



中华人民共和国国家标准

GB/T 18606—2017
代替 GB/T 18606—2001

气相色谱-质谱法测定沉积物和 原油中生物标志物

The test method for biomarkers in sediment and crude oil by GC-MS

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 设备和材料	1
5 分析程序	1
6 质量要求	7
附录 A (资料性附录) 化合物结构与命名	9
附录 B (资料性附录) 质量色谱图	12
参考文献	17

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 18606—2001《气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物》，与 GB/T 18606—2001 相比，主要技术变化如下：

- 增加了二环倍半萜化合物 m/z 123 的鉴定及其质量色谱图例说明(见 5.4)；
- 增加了萘系列化合物 m/z 128; 142; 156; 170; 184; 198 的鉴定及其质量色谱图例说明(见 5.4)；
- 增加了菲系列化合物 m/z 178; 192; 206; 220; 234 的鉴定及其质量色谱图例说明(见 5.4)；
- 增加了荧蒽、苝、芘系列化合物 m/z 202; 216; 228; 252 的鉴定及其质量色谱图例说明(见 5.4)；
- 增加了联苯、二苯并呋喃系列化合物 m/z 154; 168; 182 的鉴定及其质量色谱图例说明(见 5.4)；
- 增加了二苯并噻吩、苯并萘噻吩系列化合物 m/z 184; 198; 234 的鉴定及其质量色谱图例说明(见 5.4)；
- 增加了芴系列化合物 m/z 166; 180 的鉴定及其质量色谱图例说明(见 5.4)；
- 修改了原标准的质量色谱图(见附录 B)。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会(SAC/TC 355)归口。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院、中国石油化工股份有限公司勘探开发研究院无锡石油地质研究所、长江大学地球环境与水资源学院、中国石油辽河油田分公司勘探开发研究院、中国石油新疆油田分公司实验检测研究院、中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院。

本标准主要起草人：王汇彤、魏彩云、张渠、朱翠山、李培新、马万云、王密云、朱光有。

本标准 2001 年 12 月首次发布，本次是首次修订。

气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物

1 范围

本标准规定了沉积物和原油中饱和烃、芳烃组分生物标志化合物的气相色谱-质谱分析鉴定方法和质量要求。

本标准适用于沉积物和原油中饱和烃、芳烃组分的生物标志化合物分析鉴定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括新有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度

3 方法原理

将沉积物和原油制备的饱和烃和芳烃组分,经过气相色谱的分离,进入质谱检测,经数据处理系统处理后,得到所需的总离子流图、质量色谱图和质谱图。

4 设备和材料

4.1 气相色谱-质谱仪:具有程序升温功能的气相色谱仪及与其相连的具有 EI 离子源、最高扫描质量数不低于 650 amu 的质谱仪和数据处理系统。

4.2 气相色谱柱:固定相为 5% 苯甲基硅氧烷石英毛细管柱,最高使用温度不低于 325 °C,柱长不短于 30 m。

4.3 校准试剂:全氟三丁基胺(FC-43)。

4.4 试剂:

a) 正己烷,分析纯。

b) 二氯甲烷,分析纯。

4.5 载气:氦气(纯度不低于 99.99%)。

5 分析程序

5.1 气相色谱分析条件

5.1.1 汽化室温度:280 °C~320 °C。

5.1.2 载气流速:0.5 mL/min~1.5 mL/min。

5.1.3 初始温度:50 °C~100 °C。

5.1.4 升温速率:2 °C/min~4 °C/min。

GB/T 18606—2017

5.1.5 终止温度:300 °C~320 °C,保持 10 min~20 min。

5.1.6 进样方式:手动进样或自动进样。

5.2 质谱分析条件

5.2.1 电离方式:电子轰击。

5.2.2 电子能量:70 eV。

5.2.3 分辨率:大于 500 或全质量范围为 1 个质量单位。

5.2.4 离子源温度:180 °C~280 °C。

5.2.5 扫描速率:不大于 1.5 s。

5.2.6 扫描方式:全扫描或选择离子检测。

5.2.7 接口温度:250 °C~300 °C。

5.3 操作步骤

5.3.1 启动仪器,抽真空,检测仪器是否漏气,等待仪器稳定。

5.3.2 全氟三丁基胺调谐,达到正常工作状态。调谐后的各离子峰比例应合适;如要求符合谱库检索,则 m/z 为 69 的离子峰高调至 100%, m/z 219 的离子峰高调至小于或等于 80%大于或等于 40%, m/z 502 的离子峰高调至大于或等于 2%小于或等于 5%。

5.3.3 设定样品分析条件。

5.3.4 空白、内部管理样品测试合格后,饱和烃、芳烃经正己烷或二氯甲烷溶解后进行样品测定。

5.3.5 数据处理。

5.4 分析报告

5.4.1 质量色谱图

分析报告中应至少提取以下内容的谱图:

a) 饱和烃包括:

- 1) 三环萜烷、藿烷 m/z 191 质量色谱图,参见图 B.1;
- 2) 甾烷 m/z 217 质量色谱图,参见图 B.2;
- 3) 二环倍半萜 m/z 123 质量色谱图,参见图 B.3。

b) 芳烃包括:

- 1) 萘系列化合物 m/z 128;142;156;170;184;198 质量色谱图,参见图 B.4;
- 2) 菲系列化合物 m/z 178;192;206;220;234 质量色谱图,参见图 B.5;
- 3) 萤葱、芘、苊系列化合物 m/z 202;216;228;252 质量色谱图,参见图 B.6;
- 4) 联苯、二苯并呋喃系列化合物 m/z 154;168;182 质量色谱图,参见图 B.7;
- 5) 芴系列化合物 m/z 166;180 质量色谱图,参见图 B.8。

5.4.2 定性结果

饱和烃和芳烃的命名参见附录 A;饱和烃定性结果参见附录 B 相关谱图及表 1(三环萜烷、藿烷)、表 2(甾烷)和表 3(二环倍半萜),芳烃定性结果参见附录 B 相关谱图及表 4。

5.4.3 定量结果

按照气相色谱-质谱仪数据处理系统的定量程序,采用程序提取、人工校正的方法获取下列化合物质量色谱图中的峰面积和峰高数据。化合物包括:

