

原油及生油岩中甾烷和萜烷的 质谱特征及鉴定*

冯顺利 张云献 王万春

(中原石油勘探开发研究院 河南濮阳 457001)

[摘要] 本文报道我们近几年来利用色质联用仪对原油及生油岩中生物标志物(甾烷、萜烷)的定性分析鉴定。

关键词: 生物标志物 甾烷 萜烷 定性分析

原油及生油岩中生物标志物(甾烷、萜烷)普遍存在,利用色质仪分析鉴定这类化合物的分布特征为解决油气勘探问题提供了重要信息。但这类化合物在原油及生油岩中含量都比较低(大致为 10^{-6} 级),所以在进行色质分析鉴定前样品必须进行浓缩处理。

在检测这些生物标志物时,由于缺少标样,只能靠各种资料的标准质谱图对照比较。但在实际分析鉴定中,由于样品中部分化合物含量太低或分离效果差,实际测得的质谱图不能与标准质谱图对照比较。因此,分析鉴定工作应配合质量色谱图和保留时间加以确认。

1 样品前处理

处理流程见图1。

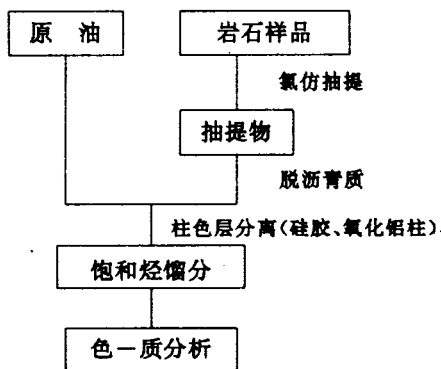


图1 样品前处理流程

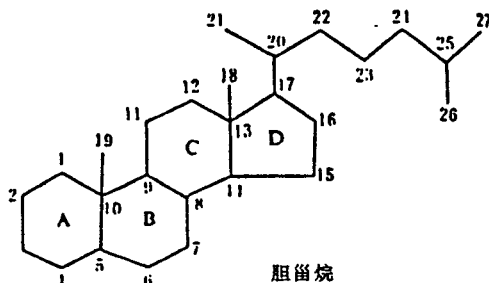


图2 甾烷基本碳骨架

1994年7月20日收

* 第6届全国F四极质谱学术会议论文

2 甾族化合物的结构及其地质意义

甾族化合物是地质体中分布很广泛的一大类生物标志物。甾烷为四环环烷烃,其通式为 C_nH_{2n-8} ,一般由 3 个六元环和 1 个五元环组成,基本碳骨架如图 2。甾烷是甾族化合物中的一类,分“规则”、“重排”及 2-甲基甾烷。区别在于规则甾烷 2 个甲基分别在 C_{10} 和 C_{13} 位上,“重排”分别移到 C_5 和 C_{14} 位上,而 4-甲基甾烷则在 C_4 上有 1 个甲基取代基。

萜类化合物也是地质体中分布较广泛的一大类生物标志物。三萜烷为五环环烷烃,其通式为 C_nH_{2n-8} 。典型的具有 30 个碳,由 4 个六元环和 1 个五元环组成或由 5 个六元环组成,基本碳骨架如图 3。

