESS='APPEND',STATUS='UNKNOWN')
      WRITE(2,1240) FIL(1:LC),TIT(1:LC2),IAC
1240  FORMAT(1X,A,',',A,'C',I2)
      WRITE(2,1260) (A(I),I=1,8)
1260  FORMAT(1X,7(F5.2,','),F5.2)
      CLOSE(UNIT=2)

```

C 打印分析结果

```

1280  DEV1='PRN'
      WRITE(*,1290)
1290  FORMAT('0 选择输出设备或文件名'
*      '[不含扩展名。若是打印机,直接回车]:',\ )
      READ(*,'(A)') DEV2
      IF(DEV2.EQ.'') GOTO 1400
      DEV1=DEV2
      NF=LEN_TRIM(DEV1)
      DEV1=DEV1(1:NF)//'.TXT'

```

C 测试是否已有老文件

```

      INQUIRE(FILE=DEV1,EXIST=EXISTS)
      IF(.NOT.EXISTS) GOTO 1400
      WRITE(*,1300) DEV1
1300  FORMAT('/已有',A,'老文件。覆盖/重命名/退出[O/R/E]:',\ )
      READ(*,'(A)') ANS
      IF(ANS.EQ.'0'.OR.ANS.EQ.'o') THEN
      OPEN(2,FILE=DEV1,STATUS='OLD')
      CLOSE(2,STATUS='DELETE')
      ELSE IF(ANS.EQ.'R'.OR.ANS.EQ.'r') THEN
      GOTO 1280
      ELSE
      STOP
      END IF
1400  WRITE(*,1420)
1420  FORMAT('你要打印几份? [(1-9),默认值为1]:',\ )

```

```

READ(*,'(I1)') NP
IF(NP.EQ.0) NP=1
DO 1480 N=1,NP
CALL PRT2(DEV1,FIL,TIT,CDAT,CTIM,IAC,SET,A)
1480 CONTINUE
1500 STOP'***重馏分石油饱和烃族组成分析完毕***'
END

```

A2 子程序 PRT2

```
SUBROUTINE PRT2(DEV2,W1,TIT1,CDAT1,CTIM1,I3,SET1,A1)
```

C 本子程序用于饱和烃族组成分析结果的打印

C

```

DIMENSION A1(8),B(7),LINE(51),LC(5)
CHARACTER * 32 W1,DEV2,TIT1 * 64,F2120 * 12,CDAT1 * 11,CTIM1 * 8
DATA LINE/1H|,50 * 1H-/ ,LC/1H|,4 * 1H-/
OPEN(8,FILE=DEV2,STATUS='UNKNOWN')
WRITE(8,1800) W1,CDAT1,CTIM1,TIT1
1800 FORMAT(//'分析文件名:',A,T33,'日期:',A,2X,A/
*      '样品说明:',A/)
RL=0.0
DO 1900 I=1,8
IF(A1(I).GT.RL) RL=A1(I)
1900 CONTINUE
ML=RL/10+1
ML1=ML/10
ML2=ML-ML1 * 10
WRITE(8,2000) I3,SET1
2000 FORMAT(//'平均碳数:',I3,T33,'正异构因子:',F5.3)
WRITE(8,2100) (I * 20,I=0,ML/2)
2100 FORMAT(/2X,23H-----/
*      4X,11HHydrocarbon,4X,6HVolume/
*      7X,4Htype,7X,7Hpercent,6(I3,7X))
WRITE(8,2110)
2110 FORMAT(3X,23H-----,\)
F2120='(//CHAR(ML1+48)//CHAR(ML2+48)//'(5A1),\)'
WRITE(8,F2120) ((LC(J),J=1,5),I=1,ML)
WRITE(8,'(1H|/)')
DO 2200 I=1,7
LA=A1(I) * 0.5+1.5
2200 WRITE(8,2300) I-1,A1(I),(LINE(J),J=1,LA)
2300 FORMAT(6X,I1,1X,4HRing,7X,F5.1,2X,51A1)
LA=A1(8) * 0.5+1.5
WRITE(8,2400)A1(8),(LINE(J),J=1,LA)

```

2400 FORMAT(3X,12HMonoaromatic,4X,F5.1,2X,51A1)

C 除去单环芳烃并重新归一化

```

SA1=0.0
DO 2500 I=1,7
2500 SA1=SA1+A1(I)
DO 2600 I=1,7
2600 B(I)=A1(I)*100.0/SA1
IF(A1(8).LT.0.1) GOTO 2700
RL=0.0
DO 2610 I=1,7
IF(B(I).GT.RL) RL=B(I)
2610 CONTINUE
ML=RL/10+1
ML1=ML/10
ML2=ML-ML1*10
WRITE(8,2650)
2650 FORMAT(//'除去单环芳烃并重新归一化'//)
WRITE(8,2100) (I*20,I=0,ML/2)
WRITE(8,2110)
F2120='(//CHAR(ML1+48)//CHAR(ML2+48)//'(5A1),\)'
WRITE(8,F2120) ((LC(J),J=1,5),I=1,ML)
WRITE(8,'(1H|/)')
DO 2680 I=1,7
LA=B(I)*0.5+1.5
2680 WRITE(8,2300) I-1,B(I),(LINE(J),J=1,LA)

```

C 计算样品中 H/C 原子数比值

