

文章编号:1672-6561(2012)04-0053-04

有机组分二次离子质谱特征及其裂解机理

郑忠文^{1,2}, 刘建朝¹, 李荣西¹

(1. 长安大学 地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054;

2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 陕西 延安 716000)

摘要:二次离子质谱(SIMS)技术近年来被广泛用于分析煤和油气烃源岩有机组分化学成分和结构特征。在介绍 SIMS 质谱图解析方法的基础上,分析了有机组分二次离子组成特征;在综合研究有机组分 SIMS 质谱图特征的基础上,应用化学动力学原理对有机组分 SIMS 质谱裂解机理进行了探讨。结果表明:有机组分以芳香核为基本结构单元,且含有杂环并带有多种含氧基团和支链;有机组分 SIMS 质谱裂解由其复杂大分子结构中烷基苯不同化学键的解离能大小决定的;有机质结构中 α 碳和 β 碳之间的 α - β 键和支链碳的 C—C 键解离能最弱,有机化学结构中的 α - β 键和支链碳的 C—C 键容易断裂;与苯环相连支链中, $(C_6H_5)CH_2-C_2H_5$ 结构中的 α - β 键和支链碳的 C—C 键容易断裂而形成 $(C_6H_5)CH_2^+$ (91)、 $C_2H_5^+$ (29) 和 CH_3^+ (15) 等碎片离子,这也是有机组分 SIMS 质谱图中最主要的碎片离子峰。

关键词:二次离子质谱;角质体;化学键;解离能;裂解;有机组分;烃源岩;煤

中图分类号:P618.130.2

文献标志码:A

Characteristic of Organic Compound Secondary Ion Mass Spectrometry and Its Crack Mechanism

ZHENG Zhong-wen^{1,2}, LIU Jian-chao¹, LI Rong-xi¹

(1. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China;

2. Shaanxi Yanchang Petroleum CO., LTD., Yan'an 716000, Shaanxi, China)

Abstract: Secondary ion mass spectrometry (SIMS) technology is widely used to analyze the chemical composition and structure characteristics of organic compound from coal and petroleum source rocks recently. Analytical method for mass spectrum of SIMS was introduced, and the characteristic of secondary ion composition of organic compound was analyzed; characteristic of mass spectrum of organic compound SIMS was comprehensively studied, and the cracking mechanism was discussed by the means of chemical kinetics principle. The results showed that aromatic nucleus was the basic structural unit of organic compound, which contained heterocycle with various oxygen-containing groups and branched chains; the crack of organic compound SIMS was controlled by the dissociation energy of different chemical bonds in the complex macromolecular structure of organic compound; the dissociation energy of α - β bond of α -carbon and β -carbon and C—C bond of branched-chain carbon were weakest in the structure of organic matter, and α - β bond and C—C bond of branched-chain carbon were easily fractured in the structure of organic chemistry; α - β bond in the structure of $(C_6H_5)CH_2-C_2H_5$ and C—C bond

收稿日期:2012-10-25

基金项目:国家自然科学基金项目(40173005)

作者简介:郑忠文(1963-),男,陕西三原人,陕西延长石油(集团)有限责任公司高级工程师,长安大学工学博士研究生,

E-mail:269048133@qq.com。

of branched-chain carbon were easily fractured to form fragment ions including $(C_6H_5)CH_2^+$ (91), $C_2H_5^+$ (29) and CH_3^+ (15) in branched chain connected with benzene ring, which were the main peaks of fragment ions in mass spectrum of organic compound SIMS.

Key words: secondary iron mass spectrometry; cutinite; chemical bond; dissociation energy; crack; organic compound; source rock; coal

0 引言

长期以来,习惯用有机质类型、丰度和成熟度等指标来评价烃源岩的油气潜力。但是,烃源岩的油气潜力实质上最终取决于有机组分的化学组成和结构。不同组分因其化学组成和结构的差异,在生烃热演化过程中的化学变化和在油气形成过程中的行为不同。因此,研究烃源岩有机组分化学性质与其油气生成之间的关系,是烃源岩研究和评价的一个重要课题^[1]。近年来,许多微区、微束原位分析测试技术被广泛应用于烃源岩有机组分的化学成分和结构特征研究中,红外光谱、固体 ^{13}C 核磁共振(^{13}C NMR)等技术被广泛用来分析研究有机组分化学官能团及其生烃性^[2-3],透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)用来对有机组分物理性质、形态和超微特征进行观察研究^[4]。但是,这些技术均存在样品预处理和制样难度高的缺点,而且在分析有机组分化学组成和结构方面均具有其局限性,例如红外光谱技术仅限于部分有机官能团的定性识别,而且存在光谱干涉影响。 ^{13}C NMR 技术只能识别部分有机官能团碎片类型,而不能确定其来源;TEM 和 SEM 只能进行超微物理结构观察,不能解决化学结构问题。