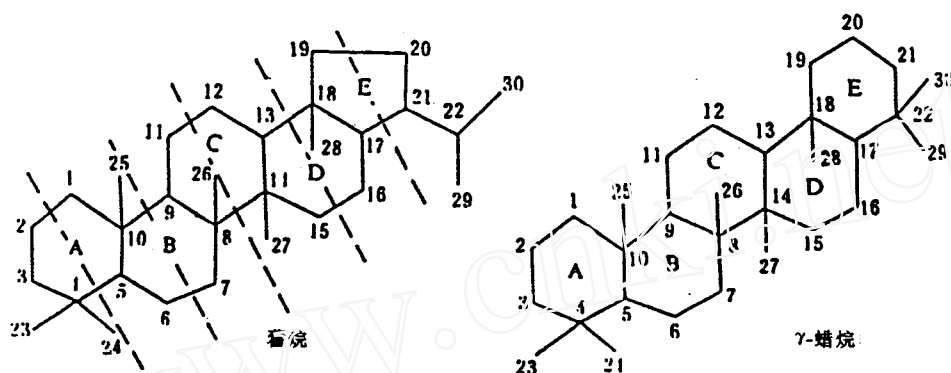


图 3 五环三萜烷基本碳骨架

3 甾烷质谱特征及鉴定规律

通常情况下,绝大多数甾烷,其质谱基峰为 m/z 217。而萜烷(五环三萜烷)质谱基峰则为 m/z 191。因此,在分析甾萜烷时通常使用色-质分析方法检测 m/z 217 和这一特征质量碎片,得到 2 张质量色谱图。根据其质量色谱保留时间以及质谱图的质谱特征加以鉴定。

3.1 甾烷质谱特征 规则甾烷质谱见表 1、图 4,重排甾烷质谱见表 2、图 5,4-甲基甾烷质谱见表 3、图 6。

表 1 规则甾烷鉴定规律

特征碎片离子 m/z	碳数 确定	5 α (H)、14 α (H)、17 α (H) 5 β (H)、14 α (H)、17 α (H)				5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)	
		基峰	5 α (H)	5 β (H)	保留时间	基峰	保留时间
149、151、189、 217、218、259、 (M-15) ⁺ 、M ⁺	(M-15) ⁺ M ⁺	217	149>>151	149 $\approx$ 151	20R>20S	218	20R<20S

表 2 重排甾烷鉴定规律

特征碎片离子 m/z	碳数 确定	基峰	13 β (H)、17 α (H)		13 α (H)、17 β (H)		与规则甾烷区别
			区 别	保留时间	区 别	保留时间	
149、151、189、 217、218、259、 (M-15) ⁺ 、M ⁺	(M-15) ⁺ M ⁺	217	259>>189	20S<20R	259<<189	20S<20R	189、259 强度大

