



液态烃分子系列碳同位素 地球化学

张文正 关德师 著

Zhang Wenzheng Guan Deshi

CARBON ISOTOPE GEOCHEMISTRY
OF LIQUID HYDROCARBON MOLECULAR SERIES



◉ 石油工业出版社

国家自然科学基金委员会
长庆石油勘探局 联合资助项目

液态烃分子系列碳同位素地球化学

张文正 关德师 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书采用先进的在线碳同位素分析技术, 分析研究了液态烃分子系列碳同位素地球化学, 这是该领域的第一部专著。书中简述了 GC/C/MS 在线碳同位素分析技术; 对热解油与残留烃、煤成油、湖相油型油、海相原油以及混源油(气)的单体烃分子系列碳同位素地球化学进行了分析论述; 并对姥鲛烷、植烷和天然气 C₃ 单体烃分子系列碳同位素特征进行了研究; 建立了油气源对比的液态烃分子系列碳同位素指标和方法, 以鄂尔多斯盆地油气源研究为实例进行了应用研究和分析。

本书是有关液态烃分子系列碳同位素地球化学方面的最新著述, 可供科研、教学和生产部门的石油天然气地质、煤田地质和有机地球化学等人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

液态烃分子系列碳同位素地球化学/张文正, 关德师著
北京: 石油工业出版社, 1997.9

ISBN 7-5021-2172-2

I. 液…

II. ①张…②关…

III. 烃, 液态-碳同位素-同位素地质学

IV. P618.130.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 20892 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里三区 1 号楼)

北京市宇辰贸易公司照排部排版

北京警院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 11.25 印张 280 千字 印 1—1200

1997 年 8 月北京第 1 版 1997 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2172-2/TE·1821

定价: 22.00 元

序

单体分子碳同位素分析技术的建立和分子系列碳同位素的研究，是高科技的结晶，为人类进一步认识自然，掌握自然规律作出了贡献，并可用之为生产服务，理论和实践意义很大。

在单体分子碳同位素分析技术未建立之前，人们只能测定总合液体烃（原油）的碳同位素（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{油}}$ ）。尽管原油中含有类型众多的烃分子，但在技术水平欠成熟的时代，只能从原油中获得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{油}}$ 一个信息数值，把复杂问题简单化了。因此，在信息数值有限的条件下，就难于认识自然固有的特征和规律，就难于如意地把自然规律应用于生产。单体分子碳同位素分析技术建立后，使人类从原油中获得烃分子系列碳同位素信息，即可以得到各种类型烃的碳同位素数值，利用所得到的各类烃分子及其组合的碳同位素数值，使认识原油的特征、进行油气源对比的途径大大扩大了，可信度大大提高了，在《液态烃分子系列碳同位素地球化学》专著中，可以看到这样的大量实例。

《液态烃分子系列碳同位素地球化学》是我国该领域的第一部专著。书中除简述 GC/C/MS 在线碳同位素分析技术外，主要研究中国鄂尔多斯盆地、渤海湾盆地、四川盆地、吐哈盆地、琼东南盆地、塔里木盆地、柴达木盆地和苏北盆地原油（煤成油、湖相油、海相油、热解油和混源油）、残留烃、姥鲛烷、植烷和天然气中 C_3^+ 单体烃分子碳同位素特征，并在此基础上建立了油气源对比的液态烃分子系列碳同位素指标和方法，使油气源对比的准确度大大提高了。无论从所研究的地域跨度上或原油类型上，所获得烃分子系列碳同位素地球化学的特征及规律性，都是国内外同类研究所不及的，《液态烃分子系列同位素地球化学》显然具有前沿地位。

1994 年著名油气地球化学家 Martin Schoell 博士访问北京石油勘探开发科学研究院时，我们在讨论油气分子系列碳同位素测试和研究时，Schoell 博士特别指出该项测试要有严格的要求。目前，我国有 Mat252 等七台测试油气分子系列碳同位素仪器，为了获得高精度的系列信息数值，“九五”国家重点科技攻关“96—110”天然气项目，专设了有关专题，提出统一标准要求，使我国烃分子系列碳同位素测试和研究从起始，就有一个扎实的基础，取得高水平的研究成果。

《液态烃分子系列碳同位素地球化学》的作者张文正和关德师是年轻人，从大学毕业后，就与我共同参加了“六五”、“七五”和“八五”三次国家天然气科技攻关。在攻关队伍中他俩是佼佼者群体中的代表，攻关给了他们机遇和用武之地，更重要是他们能利用这些良好条件，契而不舍地进取，在科技兴国中拚博向前，并不为个人“创收”而下海，坚韧科学研究，并有所作为，这种精神是可贵的。我们需要有一群精力充沛、生龙活虎的科研生产结合好的年轻人；我们需要有一群不畏艰难、坚韧不拔向科学殿堂进发的年轻人。成功的征途，是千百块奋斗的基石铺筑的，盼望成功的年轻人，首先要甘作一块奋斗的基石。

《液态烃分子系列碳同位素地球化学》专著出版前夜，我有幸首先读到贵专著并受益匪浅，这是一本优秀的科学专著，推荐有关同志好好一读，也必有益。



Preface

Carbon isotope analysis on monomeric element and molecular series is the result of high-level science and technology. It has important theoretical and practical significance for recognizing natural regularity and guiding production.

