

芳甾烷及其色谱-质谱鉴定

周荣洁 张湘济

(地质矿产部石油地质中心实验室)

作者在总结国内外资料的基础上,论述了芳甾烷的来源、演化、结构等地球化学特征,并通过色谱-质谱分析,鉴定出15种新的芳甾烷化合物。同时作者还详细介绍了芳甾烷的质谱反应机理,为研究芳甾烷的结构和鉴定供了依据。

自1971年Tissot采用色谱-质谱鉴定出地质体中的芳甾烷以来,反映芳甾烷结构演化特征的各项参数已在地球化学研究中逐步得到广泛应用。芳甾烷的来源及演化, A. S. Mackenzie等人认为它是于甾醇脱水衍生而成,甾醇脱水后首先形成 $\Delta^{3,5}$ -甾二烯,然后脱氢芳化生成C-环单芳甾烷,单芳甾烷进一步芳化依次生成双芳甾烷和三芳甾烷。W. K. Seifeit等人通过模拟试验,提出了单芳甾烷是甾烷在成岩过程中芳化而成的假设。A. S. Mackenzie等人首先报道地质体中存在三种C-环单芳甾烷系列和四种三芳甾烷系列,而且主要是b (m/z 253)、c (m/z 267)二种单芳甾烷系列和e (m/z 231)、f (m/z 245)二种三芳甾烷系列。W. K. Seifeit等人采用合成标样通过核磁共振分析,证实m/z 253单芳甾烷系列结构,并认为甾烷芳化形成单芳甾烷时,主要是13碳位的甲基转移到17碳位上,m/z 253单芳甾烷芳化成m/z 231三芳甾烷时,则是失去10碳位的甲基。J. Riolo等人也用人工合成标样证明地质体中存在m/z 253单芳甾烷,即 5β (H)-型、 5α (H)-型单芳甾烷和 5β (甲基)-型、 5α (甲基)-型重排单芳甾烷,并认为重排单芳甾烷由单芳甾烷转化而成;同时J. Riolo又用同样的方法,证明地质体中m/z 245三芳甾烷的存在。W. K. Seifeit等人考虑到甾烷中的20R和20S差向异构体,提出m/z 253单芳甾烷有 5α (H)-型的20R和20S、 5β (H)-型的20R和20S,m/z 231三芳甾烷的20R和20S等构型。

作者在前人工作的基础上并根据自己的实验和鉴定,推断碳13甲基芳化时转移到碳17位的假设,认为存在m/z 239、267单芳甾烷和m/z 259三芳甾烷的可能结构(图1),进而提出单芳甾烷的芳化过程(图2)和芳甾烷的裂化过程(图3),以作成熟度和油源对比的研究。

