

جداسازی و شناسایی ترکیبات الماس واره سبک در میعانات گازی به کمک دستگاه GC/MS

پژوهش‌نفت

سال هفدهم
شماره ۲-۵۶
صفحه ۲۷-۱۵، ۱۳۸۶

پرویز سلیمانی*، مریم قائدیان، وحید صمیمی، رضا اکبری‌راد و محمد تیموری
پژوهشگاه صنعت نفت، واحد تجزیه‌های دستگاهی، بخش اسپکتروسکوپی ملکولی

Soleimanip@ripi.ir

نامیده شد که کلمه یونانی است و معادل الماس می‌باشد. ترکیبات الماس واره دارای فرمول کلی $C_{4n+6}H_{4n+12}$ می‌باشند که در آن n می‌تواند ۱، ۲، ۳، ۴... و غیره باشد که فرمول کلی فوق برای سر دسته ترکیبات الماس واره‌های سبک و سنگین صادق است. تاکنون دانشمندان موفق شده‌اند تا ترکیبات $n=11$ را سنتز و شناسایی کنند. اینگونه ترکیبات از حلقه‌های سیر شده، سخت متصل بهم تشکیل شده که ساختمانی شبیه الماس دارند. خواص فیزیکی و شیمیایی و رفتار غیر عادی آدامتتان بیانگر ساختار منحصر به فرد می‌باشد. ترکیبات آدامتتان، دیامتتان و تری آمتتان هر کدام فقط دارای یک ایزومر می‌باشند، در صورتی که الماس واره‌های سنگین‌تر و پلی آمتتان‌ها با توجه به آرایش فضایی، تعداد ترکیبات ایزومری آنها زیاد دارند. شکل ۱، ساختمان آدامتتان، دی آمتتان و تری آمتتان را نشان می‌دهد [۱-۳]. دانشمندان معتقدند ترکیبات الماس واره قابلیت کاربرد بسیاری دارند و در حال حاضر حدود ۱۰ آزمایشگاه بین‌المللی برای تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی و همچنین بررسی بهترین کاربردهای ترکیبات الماس واره در حال تحقیق می‌باشند [۲]. از مهمترین کاربردهای ترکیبات الماس واره، می‌توان به کاربرد پزشکی آن در درمان بیماری پارکینسون و خاصیت ضد ویروسی آن، کاربرد در تهیه

چکیده

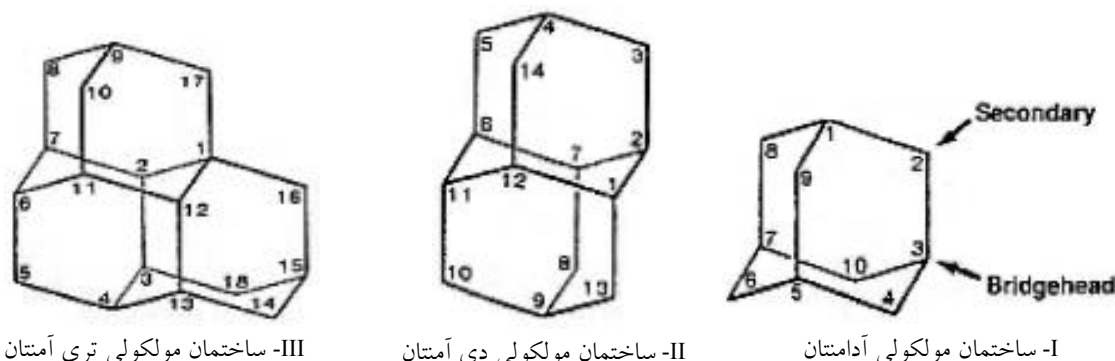
در این تحقیق، ترکیبات الماس واره سبک و مشتقات متیل و اتیل آنها در میعانات گازی کشور مورد جداسازی و شناسایی قرار گرفتند. نمونه‌هایی از میعانات گازی از مناطق مختلف (گنبدلی، مزدوران، شوربچه از شمال شرق ایران) فراهم شد. سپس مراحل کروماتوگرافی، فرایند با اوره و سپس آنالیز آنها به کمک دستگاه GC/MS صورت گرفت. ترکیبات الماس واره‌های سبک و مشتقات آنها با مقایسه طیف جرمی، زمان بازداری و الگوی مشاهده یون انتخابی ترکیبات استاندارد (Authentic) و همچنین به صورت تجربی (Tentatively) مورد جداسازی و شناسایی قرار گرفت. غلظت تقریبی ترکیبات الماس واره با محاسبه مساحت هر پیک مشخص شد که در محدوده ۰/۰۷ تا ۴/۸۵ ppm گزارش شده است.