Before the establishment of the analysis technology on monomeric element carbon isotope, only the carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{oil}}$) of the whole liquid hydrocarbon (crude oil) can be tested. During immature period of the technology, only $\delta^{13}\text{C}_{\text{oil}}$ can be tested and this unduly simplified the complex question. Therefore, it is hard to recognize natural regularity under the limited information and to effectively serve production. After the construction of mono-molecular carbon isotope analysis technique, the information about carbon isotope in hydrocarbon molecular series can be acquired from crude oil. The using of the acquired carbon isotope data in every kind of hydrocarbon molecular or their combination, not only makes the recognition level about the characteristics of crude oil and broaden the way of oil-gas source correlation, but the reliability is also greatly increases. Such examples can be observed in the monograph *Carbon Isotope Geochemistry of Liquid Hydrocarbon Molecular Series*.

Carbon Isotope Geochemistry of Liquid Hydrocarbon Molecular Series is the first monograph in this domain in China. It mainly studies the carbon isotope characteristics of C_5^+ monomeric hydrocarbon molecular in the crude oil (including coal-formed oil, oil of lacustrine facies, oil of marine facies, pyrolyzed oil and mixed source oil), residual hydrocarbon, pristane, phytane and natural gas, in Ordos Basin, Bohai Bay Basin, Sichuan Basin, Turpan-Hami Basin, Qundongnan Basin, Tarim Basin, Qaidam Basin and Subei Basin. On the basis, the method and indicator about the carbon isotope of C_5^+ monomeric hydrocarbon molecular series are set up on the correlation of oil-gas sources, and this makes the accuracy be improved greatly. No matter the study scope, including geographical scope and crude oil types, or the acquired characteristics and regularity on carbon isotope geochemistry of hydrocarbon molecular series, the monograph *Carbon Isotope Geochemistry of Liquid Hydrocarbon Molecular Series* obviously represents the state of the art in this domain.

When Doctor Martin Schoell, the famous oil-gas geochemist, visits Beijing Research Institute of Petroleum Exploration & Development, CNPC in 1994, he specially pointed out the test and research on carbon isotope of oil-gas molecular series must have strict conditions during discussion. At present, there are 7 instruments for the test about carbon isotope of oil-gas molecular series in China. In order to acquire high precision information, the related special subject was set in "96-110" natural gas project of "ninth five year plan" national key item of science and technology, and a unified standard was put out. So, from the beginning, the research and test about carbon isotope of hydrocarbon molecular series in our country has been built on a solid foundation which provides a good condition for acquiring high-level research

achievement.

The authors of *Carbon Isotope Geochemistry of Liquid Hydrocarbon Molecular Series*, Zhang Wenzheng and Guan Deshi are young petroleum geologists. After graduated from university, they had taken part in three national gas key items with me during “sixth five-year plan”, “seventh five-year plan”, “eighth five-year plan”. The key items give them a good chance, and more importantly, they uses the good condition to insiston science researching and have achieved certain success. We need a group of young people who are hardworking and have new idea. Every success young man and women must do for himself and herself.

Before the publication of *Carbon Isotope Geochemistry of Liquid Hydrocarbon molecular series*, I read the monograph at first and it has benefited me a great deal. This is an excellent monograph, I suggests related people to read it and it will bring you some benefit.

Dai Jinxing

Aug.12 1997

前言

人类认识同位素已有近百年的历史了。1898 年居里发现了放射性现象后，人们开始注意到有些化学性质相同的元素有不同的原子量。索迪（1910）预言有同位素的存在，汤姆逊用阴极射线分析确定了 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne ，第一次证实了索迪的预言。1918、1919 年，丹普斯特和阿斯顿分别研制出质谱仪，从而大大推动了同位素的研究。之后，在研究铀、钍衰变时，发现了产生不同原子量的铅，并发现铅同位素比值的变化是时间的函数，于是比值的概念就引入到稳定同位素的研究中来了。1932 年霍尔姆利用钙同位素比值的变化来研究岩石的成因，这为稳定同位素地球化学的研究工作揭开了新的篇章。

1939 年尼尔研制出同位素比值质谱计，从而大大提高了同位素的测量精度。1947 年尤里发表的同位素热力学性质的论文，又为同位素分馏理论奠定了基础。从此以后，同位素研究工作得到了迅速的发展。到 1945 年前后，稳定同位素地球化学这门学科开始形成并首先研究了铅和硫的同位素在自然界的分布。50 年代后期，一些技术先进的国家如美、英、前苏联等国建立了氢、氧、硫、碳同位素实验室并作了大量的铅、硫、氧、氢同位素的地球化学研究，但尚无统一的标准。到了 60 年代初期，PDB、SMOW 和 CDT 先后被定为国际通用标准，从此研究资料得到了充分利用，此时，碳同位素地球化学的研究也引起了人们的重视。

60 年代后期至 70 年代，稳定同位素地球化学的发展特别迅速并深入到地质科学的各个领域，有效地解决了各种各样的地质问题，成为地质科学中的重要分支，推动了地质科学向定量阶段和微观领域发展。这一阶段的主要特点是：①分析测试技术迅速提高；②迅速向各学科渗透，除深入到地质科学各个领域外，还成了研究宇宙科学和环境科学的重要手段；③综合利用各种同位素方法，深入解决各种地质问题，如利用 Pb、Sr、Nd 和 O 同位素解决火成岩的成因问题，利用 S、O、H、C 同位素解决矿床成因问题，利用 C、H、S 同位素研究石油、天然气等；④利用同位素资料模拟各种地质过程；⑤分馏理论进一步发展和完善，深入研究了物理化学条件对硫、碳同位素分馏的影响，有机质热分解时碳、氢同位素的分馏效应，促进了同位素资料的正确解释和使用；⑥新的同位素对（如 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 和惰性气体同位素对），在研究地球深部物质和宇宙物质的演化中发挥了有效的作用。