- a) 饱和烃中三环萜烷、甾烷、二环倍半萜和藿烷系列化合物；
b) 芳烃中蔡、菲、萤蒽、花、茈、联苯、二苯并呋喃、芴等系列化合物。

表 1 m/z 191 质量色谱图图中萜烷化合物鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称
1	C ₁₉ H ₃₄	262	13β(H), 14α(H)-C ₁₉ 三环萜烷
2	C ₂₀ H ₃₆	276	13β(H), 14α(H)-C ₂₀ 三环萜烷
3	C ₂₁ H ₃₈	290	13β(H), 14α(H)-C ₂₁ 三环萜烷
4	C ₂₂ H ₄₀	304	13β(H), 14α(H)-C ₂₂ 三环萜烷
5	C ₂₃ H ₄₂	318	13β(H), 14α(H)-C ₂₃ 三环萜烷
6	C ₂₄ H ₄₄	332	13β(H), 14α(H)-C ₂₄ 三环萜烷
7	C ₂₅ H ₄₆	346	13β(H), 14α(H)-C ₂₅ 三环萜烷
8	C ₂₄ H ₄₂	330	C ₂₄ 四环萜烷
9	C ₂₆ H ₄₈	360	13β(H), 14α(H)-C ₂₆ 三环萜烷
10	C ₂₆ H ₄₈	360	13β(H), 14α(H)-C ₂₆ 三环萜烷
11	C ₂₈ H ₅₂	388	13β(H), 14α(H)-C ₂₈ 三环萜烷
12	C ₂₈ H ₅₂	388	13β(H), 14α(H)-C ₂₈ 三环萜烷
13	C ₂₉ H ₅₄	402	13β(H), 14α(H)-C ₂₉ 三环萜烷
14	C ₂₉ H ₅₄	402	13β(H), 14α(H)-C ₂₉ 三环萜烷
15	C ₂₇ H ₄₆	370	18α(H)-C ₂₇ 三降藿烷(Ts)
16	C ₂₇ H ₄₆	370	17α(H)-C ₂₇ 三降藿烷(Tm)
17	C ₂₉ H ₅₀	398	17α(H), 21β(H)-C ₂₉ 降藿烷
18	C ₂₉ H ₅₀	398	18α(H)-C ₂₉ 降新藿烷(C ₂₉ Ts)
19	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(H)-C ₃₀ 重排藿烷
20	C ₂₉ H ₅₀	398	17β(H), 21α(H)-C ₂₉ 降莫烷
21	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(H), 21β(H)-C ₃₀ 藿烷
22	C ₃₀ H ₅₂	412	17β(H), 21α(H)-C ₃₀ 莫烷
23	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H), 21β(H)-C ₃₁ 藿烷(22S)
24	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H), 21β(H)-C ₃₁ 藿烷(22R)
25	C ₃₀ H ₅₂	412	伽马蜡烷
26	C ₃₁ H ₅₄	426	17β(H), 21α(H)-C ₃₁ 升莫烷(22S+22R)
27	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H), 21β(H)-C ₃₂ 藿烷(22S)
28	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H), 21β(H)-C ₃₂ 藿烷(22R)
29	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H), 21β(H)-C ₃₃ 藿烷(22S)
30	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H), 21β(H)-C ₃₃ 藿烷(22R)
31	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H), 21β(H)-C ₃₄ 藿烷(22S)
32	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H), 21β(H)-C ₃₄ 藿烷(22R)
33	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H), 21β(H)-C ₃₅ 藿烷(22S)
34	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H), 21β(H)-C ₃₅ 藿烷(22R)

GB/T 18606—2017

表 2 m/z 217 质量色谱图中甾烷化合物鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称
1	C ₂₁ H ₃₆	288	5 α (H)-C ₂₁ 孕甾烷
2	C ₂₂ H ₃₈	302	5 α (H)-C ₂₂ 升孕甾烷
3	C ₂₇ H ₄₈	372	13 β (H),17 α (H)-C ₂₇ 重排甾烷(20S)
4	C ₂₇ H ₄₈	372	13 β (H),17 α (H)-C ₂₇ 重排甾烷(20R)
5	C ₂₇ H ₄₈	372	13 α (H),17 β (H)-C ₂₇ 重排甾烷(20S)
6	C ₂₇ H ₄₈	372	13 α (H),17 β (H)-C ₂₇ 重排甾烷(20R)
7	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C ₂₇ 甾烷(20S)
8	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-C ₂₇ 甾烷(20R)
9	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-C ₂₇ 甾烷(20S)
10	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C ₂₇ 甾烷(20R)
11	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-13 β (H),17 α (H)-C ₂₉ 重排甾烷(20R)
12	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-13 α (H),17 β (H)-C ₂₉ 重排甾烷(20S)
13	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C ₂₈ 甾烷(20S)
14	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-C ₂₈ 甾烷(20R)
15	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-C ₂₈ 甾烷(20S)
16	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C ₂₈ 甾烷(20R)
17	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C ₂₉ 甾烷(20S)
18	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-C ₂₉ 甾烷(20R)
19	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-C ₂₉ 甾烷(20S)
20	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C ₂₉ 甾烷(20R)

表 3 m/z 123 质量色谱图中二环倍半萜化合物鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称
1	C ₁₄ H ₂₆	194	二环倍半萜(C ₁₄)
2	C ₁₄ H ₂₆	194	二环倍半萜(C ₁₄)
3	C ₁₅ H ₂₈	208	二环倍半萜(C ₁₅)
4	C ₁₅ H ₂₈	208	二环倍半萜(C ₁₅)
5	C ₁₅ H ₂₈	208	8 β (H)-补身烷(C ₁₅)
6	C ₁₅ H ₂₈	208	二环倍半萜(C ₁₅)
7	C ₁₆ H ₃₀	222	二环倍半萜(C ₁₆)
8	C ₁₆ H ₃₀	222	二环倍半萜(C ₁₆)
9	C ₁₆ H ₃₀	222	二环倍半萜(C ₁₆)
10	C ₁₆ H ₃₀	222	8 β (H)-升补身烷(C ₁₆)

表 4 芳烃质量色谱图中化合物鉴定表

峰号	质量色谱图(m/z)	分子式	分子量	化合物
1	128	$C_{10}H_8$	128	萘
2	142	$C_{11}H_{10}$	142	2-甲基萘
3	142	$C_{11}H_{10}$	142	1-甲基萘
4	156	$C_{12}H_{12}$	156	2-乙基萘
5	156	$C_{12}H_{12}$	156	1-乙基萘
6	156	$C_{12}H_{12}$	156	2,6-二甲基萘+2,7-二甲基萘
7	156	$C_{12}H_{12}$	156	1,3-二甲基萘+1,7-二甲基萘
8	156	$C_{12}H_{12}$	156	1,6-二甲基萘
9	156	$C_{12}H_{12}$	156	1,4-二甲基萘+2,3-二甲基萘
10	156	$C_{12}H_{12}$	156	1,5-二甲基萘
11	156	$C_{12}H_{12}$	156	1,2-二甲基萘
12	170	$C_{13}H_{14}$	170	1,3,7-三甲基萘
13	170	$C_{13}H_{14}$	170	1,3,6-三甲基萘
14	170	$C_{13}H_{14}$	170	1,3,5-三甲基萘+1,4,6-三甲基萘
15	170	$C_{13}H_{14}$	170	2,3,6-三甲基萘
16	170	$C_{13}H_{14}$	170	1,2,7-三甲基萘+1,6,7-三甲基萘
17	170	$C_{13}H_{14}$	170	2,3,5-三甲基萘
18	170	$C_{13}H_{14}$	170	1,2,4-三甲基萘
19	170	$C_{13}H_{14}$	170	1,2,5-三甲基萘
20	170	$C_{13}H_{14}$	170	1,2,3-三甲基萘
21	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,3,5,7-四甲基萘
22	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,3,6,7-四甲基萘
23	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,2,4,6,-+1,2,4,7,-+1,4,6,7-四甲基萘
24	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,2,5,7-四甲基萘
25	184	$C_{14}H_{16}$	184	2,3,6,7-四甲基萘
26	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,2,6,7-四甲基萘
27	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,2,3,7-四甲基萘
28	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,2,3,6-四甲基萘
29	184	$C_{14}H_{16}$	184	1,2,5,6-四甲基萘+1,2,3,5-四甲基萘
30	184	$C_{12}H_8S$	184	二苯并噻吩
31	198	$C_{15}H_{18}$	198	1,2,4,6,7-五甲基萘
32	198	$C_{15}H_{18}$	198	1,2,3,5,7-五甲基萘
33	198	$C_{13}H_{10}S$	198	4-甲基二苯并噻吩
34	198	$C_{15}H_{18}$	198	1,2,3,6,7-五甲基萘