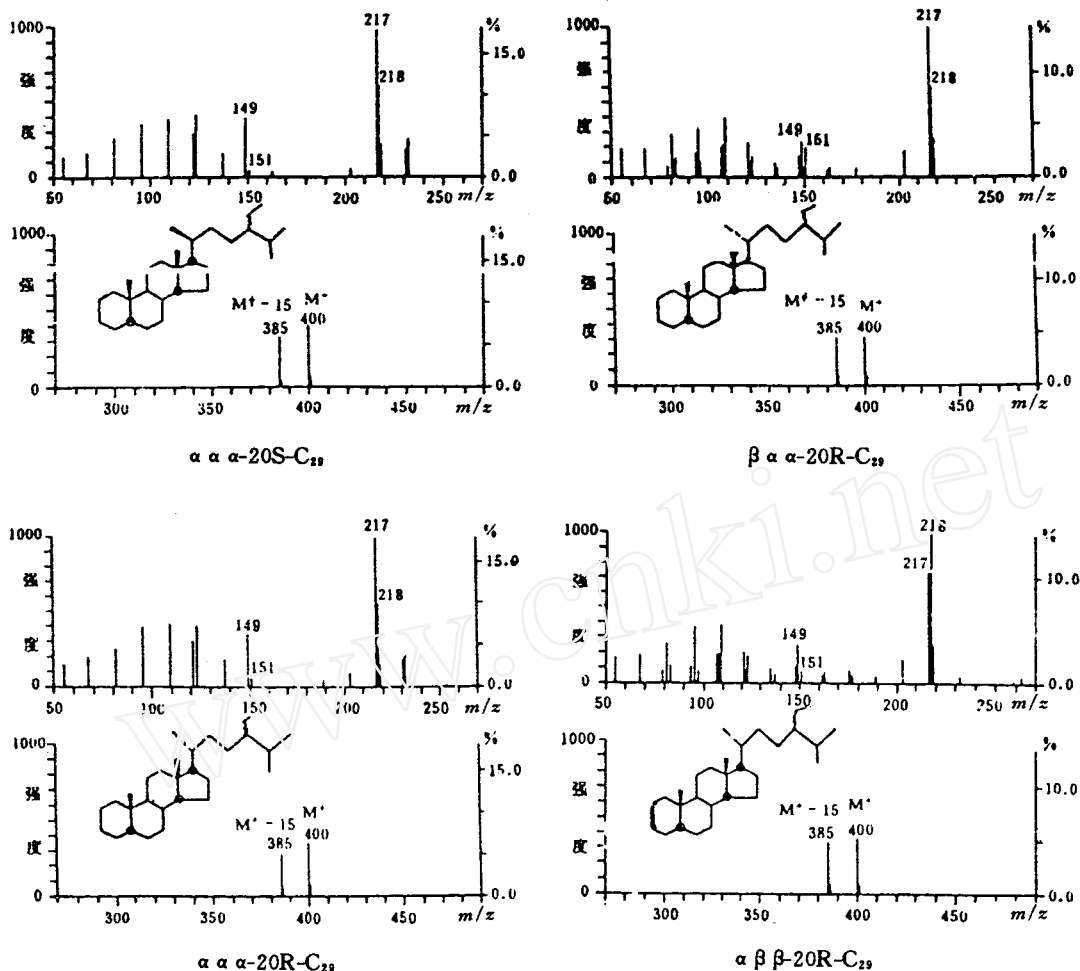
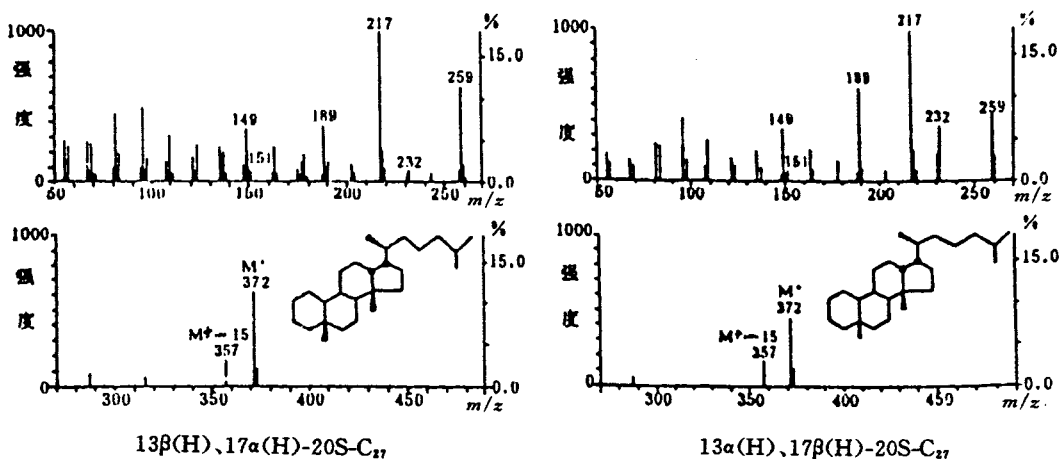
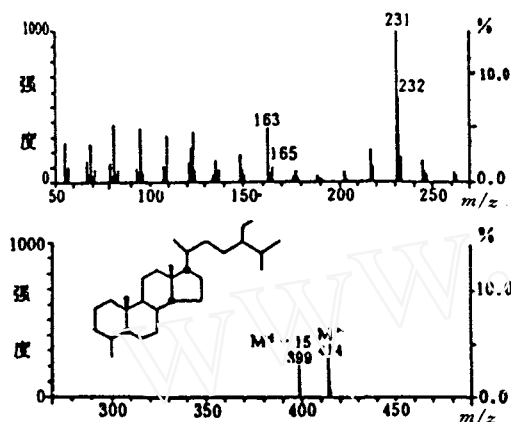