由稳定同位素地球化学的形成发展史看，稳定碳同位素是从本世纪 60 年代才开始定型并逐步发展起来的一门相对较新的分支学科，其发展历史也仅 30 多年，然而由于此项技术的先进及适用广泛等特性，很快便成为矿床学、医学、环境科学、生物工程、食品工业等等领域的一项重要的分析测试技术和研究手段。在矿床学研究中，尤其是有机矿床（石油、天然气、煤、油页岩等）的成因研究中，稳定碳同位素广泛应用，并取得了众多的研究成果。可以说稳定碳同位素已经成为石油天然气地球化学中最重要的分析技术之一，在认识油气类型、成因、运移和油气源对比等方面发挥了重要的作用。

有机物质的单体烃碳同位素研究是随着气相色谱与同位素质谱联机分析技术（GC-IRMS）的应用而发展起来的。80 年代后期，色质联机的应用使色谱量级单体分子碳同位素数据的获取成为现实，由此液态烃碳同位素的研究进入了分子级水平，并在油气复合关

系、混合型母质判识等方面有极其独到的作用。

Hayes, J. M. 等 (1987) 首先运用这一新技术, 研究了沉积物中生物标志化合物的碳同位素。随后, 国内外许多地球化学专家们相继开展了对矿物燃料、沉积物和生物体中的正构烷烃、异构烷烃、甾烷、卟啉及氨基酸等生物标志化合物的碳同位素研究。

1992 年美国化学学会组织召开了一次国际会议, 主要议题是讨论在线同位素的分析技术和研究应用, 会后于 1994 年在《有机地球化学》杂志编辑出版了一份专辑 (Martin Schoell and John M. Hayes, 1994), 集中反映了 90 年代初的主要研究成果。总的来说近年来, 单体烃同位素研究取得了很大的发展, 首先建立了单体烃碳同位素的分析测试方法并且测试精度在逐步提高, 如 ^{13}C 、 ^{18}O 和 ^{15}N 的测量精度优于 10^4 分之一; 第二, 测试单体烃的种类增多, 除了正构烷烃分子外, 还有甾烷、藿烷、伽马蜡烷、胡萝卜素等生物标志物及脂肪酸、多环芳烃、正构烷烃等分子的同位素; 第三, 研究与应用范围广, 除了研究原油中的单体烃同位素外, 亦研究了天然沥青、动植物先体和多种沉积环境中沉积物抽提物的单体烃同位素。目前, 已建立了不同类型原油、源岩的单体烃碳同位素判识模式, 其在油气成因研究、油气直接对比、油气复合关系研究和油气源追踪等方面发挥了重要作用。

1991 年张文正等^①率先在中国开展了石油轻烃单体和正构烷烃分子系列碳同位素的分析与研究, 从此有关研究机构及学者开始进行了油气及其源岩的单体烃化合物碳同位素的测定和研究。分析测试技术的逐步完善是深化在线碳同位素研究与应用的前提, 为此有关研究人员进行了许多有益的工作, 使分析测试手段更趋合理, 分析精度亦不断提高 (张文正等, 1992; 董爱正等, 1996)。单体烃化合物碳同位素测定及研究工作, 首先从较易分离的轻烃单体系入手 (张文正等, 1992; 张文正等, 1993)。随着研究工作的逐步深入, 在油气类型划分、油气成因分析、油气源对比等方面亦取得了丰硕的成果 (关德师等, 1993; 张文正等, 1994; 张文正等, 1995; 赵孟军等, 1995; 戴金星等, 1994, 1995; 丁安娜等, 1996)。

本书是国家自然科学基金委员会、长庆石油勘探局联合资助研究项目的进一步深化总结。书中简述了 GC/C/MS 在线碳同位素分析技术; 对烃源岩热解油与残留烃、煤成油、湖相油型油、海相原油以及混源油 (气) 的单体烃分子系列碳同位素地球化学进行了分析论述; 并对姥鲛烷、植烷和天然气 C_3^+ 单体烃分子系列碳同位素特征进行了研究; 建立了油气源对比的液态烃分子系列碳同位素指标和方法, 以鄂尔多斯盆地油气源研究为实例进行了应用研究和分析。

本书涉及的研究成果由张文正、关德师、裴戈、胥川莉合作完成, 全书由张文正主编, 关德师编写了前言并参与了部分章节的编写, 胥川莉、裴戈参与了分析与研究工作, 最终统稿由张文正、关德师完成。本书中有关汉译英由赵建新、何海清完成, 插图由杨洪斌等清绘。感谢国家自然科学基金委员会、长庆石油勘探局勘探开发研究院和科技处对我们的研究工作以及本书出版给予的大力支持。戴金星、裴锡古、郝石生、程克明、戚厚发等教授对我们的工作给予了热情耐心的指导和大力支持, 戴金星院士不仅对本书的编写给予了指导, 而且在百忙之中抽出时间给本书作序, 对此我们深表谢意!