```

2700 HC=2+(2*B(1)-2*B(3)-4*B(4)-6*B(5)-8*B(6)-10*B(7))/I3/100
WRITE(8,2800) HC
2800 FORMAT('/本饱和烃中 H/C=,F7.3)
IF(A1(8).LE.5.0) GOTO 3100
WRITE(8,3000)
3000 FORMAT(/20X,'请注意!!'//3X,
* '本结果可能超差,这是因为试样中含有超过 5.0%的单环芳烃。'//)
3100 WRITE(8,3200)
3200 FORMAT(/5X,'* * * 分析报告结束 * * *'//)
CLOSE(8)
RETURN
END

```

A3 子程序 SUM

SUBROUTINE SUM(J1,L1,K1,S1)

C 子程序 SUM 用于计算峰强加和

COMMON H(1000),HDI(1000)

```

DIMENSION S1(10)
J1=J1+1
S1(J1)=0.0
DO 5000 I=1,K1
S1(J1)=S1(J1)+HDI(L1)
5000 L1=L1+14
RETURN
END

```

A4 子程序 IPL

```
SUBROUTINE IPL(X0,Y0,N,X,Y)
```

C 子程序 IPL 用于插值计算

```

DIMENSION X0(N),Y0(N)
Y=0.0
DO 6300 I=1,N
P=1.0
DO 6200 J=1,N
IF(I-J)6100,6200,6100
6100 P=P*(X-X0(J))/(X0(I)-X0(J))
6200 CONTINUE
6300 Y=Y+P*Y0(I)
RETURN
END

```

A5 子程序 RDA

```
SUBROUTINE RDA(II,JJ,KK,LL,RMC1)
```

C 本子程序用于读取存盘数组

```

DIMENSION RMC1(II,JJ,KK)
OPEN(UNIT=1,FILE='CMI.DAT',STATUS='OLD',MODE='READ')
DO 7000 N=1,LL
7000 READ(1,7100)((RMC1(I,J,K),J=1,JJ),I=1,II),K=1,KK)
7100 FORMAT(2(8(/8(2X,F7.4))))
D7200 WRITE(7,7100)((RMC1(I,J,K),J=1,JJ),I=1,II),K=1,KK)
CLOSE(UNIT=1)
RETURN
END

```

A6 子程序 PRT16

```
SUBROUTINE PRTN16(FIL2,W1,TIT1,CDAT1,CTIM1,RA)
```

C 本子程序用于将正十六烷的两个比值存入文件

```

DIMENSION RA(2)
CHARACTER * 32 FIL2,W1,TIT1 * 64,CDAT1 * 11,CTIM1 * 8
OPEN(8,FILE=FIL2,status='new')

```

```

WRITE(8,1700) W1,CDAT1,CTIM1,TIT1
1700  FORMAT(//'分析文件名:',A,T33,6H 日期:,A,2X,A/
*    '样品说明:',A/)
WRITE(8,1720) RA
1720  FORMAT(//4X,' $\Sigma$ 69/ $\Sigma$ 71=',F5.2,T41,'127 峰/226 峰=',F4.1)
WRITE(8,1740)
1740  FORMAT(//)
CLOSE(8)
END

```

A7 子程序 RMS

```

SUBROUTINE RMS(FIL,TIT,CDAT,CTIM)
C 子程序 RMS 用于读取存于磁盘上的质谱数据
LOGICAL EXISTS
INTEGER * 2 IB(1000)
INTEGER * 4 IA(1000),IC(1000)
CHARACTER * 32 FIL,FIL1,FIL2,BFIL,FIL3,FIL4,FIL5,FIL6,SFIL,
*   TIT * 64,ST1 * 128,CDAT * 11,CTIM * 8
COMMON H(1000),HDI(1000)
WRITE(*,20)
20  FORMAT(//1X,'输入样品文件名(不含文件扩展名):',\ )
READ(*,'(A)') FIL
LC=LEN _ TRIM(FIL)
FIL1=FIL(1:LC)//'.CTL'
30  WRITE(*,40)
40  FORMAT('输入样品谱范围(起始,終了):',\ )
READ(*,'(2I5)',ERR=30) IBG,IED
C 读样品谱控制文件
OPEN(1,FILE=FIL1,STATUS='OLD')
READ(1,'(/A)') CDAT
READ(1,'(A)') CTIM
READ(1,'(I8,I4)')IN0,IR1
READ(1,'(2I4)') M1,M2
READ(1,'(/A)') TIT
CLOSE(1)
WRITE(*,60)
60  FORMAT('你要减本底谱吗 [Y/N]:',\ )
READ(*,'(A1)') ANS
IF(ANS.EQ.'N'.OR.ANS.EQ.'n') GOTO 200
WRITE(*,80) FIL(1:LC)
80  FORMAT('使用的本底谱是"',A,':4-8",对吗? [Y/N]',\ )
READ(*,'(A1)') ANS1
IF(ANS1.EQ.'N'.OR.ANS1.EQ.'n') GOTO 100

```