واژه‌های کلیدی: الماس واره، کروماتوگرافی - طیف‌سنجی جرمی، آدامتتان، میعانات گازی، جداسازی، شناسایی، مشاهده یون انتخابی

مقدمه

اولین بار در سال ۱۹۳۳، ترکیبات الماس واره^۱ در نفت خام چکسلواکی کشف و جداسازی شد. ماده جدا شده آدامتتان

1. Lower Diamonoids



III- ساختمان مولکولی تری آمتان

II- ساختمان مولکولی دی آمتان

I- ساختمان مولکولی آدامتاتان

شکل ۱- ساختمان مولکولی آدامتاتان، دی آمتان و تری آمتان

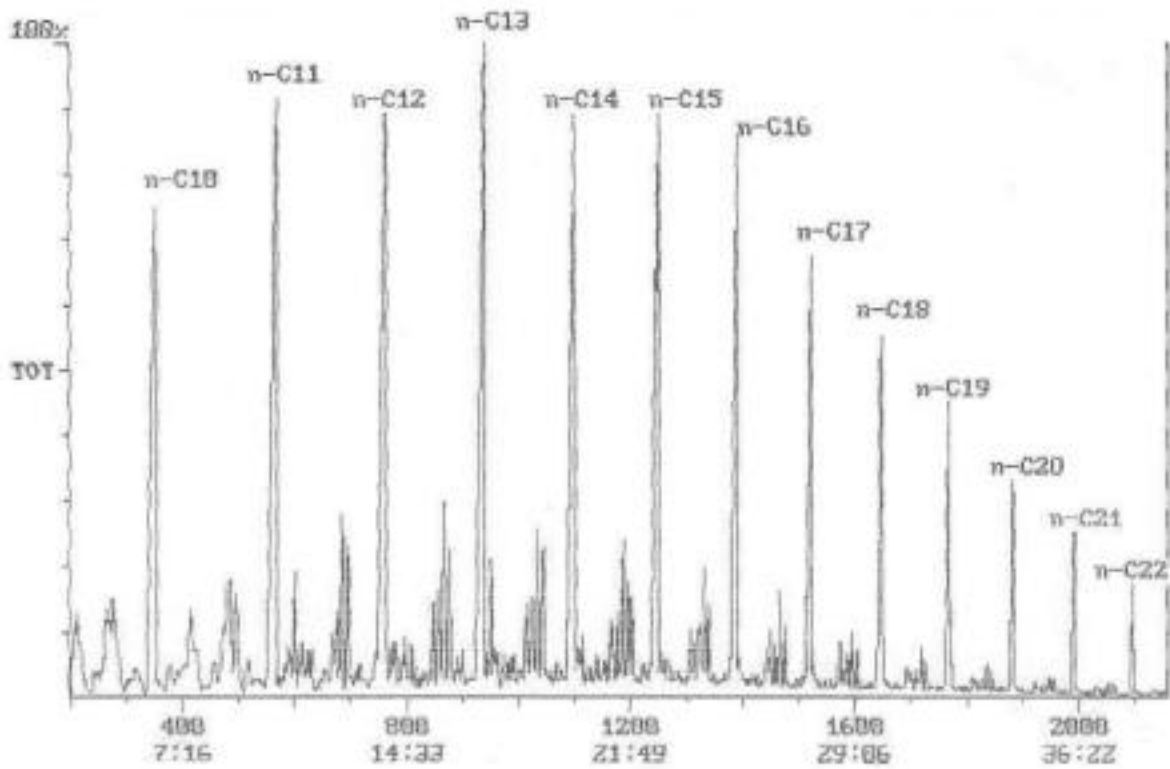
شرکت آلدریچ گلینگام دورست انگلستان بود. از حلال هگزان نرمال با درجه خلوص بالا (درجه اسپکتروسکوپی) برای استخراج ترکیبات آلیفاتیک از آروماتیک استفاده شد. مقدار ۵۰ گرم از نمونه میعانات گازی را وزن کرده و آن را به ستون فوق منتقل و سپس با ۱۲۰ میلی لیتر حلال هگزان نرمال ترکیبات آلیفاتیک، از ستون خارج و جمع آوری گردید. ترکیبات الماس واره، هیدروکربن های حلقوی سیر شده برش آلیفاتیک هستند، لذا برای حذف هیدروکربن های نرمال از برش آلیفاتیک، فرایند اضافه شدن با اوره^۲ بر روی این برش صورت گرفت. فرایند اضافه شدن اوره بدین صورت است که محلول اشباع از اوره در متانول تهیه می شود. سپس در دمای ۵۰-۶۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود تا کریستال های اوره ظاهر شود، سپس نمونه هیدروکربنی را به آن محلول اضافه و آن را به مدت ۲۴ ساعت رها کرده تا به تدریج سرد شود. در این قسمت دو فاز تشکیل می شود که با انتقال فاز مایع به قیف جداکننده و اضافه کردن چند میلی لیتر بنزن و چند میلی لیتر آب، عملیات جداسازی صورت می گیرد که محلول اوره با آب جدا شده و لایه بالایی که حاوی هیدروکربن های شاخه دار و حلقوی سیر شده هستند، برای مراحل بعدی آماده می شود [۵]. شکل های ۲-الف و ۲-ب، کروماتوگرام های نمونه قبل و بعد از مرحله فرایند اضافه شدن اوره را نشان می دهند. بعد از مراحل فوق حلال نمونه ها تبخیر و به مقدار ۰/۵ میلی لیتر تغلیظ می شود. لازم به توضیح است که نمونه ها نباید در حین تغلیظ کردن خشک شوند. بدیهی است که برای این عمل توصیه می شود از جریان ملایم

