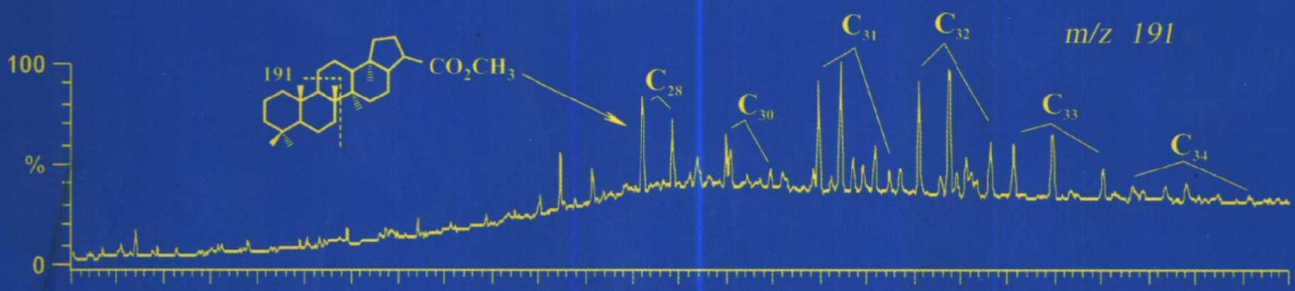
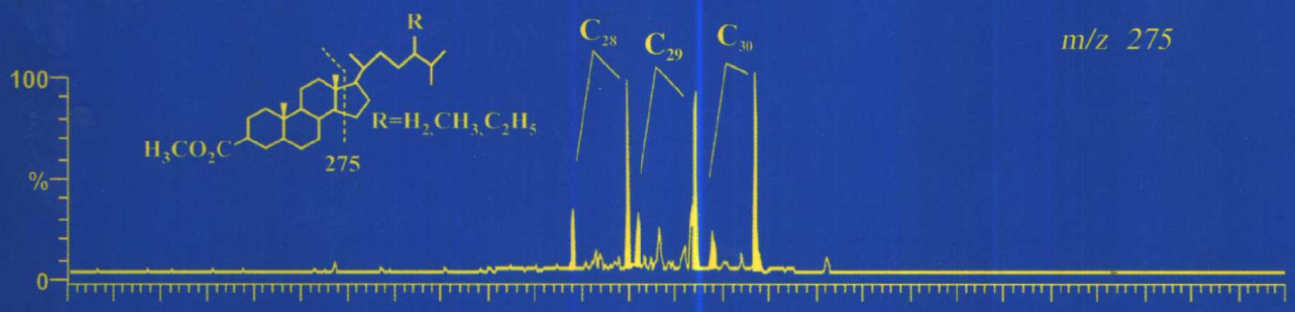


非烃地球化学和应用

王培荣 主编



非烃地球化学和应用

王培荣 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书包括两篇：基础篇和应用篇。基础篇为“常见石油非烃生物标志化合物概述”，汇集了部分非烃生物标志质谱图 156 张和质量色谱图 137 张，并对化合物的结构、质谱图中主要特征离子等质谱特征作了简要的描述。应用篇包括 11 篇论文，内容涉及非烃化合物分离分析方法研究及未熟—低熟油、稠油领域，油藏注入史研究领域，油藏地球化学研究和煤的化学组成领域的应用研究。

本书适用于石油勘探、开发领域从事勘探地球化学、储层地球化学研究的科技工作者和石油地质专业的院校师生使用，也可供海洋、大气、环境和生命科学等领域的研究人员和院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

非烃地球化学和应用/王培荣主编.

北京：石油工业出版社，2002.1

ISBN 7-5021-3605-3

I. 非…

II. 王…

III. 地球化学，非烃类—文集

IV. P59-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 082947 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 11 印张 280 千字 印 1—1100

2002 年 1 月北京第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3605-3/TE·2655

定价：20.00 元

序

当前,对于沉积岩(物)可溶有机质中烃类的地球化学研究,已经达到了相当的深度和广度。生物标志烃类的研究,历 20 余年,无论在分析实验技术方面,还是在其应用领域,都已经相当成熟了,并成为石油勘探中的有效手段之一。目前,人们对于生物标志烃类的研究,还在深入发展之中,譬如,把生标作为古环境标志方面,对生标生源及其在地质历史中的演化方面,在石油运移及成藏史研究方面,在多油源混合成藏方面等,都不断有新的建树。但是,在有机地球化学领域中,与烃类生物标志物的研究和应用相比较,油、岩中含氧、氮、硫原子的有机质化合物的研究,尽管近十余年来也有较大进展,仍然显得较为薄弱,应用上也较为局限,尚未进入常规的分析研究领域。这主要是由于非烃类有机化合物极性大、含量较低,难于分离鉴定,研究深度及对应用价值的发掘不够所致。考虑到在生物体内,有机化合物几乎都是以含氧、氮、硫杂原子基团的氧化态存在,而游离烃类极少,它们进入到沉积物中就构成了非烃类的主要成分,也是生物标志烃类的先驱物,所以,它们比生物标志烃类更接近生源,有更为直接的古环境意义。可见,油、岩中非烃化合物的分析、鉴定和研究的重要的地球化学意义是不言而喻的。因此,王培荣教授等编写的《非烃地球化学和应用》一书的出版,对油气地球化学研究领域是一件十分有意义的、值得庆贺的事,是在这一科学发展历程中的可喜收获。

