

文章编号:1001-6112(2012)04-0422-05

类异戊二烯烷烃非对映异构体的 色谱—质谱分离及条件优化研究

吴应琴^{1,2}, 王永莉¹, 雷天柱¹, 王有孝¹, 夏燕青¹

(1. 中国科学院 油气资源研究重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:运用 GC-MS 对准噶尔盆地煤样及孤岛稠油样中的饱和烃生物标志化合物进行分析,首次检测到了丰富的无环类异戊二烯烷烃类化合物:*i*C₁₈(2,6,10-三甲基十五烷)、Pr (2,6,10,14-四甲基十五烷)和 Ph (2,6,10,14-四甲基十六烷)及其非对映异构体。并考察了色谱柱类型、长度、程序升温等对类异戊二烯烷烃非对映异构体分离效果的影响,同时确定了程序升温色谱分离类异戊二烯烷烃非对映异构体的最佳条件,对样品中的降姥烷、姥烷、植烷与其非对映异构体进行了分离,对姥烷、植烷的分离度最高可分别达 0.7 及 0.9。

关键词:类异戊二烯烷烃;非对映体;手性分离;气相色谱质谱;油气地球化学

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Separation of diastereoisomers of acyclic isoprenoid alkanes by GC-MS and optimization of operation conditions

Wu Yingqin^{1,2}, Wang Yongli¹, Lei Tianzhu¹, Wang Youxiao¹, Xia Yanqing¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The separation of diastereoisomers of acyclic isoprenoid alkanes on HP-5 columns was firstly reported by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). The biomarkers of saturated hydrocarbons from coal samples of the Junggar Basin and crude oils of Gudao area were determined, and *i*C₁₈(2,6,10-trimethyl pentadecane), Pr (2,6,10,14-tetramethyl pentadecane), Ph (2,6,10,14-tetramethyl hexadecane) and their diastereoisomers were identified from coal samples and crude oils. The effects of type and length of chromatographic column and temperature programming on the separation of diastereoisomers of acyclic isoprenoid alkanes were investigated. The most favorable separation conditions were concluded. The diastereoisomers were separated from nor-pristane, Pr and Ph, and the maximal resolution factors of Pr and Ph are 0.7, 0.9, respectively.

Key words: acyclic isoprenoid alkane; diastereoisomers; chiral separation; GC-MS; petroleum geochemistry

1 研究现状

无环类异戊二烯烷烃分别在 6,10,14 碳位具有手性碳原子,一般具有 1~3 个手性中心,因而存在多个非对映异构体。如图 1 的姥烷在 6,10 碳位具有 2 个手性碳原子,其中 6*R*,10*S*- 和 6*S*,10*R*-姥烷为一对内消旋体,而 6*R*,10*R*-或 6*S*,10*S*-姥烷与内消旋姥烷既不是对映体,又不是等同的,而是“非对映立体异构关系”,一般的色谱条件分离它们是比较困难的。这是因为手性固定相与非对映体间的相互作用差异很小,非对映异构体在

手性固定相上必须有足够大的色谱行为差异以便使理论塔板数要求降低到实际可以达到的水平^[1-2],以至于长期以来色谱学家认为不能利用这

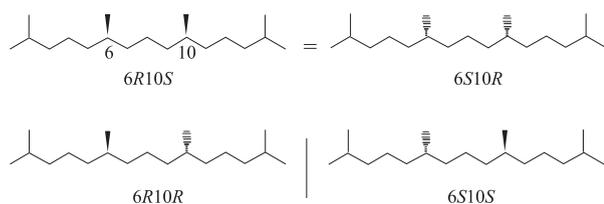


图 1 姥烷非对映异构体结构

Fig. 1 Molecular structures of pristane diastereoisomers

收稿日期:2011-12-21;修订日期:2012-06-10。

作者简介:吴应琴(1971—),女,博士,工程师,从事油气地球化学研究。E-mail:wuyingqin001@163.com。

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973 计划”项目(2012CB214701-05)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05120204)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-104)和国家自然科学基金资助项目(41172169, 40643016)联合资助。