سوخت جت و مواد انفجاری، نیمه هادی ها و قطعات کامپیوتری، فرمولاسیون روان کننده ها، ساخت نانومشین ها و نانو روبات ها را نام برد [۲ و ۳]. یکی از مهمترین کاربردهای ترکیبات الماس واره و مشتقات آنها در ژئوشیمی نفت می باشد. ترکیبات الماس واره و مشتقات آنها به علت پایداری حرارتی بالا و مقاوم بودن در مقابل اکسیداسیون و تجزیه میکروبی به عنوان شاخص های زیستی^۱ در بررسی و ارزیابی مخازن و همچنین بلوغ حرارتی و دیگر پارامترهای ژئوشیمیایی استفاده می شوند [۲ و ۴]. غلظت ترکیبات الماس واره بسیار کم است و در نتیجه از آنها صرف نظر می کنند. اما در بعضی مواقع در مناطق تولید گاز و همچنین در خطوط انتقال میعانات گازی و نفت خام ایجاد گرفتگی می کنند که این موضوع دارای اهمیت است [۸]. با اینکه زمان زیادی از کشف ترکیبات الماس واره می گذرد، در ایران اخیراً مورد توجه محققان قرار گرفته است.

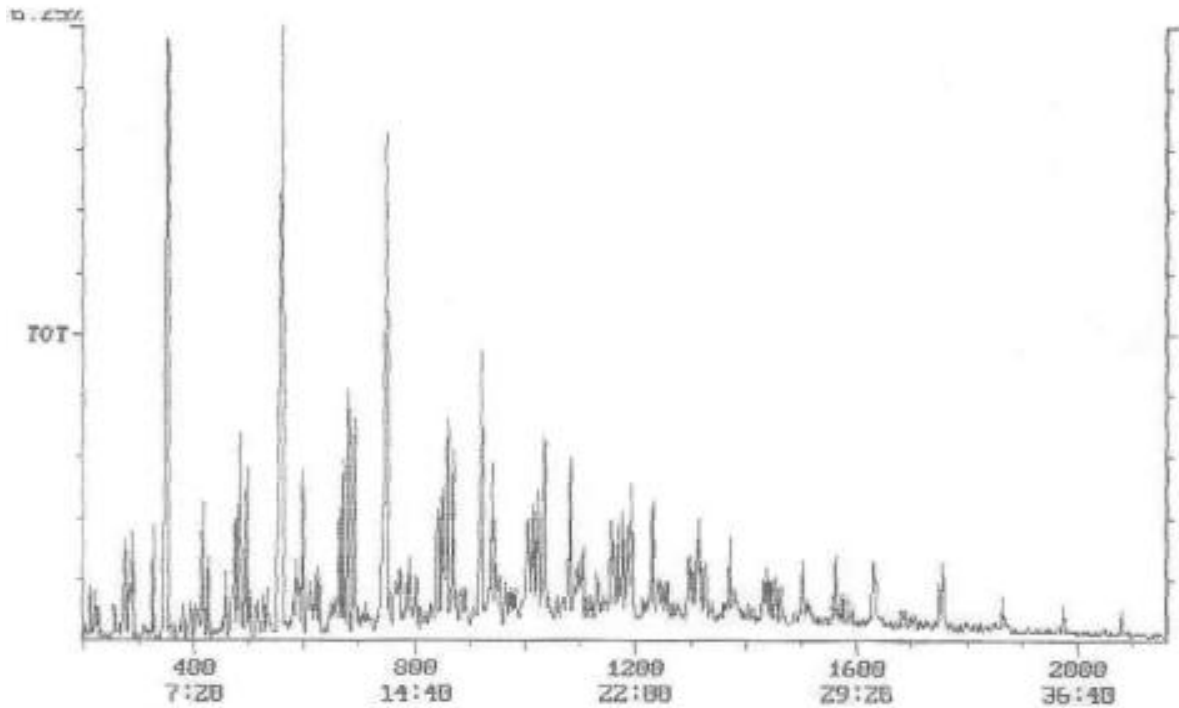
بخش آزمایشگاهی و استخراج

نمونه هایی از میعانات گازی از مکان های مختلف (از جمله گنبدلی، مزدوران و شوربچه)، به منظور عملیات آزمایشگاهی مختلف فراهم شد. در ابتدا ستون کروماتوگرافی به قطر ۵ و طول ۲۲ سانتیمتر انتخاب گردید. ۲/۳ پایین ستون از سیلیکاژل و ۱/۳ بالای آن از آلومینا به عنوان جاذب پر شد و حدود ۱ گرم سولفات سدیم برای جذب احتمالی آب در بالای ستون قرار گرفت. ابتدا مواد جاذب سیلیکاژل و آلومینا، به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار داده شد تا بخارهای آن تبخیر و جداسازی شود. اندازه ذرات سیلیکاژل ۱۴۰ آنگستروم از نوع ۹۳۲، ساخت

1. Biomarkers
2. Urea Adduction



شکل ۲ الف- کروماتوگرام نمونه قبل از فرایند اضافه شدن اوره



شکل ۲ ب- کروماتوگرام نمونه بعد از فرایند اضافه شدن اوره

درجه سانتیگراد با سرعت ۵ درجه بر دقیقه و زمان توقف دمای اولیه ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. دستگاه طیف‌سنج جرمی با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت و دمای اتاق یونیزاسیون ۲۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردید. سرعت طیف‌نگاری در محدوده جرمی ۳۵-۴۵۰ را در ۱ ثانیه طی کرده و برای روش مشاهده هر یون انتخابی، ۰/۴ ثانیه در نظر گرفته شده است.