本书包括基础篇和应用篇两部分。基础篇汇集了王培荣教授领导的江汉石油学院色质组十多年来所积累的和散见在以往文献资料中的非烃生物标志物的质谱图和质量色谱图,并附有简要说明,内容包括各种含氧、氮、硫的非烃类生物标志化合物。这部分谱图集与他们过去出版的烃类生物标志物谱图集和谱库汇集在一起,组成了完整的从饱和烃、芳烃到非烃类生物标志化合物谱图系列,是一套实用的、珍贵的鉴定手册。

应用篇包括王培荣教授等近几年所完成的 11 篇关于石油非烃分析方法及其地球化学方面的论文,这是一项有益的探索和尝试,其所指示的规律是可信的,并展示了非烃地球化学应用的良好前景,也是一个可喜的新的收获。

王培荣教授一直是我所敬佩的有机地球化学家,具有娴熟的实验技术技能,踏实、严谨的学风和高尚的品格,而他对有机地球化学研究的那种孜孜不倦的求索精神更是令人钦佩不已。本书的出版也是王培荣教授“老有所为”的无私奉献吧。

黄第藩

2001 年 9 月 12 日

前 言

近二三十年来,近代分析方法的飞速发展,使石油有机地球化学的研究已进入“分子”水平,从有机可燃矿产和沉积岩抽提物中检测出大量的烃类生物标志化合物。非烃生物标志化合物是含氧、硫、氮原子的烃类化合物,往往是沉积有机质在向烃类化合物演化过程中的中间产物,在数量上有可能呈数量级增长。由于它一般极性大、含量低、分离困难,且在一般情况下,在石油勘探中非烃类生物标志物没有比烃类生物标志物更具实用的价值,因此,在研究的投入上远不如烃类地球化学。但是,石油成因理论研究的需要及有关烃类生物标志物的生源研究是采用“将今论古”的途径,为此对现代生物、现代沉积已作了大量研究,使非烃类生物标志化合物的检测及地质应用方面也取得了很大的进展。Volkman 等(1998)对近期研究微藻生物标志物方面的进展作了综述性回顾,指出甾醇、脂肪酸依然是有用的生物标志物,尤其是多不饱和的醇和脂肪酸更具特征性。此外,烷基二元醇类、烷基酮类、具高碳数支链的链烯烃类和葡萄藻烯(botryococcenes)至今仅出现在某些微藻中,因此,似乎也可用做确定沉积物中有机质来源的生物标志物。羟基脂肪酸可能也是有用的。近年来,非烃生物标志物已有被应用于油—油对比、生物降解油的油源对比的报导,如 Basciments (1999)。此外,尚有被应用于油藏地球化学、古环境、古气候的报导。总之,非烃地球化学日益受到重视,应用范围不断得到扩展。我国在这一领域的研究尚处于起步阶段,史继杨等(1998),王培荣等(1995),王培荣、王占生等(1998),彭平安等(1999)都作了成功的探索,并取得了可喜的成果。

本书包括两篇:基础篇和应用篇,基础篇为“常见石油非烃生物标志化合物概述”,汇编了江汉石油学院地化研究室色质组自 1989 年以来所积累的和分散在文献资料中的部分非烃生物标志物质谱图和质量色谱图,共计质谱图 156 张,质量色谱图 137 张。对化合物的结构、质谱图中主要特征离子等质谱特征作了简要的描述。内容涉及含氧、含硫和含氮三类非烃化合物,其中多数是开链的和环状甾、萜类非烃化合物,其生源意义明确,是非烃类生物标志物,但也有少数化合物其生源尚不十分清楚或是次生成因的,如氧芴类、咔唑、二苯并噻吩类等属分子标志物,因它们在石油有机地球化学的研究工作中有实用的价值也就汇编在内了。本篇是对我们 1993 年完成的“JH 生物标志物谱库”和“生物标志物质量色谱图集”的一个重要的补充,“JH 生物标志物谱库”也正在增加非烃类生物标志物谱库部分,三者结合在一起包括了饱和烃、芳烃、非烃三个方面,可起“生物标志物辞典”的作用,有很强的实用价值。

应用篇包括论文十一篇,主要内容是 1997 年“国家自然科学基金课题”——“非烃地球化学和应用”(项目编号:49672128)和原中国石油天然气总公司“九五”重点科技攻关项目“中国未熟—低熟石油成因机制、成藏条件与资源预测”(项目编号:96006)所完成的论文。内容涉及非烃化合物分离分析方法研究(三篇)及未熟—低熟油、稠油领域,油藏注入史研究领域,油藏地球化学研究和煤的化学组成领域的应用研究(八篇)。

有关研究课题均已由有关单位组织验收通过。现集中起来汇编成册,意在为日益受到重视和不断得到发展的我国“非烃地球化学”研究工作作一点贡献,也为目前中国石油天然气

股份公司油气地球化学重点实验室尽点心意。

本书由王培荣主编，负责全书的统稿工作。王培荣、赵红、朱翠山、张泽波负责编写“常见石油非烃生物标志化合物概述”；王培荣、陈奇、何文祥、朱俊章负责编写“未熟—低熟阶段有机质的‘两极分化’作用——低温低压加水热模拟实验”；汪双清、王培荣负责编写沉积物和原油中常见含氧化合物的分离分析；汪双清、Rullkötter J.、王培荣负责编写“绿河油页岩中的开链醇化合物”；柳常春、马亭、张斌、王培荣、方孝林、李红负责编写“油田水中烷基酚的胶束电动色谱分离”；包建平、马安来负责编写“原油中烷基苯酚和中性含氮化合物的快速分离与分析”；王占生、王培荣、陈奇、朱翠山、何文祥、赵红负责编写“陆相烃源岩中含氧非烃的化学组成特征探索”；王占生、王培荣、赵红、陈奇、何文祥负责编写“在陆相咸水沉积烃源岩抽提物中检出 Δ^5 -甾醇化合物及其意义”；朱翠山、赵红、王培荣、宋一涛负责编写“螺旋藻的非烃组成特征及其演化——未成熟石油形成机理探索”；黄光辉、王培荣、杨坚强、董汉平负责编写“应用芳烃、中性氮馏分研究油藏原油注入史”；李红、王培荣、邓胜华、方孝林、柳常青负责编写“非烃化合物引起的润湿性的变化”；王培荣、姚焕新、陈奇、赵红、张大江负责编写“伊敏湖底褐煤抽提物中有机氧化合物的组成特征”。