一细微的差异来达到手性分离之目的。1966年 Cil-Av 和 Feibush 等^[3]对此进行了研究,他们注意到了非对映体在酶催化反应上的差异,并合成了肽类固定相,应用长而涂壁的毛细管柱将微小的溶质—溶剂间的相互作用的差异放大到可以利用来拆分非对映异构体的程度。

近年来,有关类异戊二烯烷烃立体异构中构造异构体的分离报道不少,如:Barber 等^[4]报道了可用于 GC-MS 分析的新型环糊精固定相分离植烷和其异构体的方法,用氢气作载气时两者分离度可达 0.8,用氦气时为 0.7;徐冠军等^[5]运用 2 根 HP-5 (60 m×0.25 mm×0.25 μm) 色谱柱串联在一起,达到了植烷构造异构体(2,6,11,14-Pr 与 2,6,11,15-tetramethyl hexadecane)的色谱分离;Maslen 等^[6]在西加拿大沉积盆地沉积岩样品和原油样品中发现植烷构造异构体 crocetane (俗名藏花烷)(2,6,11,15-tetramethyl hexadecane),提出它可为源自透光静海环境的高成熟泥盆系年代的原油提供证据。但有关类异戊二烯烷烃的非对映异构体的分离研究,国内外还未见相关报道。本文用 Agilent 公司产的 HP-5 and HP-1 对类异戊二烯烷烃同分异构体中的非对映异构体进行了分离实验。同时探讨了初始温度、色谱柱类型、长度、程序升温等实验条件对其分离度的影响,并对色谱条件进行了优化。

2 实验部分

2.1 实验条件

仪器:Agilent 6890N 型气相色谱/5973N 型四极杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司),Agilent 气相色谱工作站;样品:胜利油田孤岛降解稠油(5-6 级,正构烷烃已全部降解)^[7],准噶尔盆地煤样;试剂:正己烷、苯、甲醇、氯仿、石油醚(沸点 60~90℃)(北京化学试剂公司),均为分析纯,试剂均进行二次精馏;氧化铝,层析用,中性(北京化学试剂公司)。

2.2 实验方法

样品用石油醚沉淀沥青质,族组分分离用硅胶、氧化铝色层柱,正己烷、苯、氯仿、甲醇做冲洗剂,得饱和烃、芳烃和非烃组分,饱和烃用 GC-MS 进行分析。

2.3 GC-MS 测定条件

色谱条件:恒流模式,以氦气为载气;HP-5(100 m×0.32 mm×0.25 μm) 色谱柱;升温程序:初始温度 80℃,以 3℃/min 速率升至 100℃,再以 0.3℃/min 速率升至 130℃,恒温 5 min 后再以 3℃/min 速率升

至 280℃,恒温 25 min;进样口温度 300℃。

质谱条件:采用 EI, 70 eV,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,全扫描,扫描范围 50~550 amu。

2.4 结构判定

对类异戊二烯烷烃非对映异构体结构的确定,完全根据文献[8-9]及其特征离子碎片来判定。

3 实验结果与讨论

3.1 类异戊二烯烷烃非对映异构体的分离及鉴定

对准噶尔盆地 1 个煤样的饱和烃组分分别以不同的分析条件,运用 GC-MS 分析 2 次。一次是用 100 m HP-5 柱,采用常规的饱和烃色/质分析程序,即:始温 80℃,恒温 1 min 后以 3℃/min 速率升至 280℃,恒温 25 min;另一次用同一根色谱柱,而分析条件做了相应的调整,即:始温 80℃,恒温 1 min 后以 3℃/min 速率升至 100℃,然后改以 0.3℃/min 升至 130℃,恒温 5 min 后再以 3℃/min 升至 280℃,恒温 25 min。由图 2a 可见,煤样饱和烃中富含 iC_{18} (2,6,10-三甲基十五烷)、姥鲛烷和植烷及其非对映异构体。并且降姥鲛烷、姥鲛烷和植烷均被分离出 2 个峰,分离度较好,降姥鲛烷、姥鲛烷和植烷的分离度 R 分别达到 0.5,0.7,0.9 [$R=2(t_2-t_1)/(W_1+W_2)$ 。式中: W_1 和 W_2 分别为非对映异构体洗脱峰的峰底宽度, t_1 和 t_2 分别为非对映异构体的洗脱峰保留时间]。

