

生油岩中几种新的甾烷同系物及 异构体的质谱特征

杨坚强

(石油工业部新疆石油勘探开发研究院)

本文主要介绍生油岩中几种新的甾烷同系物及异构体的鉴定和质谱特征。这些化合物的鉴出,对于研究生油岩有机质的成熟度、生物降解等将有实用意义。

有关生油岩中甾类化合物的研究,已有很多报道(Philp,1985; Kimble, 1974等),本文主要介绍目前还未见详细报道的几种新的甾烷同系物及异构体。

一、实验

1. 样品

样品采自新疆准噶尔盆地和柴达木盆地的低成熟生油岩,按常规索氏抽提和柱层析分离饱和烃。

2. 色谱-质谱分析

仪器为非尼根公司4021C型色谱-质谱联用仪。SE-54石英弹性毛细柱(30m×0.25mm),2℃/min速率程序升温120—350℃,进样口温度为350℃。质谱条件为:扫描范围50—650amv、T/2s,电子能量为70eV,离化电流0.25mA,离子源温度250℃。数据处理为仪器配备的INCOS 2000系统。

二、结果及讨论

1. C₂₂—C₂₆甾烷

图1—4列出了C₂₂—C₂₆甾烷的质谱图。它们具有如下特征:(1)碎片离子峰m/e217为基峰(100%);(2)碎片离子峰m/e149≫m/e151;(3)有较强的分子离子峰(M⁺为302、316、330、344)和M⁺-15峰。根据这些特征可以确定以下四种化合物:(1)5α(H),14α(H)—C₂₂甾烷;(2)5α(H),14α(H)—C₂₃甾烷;(3)5α(H),14α(H)—C₂₄甾烷;(4)5α(H),14α(H)—C₂₅甾烷。C₂₂—C₂₄甾烷的结构列于图5a,C₂₅甾烷于图5b所示。