芳甾烷17碳位处于烯丙基位置,在质谱中其侧链烷基极易断裂而产生极强的基峰离子,易于检出,有利于低含量芳甾烷的色谱-质谱分析。

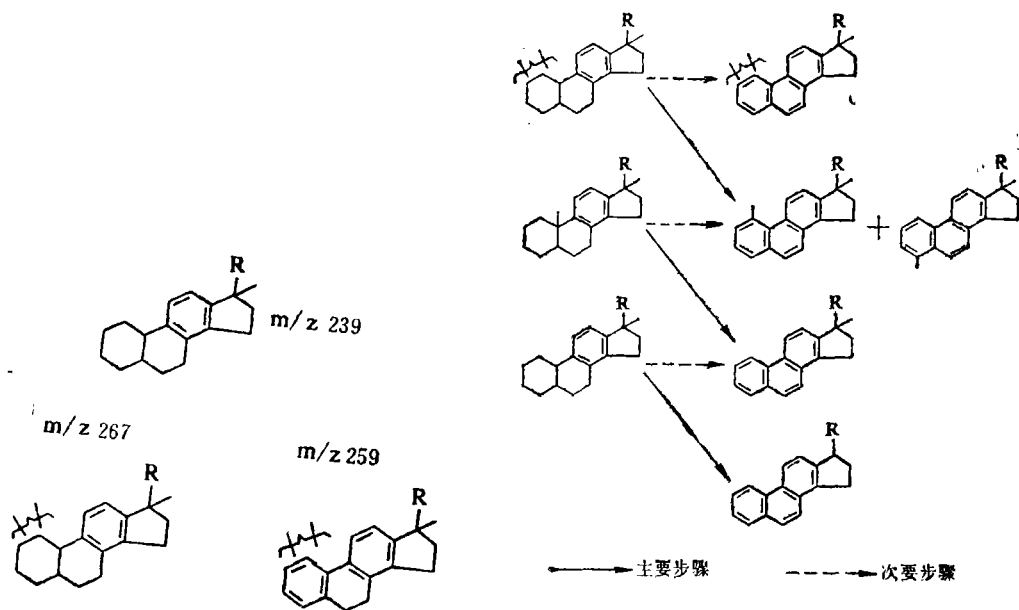


图1 三种芳甾烷的可能结构式示意图

图2 单芳甾烷的芳化过程示意图

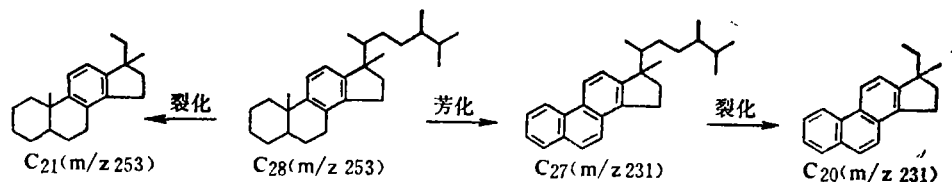


图3 芳甾烷的裂化过程示意图

一、色谱-质谱鉴定

鉴定样品均采用苏北阜宁组（井深2541m）的原油，经二次薄层分离制备成芳甾烷试样。

各种芳甾烷系列以各自的特征基峰的碎片离子色谱图进行鉴定；碳数分布，因无标样，主要根据实验所得的质谱棒图进行确定。本文各图表中，标有a、b、A、B、C……为碳数分布，标①、②……为新鉴定出的化合物。

1. 仪器及实验条件

仪器为Varian3700型气相色谱仪-MAT312质谱计-MAT200数据处理系统联用。

色谱条件：分离柱为CB-1⁺型弹性空心柱，柱长30m，内径0.26mm，固定液厚0.25μm；气化室温度300℃，柱温90—290℃，升温速率0.254℃/min；分流比5:1，流量1.07ml/min，界面温度270—280℃，载气为He。

质谱条件：电离方式EI，电离能量70eV，分辨率500，电离室温度230—250℃，发射电流0.5mA，离子源真空度约 1.2×10^{-6} mmHg。采用70eV电离能量，可获高检出灵敏度，对低含量芳甾烷的分析，可获分子离子。