图 2b 为 m/z 183 质量色谱图,图中可清晰地看到降姥鲛烷 N-Pr (2,6,10,14-四甲基十四烷)、姥鲛烷、植烷分别与其非对映异构体的特征碎片几乎完全相同。据文献[5,10-11]报道,植烷位置异构体 crocetane 具 m/z 113,169,197 的特征碎片,无 m/z 183 的特征碎片。而图 2b 的降姥鲛烷、姥鲛烷、植烷与其非对映异构体的碎片离子均具有 m/z 183 的特征碎片而且比较明显,因此根据文献[8-9]及特征离子碎片可判定,图 2a 分离出的降姥鲛烷、姥鲛烷、植烷的两峰分别互为一对非对映异构体,即 S 和 R 构型。

3.2 分离条件的优化

3.2.1 色谱柱类型、长度的影响

分别用 HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm)、DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、HP-1(100 m×0.25 mm×0.50 μm)、HP-5(50 m×0.25 mm×0.25 μm)、HP-5 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)、HP-5(100 m×0.32 mm×0.25 μm) 毛细管柱对类异戊二烯烷烃非对映异构体进行分离,升温程序相同,即:初始温度 80℃,恒温 1 min 后以 3℃/min 升至 280℃,恒温 25 min。从

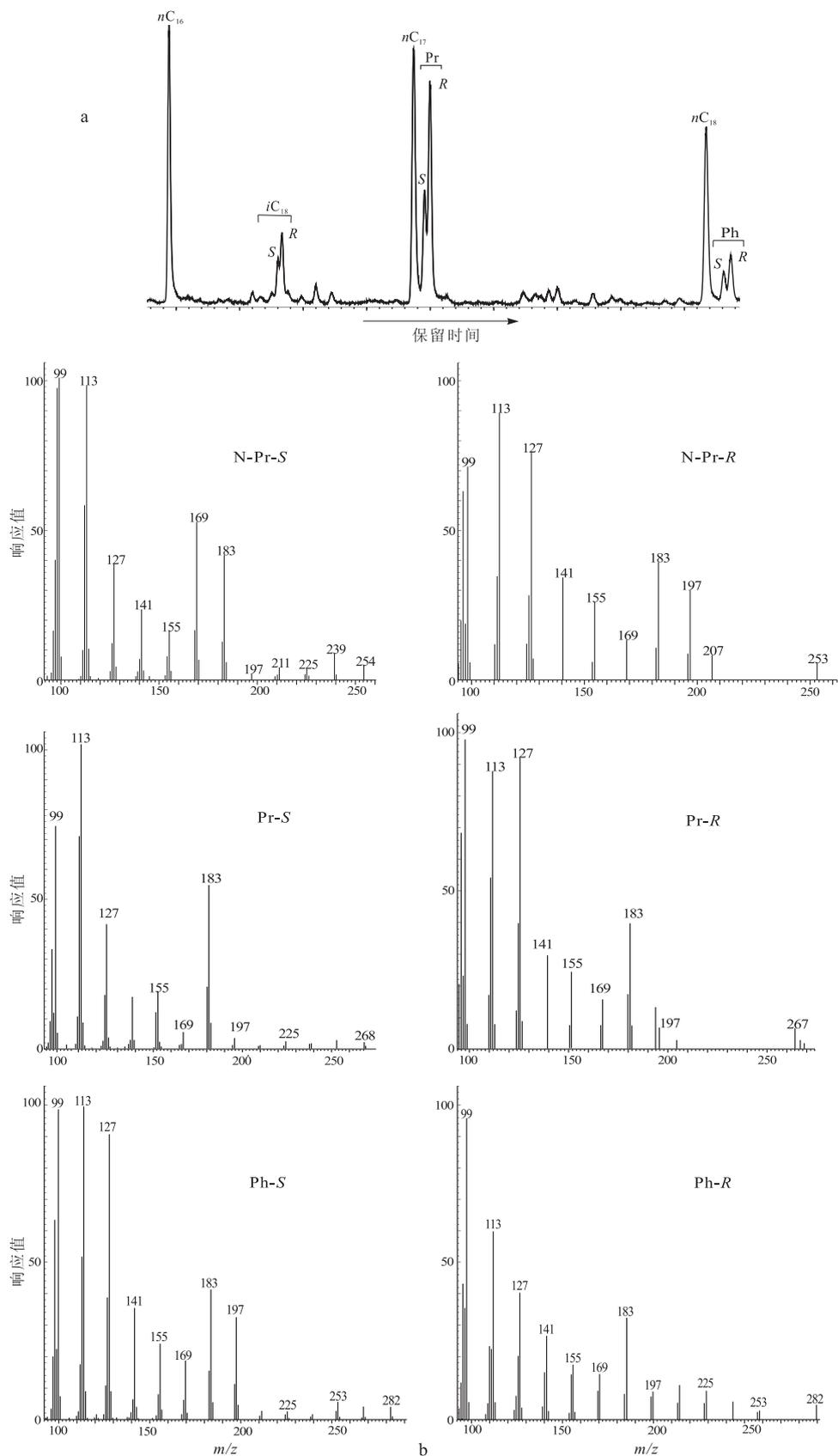


图2 准噶尔煤样 100 m 柱分析的降姥鲛烷、姥鲛烷、植烷及其非对映异构体的 m/z 183 GC-MS 图(a) 及特征离子碎片图(b)

Fig. 2 m/z 183 GC-MS (a) and TIC fraction (b) of nor-pristane, Pr, Ph and diastereoisomer by HP-5 (100 m×0.32 mm×0.25 μ m) of a coal sample from Junggar Basin

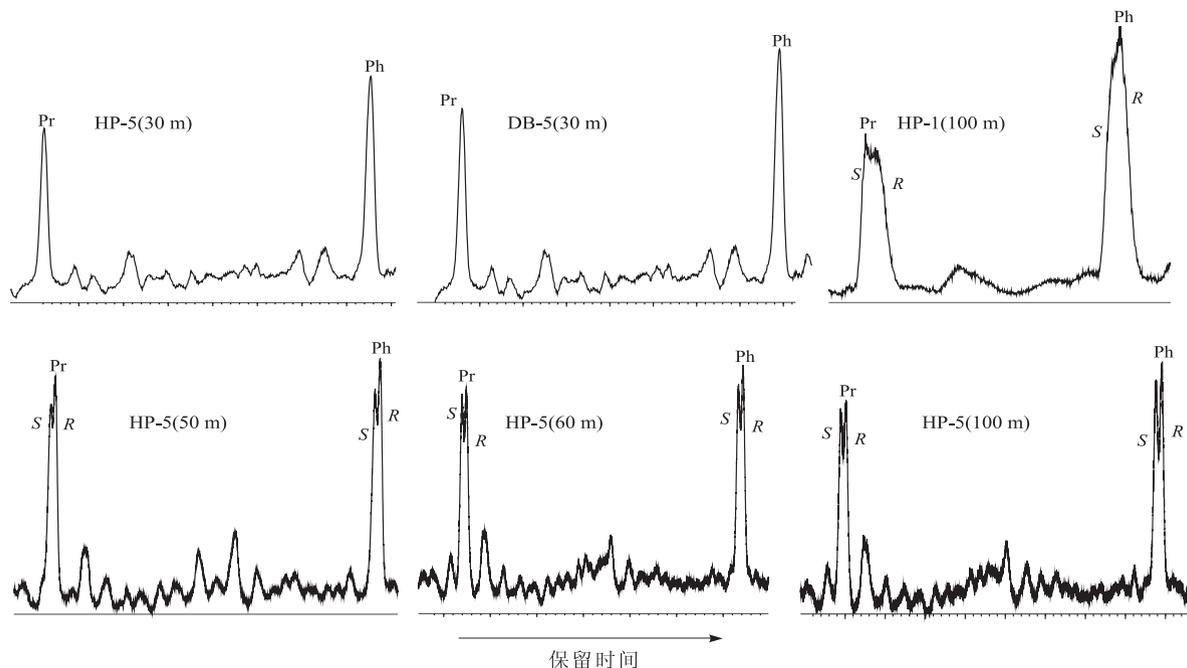


图3 不同柱型对类异戊二烯烷烃非对映异构体分离的影响

Fig. 3 Effect of type and length of column on separation of diastereoisomers of acyclic isoprenoid alkanes