① 张文正、裴戈、关德师, 1991, 石油轻烃单体和正构烷烃分子系列碳同位素分析与研究 (国家自然科学基金资助项目), 长庆石油勘探局勘探开发研究院。

目 录

第一章 GC/C/MS 在线碳同位素分析方法	(1)
第一节 GC/C/MS 在线碳同位素分析技术原理	(1)
第二节 原油轻烃单体分子系列碳同位素分析方法	(11)
第三节 原油和烃源岩残留烃中正构烷烃系列和姥鲛烷、植烷的碳同位素分析方法	(14)
第四节 GC/C/MS 在线碳同位素分析误差来源及改进措施	(18)
第二章 烃源岩热解油与残留烃的单体烃分子系列碳同位素地球化学	(20)
第一节 烃源岩热解油的单体烃分子系列碳同位素	(20)
第二节 烃源岩残留烃中正构烷烃分子系列碳同位素	(27)
第三章 煤成油单体烃分子系列碳同位素地球化学	(36)
第一节 概述	(36)
第二节 鄂尔多斯盆地石炭 - 二叠纪煤成油的单体烃分子系列碳同位素	(37)
第三节 三叠纪煤成油的单体烃分子系列碳同位素——以四川盆地为例	(47)
第四节 侏罗纪煤成油的单体烃分子系列碳同位素——以吐哈盆地为例	(51)
第五节 第三纪煤成油的单体烃分子系列碳同位素	(58)
第四章 湖相油型油的单体烃分子系列碳同位素地球化学	(63)
第一节 概述	(63)
第二节 三叠纪湖相油型油的单体烃分子系列碳同位素	(63)
第三节 侏罗纪湖相油型油的单体烃分子系列碳同位素	(71)
第四节 早第三纪湖相油型油的单体烃分子系列碳同位素	(76)
第五章 海相原油的单体烃分子系列碳同位素地球化学	(85)
第一节 早古生代海相原油的单体烃分子系列碳同位素	(85)
第二节 石炭纪海相原油的单体烃分子系列碳同位素	(90)
第三节 三叠纪海相原油的单体烃分子系列碳同位素	(90)
第六章 混源油 (气) 的单体烃分子系列碳同位素地球化学	(95)
第一节 混源原油的单体烃分子系列碳同位素特征及混源比的计算	(95)
第二节 利用单体烃分子系列碳同位素进行不同成因油 (气) 混源判别和油 - 油混源比例计算的实例	(102)
第七章 姥鲛烷和植烷的碳同位素特征	(105)
第一节 概述	(105)
第二节 不同类型烃源岩可溶烃中姥鲛烷和植烷的碳同位素特征	(106)
第三节 原油中姥鲛烷和植烷的碳同位素特征	(109)
第八章 天然气 C_5^+ 单体烃分子系列碳同位素地球化学	(115)
第一节 实验分析方法	(115)
第二节 天然气 C_5^+ 单体烃分子系列碳同位素特征与成因	(117)

第三节	天然气 C_5^+ 单体烃碳同位素与油气源对比	(122)
第九章	液态烃分子系列碳同位素在油气地球化学研究中的应用	(125)
第一节	油气成因判识和油气源对比的液态烃分子系列碳同位素指标和方法	(125)
第二节	鄂尔多斯盆地油气源研究	(131)
参考文献		(163)

CONTENTS

1. On-line Analysis of Carbon Isotope by GC/C/MS	(1)
1.1 Introduction of Carbon Isotope Analysis Technology of GC/C/MS	(1)
1.2 Carbon Isotopic Analysis on Monomeric Element Series of Light Hydrocarbon in Crude Oil	(11)
1.3 Carbon Isotopic Analysis on Normal Alkane Series, Pristane and Phytane in Crude Oil and Residual Hydrocarbon of Source Rock	(14)
1.4 Error Source of On-line Carbon Isotope Analysis by GC/C/MS and Improving Measure	(18)
2. Carbon Isotope Geochemistry of Monomeric Element Series in Pyrolyzed Oil and Residual Hydrocarbon from Source Rock	(20)
2.1 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series of Pyrolyzed Oil in Hydrocarbon Source Rock	(20)
2.2 Carbon Isotope of Normal Alkane Element Series of Residual Hydrocarbon in Source Rock	(27)
3. Carbon Isotope Geochemistry of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Coal-formed Oil	(36)
3.1 Introduction	(36)
3.2 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Coal-formed Oil of Carboniferous-Permian in Ordos Basin	(37)
3.3 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Coal-formed Oil of Triassic, Sichuan Basin	(47)
3.4 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Coal-formed Oil of Jurassic, Turpan-Hami Basin	(51)
3.5 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Coal-formed Oil of Tertiary	(58)
4. Carbon Isotope Geochemistry of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Oil-type Oil of Lacustrine Facies	(63)
4.1 Introduction	(63)
4.2 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Lacustrine Facies Oil-type Oil of Triassic	(63)
4.3 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Lacustrine Facies Oil-type Oil of Jurassic	(71)
4.4 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series of Lacustrine Facies Oil-type Oil of Eocene Period	(76)
5. Carbon Isotope Geochemistry of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Crude Oil of	