表 4 (续)

峰号	质量色谱图(m/z)	分子式	分子量	化合物
35	198	C ₁₃ H ₁₀ S	198	2+3-甲基二苯并噻吩
36	198	C ₁₅ H ₁₈	198	1,2,3,5,6-五甲基萘
37	198	C ₁₃ H ₁₀ S	198	1-甲基二苯并噻吩
38	178	C ₁₄ H ₁₀	178	菲
39	178	C ₁₄ H ₁₀	178	蒽
40	192	C ₁₅ H ₁₂	192	3-甲基菲
41	192	C ₁₅ H ₁₂	192	2-甲基菲
42	192	C ₁₅ H ₁₂	192	3-甲基蒽
43	192	C ₁₅ H ₁₂	192	9-甲基菲
44	192	C ₁₅ H ₁₂	192	1-甲基菲
45	206	C ₁₆ H ₁₄	206	3-乙基菲
46	206	C ₁₆ H ₁₄	206	9-乙基菲+2-乙基菲+1-乙基菲+3,6-二甲基菲
47	206	C ₁₆ H ₁₄	206	3,5-二甲基菲+2,6-二甲基菲
48	206	C ₁₆ H ₁₄	206	2,7-二甲基菲
49	206	C ₁₆ H ₁₄	206	1,3+3,9+2,10+3,10-二甲基菲
50	206	C ₁₆ H ₁₄	206	1,6+2,9+2,5-二甲基菲
51	206	C ₁₆ H ₁₄	206	1,7-二甲基菲
52	206	C ₁₆ H ₁₄	206	2,3-二甲基菲
53	206	C ₁₆ H ₁₄	206	1,9+4,9+4,10-二甲基菲
54	206	C ₁₆ H ₁₄	206	1,8-二甲基菲
55	206	C ₁₆ H ₁₄	206	1,2-二甲基菲
56	234	C ₁₈ H ₁₈	234	蒽烯
57	234	C ₁₆ H ₁₀ S	234	苯并[b]萘[2,1-d]噻吩
58	234	C ₁₆ H ₁₀ S	234	苯并[b]萘[1,2-d]噻吩
59	234	C ₁₆ H ₁₀ S	234	苯并[b]萘[2,3-d]噻吩
60	202	C ₁₆ H ₁₀	202	萤蒽
61	202	C ₁₆ H ₁₀	202	苊
62	216	C ₁₇ H ₁₂	216	苯并[a]芴
63	216	C ₁₇ H ₁₂	216	苯并[b]芴+4-甲基苊
64	216	C ₁₇ H ₁₂	216	2-甲基苊
65	216	C ₁₇ H ₁₂	216	1-甲基苊
66	216	C ₁₇ H ₁₂	216	甲基萤蒽
67	228	C ₁₈ H ₁₂	228	苯并[c]蒽
68	228	C ₁₈ H ₁₂	228	苯并[a]蒽

表 4 (续)

峰号	质量色谱图(m/z)	分子式	分子量	化合物
69	228	C ₁₈ H ₁₂	228	蒈
70	252	C ₂₀ H ₁₂	252	苯并[k]萤蒽
71	252	C ₂₀ H ₁₂	252	苯并[e]芘
72	252	C ₂₀ H ₁₂	252	苯并[a]芘
73	252	C ₂₀ H ₁₂	252	芘
74	154	C ₁₂ H ₁₀	154	联苯
75	168	C ₁₃ H ₁₂	168	3-甲基联苯
76	168	C ₁₃ H ₁₂	168	4-甲基联苯
77	168	C ₁₂ H ₈ O	168	二苯并呋喃
78	182	C ₁₄ H ₁₄	182	3-乙基联苯
79	182	C ₁₄ H ₁₄	182	3,5-二甲基联苯
80	182	C ₁₄ H ₁₄	182	3,3'-二甲基联苯
81	182	C ₁₄ H ₁₄	182	4-乙基联苯
82	182	C ₁₄ H ₁₄	182	3,4'-二甲基联苯
83	182	C ₁₄ H ₁₄	182	4,4'-二甲基联苯
84	182	C ₁₃ H ₁₀ O	182	甲基二苯并呋喃
85	182	C ₁₃ H ₁₀ O	182	甲基二苯并呋喃
86	182	C ₁₃ H ₁₀ O	182	甲基二苯并呋喃
87	166	C ₁₃ H ₁₀	166	芴
88	180	C ₁₄ H ₁₂	180	2-甲基芴
89	180	C ₁₄ H ₁₂	180	1-甲基芴
90	180	C ₁₄ H ₁₂	180	甲基芴

注 1: 当色谱柱型号、柱长等色谱条件不同时,某些化合物的出峰顺序可能有变动。
注 2: 各峰的定性仅说明该化合物的保留位置,可能会有其他化合物在相同位置共逸出。

6 质量要求

6.1 空白:做空白样品时,基线无明显杂峰。

6.2 峰形:生成的质量色谱峰呈正态分布,峰形对称。

6.3 分离度:对于饱和烃低成熟样品,17 α (H),21 β (H)-C₃₁藿烷(22S)和(22R)差向立体异构体对应完全分开;高成熟样品,24-乙基-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-C₂₉甾烷(20R)和(20S)峰高分离度不小于40%;对于芳烃样品,3-甲基菲和2-甲基菲明显分开,9-甲基菲和1-甲基菲分离度不小于80%。

6.4 测试方法的精密密度:方法用的内部参考油样,其比对实验测定的参数值服从正态分布,按照GB/T 6379.1—2004规定的方法来计算其重复性 r 和再现性 R ,结果见表5。

表 5 测试方法的精密度

参数值	重复性 r	再现性 R
m	$r=0.004\ 7+0.012\ 5m$	$R=-0.019\ 9+0.127\ 1m$
注： m 为内部参考油样经比对实验后，得到的参数平均值。		

6.5 如果在同一实验室内，在重复条件下，进行了两组测试：第一组进行了 n_1 次测试，平均值为 \bar{Y}_1 ；第二组进行了 n_2 次测试，平均值为 \bar{Y}_2 。如果以 $\text{CrD}_{95}(\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1)$ 表示 95% 概率的平均值的临界差值，则 $|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1|$ 小于或等于此值时可视为合格。

$$\text{CrD}_{95}(\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1) = r \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- \bar{Y}_1 —— 第一组测试的平均值；
- \bar{Y}_2 —— 第二组测试的平均值；
- $\text{CrD}_{95}(\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1)$ —— 95% 概率的平均值的临界差值。

当 n_1, n_2 均为 1 时，上式简化为：

$$\text{CrD}_{95}(\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1) = r \dots\dots\dots (2)$$

6.6 如果在同一实验室内，在重复性条件下进行了 n 次测试，平均值为 \bar{Y} ，与内部参考油样平均值 m 比较，如果以 $\text{CrD}_{95}(|\bar{Y} - m|)$ 表示 95% 概率的平均值的临界差值，则 $|\bar{Y} - m|$ 小于或等于此值时可视为合格。

$$\text{CrD}_{95}(|\bar{Y} - m|) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{n-1}{n}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- m —— 内部参考油样平均值；
- $\text{CrD}_{95}(|\bar{Y} - m|)$ —— 95% 概率的平均值的临界差值。