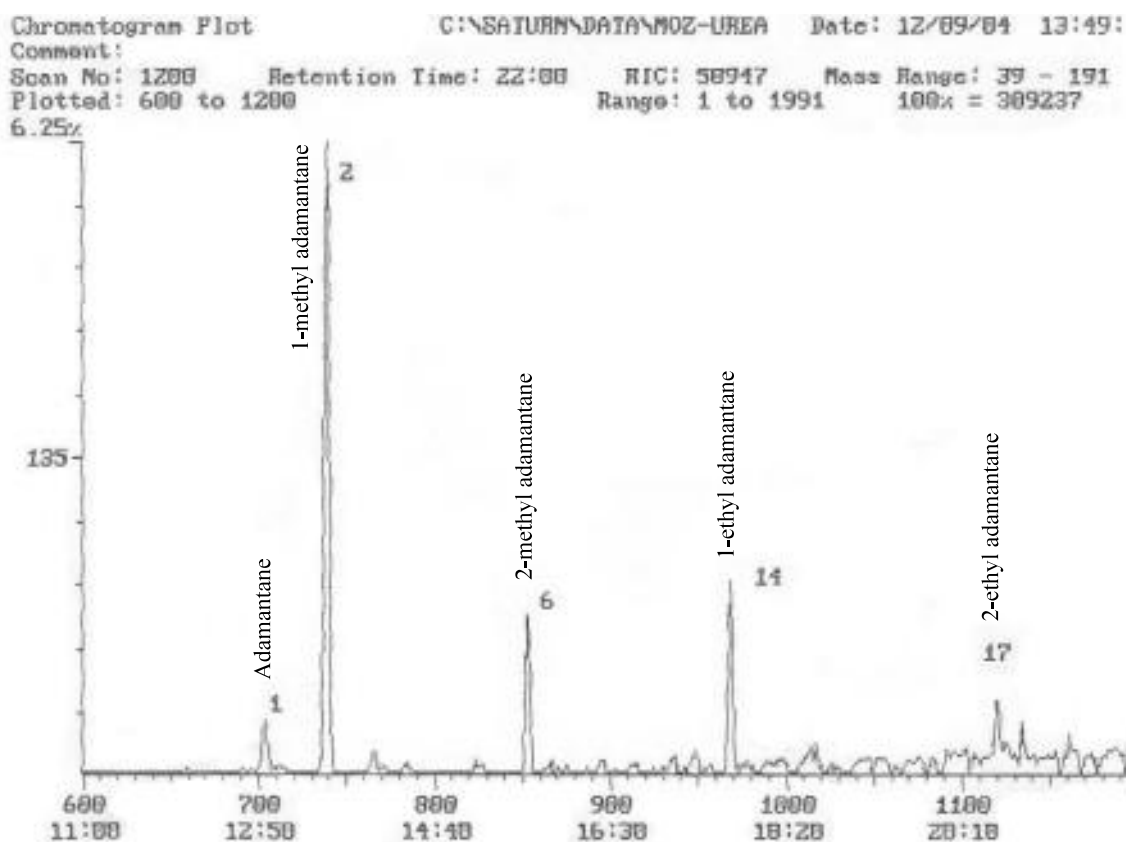
بحث و نتیجه‌گیری

شناسایی ترکیبات الماس‌واره و مشتقات متیل و اتیل آن‌ها به‌دلیل شاخص بودن طیف جرمی آنها در بین هیدروکربن‌ها، آسان است. برای شناسایی ترکیبات الماس‌واره از زمان بازداری، ضریب بازداری، طیف جرمی و الگوی کروماتوگرام جرمی استفاده شد. به‌عنوان نمونه شکل‌های ۳-۹، کروماتوگرام‌های جرمی ترکیبات شناسایی شده در نمونه مزدوران را نشان می‌دهد.