Marine Facies	(85)
5.1 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Crude Oil of Marine Facies, Early Paleozoic	(85)
5.2 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Crude Oil of Marine Facies, Carboniferous	(90)
5.3 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Crude Oil of Marine Facies, Triassic	(90)
6. Carbon Isotope Geochemistry of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Oil (Gas) of Mixed Sources	(95)
6.1 Carbon Isotope Features of Monomeric Hydrocarbon Element Series in Crude Oil of Mixed Sources and Theoretical Computation of Mixed Ratio	(95)
6.2 Discrimination of Mixed Sources Oil (Gas) of Different Origins by Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series—Example of Mixed Ratio Computation of Coal-formed Oil & Oil-type Oil	(102)
7. Carbon Isotope Features of Pristane and Phytane	(105)
7.1 Introduction	(106)
7.2 Carbon Isotope Features of Pristane and Phytane in the Soluble Hydrocarbon of Different Type of Source Rocks	(109)
7.3 Carbon Isotope Feature of Pristane and Phytane in Crude Oil	115
8. Carbon Isotope Geochemistry of Monomeric Hydrocarbon Element Series of C_5^+ of Natural Gas	(115)
8.1 Methods of Experimental Analysis	(117)
8.2 Carbon Isotope Features and Origins of Monomeric Hydrocarbon Element Series of C_5^+ of Natural Gas	(122)
8.3 Carbon Isotope of Monomeric Hydrocarbon Element Series in C_5^+ of Natural Gas and Oil-gas Sources Correlation	(125)
9. Carbon Isotope of Liquid Hydrocarbon Element Series Applied in Hydrocarbon Geochemical Research	(125)
9.1 Discrimination Methods of Oil-gas Origin and Carbon Isotope Indexes of Liquid Hydrocarbon Element Series for Oil-gas Sources Correlation	
9.2 Research of Oil-gas Sources in Ordos Basin	(131)
References	(163)

第一章 GC/C/MS 在线碳同位素分析方法

第一节 GC/C/MS 在线同位素分析技术原理

以往，对于各种原始样品（石油、天然气、有机物或碳酸盐岩等），通常是采用各种专门制样装置将其制备成纯净二氧化碳样品后，再经同位素质谱分析来获得它们的碳同位素组成数据。GC/C/MS 在线碳同位素分析技术实现了气相色谱分离、样品（烃类与脂肪酸等）制备与质谱检测的在线联机。因此，GC/C/MS 在线碳同位素分析技术能够利用微量（约 10^{-3} 克量级）混合物样品分析数个至上百个化合物分子（质谱峰）的碳同位素组成，从而使液态石油烃（及脂肪酸类等）的稳定碳同位素研究犹如天然气中 $C_1 - C_3$ 碳同位素研究一样进入了分子级水平，这将促使石油天然气的同位素地球化学研究进入一个新的发展阶段。

一、GC/C/MS 在线分析系统

仪器为 Finnigan Mat 质谱公司 80 年代后期研制推出的 GC - delta S 气体同位素质谱仪，该机除了能常规分析 C、H、O、N、S 五种元素同位素外，具备 GC 与 MS 在线碳同位素分析功能，图 1-1 为 GC/C/MS 在线同位素系统示意图，它主要包括气相色谱（GC）、氧化炉接口（Combustion interface）、同位素质谱仪、计算机控制与数据处理系统等。

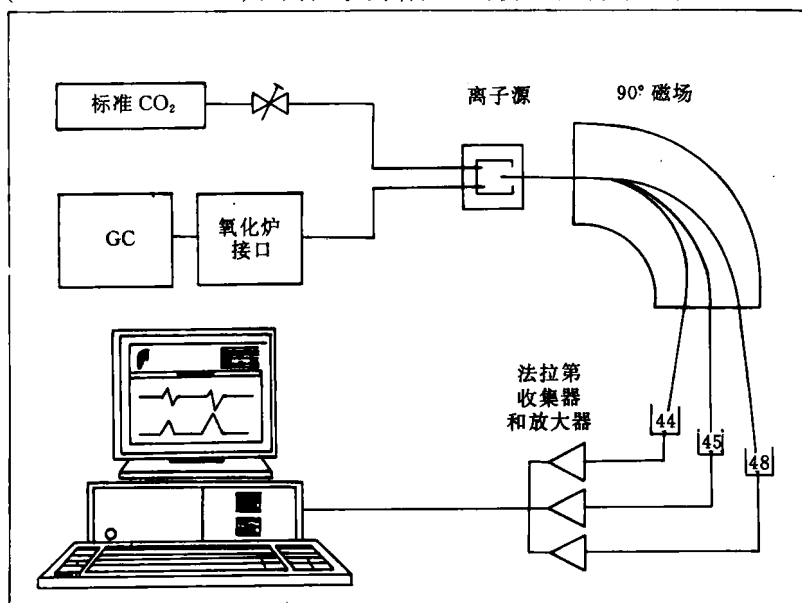


图 1-1 气相色谱（GC）/氧化炉接口（C）/质谱（MS）示意图（Finnigan Mat 质谱公司）

Fig.1.1 Sketch Map of GC/C/MS System (Finnigan Mat Co.)