数据处理系统：量程50-500质量单位/十倍程，扫描周期2.6s。

2. 实验步骤

取芳甾烷馏份3mg，加入正己烷30 μ l，配制成分析溶液，进样量0.2—0.4 μ l，按上述条件进行分析鉴定。

二、鉴定结果和讨论

七种芳甾烷由于长侧链烷基位于17碳位烯丙基位置，在质谱分析中易于断裂产生分子离子，形成各自的特征基峰碎片离子（图4、5）。

本试验根据表1及图6、7、8特征碎片离子鉴别七种芳甾烷系列。

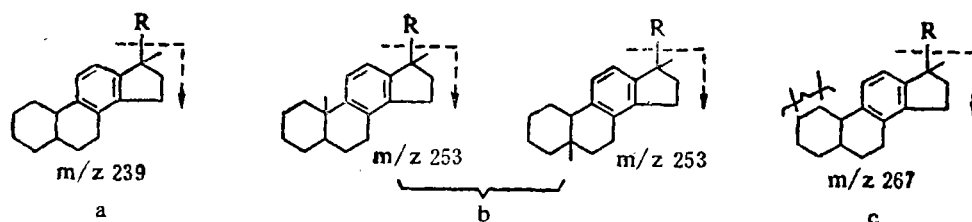


图4 三种C-环单芳甾烷系列断裂示意图

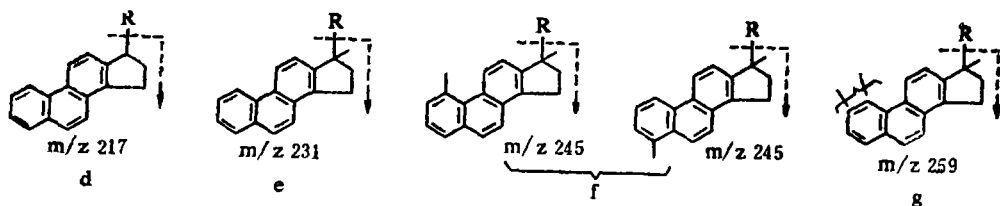


图5 四种三芳甾烷系列断裂示意图

表 1 七种芳甾烷系列的特征碎片离子

系列化合物名称		特征碎片离子 (m/Z)	图 第
单芳甾烷	环上有一个甲基	239	6.7
	环上有二个甲基	253	6.7
	环上有三个甲基	267	6.7
三芳甾烷	环上没有甲基	217	6.8
	环上有一个甲基	231	6.8
	环上有二个甲基	245	6.8
	环上有三个甲基	259	6.8