当 $n=1$ 时，上式简化为：

$$\text{CrD}_{95}(|\bar{Y} - m|) = \frac{R}{\sqrt{2}} \dots\dots\dots (4)$$

附 录 A
(资料性附录)
化合物结构与命名

采用中国化学学会有机化学名词小组有关有机化合物系统命名法(1982年),结合国内有机地球化学界惯例,对饱和烃里的甾烷、藿烷、三环萜烷、二环倍半萜以及部分芳烃的命名作如下规定:

a) 环状结构及碳原子位次标记

按图 A.1~图 A.16 所示排列:

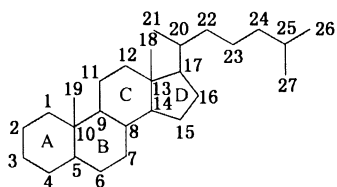


图 A.1 胆(C_{27})甾烷

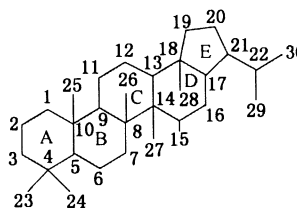


图 A.2 藿烷

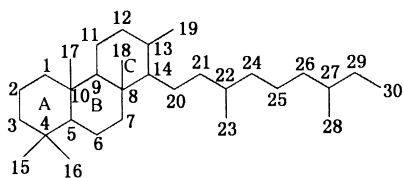


图 A.3 C_{30} -三环萜烷

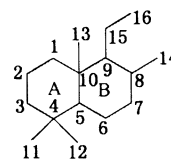


图 A.4 $8\beta(H)$ -升补身烷

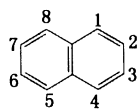


图 A.5 萘

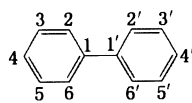


图 A.6 联苯

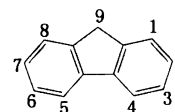


图 A.7 芴

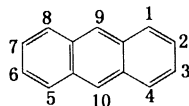


图 A.8 蒽

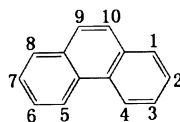


图 A.9 菲

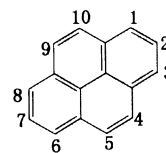


图 A.10 芘

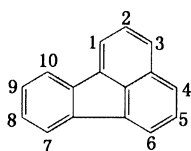


图 A.11 蒽

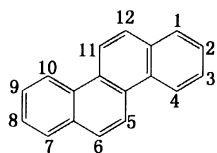


图 A.12 芴

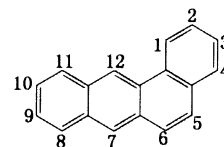


图 A.13 苯并[a]蒽

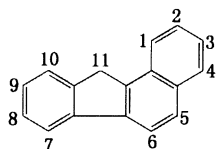


图 A.14 苯并[a]芴

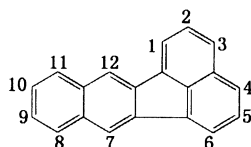


图 A.15 苯并[k]芴

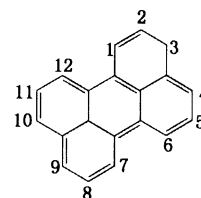


图 A.16 芘

b) 立体化学及其表示方法

若分子中的手性碳在非环部分,则其构型依据手性碳原子相连的四个基团的排列情况而定,把最小的基团放在观察者对面,其余三个基团指向观察者,沿最小基团方向看去,若其余三个基团由大到小是按顺时针方向排列的,则构型为 R,若按逆时针方向排列,则构型为 S。若手性碳在环状结构内,与其相连的基团在环平面之下,则构型为 α ,在环平面之上,则构型为 β 。其表示方法如下:

α (H),用虚线 \cdots H表示;

β (H),用实三角 \blacktriangle H表示;

两种可能,用 \sim H表示;

α (CH₃),用虚线 \cdots 表示;

β (CH₃),用实三角 \blacktriangle 表示;

两种可能,用波浪线 \sim 表示。

如图 A.17~图 A.21 所示:

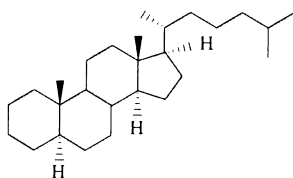


图 A.17 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆固醇(20R)

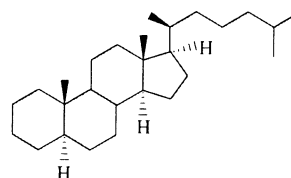


图 A.18 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆甾烷(20S)

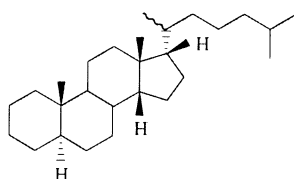


图 A.19 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-胆固醇(20R 或 20S)

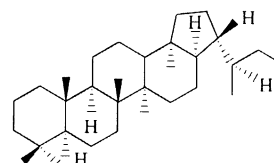
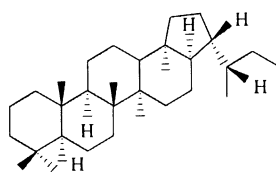


图 A.20 17 α (H), 21 β (H)-C₃₁甾烷(22R)

图 A.21 17 α (H), 21 β (H)-C₃₁ 藿烷(22S)

c) 命名

- 1) 甾类的命名应以其烃类的基本结构作为母体名称并加前、后缀表明取代基的位次、名称及构型来构成。
- 2) 萜烷类的命名按英文俗名意义,再加一个“烷”字及表明取代基位次、名称和构型的前、后缀。如 8 β (H), 14 α (H)-芒柄花根烷(Onocerane); 14 β (H)-锯齿烷(Serratane)。其中:少数名称沿用英文音译。如:伽马蜡烷(Gammacerane); 17 α (H), 21 β (H)-藿烷(Hopane); 18 α (H)-奥利烷(Oleanane)。

质谱基峰为 m/z 191 的三环萜烷,根据其所含碳原子的数目命名为某三环萜烷。如:C₂₀-三环萜烷、C₂₅-三环萜烷和 C₃₀-三环萜烷。

- 3) 甾烷的命名应包括 5、8、9、10、13、14、17 和 20 碳位的构型,但因其中有些碳位构型已稳定,有些构型不可能因氢的交换而变化,故规则甾烷只需标明 5、14、17 和 20 碳位上的构型,重排甾烷(Diasterane)只需标明 13、17 和 20 碳位的构型。
- 4) 藿烷的命名只需标明 17、21 及 22 碳位的构型。
- 5) 失碳和加碳:失碳用“降”,加碳用“升”表示,并用阿拉伯数字标明“降”或“升”基团位次。如:17 α (H)-22, 29, 30 三降藿烷; 17 α (H), 21 β (H)-30 升藿烷(22R)。若环失碳或加碳,则在“降”或“升”之前加英文大写字母 A、B、C...,以标明所指的环。如:5 α (H)-A-降胆甾烷。
- 6) 开环:甾、萜环裂开用“断-”(Seco-)表示,并用阿拉伯数字标明断键位置。如:8, 14-断-藿烷。
- 7) 在藿烷中,甲基从 C-18 位移至 C-17; C-18 位的甲基被 H 取代,则用“新-”(Neo-)表示,如:18 α (H)-30 降新藿烷(C₂₉ Ts)。

d) 简称

为便于地质应用,甾烷、萜烷可沿用国内外通用的简称。原则是,省略表示环系手性碳位的阿拉伯数字和氢,并按所含碳原子数目命名,见表 A.1。

表 A.1 甾、萜烷化合物的简称

化 学 命 名	简 称
5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C ₂₇ 甾烷(20R)	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₇ 甾烷(20R)
24-甲基-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-C ₂₈ 甾烷(20S)	$\alpha\beta\beta$ -C ₂₈ 甾烷(20S)
24-乙基-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C ₂₉ 甾烷(20R)	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₂₉ 甾烷(20R)
4-甲基, 24-乙基-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C ₃₀ 甾烷(20R)	$\alpha\alpha\alpha$ -C ₃₀ 4-甲基甾烷(20R)
17 α (H)-C ₂₇ 三降藿烷	Tm
17 β (H), 21 α (H)-C ₂₉ 藿烷(降莫烷)	$\beta\alpha$ -C ₂₉ 降莫烷
17 α (H), 21 β (H)-C ₃₀ 藿烷	$\alpha\beta$ -C ₃₀ 藿烷
17 α (H), 21 β (H)-C ₃₁ 藿烷(22R)	$\alpha\beta$ -C ₃₁ 藿烷(22R)