从 GC 与氧化炉接口部分的示意图（图 1-2）可以看出，气相色谱石英毛细柱出口端通过一个三通分离器与高效微体积氧化炉相连接，分离器的另一端又分为两路，一路可与任何类型的色谱检测器相联接，另外一路为大口径的放空出口，由手动阀控制流量，电磁阀 V_1 控制状态。

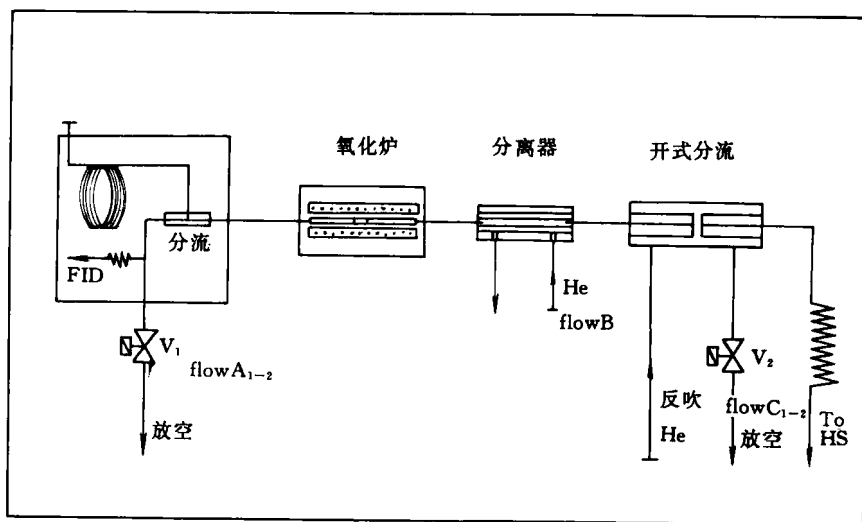


图 1-2 GC/C/MS 系统的氧化炉接口示意图 (Finnigan Mat 质谱公司)

Fig.1.2 Combustion Interface of GC/C/MS (Finnigan Mat Co.)

氧化炉包括加热部分与一根厚壁石英毛细管（耐温 820°C ）。毛细管内装有氧化铜丝和铂丝，氧化铜作为氧化色谱馏分所需氧的来源，铂是作为催化剂，使氧化过程加速并使反应完全。

在氧化炉的后面，连接一个毛细管状的相态分离器，它由选择性渗透的薄膜物质制成。当氧化产物通过时，所有的 H_2O 分子渗透至毛细管外，并由一个独立的 He 气流带走，避免 H_2O 分子进入离子源。

开式分流接口部分：由毛细管控制进入离子源的气流量恒定为 0.3ml/min 左右，余下气流开 V_2 阀放空。其另外一个作用是提供一个 He 气流，使得接口部分可以设定反吹状态，此时这个 He 气流将阻止色谱馏分进入氧化炉接口系统。

根据 V_1 与 V_2 所处的状态（不能同时关闭）氧化炉接口处于不同工作状态，当 V_1 开 V_2 关闭时，称为反吹状态，此时所有 GC 的馏分通过 V_1 放空，只有纯的 He 气进入氧化炉接口及离子源，进入色谱检测器的气流基本不变。这种状态可以使得溶剂以及其它一些不需要的色谱馏分（这些馏分有可能破坏氧化炉的活性或污染离子源）进入氧化炉接口系统，当 V_1 关 V_2 开时，氧化炉接口处于正常的工作状态，经过色谱分离后的馏分进入氧化炉迅速完全氧化成 CO_2 和 H_2O ，在水分离器部分除去 H_2O 分子， CO_2 随载气 He 进入离子源测定，此时另有一股分流进入色谱检测器（或放空）。

delta S 质谱主机基本结构包括：

(1) 离子光学系统（图 1-3） 采用双聚焦的 90°C 电磁铁，这样可获得双倍的色散，因而可采用较宽的狭缝。其传输率几乎为 100% ，而不降低仪器的分辨率和丰度灵敏度。

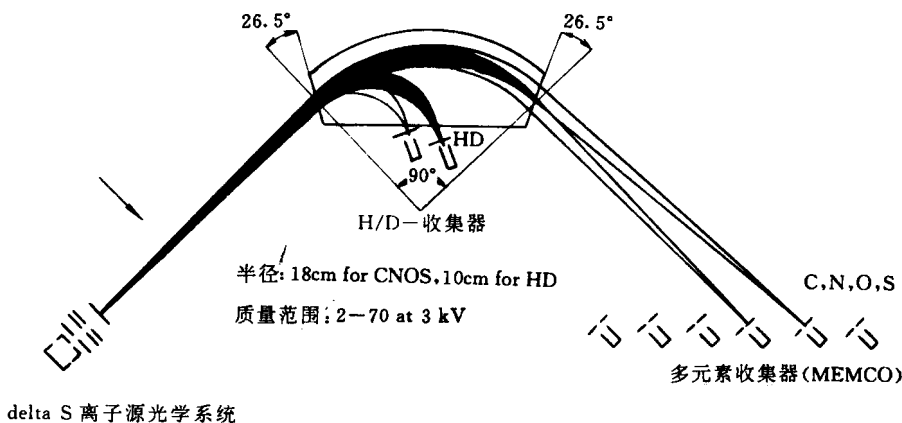


图 1-3 Delta S 离子源光学系统示意图 (Finnigan Mat 质谱公司)
Fig.1.3 Optical System of Delta S Ion Sources (Finnigan Mat Co.)