本书获得了中国自然科学基金委员会、原中国石油天然气总公司“九五”重点科技攻关项目（项目编号：96006）的经费资助，在工作中得到中国自然科学基金委员会的指导、帮助，得到“96006”项目长黄第藩教授及副项目长张大江教授大力支持和指导，并得到江汉石油学院科技处、财务处和地化重点研究室领导的关心和帮助，在此一并致以衷心的感谢。

编 者

2001年9月

目 录

基础篇 常见石油非烃生物标志化合物概述

引言	(3)
第一章 含氧的石油非烃生物标志化合物	(5)
第一节 开链(无环)含氧化合物	(5)
一、开链脂肪酸类	(5)
1. 正构脂肪酸类	(5)
2. 支链脂肪酸类	(9)
3. 类异戊间二烯酸类	(9)
4. 羟基酸、羧基酸类	(13)
二、开链醇类	(16)
1. 直链一元醇类	(16)
2. 直链二元醇类	(19)
三、开链酮类	(19)
1. 直链一元酮类	(19)
2. 类异戊间二烯链酮类	(26)
3. 其他酮类	(27)
第二节 环状甾、萜类含氧化合物	(28)
一、甾醇、酸、酮类	(28)
1. 甾醇类	(28)
2. 甾烷酸类	(35)
3. 甾酮类	(45)
二、萜类脂肪酸、醇、酮	(45)
1. 三环萜烷酸、酮类	(45)
2. 五环三萜酸、醇和酮类	(46)
第三节 其他类含氧化合物	(57)
一、芳香酸类	(57)
1. 苯羧酸类	(57)
2. 苯酚类	(59)
二、含氧杂环类	(59)
1. 脱羟基维生素E类	(62)
2. 氧茚、茚酮和茚醇类	(63)
第二章 含硫、氮的石油非烃生物标志化合物	(68)
第一节 开链的含硫化合物	(68)

一、烷基硫醇类	(68)
二、烷基硫醚类	(69)
1. 直链硫醚类	(69)
2. 具异戊间二烯链的硫醚	(70)
三、具直链或异戊间二烯链的硫杂环类	(73)
第二节 环状甾、萜类含硫化合物	(75)
一、甾类含硫化合物	(75)
二、萜类含硫化合物	(78)
1. 二、三、四环含硫化合物	(78)
2. 藿烷类含硫化合物	(78)
第三节 噻吩类杂环化合物	(79)
一、短链烷基噻吩、四氢化噻吩类	(80)
二、长链烷基噻吩、四氢化噻吩类	(83)
三、长链烷基四氢化噻喃类	(86)
四、各种苯并噻吩类衍生物	(87)
第四节 含氮的杂环化合物——吡啶类	(92)
参考文献	(95)

应用篇 非烃化合物分离分析方法和应用

一、非烃化合物分离分析方法研究	(99)
沉积物和原油中常见含氧化合物的分离分析	汪双清等 (100)
油田水中烷基酚的胶束电动色谱分离	柳常春等 (104)
原油中烷基苯酚和中性含氮化合物的快速分离与分析	包建平等 (109)
二、应用研究	(115)
未熟—低熟阶段有机质的“两极分化”作用——低温低压加水热模拟实验	王培荣等 (116)
绿河油页岩中的开链醇化合物	汪双清等 (119)
陆相烃源岩中含氧非烃的化学组成特征探索	王占生等 (127)
在陆相咸水沉积烃源岩抽提物中检出 Δ^5 -甾醇化合物及其意义	王占生等 (138)
螺旋藻的非烃组成特征及其演化——未成熟石油形成机理探索	朱翠山等 (143)
应用芳烃、中性氮馏分研究油藏原油注入史	黄光辉等 (148)
非烃化合物引起的润湿性的变化	李 红等 (155)
伊敏湖底褐煤抽提物中有机氧化合物的组成特征	王培荣等 (161)

基 础 篇

**常见石油非烃生物标志
化合物概述**

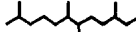
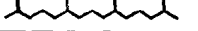
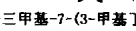
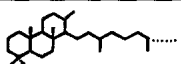
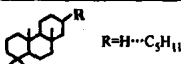
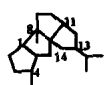
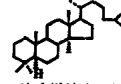
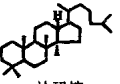
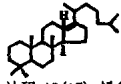
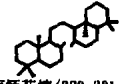
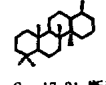
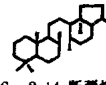
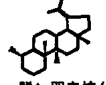
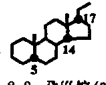
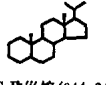
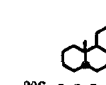
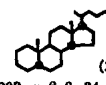
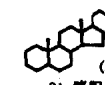
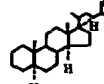
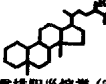
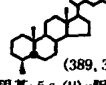
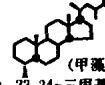
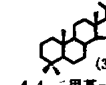
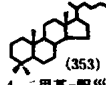
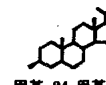
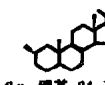
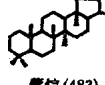
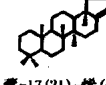
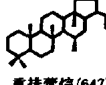
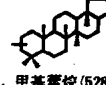
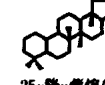
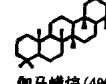
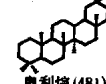
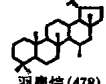
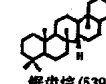
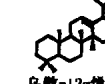
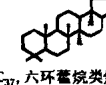
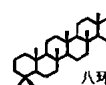
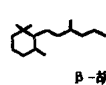
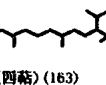
引 言