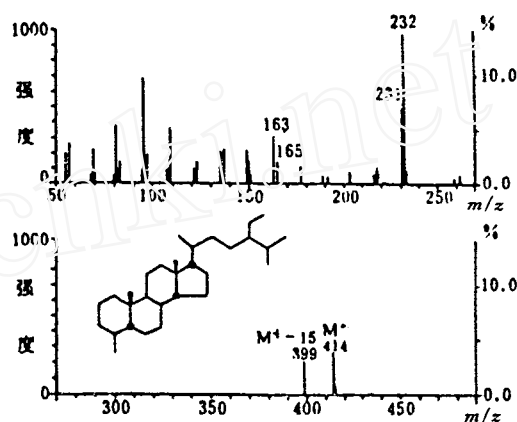
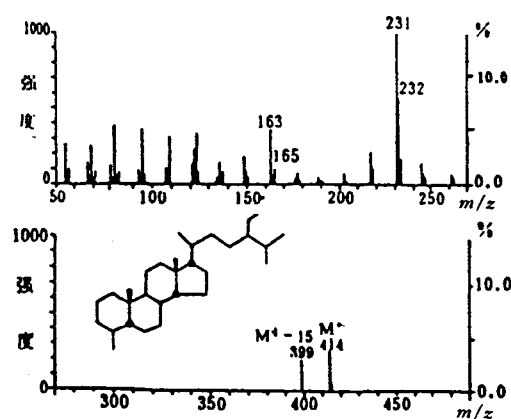
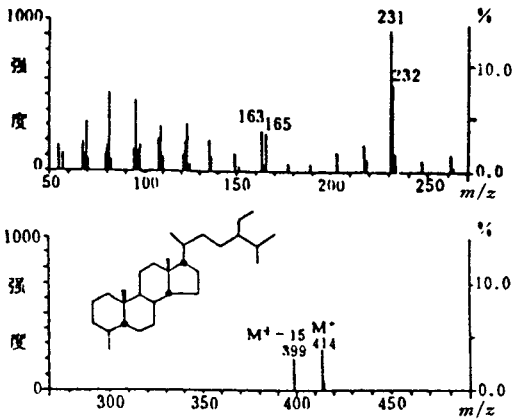
图 4 规则甾烷质谱图(C_{29})图 5 重排甾烷质谱图(C_{27})