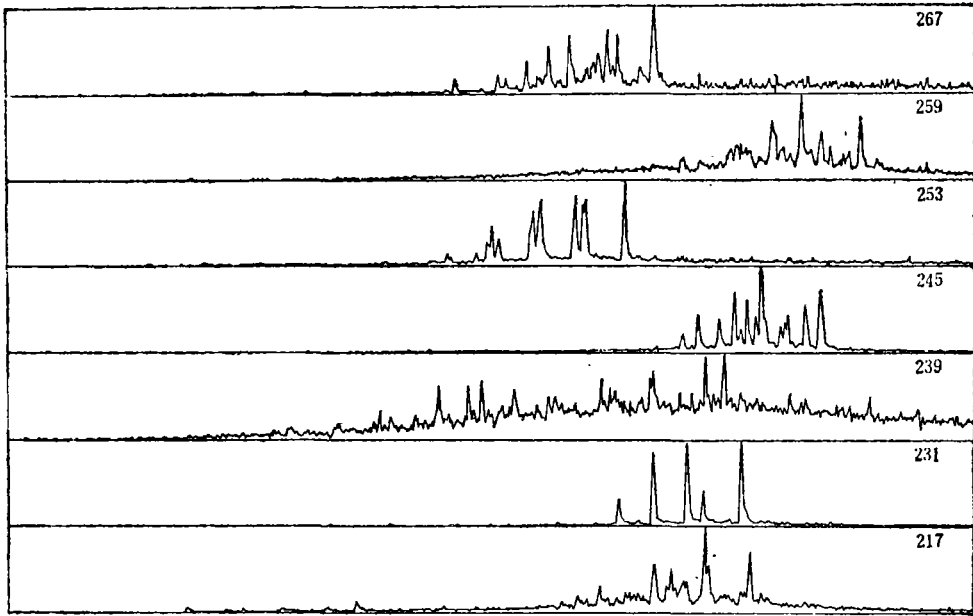


图6 七种芳甾烷系列碎片离子色谱图

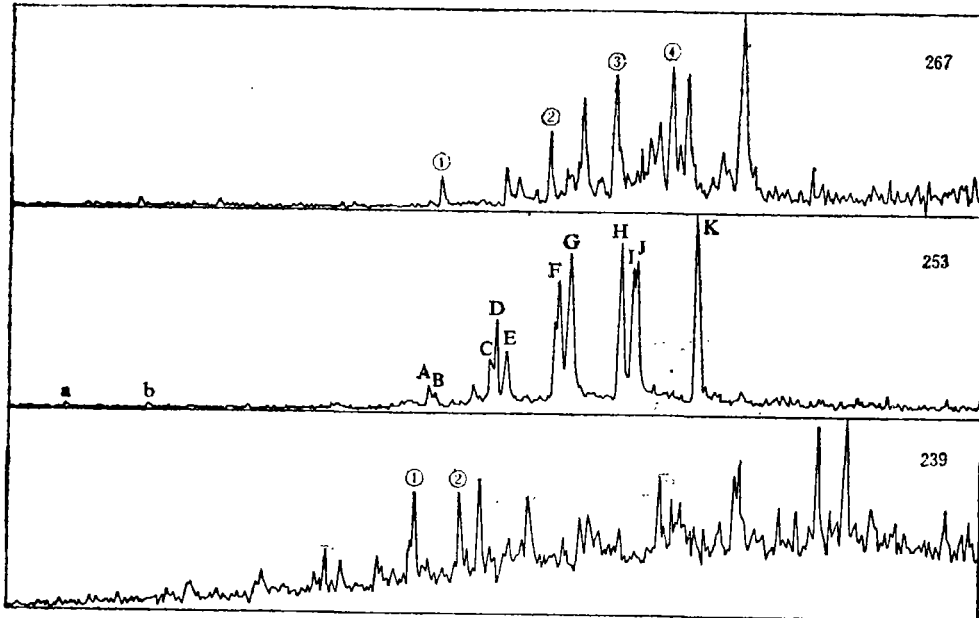


图7 三种单芳甾烷系列碎片离子色谱图

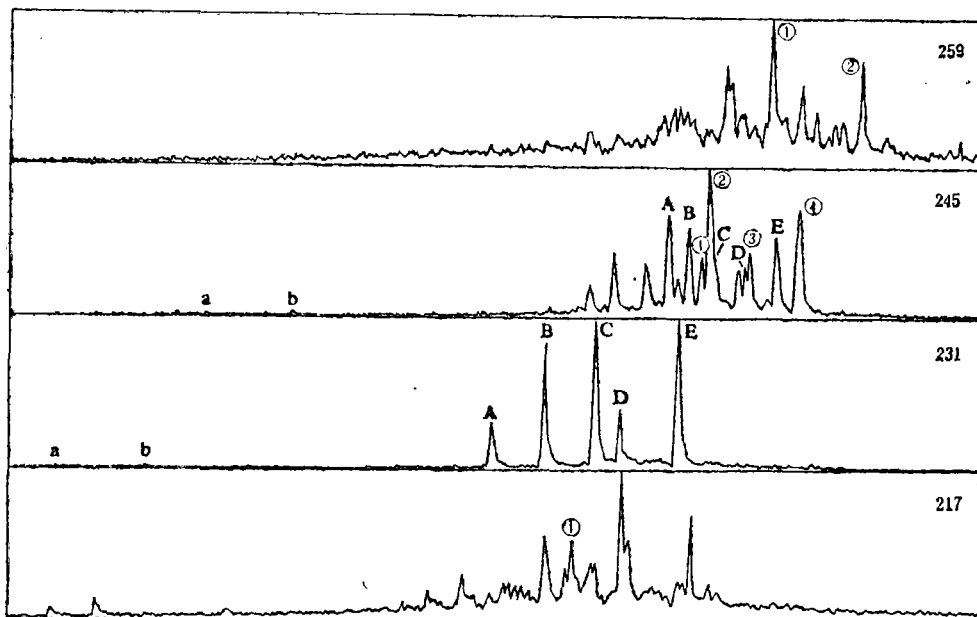


图8 四种三芳甾烷系列碎片离子色谱图

1. C-环单芳甾烷系列

C-环单芳甾烷，由于分子离子极易断裂，产生基峰碎片离子，其分子离子一般较弱，给碳数分布的鉴定带来一定困难。另外，各C-环单芳甾烷系列存在几何、立体和差向等异构体，其分子极性也不完全相同，因此色谱分离过程中并不一定按分子量大小排列次序，往往一个质量色谱峰带有一个以上不同碳数和不同构型的化合物，这就给分析鉴定和地球化学应用造成困难。鉴此，必需进一步采用化学电离式¹⁾，以获得较强的分子离子色谱峰进行定量。三种C-环单芳甾烷系列碳数分布的鉴定结果列于表2、3、4。

C-环单芳甾烷中， m/z 253系列主要特征碎片离子为 m/z 253，其次为分子离子和脱甲基离子， m/z 253离子进一步B环开裂产生 m/z 143离子，其断裂机理可能为图9所示。