(2) 离子源 采用样品气路密封, 因而灵敏度较高, 具有优良的气流特征、线性和动态范围。适合于所有形式的气样。

(3) 多接收器 有二种能收集 C、N、S 样品的法拉第接收器, 三个相互屏蔽的、可作手动调节的接收杯 (MEMCO3) 和多元素多接收器 (六杯), 可接收所有与 C、N、O、S 有关的气样, 而不需调整杯的位置。当改变气样时, 只需作一次简单的键盘输入。除多接收器外, 还有 H/D 接收器, 从 C、N、O、S 到 H/D 的接收器切换, 也只需作一次简单的键盘输入。

(4) 真空系统 (图 1-4) 它的特点是包含了一个差动的抽气系统, 即在离子源处加一强力的 240L/s 涡轮分子泵 (原为 50L/s), 在分析室处加一个 50L/s 的涡轮分子泵, 而实现差动抽气, 这种较大的抽气能力可使 delta S 能和气相色谱或元素分析仪作在线联接。

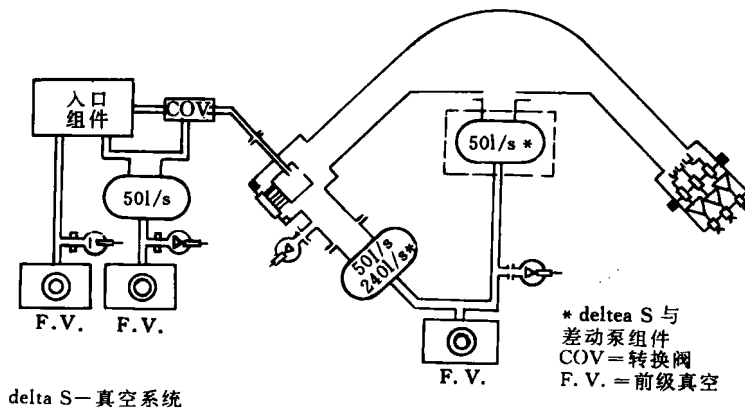


图 1-4 Delta S 真空系统示意图 (Finnigan Mat 质谱公司)
Fig.1.4 Vacuum System of Delta S (Finnigan Mat Co.)

(5) 进样系统部分 除双进样系统 (图 1-5) 外, 还有在线进样部分, 由离子源前方的一个手动阀控制, 即该阀在线分析时打开, 常规分析时关闭。

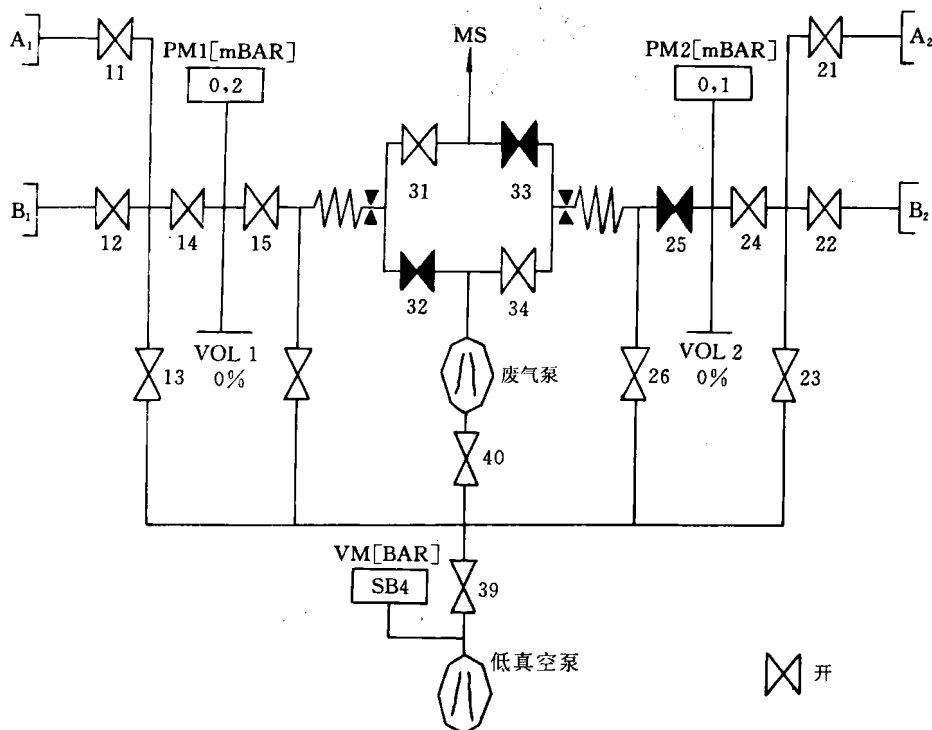


图 1-5 Delta S 质谱双进样系统示意图 (Finnigan Mat 质谱公司)

Fig.1.5 Double Sample Introduction of Delta S Mass Spectrum (Finnigan Mat Co.)