二次离子质谱(SIMS)技术是一种高灵敏度、高分辨率原位微分析技术。该技术通过分析一次离子束轰击样品表面时溅射出的二次离子质谱,实现对样品微区成分和结构特征的分析^[5]。SIMS 技术被用来分析研究煤和油气烃源岩有机组分的化学成分和结构特征方面具有一定优势,其最大特点是 SIMS 质谱不但可以分析有机组分的有机离子,而且也可以分析无机离子,还有有机与无机复合离子^[6-8]。从已有的研究成果来看,不同组分 SIMS 质谱既有相同之处,又存在很大的差异。这种差异正是各有机组分化学成分和结构特征的反映,同时与其化学结构中官能团化学键解离能的大小有关^[9-10]。

目前对有机组分 SIMS 质谱裂解机理缺乏深入研究,在对 SIMS 质谱图(特别是高分辨率质谱图)解析方面存在多解性。笔者在对有机组分 SIMS 质谱特征综合分析的基础上,从化学动力学角度对其

质谱裂解机理进行初步探讨,为 SIMS 质谱图解析提供资料。

1 解析方法

有机组分是煤岩和油气烃源岩的主要组成部分,是一种具有复杂结构的很不均匀的有机质与无机质混合物。对有机组分二次离子质谱分析表明,其二次离子构成复杂多样,其中既有有机离子,也有无机离子,还有有机与无机复合离子^[7-8]。大量试验表明,在低分辨率的 SIMS 质谱图上,用质量数 m 不能正确识别出二次离子(碎片离子)的类型,如在质荷比 m/z 为 28 处,无机离子 Si^+ (28) 和有机离子 $C_2H_4^+$ (28) 处于同一个峰位,二者无法区分。但是,在高分辨率质谱图上,用质量(M)可将其分开,这时无机离子 Si^+ 所在的峰位为 27.976 9,而有机离子 $C_2H_4^+$ 的峰位处于 28.031 3。其中, Si^+ (28) 表示离子 Si^+ 的质荷比为 28,其他离子紧跟带括号的数值含义与此相同; z 为电荷。

有机组分 SIMS 质谱图非常复杂,几乎在每一个质量处都有峰存在,实际工作中不可能也没有必要对每个峰都进行解析。试验表明,可用以下 3 个步骤对有机组分一些重要的峰进行解析。

(1)首先,在低分辨率飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)图上,用质量数初步了解样品的二次离子质量大小、分布范围、离子峰强弱等基本特征。

(2)在高分辨率 TOF-SIMS 图上,应用质量亏损概念,用 M 进一步区分二次离子类型和特征,即:当 $M > m$ 时,质量误差 δm 大于 0,为正亏损;当 $M < m$ 时, $\delta m < 0$,为负亏损。在一般情况下,仅有个别无机元素为正亏损,绝大部分无机元素为负亏损,而有机化合物(包括含杂原子化合物)为正亏损。这样就可以区分出有机离子与无机离子及其类型。

(3)可以用元素同位素检验上述解析结果的正确性。自然界元素同位素组成是一定的,同位素比值(即相对丰度)是恒定的,如对于含 2 种天然同位素("A+1"型),重同位素比轻同位素多 1 个质量单位,但轻同位素丰度高,如对于元素 C,其同位素 ^{12}C (12 000 0)丰度为 98.893%,而同位素 ^{13}C (13.003 4)

29,而芳烃基二次离子峰对应的质荷比是 91。

4 结 语

(1) 烃源岩有机组分的化学组成和结构决定了其油气潜力,多种原位微分析测试技术被用于有机组分化学成分和结构分析,比较而言,SIMS 技术在分析研究煤和油气烃源岩有机组分的化学成分和结构特征方面具有一定优势,SIMS 质谱不但可以分析有机组分的有机离子,而且也可以分析无机离子,还有有机与无机复合离子。

(2) 煤岩和油气烃源岩不同组分 SIMS 质谱既有相同之处,又有差异,有机组分二次离子构成不但取决于其化学成分和结构特征,而且取决于其 SIMS 质谱裂解特征。