表2 m/z 239C-环单芳甾烷系列鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	特征碎片离子 (m/z)	图 第
①	$C_{26}H_{40}$	352	C_{26} C-环单芳甾烷	239, 352, 337, 143	7
	$C_{27}H_{42}$	366	C_{27} C-环单芳甾烷	239, 352, 337, 143	
②	$C_{26}H_{40}$	352	C_{26} C-环单芳甾烷	239, 352, 337, 143	7
	$C_{27}H_{42}$	366	C_{27} C-环单芳甾烷	239, 352, 337, 143	

1) 化学电离方式的色谱-质谱分析，作者正在研究中。

表3 m/z 253C-环单芳甾烷系列鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	特征碎片离子 (m/z)	图 第
a	C ₂₁ H ₃₀	282	C ₂₁ C-环单芳甾烷	253, 282, 267, 143,	7
b	C ₂₂ H ₃₂	296	C ₂₂ "	253, 296, 281, 143,	"
A	C ₂₇ H ₄₂	366	C ₂₇ "	253, 366, 351, 143,	"
B	"	"	" "	"	"
C	"	"	" "	"	"
D	"	"	" "	"	"
E	C ₂₈ H ₄₄	380	C ₂₈ "	253, 380, 365, 143,	"
F	C ₂₇ H ₄₂	360	C ₂₇ "	253, 366, 351, 143,	"
	C ₂₈ H ₄₄	380	C ₂₈ "	253, 380, 365, 143,	"
G	C ₂₉ H ₄₆	394	C ₂₉ "	253, 394, 379, 143,	"
H	"	394	" "	"	"
I	C ₂₈ H ₄₄	380	C ₂₈ "	253, 380, 365, 143,	"
	C ₂₉ H ₄₆	394	C ₂₉ "	253, 394, 379, 143,	"
J	C ₂₉ H ₄₆	394	C ₂₉ "	253, 394, 379, 143,	"
K	"	"	" "	"	"

表4 m/z 267C-环单芳甾烷系列鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	特征碎片离子 (m/z)	图 第
①	C ₂₈ H ₄₄	380	C ₂₈ C-环单芳甾烷	267, 380, 365, 143,	7
②	C ₂₉ H ₄₆	394	C ₂₉ "	267, 394, 379, 143,	"
③	C ₂₈ H ₄₄	380	C ₂₈ "	267, 380, 365, 143,	"
④	C ₃₀ H ₄₈	408	C ₃₀ "	267, 408, 393, 143,	"

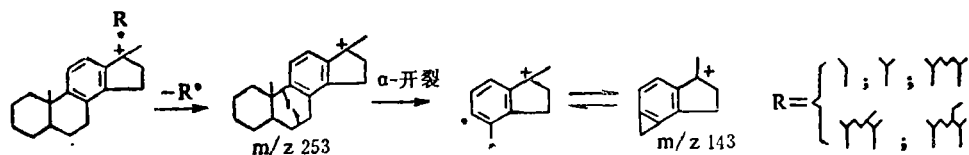


图9 m/z 253系列质谱断裂机理示意图

根据断裂机理（图9），我们就可以推断，m/z239系列的四个新化合物（表2）的甲基位置可能在17碳位上；m/z267系列的四个新化合物，一个甲基很可能在17碳位，其余2个甲基可能位于A和B环上。

2. 三芳甾烷系列

三芳甾烷包括环上没有甲基、带有1个甲基、2个甲基和3个甲基等4种系列。这4种系列同样存在几何、立体和差向异构体, 从而造成色谱分离和分辨率较差。表5、6、7、8分别为4种三芳甾烷系列系的碳数分布表。

表5 m/z 217三芳甾烷系列鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	特征碎片离子 (m/z)	图第
①	$C_{26}H_{32}$	344	C_{26} 三芳甾烷	217, 344, 329, 189	8