图3可以看出,上述几种色谱柱均未对类异戊二烯烷烃非对映异构体难分离之物达到完全分离。在分离效果较好的HP-5(100 m×0.32 mm×0.25 μm)色谱柱上对姥鲛烷、植烷非对映异构体的峰高分离度也分别只能达到0.3和0.4,说明改变色谱柱类型及长度对分离效果的影响不太明显。

3.2.2 初始温度的影响

一般来说低温有利于手性分离。其原因是温度升高使溶质与手性固定相之间的结合物不稳定,而低温让固定相与溶质有充分的时间形成非对映异构结合物^[12]。虽然温度越低越有利于对映体的分离,但本实验在色谱柱HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm)、升温程序均以3 °C/min的条件下,降低色谱柱初始温度,即分别从30,40,50,80 °C开始,研究了初始温度对分离度的影响。结果如图4所示,顺反异构体的保留时间虽然都加长了,但均未有分离迹象。以上结果表明,这个分离体系受初始温度的影响不是十分明显,降低初始温度对分离效果没有任何改善,这是由于类异戊二烯烷烃在80 °C以后才开始从色谱柱分馏出。实验表明,样品分离效果受温度变化影响很小,故可采用在室温下进行测试。

3.2.3 程序升温条件的影响

在其他条件不改变的前提下,运用分离效果较好的HP-5(100 m×0.32 mm×0.25 μm)色谱柱改变升温程序,分别以3,1,0.3 °C/min进行实验。结

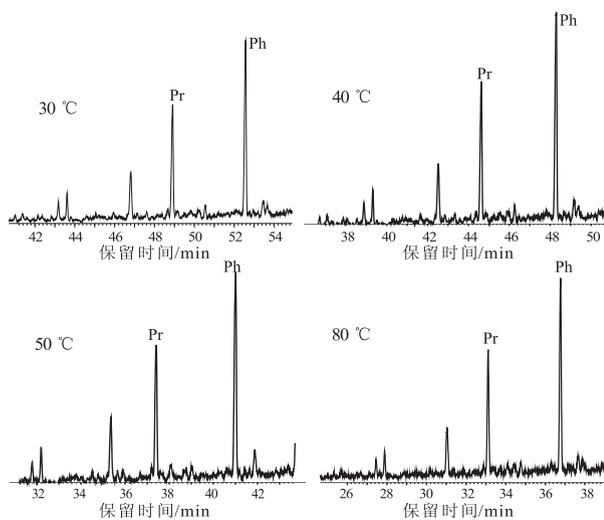


图4 初始温度对类异戊二烯烷烃非对映异构体分离的影响

Fig. 4 Effect of initial temperature on separation of diastereoisomers of acyclic isoprenoid alkanes

果发现,当以3 °C/min和1 °C/min升温程序进行实验时,分离效果不太明显,但当升温速率降低到0.3 °C/min时分离效果明显改观,姥鲛烷、植烷非对映异构体的分离度分别可达到0.7及0.9(图5)。