(C)199 目前,地质体中的C₂₂—C₂₆甾烷的来源还不清楚,可能来自高碳数甾烷的侧链降

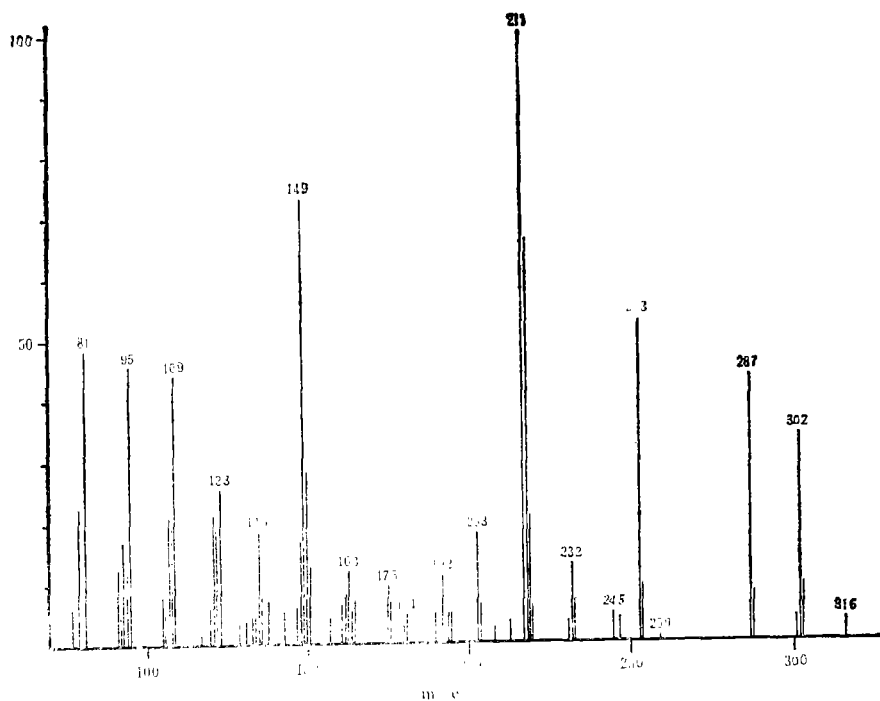


图1 C₂₂H₃₈甾烷质谱图

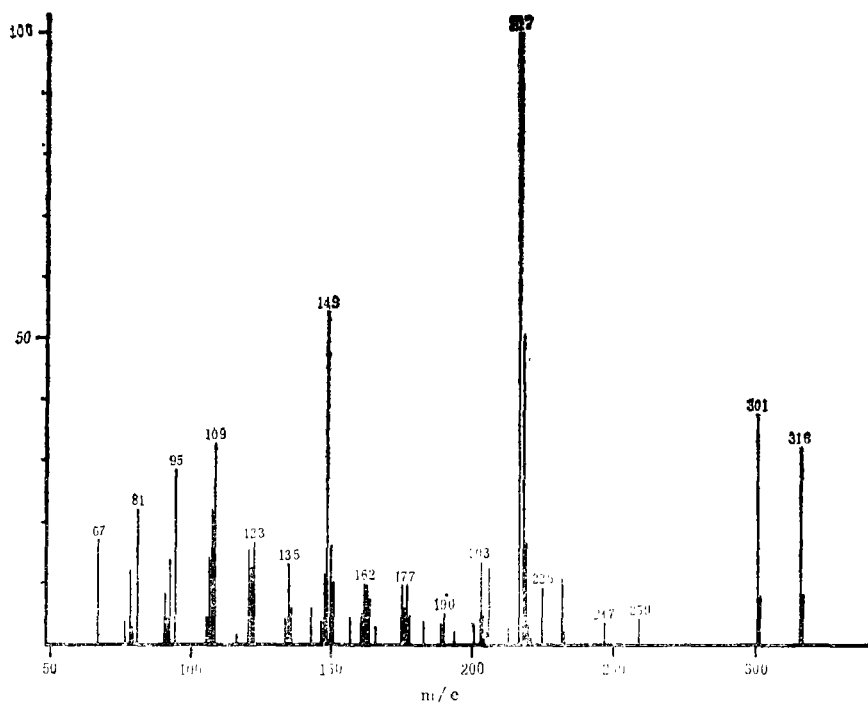


图2 C₂₃H₄₀甾烷质谱图

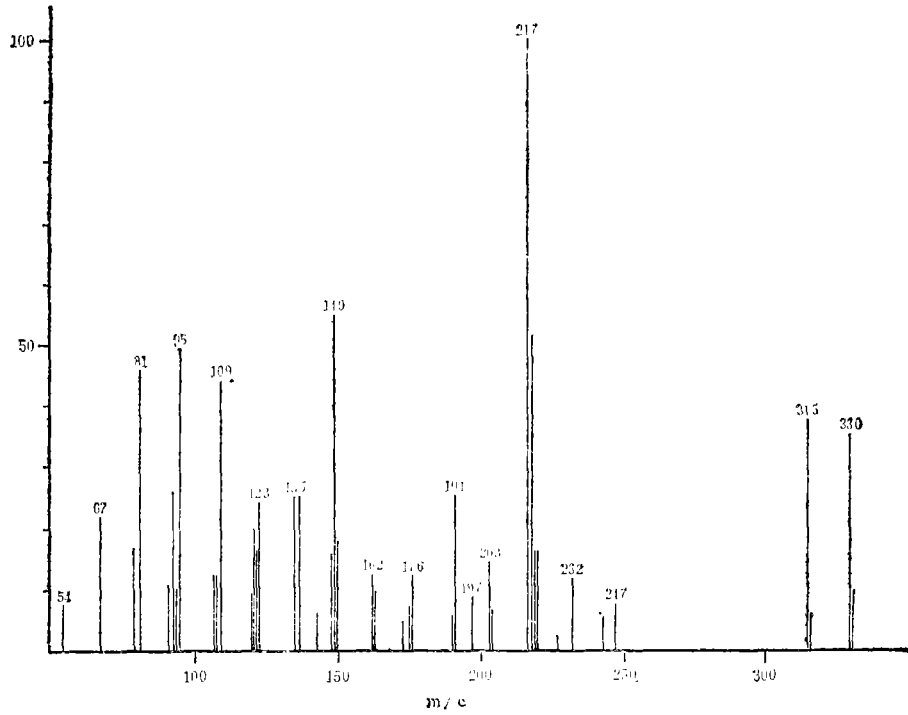


图3 C₂₄H₄₂ 烷质谱图

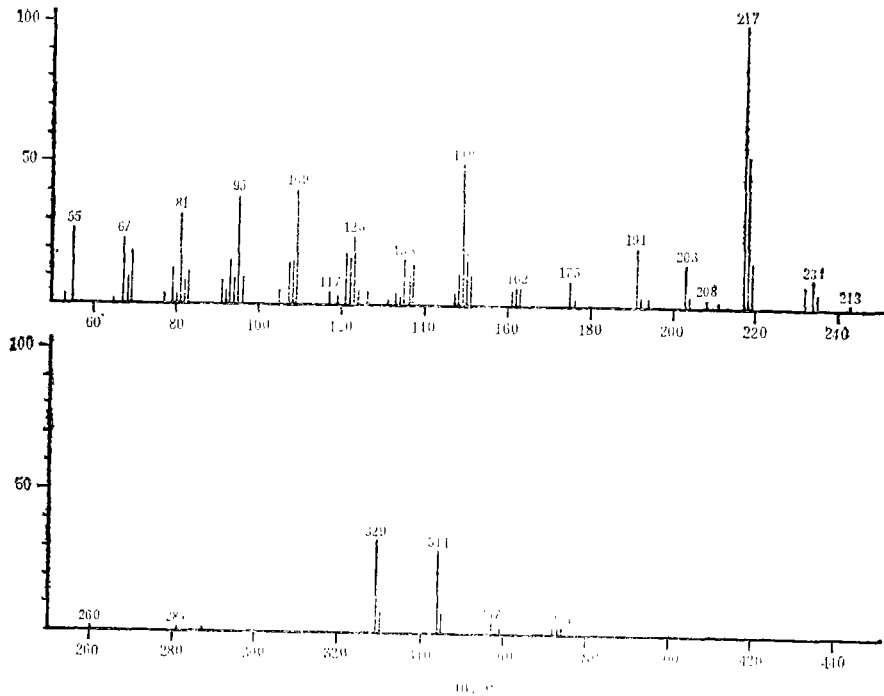


图4 C₂₄H₄₂ 烷质谱图

解,也有可能直接来源于某些生物体中的低碳数甾烷化合物。值得注意的是 C_{22} — C_{26} 甾烷并不象 C_{20} 、 C_{21} 甾烷那样普遍存在于生油岩中。

2. $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ — C_{26} 甾烷

图6为 $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ — C_{26} 甾烷结构和质谱图。它的质谱特征为:(1)质量碎片峰 m/e 217 为基峰(100%); (2)有较强的 m/e 151 碎片离子峰, $I_{151}/I_{149} > 0.6$ (I 为碎片离子强度, $5\alpha(H)$ —甾烷 $I_{151}/I_{149} \ll 0.5$); (3)有较强的 M^+ 和 $M^+ - 15$ 峰。

$5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ — C_{26} 甾烷只存在于某些低成熟的生油岩中,它的前身物目前还不清楚,但随成熟度的加深,该化合物消失。