(6) 计算机硬件 为 Compaq 386/20e 计算机, 数据处理和显示系统包括: ①高分辨彩色显示屏; ②40MByte 硬盘; ③1.2MBte 软盘驱动器; ④高分辨点阵打印/作图机。质谱仪本身由增强型 8035 型微处理器控制, 通过 IEEE 接口板以 100KBYte 的数据传递速度和主机计算机相联。操作系统是 DOS 5.0 多重任务共点式 (Digital Research Inc.), 且带有独立装置核心系统 (Device-independen Graphic Kernel System, CEMDI Digital Research Inc.)。

(7) 用户接口性能 应用软件采用菜单驱动 (Menu driven), 三窗口是用于其它所有用途的主要输入/输出装置。用户可以选择多达四个使用环境和同时在四个环境下进行应用操作, 该四个应用环境是:

ACON: 用于所有与仪器有关的数据获得控制任务, 包括自动样品制备装置。

EVAL: 用于复杂的数据脱机处理任务, 所处理的数据包括已贮存的由以前样品系列所获得的原始数据。

EDIT: 编制多种参数表, 例如方法参数、分析表参数、工作标准等。

HELP: 向用户提供操作系统所需的多种辅助功能。

(8) 应用软件 使用 ISODAT 4.11 版本。在每种环境中, 用户可以选择多达 16 种操作模式, 多数模式是作为操作质谱仪和样品制备装置的特殊方法, 其它一些模式用于增强处理所贮存数据的能力。虽然同时在萤光屏上作应用输出的窗口只有一个, 但所有四个环境都可以在萤光屏上输出其相应的实际数据。只需按一下键盘, 这些数据都可显现在屏上。

(9) 主要技术指标 CO₂ 气体分析的内精度为小于 0.01% (标准进样 100bar μl、冷指进样 10bar μl) 或小于 0.1% (标准进样 20bar μl、冷指进样大于 3bar μl)。

$$\delta_{10} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}}$$

注: x_i = 各样品/标准比的 δ 值;

$\bar{x}$ = 所有 δ 的平均值;

$n = 12$ (最多舍 2 个)。

丰度灵敏度: 以质量数 44 对 45 的贡献定义 (相对于 44) 丰度小于 20μg/g。

灵敏度: 毛细管流量为 0.4n mol/sec (CO₂) 时, 质量数 44 的离子流为 3×10^{-9} A。

系统稳定性: 在整个操作过程中小于 1×10^{-4} 。

分辨率: CONS=95, H/D=20。

质量范围: 2μ-20μ (3kV 加速电压)。

二、在线分析条件与操作

(1) 气相色谱 能够对所分析的混合物样品进行良好的色谱分离。必须根据样品特性选择适合的石英毛细色谱柱, 确定最佳色谱分离条件。以色谱标样配制的正构烷烃混合物 (nC₁₁ - nC₂₂) 为例, 色谱条件为: 选用 25m 石英毛细色谱柱, 内径 0.32mm, 固定相为 SE 54、色谱分流 40 - 60ml/min, 柱前压力 10psi, 汽化室 300℃, 起始温度 100℃, 保持 5min, 程序升温 6℃/min, 最终柱箱温度 300℃。该色谱条件可使 nC₁₁ - nC₂₂ 正构烷烃完全分离 (图 1-6)。

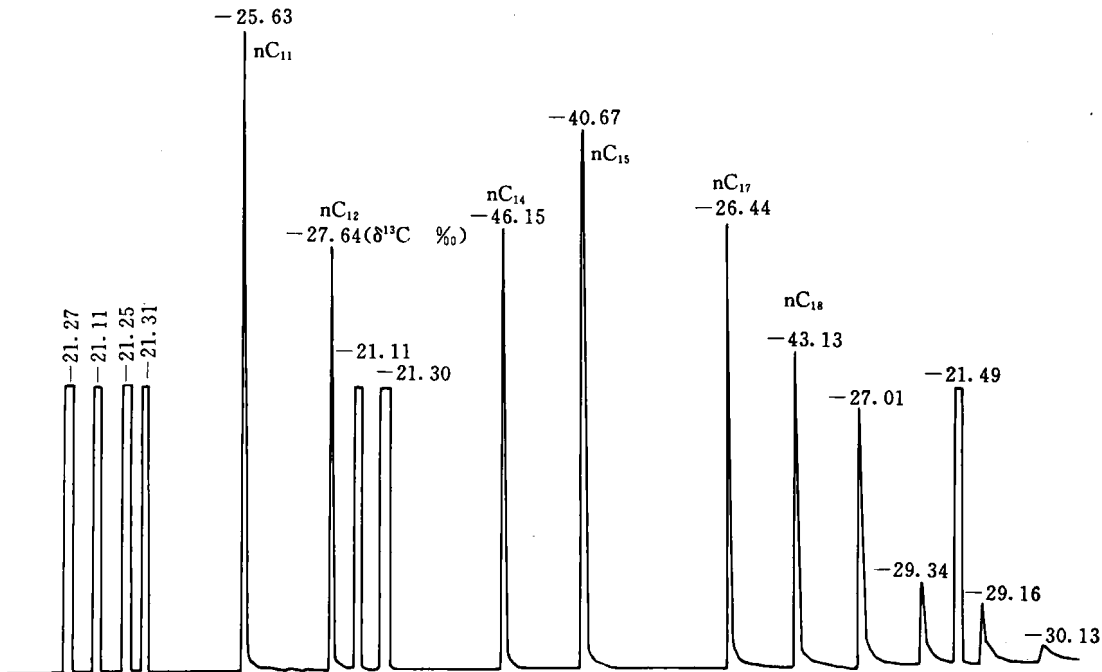


图 1-6 正构烷烃混合液 GC/C/MS 在线分析 m/e 44 离子流质谱图

Fig. 1.6 Mass Spectrogram of m/e 44 Ionic Flow by GC/C/MS

On-line Analysis of N-Alkane Mixed Liquid