表3 4-甲基甾烷鉴定规律

特征碎片离子 m/z	碳数 确定	5 α (H)、14 α (H)、17 α (H) 5 β (H)、14 α (H)、17 α (H)				5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)	
		基峰	5 α (H)	5 β (H)	保留时间	基峰	保留时间
163、165、217、 218、231、232、 (M-15) ⁺ 、M ⁺	(M-15) ⁺ M ⁺	231	163>>165	163 $\approx$ 165	20S<20R	232	20S>20R

注:在重排情况下,13 β (H)与13 α (H)用 m/z 246和273区分,13 β (H)246 $\approx$ 273,13 α (H)246<<273。

4-甲基、24-乙基、 $\alpha\alpha$ -胆甾烷(20S)4-甲基、24-乙基、 $\alpha\beta$ -胆甾烷4-甲基、24-乙基、 $\alpha\alpha$ -胆甾烷(20R)4-甲基、24-乙基、 $\beta\alpha$ -胆甾烷图6 4-甲基甾烷质谱图(C₃₀)

3.2 萜烷质谱特征

三环双萜烷的分子离子为 $m/z(220+n \cdot 14)$,四环双萜烷为 $m/z(274+n \cdot 14)$,五环

三萜烷为 $m/z(370+n \cdot 14)$ 。甾烷系列的五环三萜烷具有相似的质谱特征,它们都具有 $m/z163,177,191,215,369 \cdots \cdots (M-15)^+, M^+$ 等特征碎片离子,见图 7。区别在于: $\beta\beta$ 型甾烷 $m/z191 < m/z148+R$;而 $\alpha\beta$ 型为 $m/z191 > m/z148+R$;至于 $\beta\alpha$ 型甾烷则 $m/z191 \approx m/z148+R$ 。因此,对于 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta$ 型的质谱基峰为 $m/z191$; $\beta\beta$ 型和 $\beta\alpha$ 型则基峰为 $m/z177$;而对于 C_{31} 甾烷而言, $\alpha\beta$ 型质谱基峰同样是 $m/z191$,但 $\beta\beta$ 型和 $\beta\alpha$ 型基峰则应为 $m/z205$ 。非甾烷类五环三萜烷的质谱特征基峰均为 $m/z191$,其它碎片也基本与甾烷相似,唯一差别是缺少 $m/z369$ 特征碎片离子。