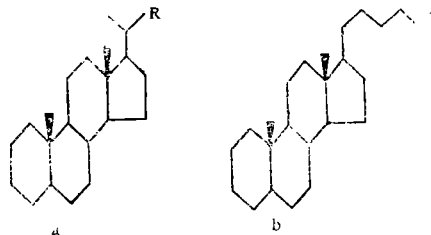


图5 C_{22} — C_{25} 甾烷结构示意图
a, C_{22} — C_{24} 甾烷 b, C_{25} 甾烷

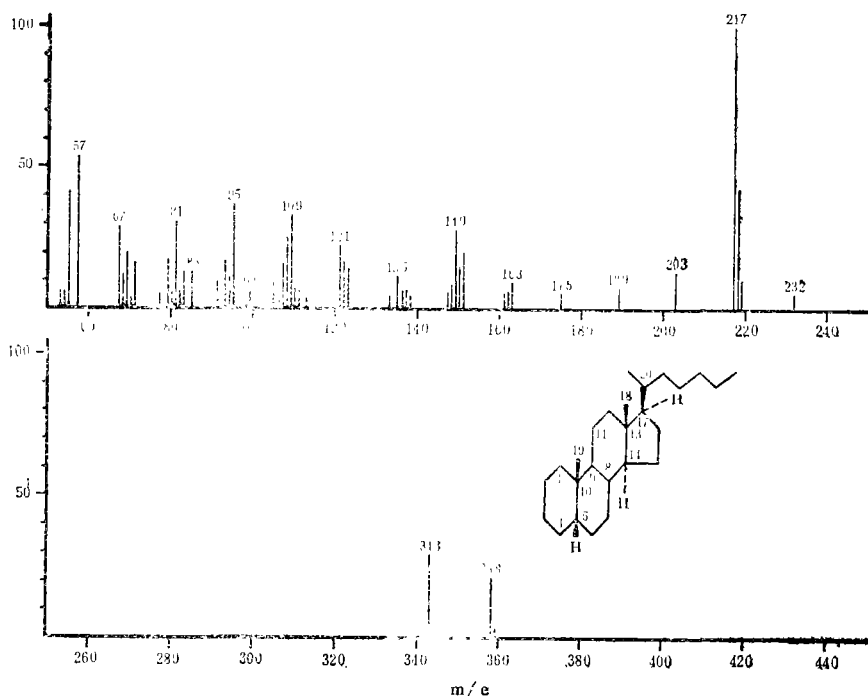


图6 $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ — C_{26} 甾烷结构与质谱图

3. C_{27} — C_{29} 的 $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\alpha(H)$ —甾烷

生油岩中检测到的 C_{27} — C_{29} 甾烷通常为 5α , 14α , $17\alpha(H)$ 和 5α , 14β , $17\beta(H)$ 及 5β , 14α , $17\alpha(H)$ 构型。对于 5α , 14β , $17\beta(H)$ 构型的甾烷,除具有 m/e 149 \gg m/e 151 [$5\alpha(H)$] 特征外,还发现具有 $M^+ \gg m/e$ 259 或 $I_{259}/I_{M^+} \leq 0.5$ [$17\beta(H)$ 特征 (图7)。对于 5α , 14β , $17\alpha(H)$ 构型的甾烷,由于14碳位上氢原子的取向(β 取向)

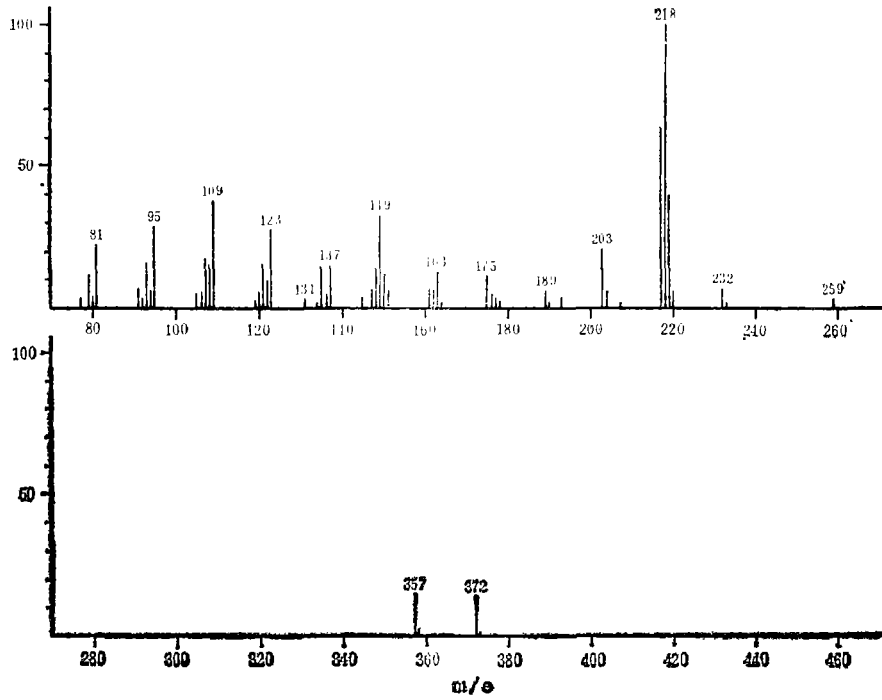
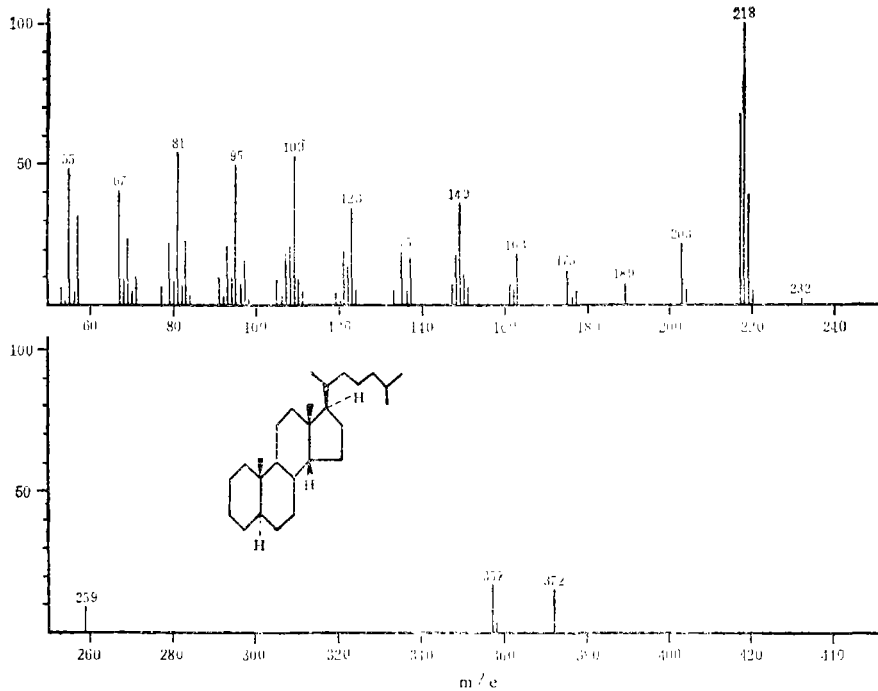