近二三十年来,近代分析方法的飞速发展,使石油烃化学的研究已进入到“分子”水平,从有机可燃矿产和沉积岩抽提物中检测出大量的烃类生物标志物,如图1所示;新的生物标志物还在不断发现,如王培荣等(1996)、黎茂稳等(1996)、Nytoft(2000)的报导。非烃生物标志化合物是含氧、硫、氮杂原子的烃类化合物,往往是沉积有机质在向烃类化合物演化过程中的中间产物。换句话说,在有机可燃矿产和沉积岩抽提物的饱和烃中发现一个生物标志物,在非烃组分中就有可能发现与其结构相对应的数个至几十个非烃类的生物标志物。因此,在数量上有可能呈数量级增长。但由于它一般极性大、含量低、分离困难,且在一般情况下,在石油勘探中非烃类生物标志物没有比烃类生物标志物更具实用的价值,因此,在研究的投入上远不如烃类地球化学。但是,石油成因理论研究的需要及有关烃类生物标志物的生源研究是采用“将今论古”的途径,为此对现代生物、现代沉积已作了大量研究,使非烃类生物标志物的检测及地质应用方面也取得了很大的进展。Volkman等(1998)对近期研究微藻生物标志物方面的进展作了综述性回顾,指出海洋和湖泊环境中类脂物的主要来源是微藻。迄今各主要类型微藻大量的分析数据表明,甾醇、脂肪酸依然是有用的生物标志物,尤其是多个不饱和烯键的醇和脂肪酸更具特征性。此外,烷基二元醇类、烷基酮类、具高碳数支链的链烯烃类和葡萄藻烯(botryococenes)至今仅出现在某些微藻中,因此,似乎也可将其用作确定沉积物中有机质来源的生物标志物。羟基脂肪酸可能也是有用的。但是环境的变化能严重影响微藻类脂物的组成,且还有许多类型微藻尚未研究,因此,在使用非烃生物标志物作物源的对比研究时,应倍加小心。近年来,非烃生物标志物的应用日益扩展,也有被应用于油—油、生物降解油对比和沥青质结构研究等的报道,如Bascimonto(1999),Strausz(1999);此外,尚有益于古气候、古环境的研究。我国在这一领域的研究尚处于起步阶段,盛国英等(1985),史继杨(1998)[●],王培荣(1995),王培荣、王占生等(1998)[●],彭平安(1999),胡建芳等(2001)等都进行了有益的工作。

现将分散在众多的文献和研究报告中有关非烃生物标志物作一归纳,选择其中较常见的部分按饱和烃生物标志物的分类方法(如图1所示),按类分别将与其对应的非烃生物标志化合物(含氧、硫、氮的化合物)的化学结构、质谱特征、色谱的保留位置(质量色谱图)作一简介,为用GC/MS鉴定非烃生物标志化合物的工作提供一有效的工具。

● 史继杨等,“中国未熟—低熟石油成因机制、成藏条件与资源预测”中的“未熟—低熟烃源岩沥青、干酪根和原油中的脂肪酸及脂肪酸生烃机理”,原中国石油天然气总公司“九五”重点科技攻关项目(项目编号:960006)。

● 王培荣、王占生等,“中国未熟—低熟石油成因机制、成藏条件与资源预测”中的“未熟—低熟原油和烃源岩中非烃的组成特征及其成烃演化特征”,原中国石油天然气总公司“九五”重点科技攻关项目(项目编号:960006)。