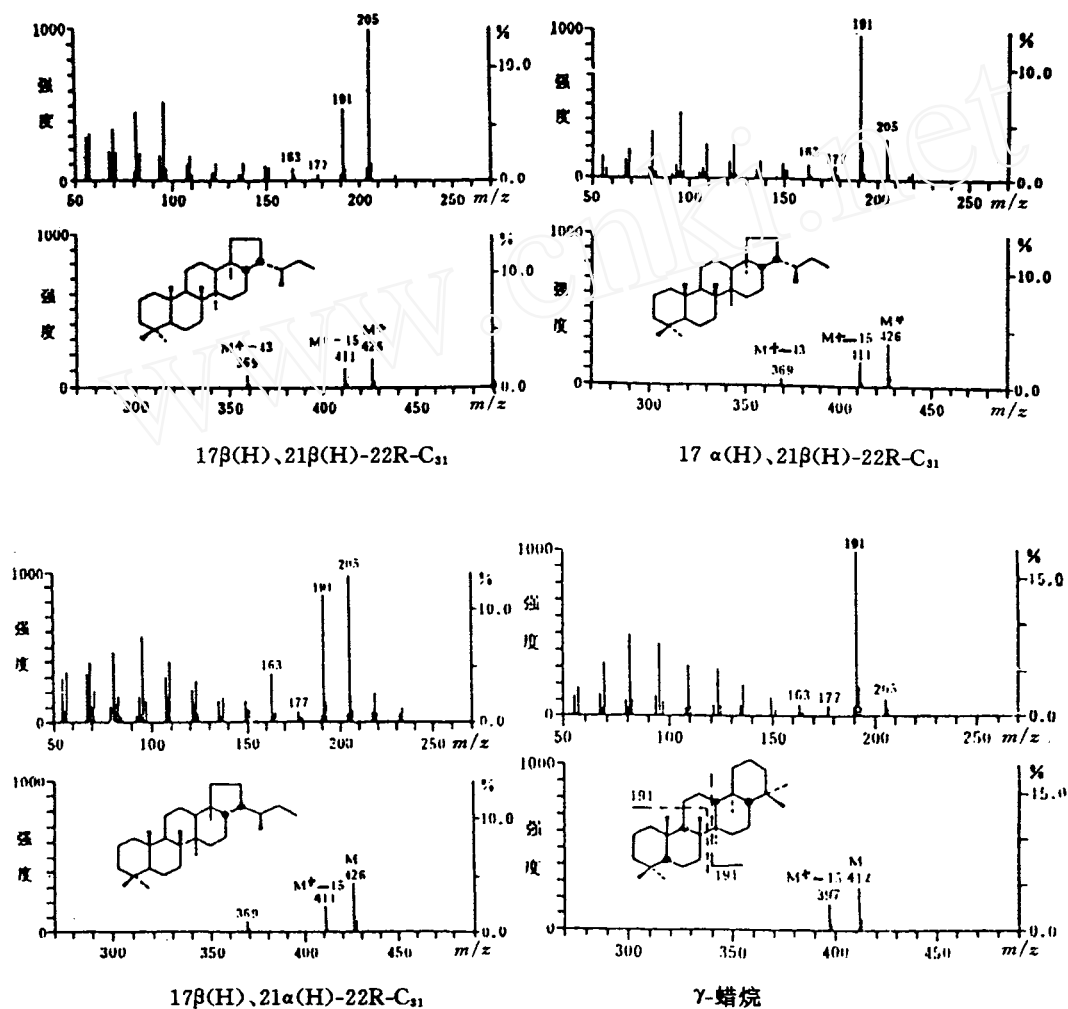


图 7 五环三萜烷质谱图

3.3 甾萜烷色谱鉴定结果

与标准谱图对照,依据特征碎片离子质量色谱图及色谱保留时间等有关资料,对原油及生油岩中甾萜烷进行鉴定,结果见表 4、5。

表4 甾烷鉴定结果

1	$C_{27}H_{46}$	288	5 α (H)-孕甾烷
2	$C_{27}H_{46}$	302	5 α (H)-升孕甾烷
3	$C_{27}H_{46}$	372	13 β (H)、17 α (H)-重排胆甾烷(20S)
4	$C_{27}H_{46}$	372	13 β (H)、17 α (H)-重排胆甾烷(20R)
5	$C_{27}H_{46}$	372	13 α (H)、17 β (H)-重排胆甾烷(20S)
6	$C_{27}H_{46}$	372	13 α (H)、17 β (H)-重排胆甾烷(20R)
7	$C_{28}H_{50}$	386	24-甲基-13 β (H)、17 α (H)-重排胆甾烷(20S)
8	$C_{28}H_{50}$	386	24-甲基-13 β (H)、17 α (H)-重排胆甾烷(20R)
9	$C_{27}H_{46}$	372	5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20S)
10	$C_{27}H_{46}$	372	5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20R)
11	$C_{27}H_{46}$	372	5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20S)
12	$C_{27}H_{46}$	372	5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20R)
13	$C_{29}H_{54}$	400	24-乙基、13 β (H)、17 α (H)-重排胆甾烷(20R)
14	$C_{29}H_{54}$	400	24-乙基、13 α (H)、17 β (H)-重排胆甾烷(20S)
15	$C_{28}H_{50}$	386	甾烷(未知)
16	$C_{28}H_{50}$	386	24-甲基、5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20S)
17	$C_{28}H_{50}$	386	24-甲基、5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20R)
18	$C_{28}H_{50}$	386	24-甲基、5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20S)
19	$C_{28}H_{50}$	386	24-乙基、5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20R)
20	$C_{29}H_{54}$	400	24-乙基、5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20S)
21	$C_{29}H_{54}$	400	24-乙基、5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20R)
22	$C_{29}H_{54}$	400	24-乙基、5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20S)
23	$C_{29}H_{54}$	400	24-乙基、5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20R)
24	$C_{30}H_{58}$	414	4 α -甲基、24-乙基、5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20S)
25	$C_{30}H_{58}$	414	4 α -甲基、24-乙基、5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20R)
26	$C_{30}H_{58}$	414	4 α -甲基、24-乙基、5 α (H)、14 β (H)、17 β (H)-胆甾烷(20S)
27	$C_{30}H_{58}$	414	4 α -甲基、24-乙基、5 α (H)、14 α (H)、17 α (H)-胆甾烷(20R)