```

FIL4=FIL(1:LC)//'.RAW'
IR2=IR1
M3=M1
M4=M2
IBG1=4
IED1=8
GOTO 180
100  WRITE(*,120)
120  FORMAT(/'输入本底谱文件名:',\ )
      READ(*,'(A)') BFIL
      LC1=LEN _ TRIM(BFIL)
      FIL3=BFIL(1:LC1)//'.CTL'
      FIL4=BFIL(1:LC1)//'.RAW'
      WRITE(*,160)
160  FORMAT('输入本底谱范围(开始,终了):',\ )
      READ(*,'(2I5)') IBG1,IED1
      OPEN(1,FILE=FIL3,STATUS='OLD')
      READ(1,'(//I8,I4)') IN0,IR2
      READ(1,'(2I4)') M3,M4
      CLOSE(1)
C    本底谱平均
180  CALL SAVER(FIL4,IBG1,IED1,M3,M4,IC)
200  FIL2=FIL(1:LC)//'.RAW'
C    样品谱平均
      CALL SAVER(FIL2,IBG,IED,M1,M2,IA)
C    样品谱与本底谱相减
      DO 300 I=1,758
      IA(I)=IA(I)-IC(I)
      IF(IA(I).LT.0) IA(I)=0
300  CONTINUE
C    减谱存盘
320  WRITE(*,340)
340  FORMAT(/'输入减谱文件名:',\ )
      READ(*,'(A)') SFIL
      LC3=LEN _ TRIM(SFIL)
      FIL5=SFIL(1:LC3)//'.CTL'
      FIL6=SFIL(1:LC3)//'.RAW'
C    测试是否有同名文件
      INQUIRE(FILE=FIL5,EXIST=EXISTS)
      IF(.NOT.EXISTS) GOTO 400
      WRITE(*,360) SFIL(1:LC)
360  FORMAT('文件',A,'已存在! 覆盖/重命名/跳过? [O/R/S]:',\ )
      READ(*,'(A)') ANS

```

```

IF(ANS. EQ. 'O'. OR. ANS. EQ. 'o') THEN
  OPEN(2, FILE=FIL5, STATUS='OLD')
  CLOSE(2, STATUS='DELETE')
  OPEN(2, FILE=FIL6, STATUS='OLD', ERR=400)
  CLOSE(2, STATUS='DELETE')
ELSE IF(ANS. EQ. 'R'. OR. ANS. EQ. 'r') THEN
  GOTO 320
ELSE
  GOTO 500
END IF

```

C 产生减谱控制文件

```

400 OPEN(1, FILE=FIL1, STATUS='OLD')
  OPEN(2, FILE=FIL5, STATUS='NEW')
  DO 420 I=1,5
  READ(1, '(A)') ST1
  LC2=LEN _ TRIM(ST1)
420 WRITE(2, '(A)') ST1(1:LC2)
  READ(1, '(I4)') N1
  WRITE(2, '(I1)') 1
  READ(1, '(A)') ST1
  DO 440 I=128,1,-1
  IF(ST1(I:I). NE. '' .AND. ST1(I:I). NE. CHAR(0)) GOTO 460
440 CONTINUE
460 LC2=I
  TIT=ST1(1:LC2)
  WRITE(2,480) ST1(1:LC2), FIL(1:LC), IBG, IED, BFIL(1:LC1), IBG1, IED1
480 FORMAT(A, ', ', A, '( ', I4, ', ', I4, ') - ', A, '( ', I4, ', ', I4, ')')
  WRITE(2, '(I1)') 1
  CLOSE(1)
  CLOSE(2)

```

C 产生减谱数据文件

```

IB=IA
OPEN(UNIT=2, FILE=FIL6, STATUS='NEW', FORM='BINARY')
WRITE(2) (IB(J), J=M1, M2)
CLOSE(UNIT=2)
500 H=IA
  RETURN
  END

```

A8 子程序 SAVER

```

SUBROUTINE SAVER(FIL2, IBG, IED, M1, M2, IL)

```

C 读取多幅质谱并将它们平均

```

  INTEGER * 2 IA(1000)

```

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com