表6 m/z 231三芳甾烷系列鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	特征碎片离子 (m/z)	图第
a	$C_{20}H_{35}$	260	C_{20} 三芳甾烷	231, 260, 245, 215, 203	8
b	$C_{21}H_{37}$	274	C_{21} 三芳甾烷	231, 274, 259, 215, 203	8
A	$C_{26}H_{32}$	344	C_{26} 三芳甾烷	231, 344, 329, 215, 203	8
B	$C_{26}H_{32}$	344	C_{26} 三芳甾烷	231, 344, 329, 215, 203	8
	$C_{27}H_{34}$	358	C_{27} 三芳甾烷	231, 358, 343, 215, 203	8
C	$C_{28}H_{36}$	372	C_{28} 三芳甾烷	231, 372, 357, 215, 203	8
D	$C_{27}H_{34}$	358	C_{27} 三芳甾烷	231, 358, 343, 215, 203	8
E	$C_{28}H_{36}$	372	C_{28} 三芳甾烷	231, 370, 357, 215, 203	8

表7 m/z 254三芳甾烷系列鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称	特征碎片离子 (m/z)	图第
a	$C_{21}H_{22}$	274	C_{21} 三芳甾烷	245, 274, 259, 217, 229	8
b	$C_{22}H_{24}$	288	C_{22} 三芳甾烷	245, 285, 273, 217, 229	8
A	$C_{27}H_{34}$	358	C_{27} 三芳甾烷	245, 358, 343, 217, 229	8
B	$C_{27}H_{34}$	358	C_{27} 三芳甾烷	245, 358, 343, 217, 229	8
①	$C_{27}H_{34}$	358	C_{27} 三芳甾烷	245, 358, 343, 217, 229	8
②	$C_{28}H_{36}$	372	C_{28} 三芳甾烷	245, 372, 357, 217, 229	8
C	$C_{29}H_{38}$	386	C_{29} 三芳甾烷	245, 386, 371, 217, 229	8
D	$C_{28}H_{36}$	372	C_{28} 三芳甾烷	245, 273, 357, 217, 229	8
③	$C_{29}H_{38}$	386	C_{29} 三芳甾烷	245, 386, 371, 217, 229	8
E	$C_{29}H_{38}$	386	C_{29} 三芳甾烷	245, 386, 371, 217, 229	8
④	$C_{29}H_{38}$	386	C_{29} 三芳甾烷	245, 386, 371, 217, 229	8

表 8 m/z 259三芳甾烷系列鉴定表

峰 号	分 子 式	分 子 量	化 合 物 名 称	特 征 碎 片 离 子 (m/z)	图 第
①	C ₂₈ H ₃₆	372	C ₂₈ 三芳甾烷	259, 372, 357, 231, 243	8
②	C ₂₈ H ₃₆	372	C ₂₈ 三芳甾烷	259, 372, 257, 231, 243	8

三芳甾烷中,带有1个甲基的m/z 231系列主要特征碎片离子为m/z 231,其次为分子离子和脱甲基离子; m/z 215、203碎片离子的断裂机理目前未见报道,我们推断可用图10形式表示。

m/z 215、203特征碎片离子应为m/z 231系列D-开裂所应有的特征,其中m/z 215离子的存在表明17碳位有甲基存在, m/z 203离子存在表明D-环开裂失去乙烯小分子。另外, m/z 259系列中m/z 243离子的存在,可推断2个新鉴定出的化合物有1个甲基应位于17碳位上。据m/z 267单芳甾烷系列中2个甲基位于A、B环上(图2),又可推测 m/z 259系列其余2个甲基也应在A、B环上。m/z 217系列环上无甲基,主要是D-环开裂失去中性分子乙烯(图10),而产生m/z189特征离子。