附录 B
(资料性附录)
质量色谱图

B.1 质量色谱图分析条件

以下质量色谱图分析条件为：

- a) 柱型：HP-5MS；
- b) 柱长 60 m，直径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ；
- c) 饱和烃升温程序：100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min，4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 320 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 20 min；
- d) 芳烃升温程序：100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min，3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 320 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 20 min。

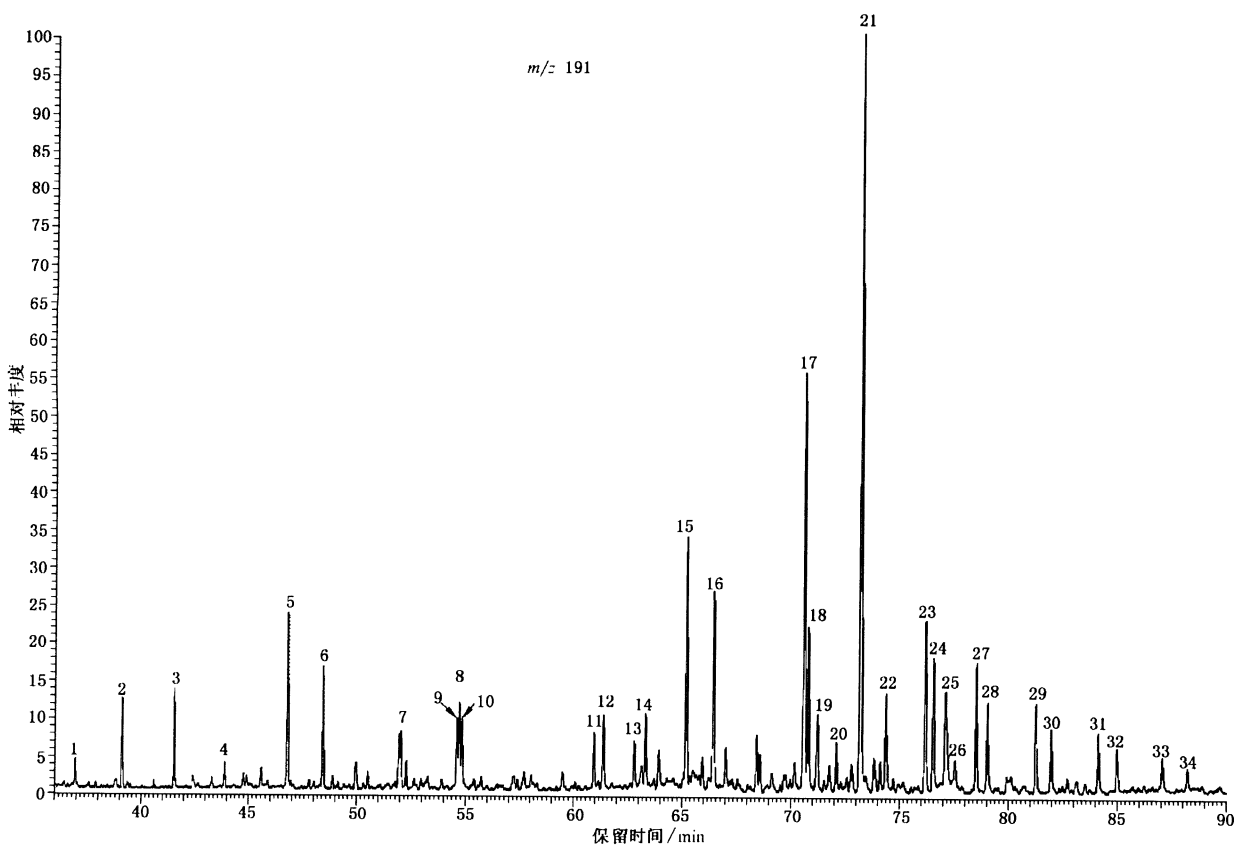
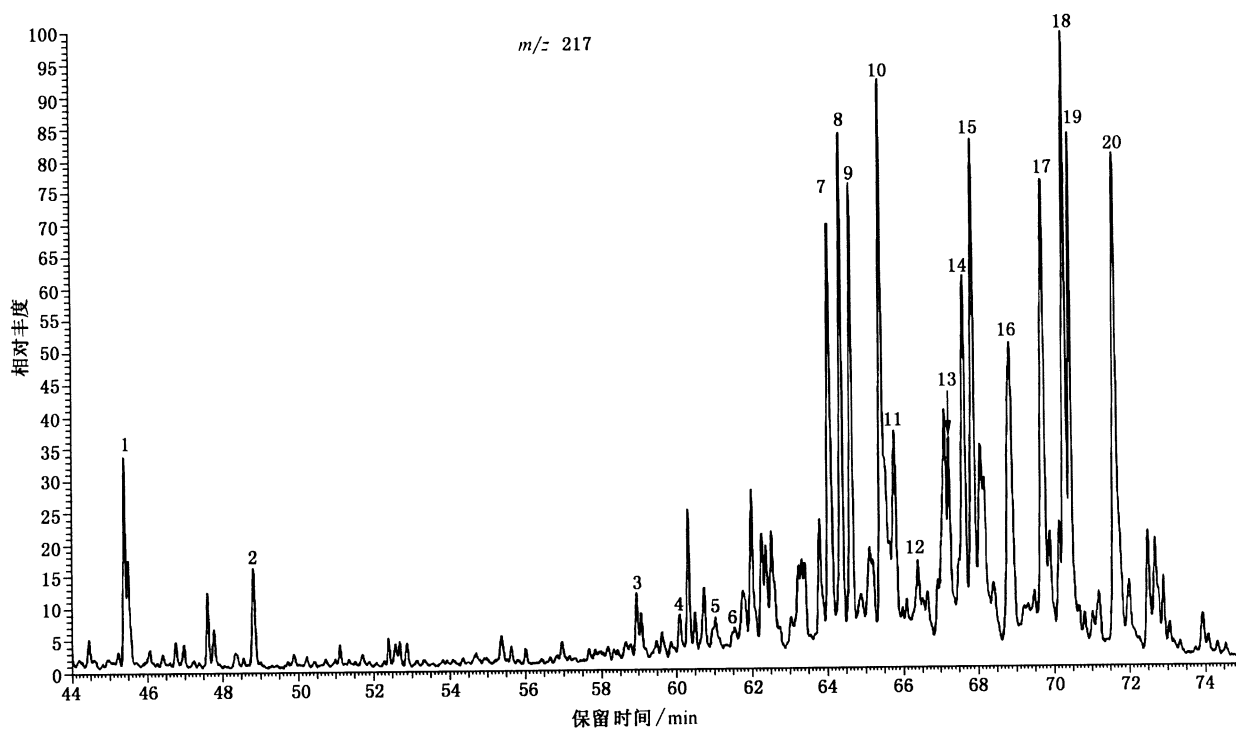
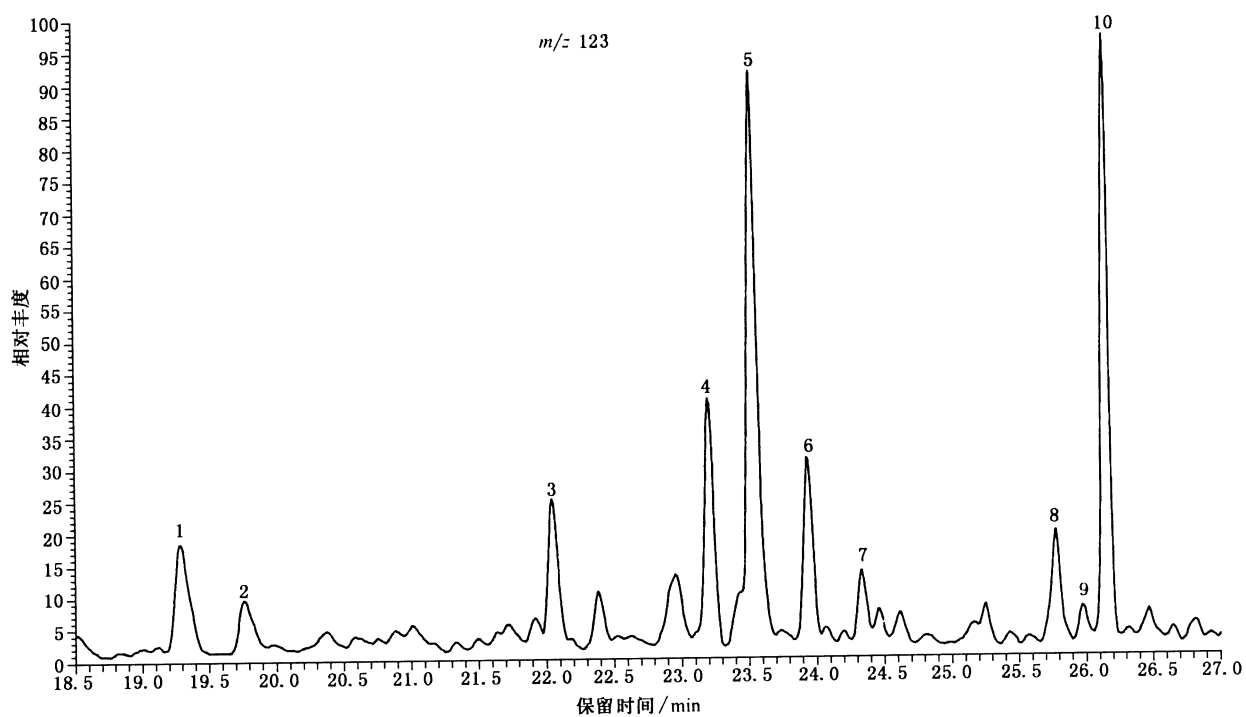