类别		化合物名称和结构			
开链 (无环) 烃类			正十七烷		(1-正十七烷)
			2-甲基十七烷(4)		(80)
			姥姘烷(28)		(姥姘-1-姥)(85)
		2,6,10-三甲基-7-(3-甲基丁基)十二烷			
二倍半萜类			杜松烷(194)(199)		补身烷181, 185
			桉叶油烷(183)		雪松烷(192)
二长环侧链			R=H...C ₅ H ₁₁ (184,190,191)	脱A, B 环甾烷	
		R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , (202, 203, 204) R'=CH ₃ , C ₂ H ₅			
三萜类			半日花烷(213)		海松烷(220)
			松香烷(225)		对映-白叶烷(221)
三长环侧链			甾萜烷(224)		贝壳杉烷(226)
			C ₂₄ H ₄₀ -C ₂₈ H ₄₄ (259-297)		13α-烷基-三环萜烷类(253-256)
四萜类			4,8-二甲基-13-异丙基四环(6, 8, 0, 01, 13, 03, 7)十四烷(329)		
			羊毛甾烷(413)		达玛烷
甾萜类			达玛-13(17)-烯(615)		甾萜花烷(320, 321, 322)
			C ₂₄ , 17, 21-甾萜烷(311)		C ₃₀ , 8, 14-甾萜烷(319)
甾萜类			脱A-甾萜烷(535)		
			αβ-孕甾烷(342)		孕甾烷(344, 345)
甾萜类			20S, ααα-27-降甾萜烷(369)		(370)
			20R, αββ-24-降甾萜烷(373)		21-降甾萜烷
甾萜类			R=H, CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , iC ₃ H ₇ ααα-胆甾萜类(381, 384...)	甾萜重排类	
		重排胆甾萜类(375, 380...)			
甾萜类			(389, 395)		(甲甾萜烷)
			4α-甲基-5α(H)-胆甾萜 20R, 4α, 23, 24-三甲基-胆甾萜		4,4-二甲基-胆甾萜
甾萜类			3β-甲基-24-甲基-胆甾萜		2α-甲基-24-乙基-胆甾萜
			25-降-甾萜(520)		
五萜类			甾萜(483)		甾萜-17(21)-烯(546)
			重排甾萜(647)		C ₃₁ , 甲基甾萜(528-530)
五非甾萜类			25-降-甾萜(520)		25-降-甾萜(520)
			伽马蜡烷(490)		奥利烷(481)
其他			羽扇烷(478)		甾萜烷(539)
			乌散-12-烯(584)		双金刚烷(624)
其他			C ₂₇ , 六环甾萜类烷烃(579)		八环烷类
			β-胡萝卜素(四萜)(163)		β-胡萝卜素(四萜)(163)

* 金刚烷是饱和烃馏分中非生物成因的标志物。

括号内的数字代表该(类)化合物在JH生物标志物谱库中的谱库号。

图1 饱和烃组分生物标志物类别及结构例举

第一章 含氧的石油非烃生物标志化合物

石油中的氧含量一般都在千分之几范围内波动,个别含量较高达3%以上,甚至还有高达6.9%的报道(引自刘长久等,1991)。这些有机含氧化合物大致有两种类型,一类是酸性氧化合物,如脂肪酸、环烷酸和酚类等,一般统称为石油酸;另一类是中性含氧化合物,如醇、酮、醛和酯等。此外,按其结构也可分为开链的和环状的,现分别介绍如下。

第一节 开链(无环)含氧化合物

开链的含氧化合物可有羧酸类($R-COOH$)、醇或酚类($R-OH$, $Ph-OH$)、酮类

($R_2C=O$) 醚类($R-O-R'$)、酯(内酯)类($R-C(=O)OR'$, $R-CH(CH_2)_n-C(=O)O$)等。

每一类中按其饱和与否又可分为饱和的、不饱和的;按其烷基链的结构又可分为正构的、异构的和异戊间二烯的;按其所含官能团的个数又可分为一元的和多元的,如羧酸类可分为一元和二元羧酸类等;最后,化合物还可能存在不同的立体异构体。这些结构上的变化组合起来形成一个数量相当庞大的开链含氧化合物类。现仅就可燃矿物燃料和沉积岩抽提物中常见的一部分作一介绍。

一、开链脂肪酸类

按其饱和与否可分为饱和的和不饱和的;按链的结构可分为正构的、异构的和异戊间二烯的三类;此外,尚有一元酸、二元酸和不同立体异构体的区别。

1. 正构脂肪酸类

(1) 一元羧酸类

正构一元羧酸的通式为 $C_nH_{2n}O_2$, 结构式及碳数编号如图 1-1 所示。

羧酸在作色谱或色质分析前,需衍生为酯类。正十六、正三十四酸甲酯的质谱图如图 1-2 所示,最特征的峰是由 McLafferty 重排和与 $C=O$ 基团次邻间隔断裂所产生的 $m/z74$, 其强度很大,呈基峰。

由每个 $C-C$ 键的断裂而出现的 $[C_nH_{2n-1}O_2]^+$ 是群峰中一个明显的峰,而 $[CH_2CH_2COOCH_3]^+$ 离子峰 ($m/z87$) 总是比它的同系离子更强,显然它并非由简单的断裂而产生的。由 $C=O$ 相邻的键断裂而形成的 $R-C\equiv O^+$ ($M-31$), 则是一个重要的特征离子,分子离子峰 (M^+) 是明显的为 $m/z270$, 522。其他正构一元羧酸甲酯的质谱图都差不多,基峰一般均为 $m/z74$, 仅相对分子质量依碳数增加或减少依次增、减 $m/z14n$ 。因此,可用 $m/z74$ 质量

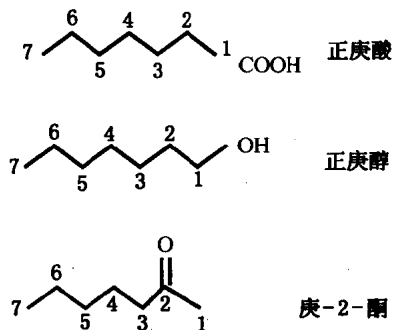


图 1-1 正庚酸、醇和庚-2-酮的结构式及碳数编号

色谱图来检测有机酸甲酯中的正构一元羧酸甲酯系列。图 1-3 是江汉油田广 27 井未熟烃源岩抽提物中酸性组分经甲酯化后的 m/z 74 质量色谱图。由图 1-3 可见，正构脂肪酸甲酯类显示一近于等间距峰的分布系列，呈“双峰型”，前峰群为 C_8 至 C_{19} ，后峰群为 $C_{20} \sim C_{36}$ ，具偶碳优势。