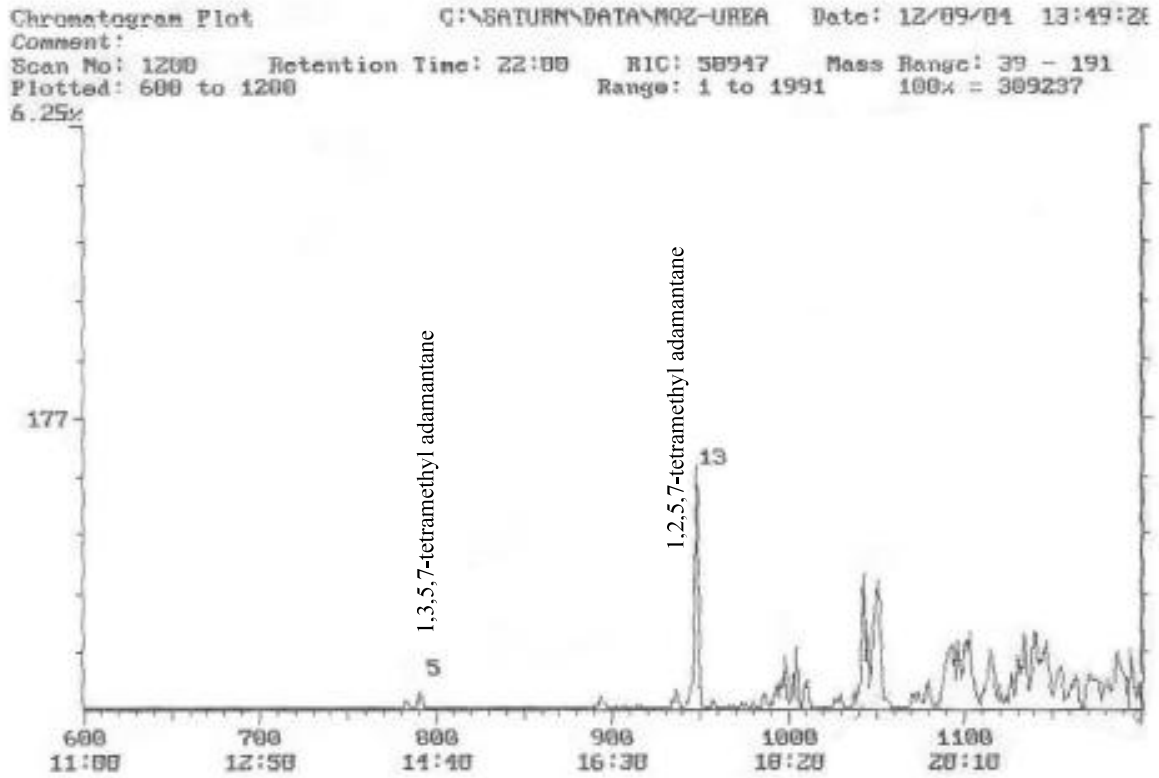
گاز نیتروژن استفاده شود. حلال نمونه به کمک جریان ملایم گاز نیتروژن تبخیر شده و به مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر تغلیظ می‌شود. ترکیبات استاندارد آدامنتان، ۱-متیل آدامنتان، ۲-متیل آدامنتان، ۱-متیل دی آمتان و دی آمتان با درجه خلوص ۹۸/۶ درصد از شرکت شورن تروندهایم کشور نروژ تهیه شد.

بخش دستگاهی

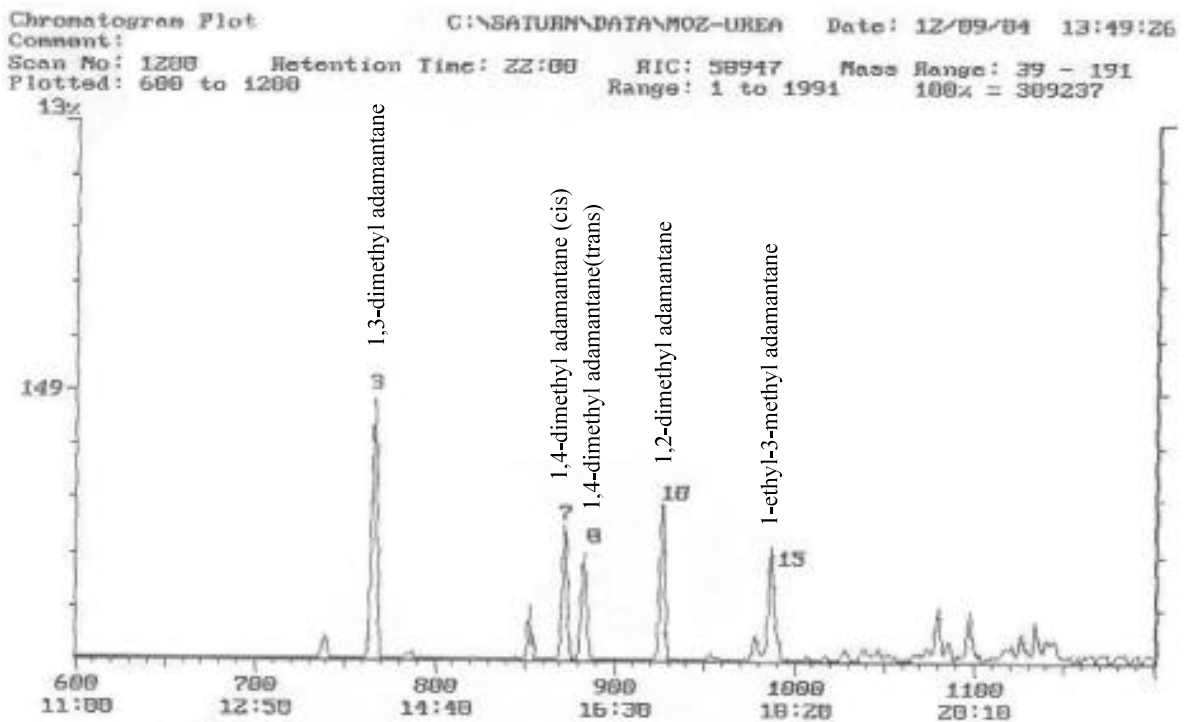
همه نمونه‌ها با دستگاه GC/MS از نوع تله یونی^۱ مدل Saturn II ساخت شرکت واریان که مجهز به ستون موئین CPSIL-8CB با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر و ضخامت لایه ۰/۲۵ میلی‌متر (۲۵۰ میکرومتر)، مورد آزمایش قرار گرفتند. محفظه تزریق از نوع split/splitless با زمان تاخیری ۰/۳ دقیقه و دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد آماده شد. گاز حامل هلیوم با جریان ۲ میلی‌لیتر بر دقیقه به‌کار گرفته شد. دمای آون برنامه‌ریزی شده از ۴۰ تا ۲۸۰