图 B.1 m/z 191 三环萜烷、甾烷质量色谱图^[1,2,7]

图 B.2 m/z 217 癸烷的质量色谱图^[1,2]图 B.3 m/z 123 二环倍半萜的质量色谱图^[1,2,7]

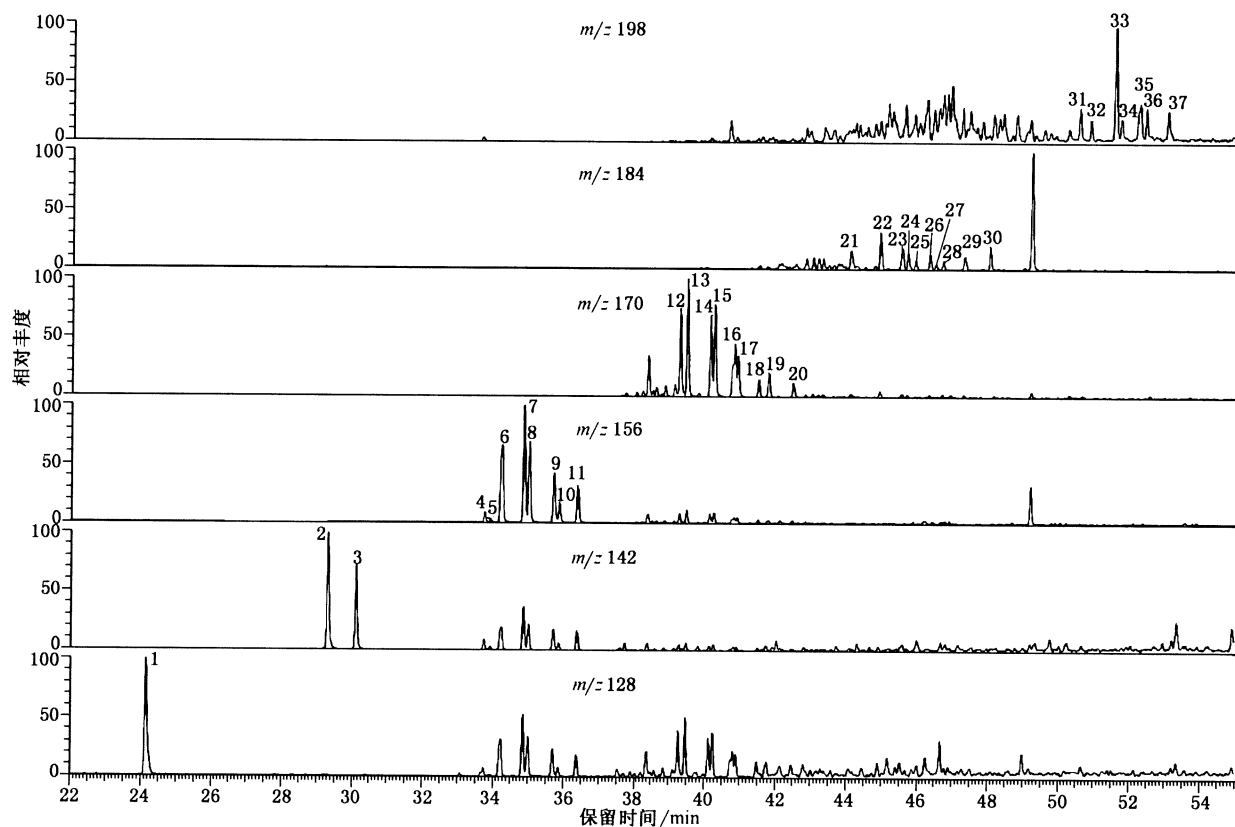


图 B.4 m/z 128、142、156、170、184、198 萘系列和二苯并噻吩系列质量色谱图^[1.3.5.8]