表 5 萜烷鉴定结果

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	-对立体异构体
8	C ₂₄ H ₄₂	330	17、21-断萜烷	
9	C ₂₆ H ₄₈	360	13β(H)、14α(H)-C ₂₆ 三环萜烷	-对立体异构体
10	C ₂₇ H ₅₀	374	13β(H)、14α(H)-C ₂₇ 三环萜烷	-对立体异构体
11	C ₂₈ H ₅₂	388	13β(H)、14α(H)-C ₂₈ 三环萜烷	-对立体异构体
12	C ₂₉ H ₅₄	402	13β(H)、14α(H)-C ₂₉ 三环萜烷	-对立体异构体
13	C ₂₇ H ₄₆	370	18α(H)-22、29、30 三降萜烷	Ts
14	C ₂₇ H ₄₆	370	17α(H)-22、29、30 三降萜烷	Ts
15	C ₃₀ H ₅₆	416	13β(H)、14α(H)-C ₃₀ 三环萜烷	-对立体异构体
16			五环三萜烷(未知)	
17			五环三萜烷(未知)	
18	C ₃₀ H ₅₄	414	芒柄花根烷 I[8β(H)、14α(H)]	
19	C ₂₉ H ₅₀	398	17α(H)、21β(H)-30 降萜烷	
20	C ₃₀ H ₅₂	412	γ-羽扇烷	
21	C ₂₉ H ₅₀	398	17β(H)、21α(H)-30 降萜烷	降萜烷
22	C ₃₀ H ₅₂	412	18α(H)-奥利烷	
23	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(H)、21β(H)-萜烷	
24	C ₂₉ H ₅₀	398	17β(H)、21β(H)-30 降萜烷	
25	C ₃₀ H ₅₂	412	17β(H)、21α(H)-萜烷	萜烷
26	C ₃₀ H ₅₂	412	羽扇烷 I	
27	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H)、21β(H)-30 升萜烷(22S)	
28	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H)、21β(H)-30 升萜烷(22R)	
29	C ₃₁ H ₅₄	426	17β(H)、21α(H)-30 升萜烷(22S)	升萜烷
30	C ₃₀ H ₅₂	412	γ-蜡烷	
31	C ₃₁ H ₅₄	426	17β(H)、21α(H)-30 升萜烷(22R)	升萜烷
32	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H)、21β(H)-30、31 二升萜烷(22S)	
33	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H)、21β(H)-30、31 二升萜烷(22R)	
34	C ₃₂ H ₅₆	440	17β(H)、21α(H)-30、31 二升萜烷(22S)	二升萜烷
35	C ₃₂ H ₅₆	440	17β(H)、21α(H)-30、31 二升萜烷(22R)	二升萜烷
36	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H)、21β(H)-30、31、32 三升萜烷(22S)	
37	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H)、21β(H)-30、31、32 三升萜烷(22R)	
38	C ₃₃ H ₅₈	454	17β(H)、21α(H)-30、31、32 三升萜烷(22S)	三升萜烷
39	C ₃₃ H ₅₈	454	17β(H)、21α(H)-30、31、32 三升萜烷(22R)	三升萜烷
40	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H)、21β(H)-30、31、32、33 四升萜烷(22S)	
41	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H)、21β(H)-30、31、32、33 四升萜烷(22R)	
42	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H)、21β(H)-30、31、32、33、34 五升萜烷(22S)	
43	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H)、21β(H)-30、31、32、33、34 五升萜烷(22R)	

参 考 文 献

- 1 P R 菲尔普著. 付家谟译. 化石燃料生物标志物-应用与谱图, 北京: 科学出版社, 1987
- 2 中华人民共和国能源部. 行业标准—生物标志物色谱-质谱分析鉴定及谱图, 1989 年实施
- 3 付宁. 石油样品中某些特征有机化合物的辨别. 中国质谱学会第 5 次全国 F 四级质谱学术会议论文集, 成都, 1992. 145—149

Identification of the Biomarks in the Crude Oil and Source Rock

Feng Shunli, Zhang Yunxian, Wang Wanchun

(Research Institute of Exploration and Development of
Zhongyuan Petroleum, Henan, Puyang 457001, China)

Received 1994-07-20

Abstract

This paper mainly sums up recent identification of biomarks (sterane, diterpane) in the crude oil and source rock with GC/MS/DS.

Key Words: biomarks, sterane, diterpane, identification