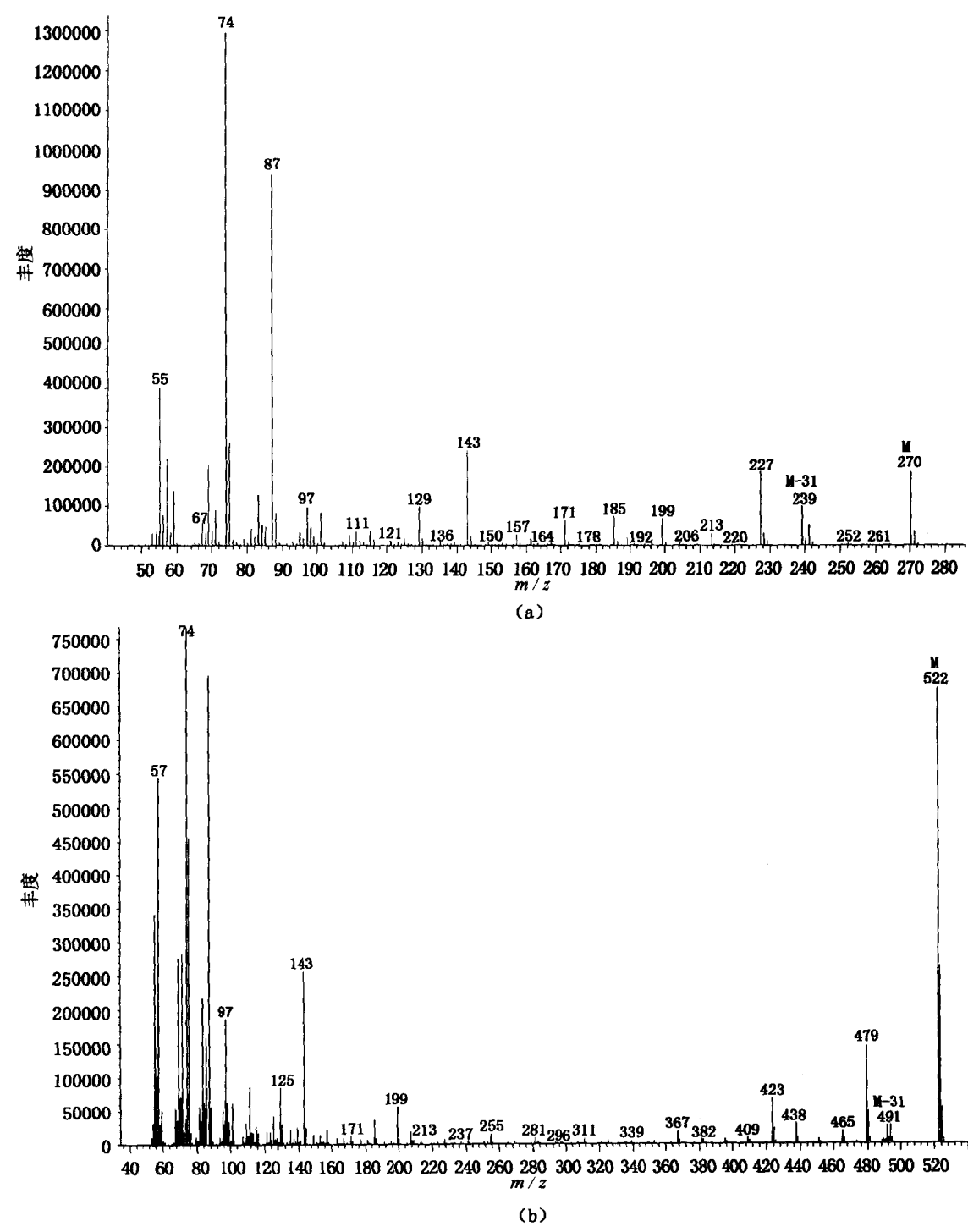


图 1-2 正十六、正三十四酸甲酯的质谱图

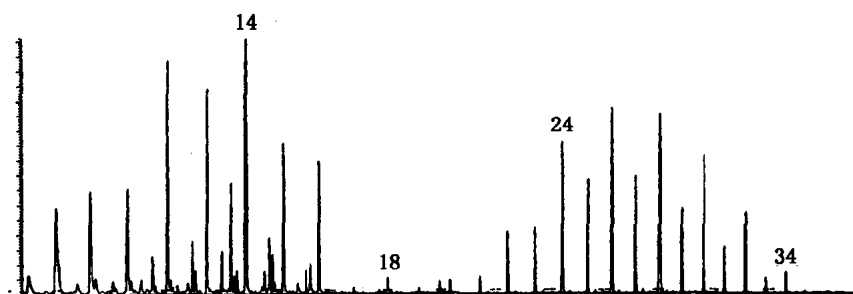


图 1-3 江汉油田广 27 井烃源岩抽提物酸性组分经甲酯化后的 m/z 74 质量色谱图

14, 18—正十四、十八烷酸甲酯, 余类推

王培荣等 (1995) 报导的内蒙古海拉尔盆地伊敏湖底褐煤抽提物中有机酸甲酯的 RIC 如图 1-4 所示。

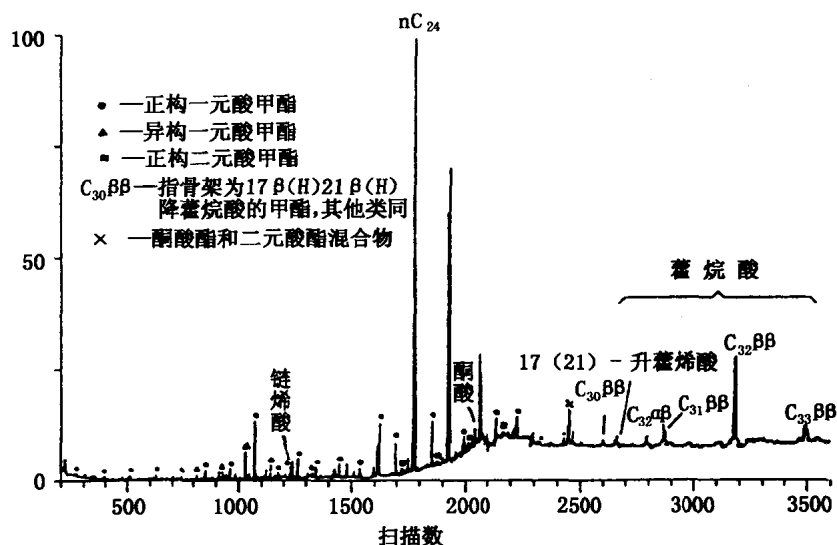


图 1-4 伊敏湖底褐煤抽提物中有机酸甲酯的 RIC 图 (引自王培荣等, 1995)

注: 色谱条件: SE-54, 30m×0.25mm。

由图 1-4 可见, 其正构一元羧酸甲酯分布以 nC_{24} 为主峰, 具明显的偶碳优势, EOP 值达 10.0。与本样品饱和烃馏分中的以 nC_{23} 为主峰、具奇碳优势、OEP 为 2.48 的正构烷烃分布有明显的生源联系, 推测在有机质热演化过程中部分酸可能发生脱羧反应而转化为正构烷烃。