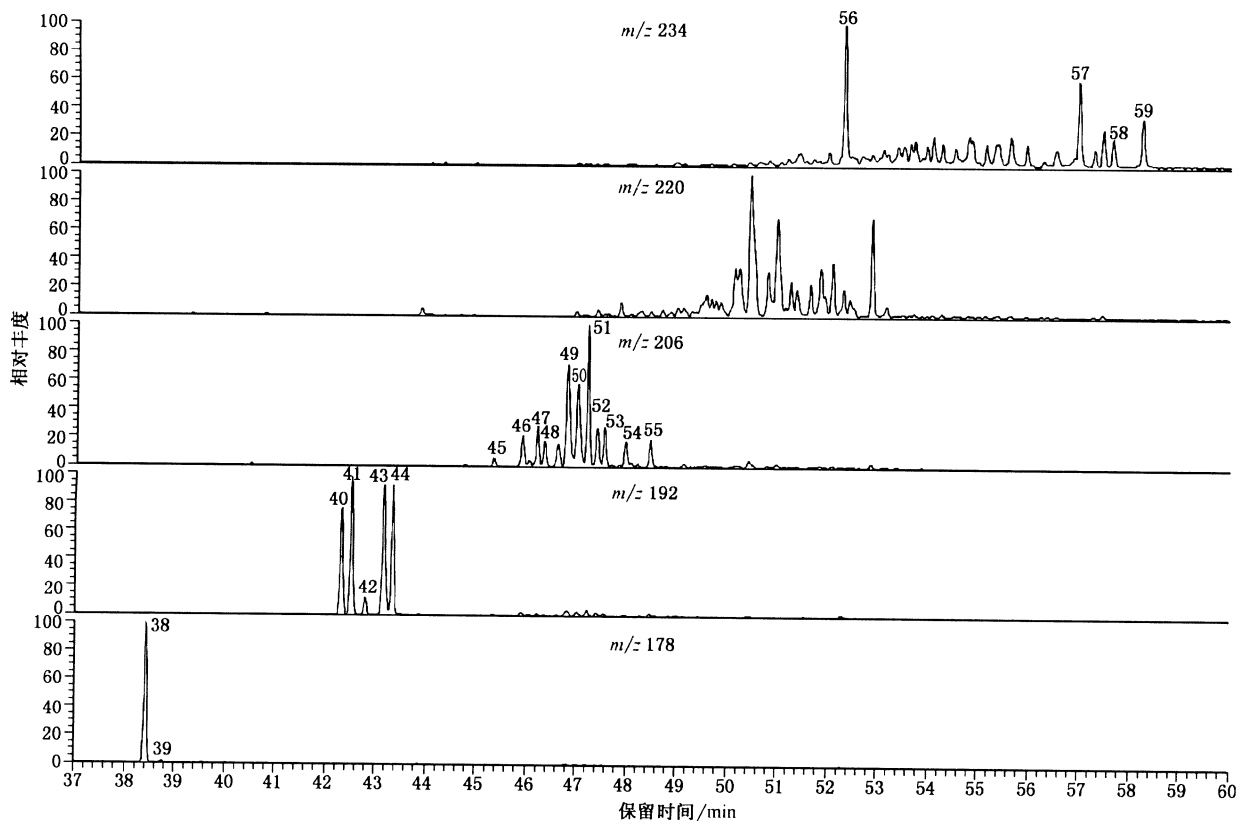


图 B.5 m/z 178、192、206、220、234 菲、蒽系列和苯并萘噻吩质量色谱图^[1.3.7.8]

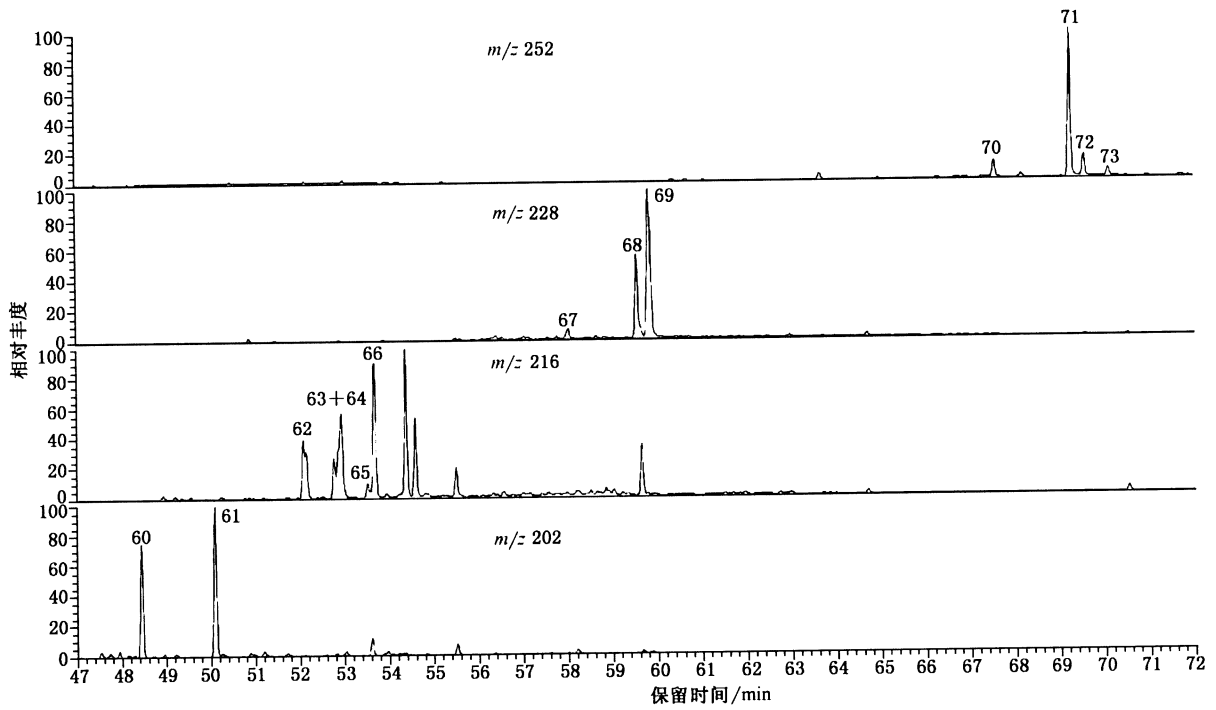


图 B.6 m/z 202、216、228、252 萤葱、芫系列质量色谱图^[1,2,9]