4 结论

1) 色谱柱类型及长度对姥鲛烷、植烷非对映异构体的色谱分离效果有影响,但不太明显,其中以HP-5(100 m×0.32 mm×0.25 μm)分离效果最佳。

2) 改变初始温度对姥鲛烷、植烷非对映异构

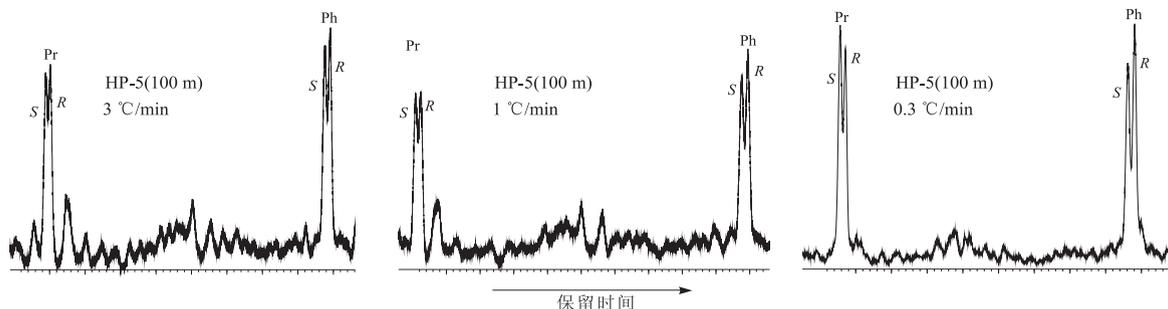


图5 升温速率对类异戊二烯烷烃非对映异构体分离的影响

Fig. 5 Effect of heating rate on separation of diastereoisomers of acyclic isoprenoid alkanes

体的分离效果没有明显改观。

3)降低升温速率可明显改善分离效果,对 HP-5(100 m×0.32 mm×0.25 μm)色谱柱,当升温速率为0.3 °C/min时,对姥鲛烷、植烷非对映异构体的分离分别可达到0.7及0.9。

参考文献:

- [1] Souter R W. Chromatographic separation of stereoisomers [M]. Boca Raton: CRC Press, 1988: 11–85.
- [2] Jung M, Schmalzing D, Schuring V J. Theoretical approach to the gas chromatographic separation of enantiomers on dissolved cyclodextrin derivatives [J]. Journal of Chromatography A, 1991, 552 (9): 43–57.
- [3] Gil-Av E, Fiebush B, Charles-Sigler R. Separation of enantiomers by gas liquid chromatography with an optically active stationary phase [J]. Tetrahedron Lett, 1966, 10 (7): 1009–1015.
- [4] Barber C J, Bastow T P, Grice K, et al. Analysis of crocetane in crude oils and sediments: Novel stationary phases for use in GC-MS [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32 (5): 765–769.
- [5] 徐冠军, 帅燕华, 王培荣, 等. 姥鲛烷、植烷立体异构体的色谱分离及地球化学意义 [J]. 地球化学, 2010, 39 (5): 491–496.
- [6] Maslen E, Grice K, Gale J D, et al. Crocetane: A potential marker of photic zone euxinia in thermally mature sediments and crude oils

of Devonian age [J]. Organic Geochemistry, 2009, 40 (1): 1–11.

- [7] 吴应琴, 夏燕青, 王永莉, 等. 严重生物降解稠油沥青质包裹体中生标研究 [J]. 石油实验地质, 2010, 32 (5): 480–483.
- [8] Douglas A G, Blumer M, Eglinton G, et al. gas chromatographic-mass spectrometric characterization of naturally occurring acyclic isoprenoid carboxylic acids [J]. Tetrahedron, 1971, 27: 1071–1092.
- [9] Brooks P W, Maxwell J R, Cornforth J W, et al. Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds VI. The stereochemistry of farnesane from crude oil [M] // Campos R, Goni J, eds. Advances in organic geochemistry, 1975. Madrid: Enadimsa, 1977: 81–97.
- [10] Robson J N, Rowland S J. Synthesis, chromatographic and spectral characterisation of 2,6,11,15-tetramethyl hexadecane (crocetane) and 2,6,9,13-tetramethyl tetradecane; Reference acyclic isoprenoids for geochemical studies [J]. Organic Geochemistry, 1993, 20 (7): 1093–1098.
- [11] Greenwood P F, Summons R E. GC-MS detection and significance of crocetane and pentamethyl icosane in sediments and crude oils [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34 (8): 1211–1222.
- [12] Smith R J, Taylor D R, Wilkins S M. Temperature dependence of chiral discrimination in supercritical fluid chromatography and high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1995, 697 (1–2): 591–596.

(编辑 徐文明)