(3) 有机组分 SIMS 质谱裂解受其复杂大分子结构中烷基苯不同化学键的解离能大小决定,与苯环相连的支链中 $\alpha-\beta$ 键和支链碳的 C—C 键解离能最弱,最容易断裂而形成烷基基 $C_2H_5^+$ (29) 碎片离子和芳烃基 $(C_6H_5)CH_2^+$ (91) 碎片离子;因此,在有机组分 SIMS 质谱图上,烷基基的基本二次离子峰对应的质荷比为 15 和 29,而芳香烃二次离子峰对应的质荷比为 91。

参考文献:

References:

- [1] 白 斌,刘 哲,周立发,等. 惠安堡—马家滩地区二叠系煤系烃源岩[J]. 地球科学与环境学报,2007,29(2): 154-157.
BAI Bin, LIU Zhe, ZHOU Li-fa, et al. Permian System Coal Hydrocarbon Source Rocks in Huianbur-Majiatan Areas[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2007, 29(2): 154-157.
- [2] 彭立才,韩德馨,邵文斌,等. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩干酪根 ^{13}C 核磁共振研究[J]. 石油学报,2002, 23(2): 34-37.
PENG Li-cai, HAN De-xin, SHAO Wen-bin, et al. ^{13}C NMR Research on the Kerogens of Jurassic Hydrocarbon Source Rock in the Northern Edge, Qaidam Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(2): 34-37.
- [3] 孙旭光,陈建平,郝多虎. 塔里木盆地煤显微组分显微傅里叶红外光谱特征及意义[J]. 北京大学学报:自然科学版,2001,37(6): 832-838.
SUN Xu-guang, CHEN Jian-ping, HAO Duo-hu. Micro-FTIR Spectroscopy of Macerals in Coals from the Tarim Basin [J]. Acta Scientiarum Naturalium Uni-

versitatis Pekinensis, 2001, 37(6): 832-838.

- [4] 秦建中,申宝剑,付小东,等. 中国南方海相优质烃源岩超显微有机岩石学与生排烃潜力[J]. 石油与天然气地质,2010,31(6): 826-837.
QIN Jian-zhong, SHEN Bao-jian, FU Xiao-dong, et al. Ultramicroscopic Organic Petrology and Potential of Hydrocarbon Generation and Expulsion of Quality Marine Source Rocks in South China [J]. Oil and Gas Geology, 2010, 31(6): 826-837.
- [5] DIAMOND L W, MARSHALL D D, JACKMAN J A, et al. Elemental Analysis of Individual Fluid Inclusions in Minerals by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS): Application to Cation Ratios of Fluid Inclusions in an Archaean Mesothermal Gold-quartz Vein [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(3): 545-552.
- [6] 侯孝强,任德贻,毛鹤岭. 应用飞行时间二次离子质谱仪分析煤的微观结构[J]. 中国矿业大学学报,1994, 23(2): 26-34.
HOU Xiao-qiang, REN De-yi, MAO He-ling. Analysis of Coal Macerals by TOF-SIMS [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 1994, 23(2): 26-34.
- [7] MARTIN R R, WIENS B, MCLNTYRE N S, et al. SIMS Imaging in the Study of Coal Surfaces [J]. Fuel, 1986, 65(7): 1024-1028.
- [8] 李荣西,梁汉东. TOF-SIMS 在源岩单组分研究中的应用[J]. 地学前缘,2001,8(2): 421-423.
LI Rong-xi, LIANG Han-dong. Application of TOF-SIMS to Study on Individual Maceral of the Source Rocks [J]. Earth Science Frontiers, 2001, 8(2): 421-423.
- [9] 孙永革,杨中威,谢柳娟,等. 基于裂解色谱质谱技术的琼东南盆地渐新统源岩生烃潜力评价[J]. 石油学报,2010,31(4): 579-585.
SUN Yong-ge, YANG Zhong-wei, XIE Liu-juan, et al. Pyrolysis-gas Chromatography-mass Spectrography as a Method to Evaluate Hydrocarbon Generation Potential of Oligocene Source Rocks from Qiongdongnan Basin, Offshore South China Sea [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(4): 579-585.
- [10] 董林茂,李晓东,杨荣杰. 基于质谱的六硝基六氮杂异伍兹烷热分解动力学[J]. 物理化学学报,2008, 24(6): 997-1001.
DONG Lin-mao, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Thermal Decomposition Kinetics of Hexanitrohexaazaisowurtzitane by Mass Spectrometry [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2008, 24(6): 997-1001.