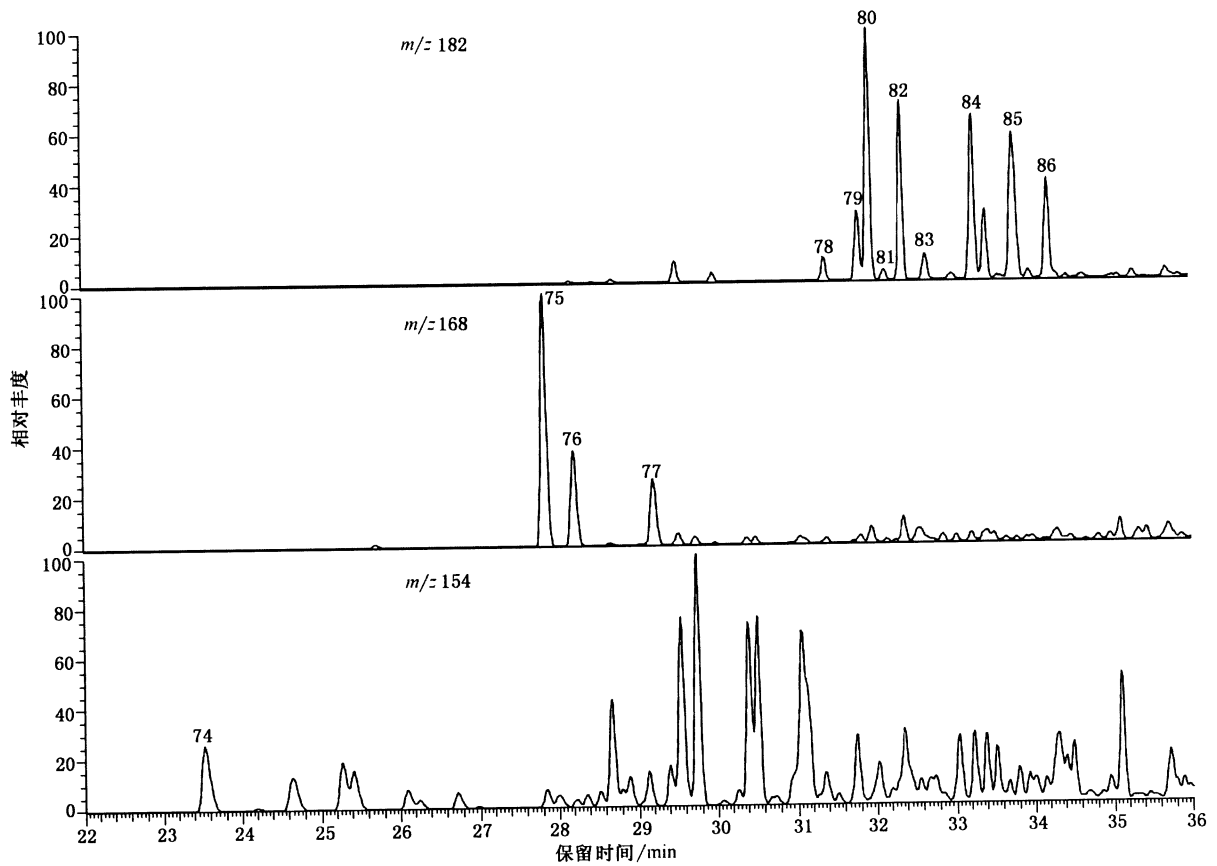


图 B.7 m/z 154、168、182 联苯系列和二苯并呋喃系列质量色谱图^[1,2,6]

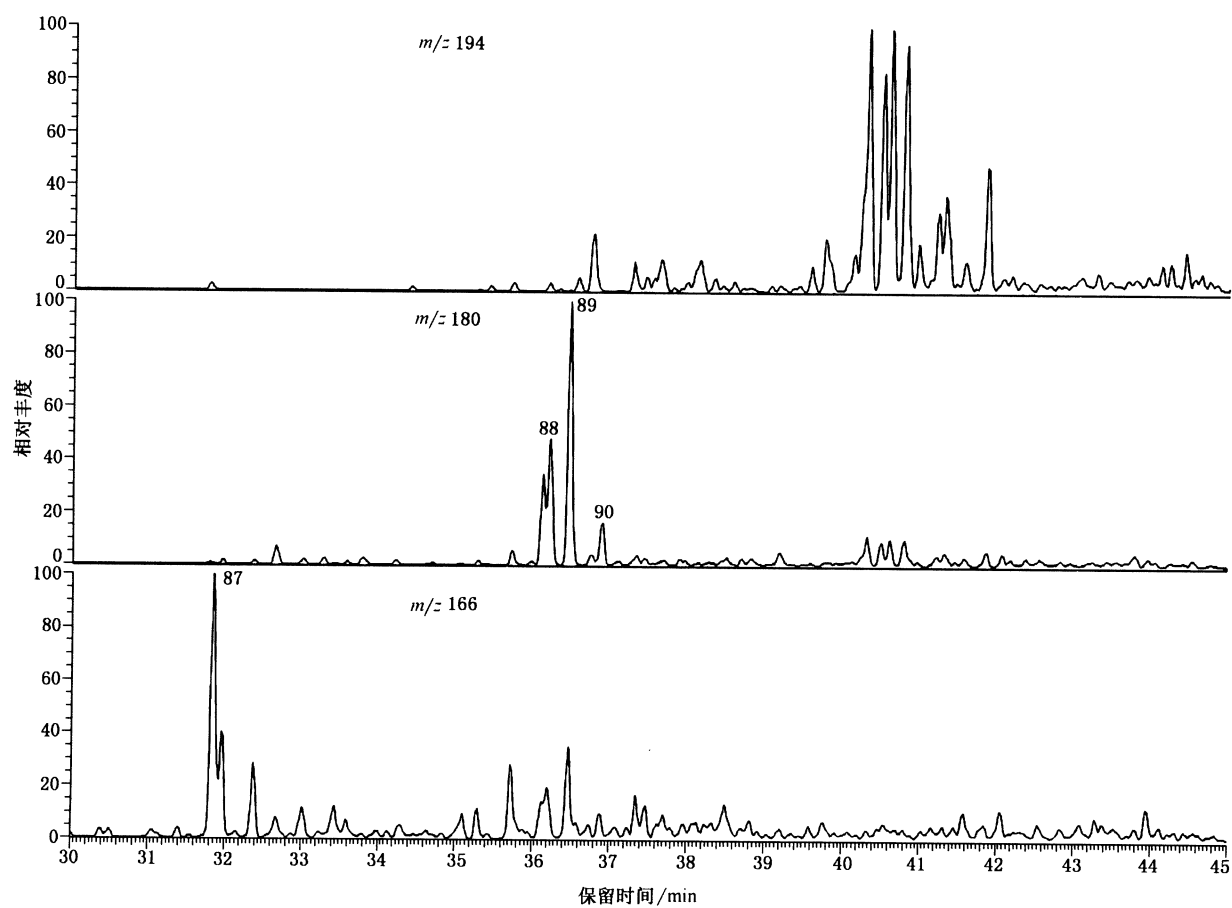


图 B.8 m/z 166、180、194 芴系列质量色谱图^[1,7]

参 考 文 献

- [1] 苏焕华,姜乃皇,任冬苓.有机质谱在石油化学中的应用[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [2] Waples,D.W.,Machihara T.,Biomarkers for Geologists—a practical guide to the application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology.Tulsa,Oklahoma,AAPG Methods in Exploration.The american association of petroleum geologists 9,91 P.1991.
- [3] Paul F.Greenwood,Simon C.George,Keith Hall.,Applications of laser micropyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J].Org.Geochem.1998,29(5-7):1075-1089.
- [4] Simon C.George,Herbert Volk,et al.Biomarker evidence for two sources for solid bitumens in the Subu wells: Implications for the petroleum prospectivity of the East Papuan Basin[J].Organic Geochemistry.2007,38:609-642.
- [5] Simon C.George,Mark lisk,et al.Constraining the oil charge history of the South Pepper oil-field from the analysis of oil-bearing fluid inclusions[J].Org.Geochem.1998,29(1-3):631-648.
- [6] Simon C.George,Manzur Ahmed,Keyu Liu,et al.The analysis of oil trapped during secondary migration[J].Organic Geochemistry.2004,35:1489-1511.
- [7] Haiping H,Bernard F.J.,et al.The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin,NE China[J].Org.Geochem.2004,35:1619-1634.
- [8] Simon C.George,Frank W.,et al.Geochemical comparison of oil-bearing fluid inclusions and produced oil from the Toro sandstone,Papua New Guinea[J].Org.Geochem.1997,26(3/4):155-173.
- [9] K.E.彼得斯,C.C.沃尔特斯,J.M.莫尔多万.生物标志化合物指南(张水昌,李振西等译)[M].石油工业出版社,2011.
-