(2) 二元羧酸类

该类在碳链上有两个羧基取代, 十二双酸二甲基酯的结构和质谱图如图 1-5 (a) 所示。其基峰是 m/z 98, 分子式为 $C_{14}H_{26}O_4$, M^+ 为 258, 很弱而几乎看不见, 但因羧基反应引起 α 断裂而产生的 $M-31$ (227) 碎片峰则较强。当中间碳链较短时, 形成 m/z 98 碎片离子的机率减小, 如壬二酸二甲基酯的质谱图 [如图 1-5 (b) 所示], 其基峰已不再是 m/z 98。只有碳链足够长 ($\geq C_{11}$) 的二元酸二甲基酯的基峰才是 m/z 98。图 1-5 (c) 为琥珀酸二甲基酯的质谱图, 其分子离子峰 m/z 468 极弱而未检测到, 但可见到 $M-73$, 即 m/z 395 碎片离子, 特征离子 m/z 146 则说明可能有丁二酸二甲酯的存在。

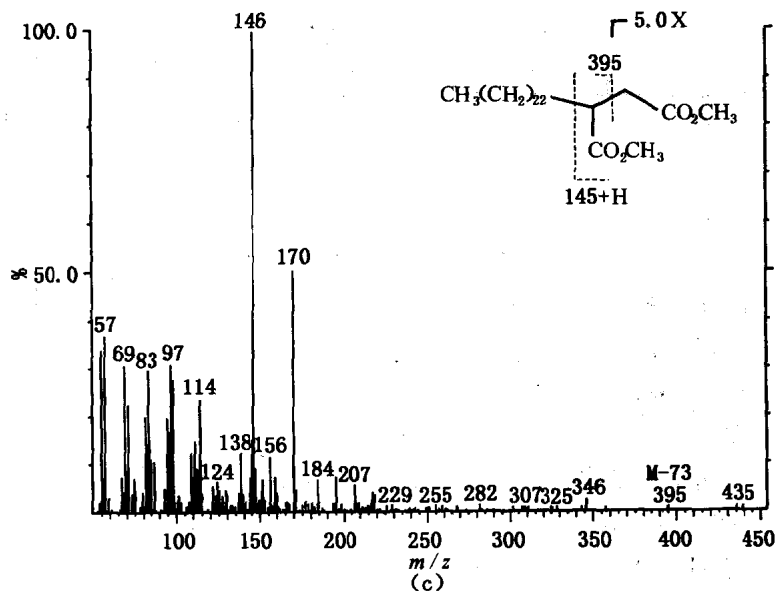
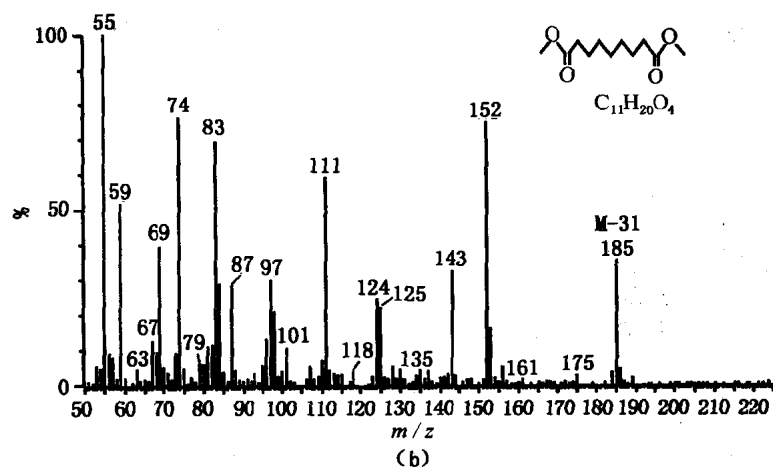
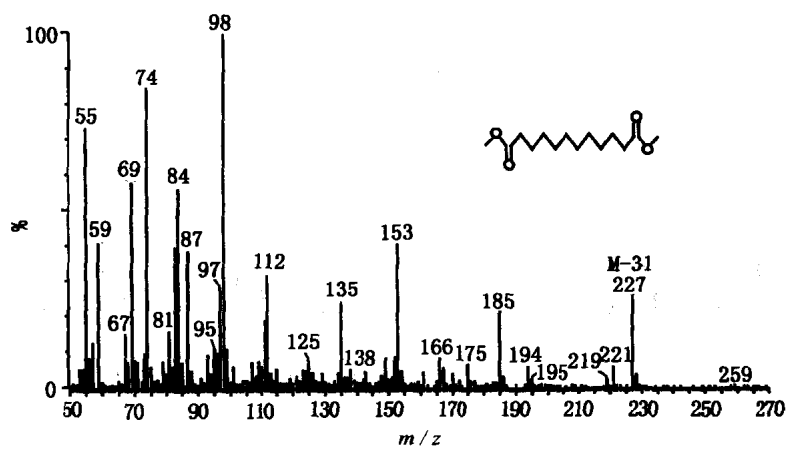