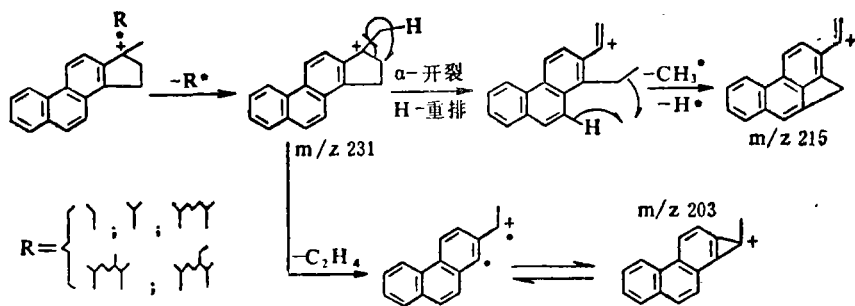


图10 m/Z 231系列的质谱断裂机理示意图

表9为苏北下第三系阜宁组的三个原油的地球化学参数。参数1—6表明真18和苏52原油的成熟度相近似,参数7、8表明苏156与苏52二个原油的成熟度似乎已达终点,但很难判别它们之间的差异。若采用9、10芳甾烷参数,则可判明真18与苏52两者成熟度接近,且苏52成熟度稍高一些,相比之下苏156的成熟度则较低。

表 9 苏北下第三系阜宁组原油地球化学参数表

井号	层位	井深 (m)	沥青质 (%)	饱和烃 (%)	芳烃 (%)	胶质 (%)	ASI	S (%)	甾 烷		$\frac{C_{27}-C_{29}(m/z253)}{C_{26}-C_{28}(m/z231)}$	$\frac{C_{27}}{C_{21}+C_{26}}$ (m/z231)
									$\alpha\beta\beta C_{29}(R+S)$	$C_{32}(22S)$		
									$\alpha\alpha\alpha C_{29}(R+S)$	$C_{32}(22R)$		
苏156	Ef ³	2541							1.22	1.42	2.79	≈0
真18	Ef ³	1995.6	5.81	46.03	11.71	15.23	0.92	0.31			0.45	0.013
苏52	Ef ³	1918	3.45	46.85	8.45	6.99	0.92	0.26	1.18	1.37	0.42	0.024
参数编号			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

三、讨 论

1. 芳甾烷与甾烷均由甾醇转化而来，因此其参数应用时与甾、萜烷相结合，将更加提高各项参数的可靠性和有效性，更加全面反映油、气及源岩的地球化学特征；

2. 本文探讨的质谱断裂机理，特别是 m/z 231三芳甾烷系列的可能断裂机理，从质谱分析角度阐明了芳甾烷的结构，为其分析鉴定提供依据；

3. 分析鉴定中采用70eV电离电能，提高了检出灵敏度，适应于低含量样品的分析鉴定。

本试验的原油样品由郭迪孝同志提供，本文编写中曾得何志高同志帮助，在此一并致谢！

(收稿日期：1987年8月10日)

参 考 文 献

- [1] 王忠然等，单芳甾烷的GC/MS鉴定及其在石油勘探上的应用，沉积学报，1983年第1期。
- [2] 史继扬、A.S.Mackenzie等，胜利油田原油和生油岩中的生物标志化合物及其应用，地球化学，1982年第1期。
- [3] A.S.Mackenzie et al., 1981, Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France-Ⅱ Changes in Aromatic Steroid Hydrocarbons. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol.45, No.8, P.1345.
- [4] A.S.Mackenzie et al., 1982, Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. *Sciences*, 217(4559), P.491.
- [5] J.Riolo et al., Distribution of Aromatic Steroids in Geological Samples: Their Evaluation as Geochemical Parameters. *Organic Geochemistry*, NO., P.981.
- [6] W.K.Selfert et al., 1978, Application of Steranes, Terpanes and Monoaromatics of Maturation, Migration and Source of Crude Oils. *Geochemica et Cosmochimica Acta* Vol.No.1, P.77
- [7] W.K.Seifert et al., 1981, Geomemetic Synthesis, Structure Assignment, and Geochemical Correlation Application of Monoaromatized Petroleum Steroids. *Advances in Organic Geochemistry*, P.710—724.

AROMATIC-STERANES AND THEIR IDENTIFICATION BY GC-MS

Zhou Rongjie

Zhang Xiangji

(Central Laboratory of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Based on the summerization of information home and abroad, geochemical characteristics i.e. source, evolution, and texture of aromatic steranes are described. 15 new compounds of aromatic sterane were identified by GC-MS. In addition, the authors explained in detail the MS reactional mechanism of the compounds of aromatic steranes, which would provide evidences for the study and identification of the texture of aromatic steranes.