图7 5 α , 14 β , 17 β (H)-甾烷质谱图



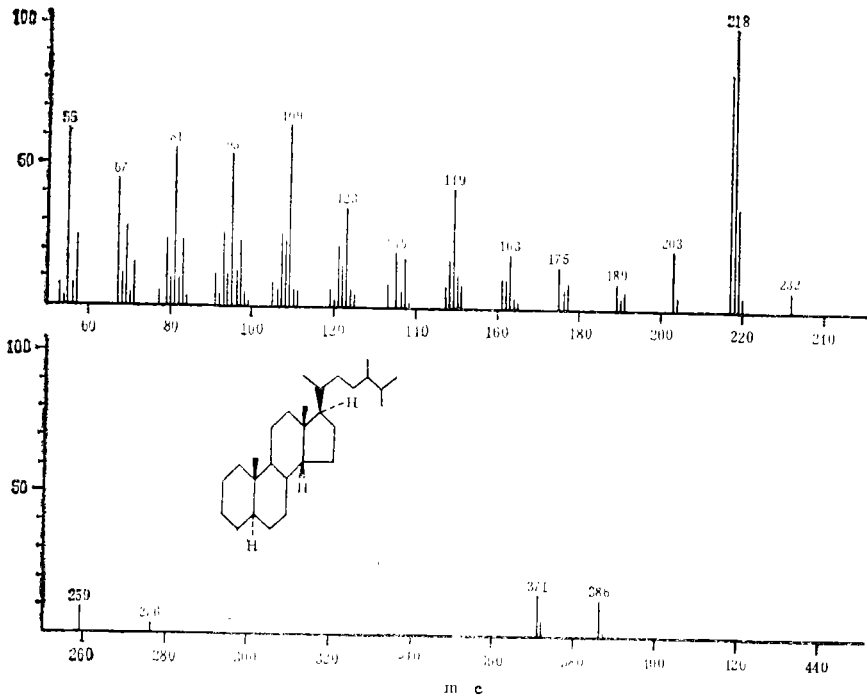


图9 $5\alpha, 14\beta, 17\alpha(H)-C_{28}H_{50}$ 甾烷质谱图

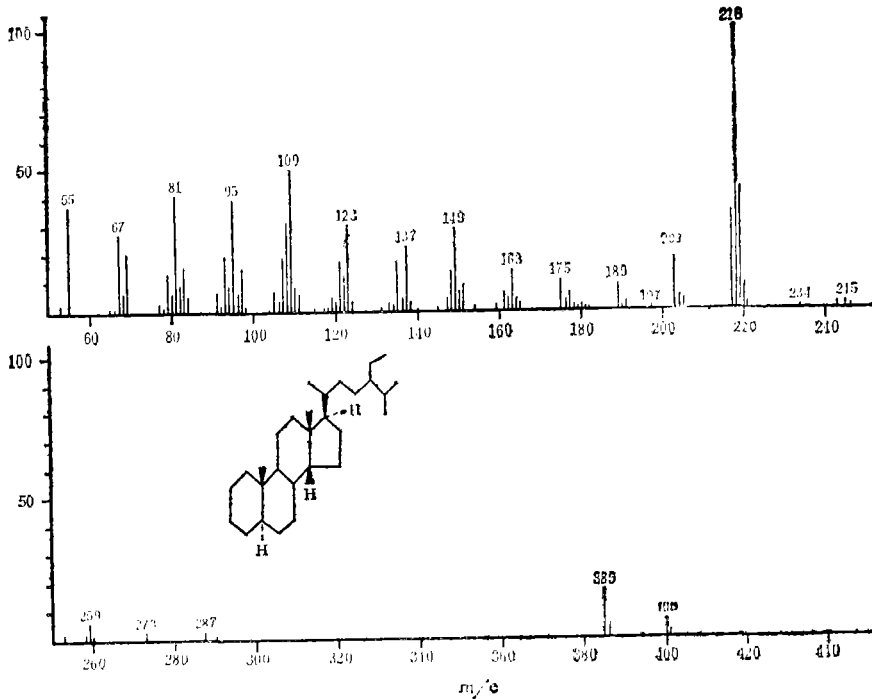


图10 $5\alpha, 14\beta, 17\alpha(H)-C_{29}H_{52}$ 甾烷质谱图

和17碳位上脂族基的取向(β 取向)相同,它们之间的相互作用,使17—20碳位的C—C键易于断裂,从而产生较强的 m/e 259碎片离子, $I_{259}/I_{M^+} > 0.5$ 。图8、9、10列出了 C_{27} — C_{20} 的 5α , 14β , $17\alpha(H)$ —甾烷的结构和质谱棒图。

5α , 14β , $17\alpha(H)$ —甾烷通常以较低的浓度存在于生油岩中,低成熟的生油岩中能明显的鉴出。

4. C_{23} —19—降甾烷

与正常甾烷相比,19—降甾烷具有如下质谱特征(图11): (1) 质量碎片 m/e 203为基峰(100%); (2) m/e 149碎片离子的强度降低, m/e 135的强度增加(说明19碳位脱甲基); (3) 有较强的 M^+ 、 $M^+ - 15$ 碎片峰。

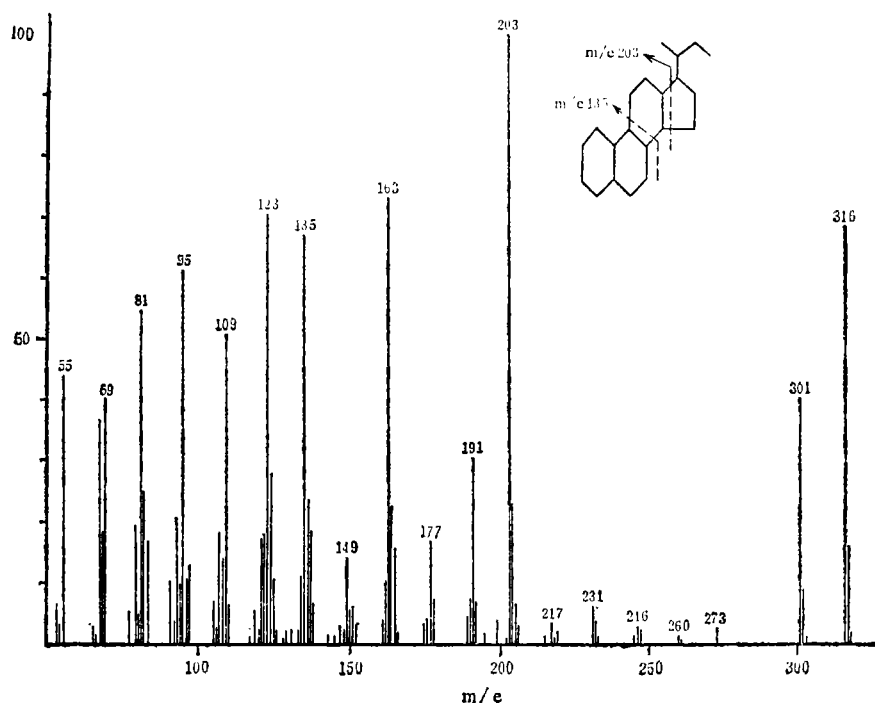


图11 C_{23} —19—降甾烷质谱图

蒋助生等(1982)曾从严重生物降解的油砂样品中检测到含量很高的 C_{23} —19—降甾烷(此样品中的 C_{27} — C_{20} 甾烷已无法辨认),说明 C_{23} —19—甾烷具有抗生物降解性能。

(收稿日期: 1986年8月30日)

CHARACTERISTICS OF MASS SPECTROGRAM FOR SEVERAL NOVEL STERANE HOMOLOGUES IN SOURCE ROCKS

Yang Jianqiang

(Xinjiang Research Institute of Petroleum Exploration
and Development, Ministry of Petroleum Industry)

Abstract

Several novel sterane homologues and their isomers were determined, and their mass - spectrographic characteristics are described. Here the author believes that the identification of these compounds would be helpful to the researches on the maturity of organic matter in source rock, biodegradation of oil, etc..