图 1-5 二元羧酸二甲酯的质谱图例举

(a) 十二双酸二甲酯；(b) 壬二酸二甲酯；

(c) 琥珀酸二甲酯 (引自 Chaffee, 1981)

用 m/z 98 质量色谱图可检测二元羧酸系列, 临盘原油沥青质经 RICO (钕离子催化氧化) 反应和甲酯化后, 在有机相中得到的二元羧酸系列如图 1-6 所示。由图 1-6 可见, 检出的二元羧酸系列的碳数范围为 $C_6 \sim C_{32}$ 。其保留位置与一元羧酸类相比差三个碳数, 即十二双酸二甲基酯的保留位置在十五羧酸甲酯之后。

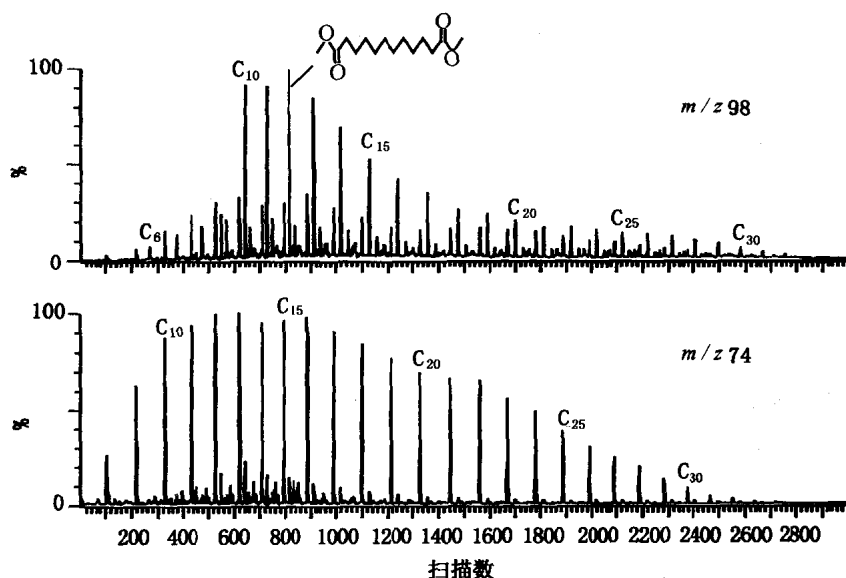


图 1-6 检测二元羧酸系列的 m/z 98 和一元羧酸系列的 m/z 74 质量色谱图

m/z 98 图上, C_6 , C_{10} —己二酸二甲基酯、癸二酸二甲基酯, 余类推;

m/z 74 图上, C_{10} , C_{15} —正癸酸甲酯、正十五酸甲酯, 余类推

图 1-6 中小于 C_{10} 的短链二元酸二甲基酯类的 m/z 98 丰度显著下降, 这与短链二元羧酸二甲基酯的质谱图中 m/z 98 碎片离子相对丰度明显下降有关; 此外, 由于它们的水溶性较大, 也可能对此有一定影响。

2. 支链脂肪酸类

在主链中只含有一个甲基或一个乙基 (较少见) 取代的化合物是一族重要的带支链骨架的石油脂肪酸, 其中较常见的为 2-甲基- (又称异构) 链烷酸和 3-甲基- (又称反异构) 链烷酸, 它们经甲酯化后的质谱图如图 1-7 所示。

由图 1-7 可见, 由于支链优先断裂, 2-甲基-链烷酸甲酯具很强的 m/z 88 碎片峰, 而 3-甲基-链烷酸则具很强的 m/z 101 碎片峰, 且分别有 $M-31$ ($R-C\equiv O^+$) 的 m/z 393 和 m/z 309 特征碎片。此外, 尚有在其他碳位有一个烷基、二个烷基或多个烷基取代的链烷酸甲酯, 如 5-甲基-链烷酸甲酯 (具较强的 m/z 129 碎片) 等, 其保留位置均在同碳数正构链烷酸之前。

广-33 井原油沥青质经 RICO (钕离子催化氧化) 反应的产物中可见到丰富的支链烷酸系列 (如图 1-8 所示)。由化合物的质谱特征和碳数与扫描数 (保留时间) 的对应关系 (如图 1-9 所示), 可检出 2-和 3-两个甲基链烷酸甲酯系列, 碳数可由 9 至 32, 它们与正构一元羧酸甲酯的保留时间与碳数之间几乎有完全一致的对应关系; 在 C_{16} 至 C_{20} 区段, 它们有的与类异戊间二烯链烷酸甲酯共逸出。

3. 类异戊间二烯酸类

类异戊间二烯酸与类异戊间二烯烷烃一样是矿物燃料中一类重要的化合物, 它与类异戊