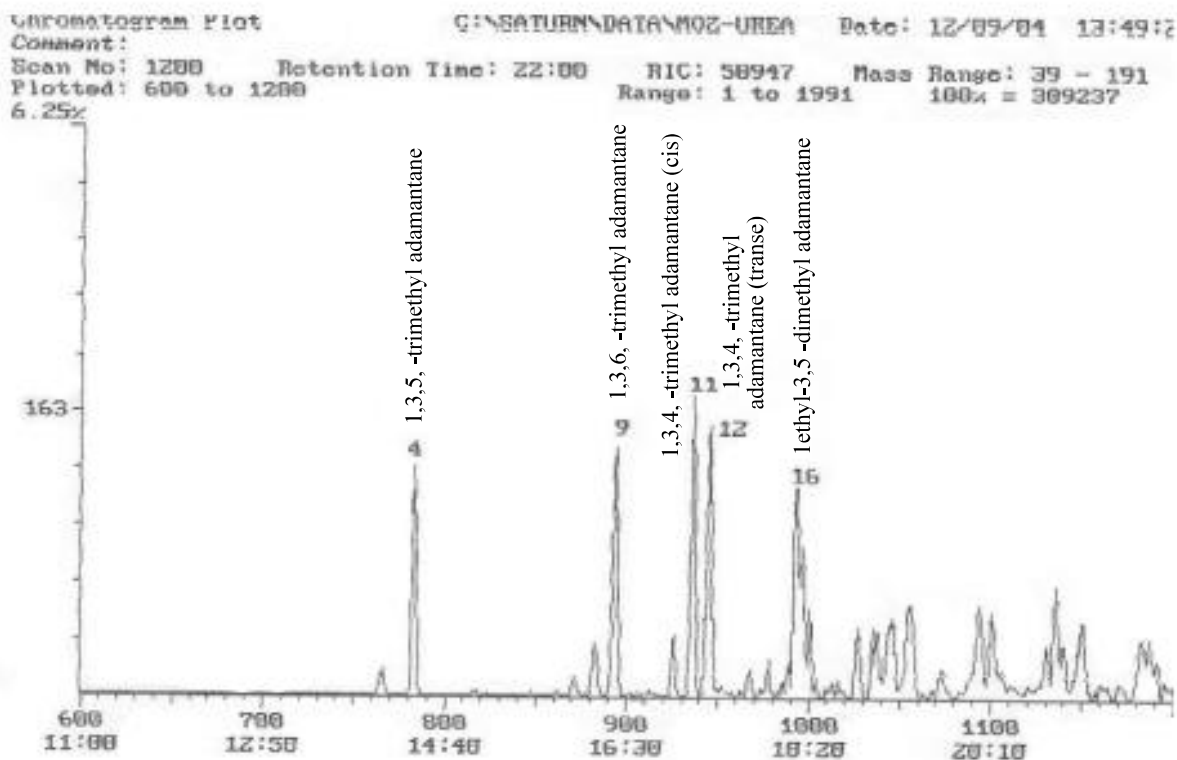
شکل ۳- کروماتوگرام جرمی ۱۳۵ M/Z نمونه مزدوران



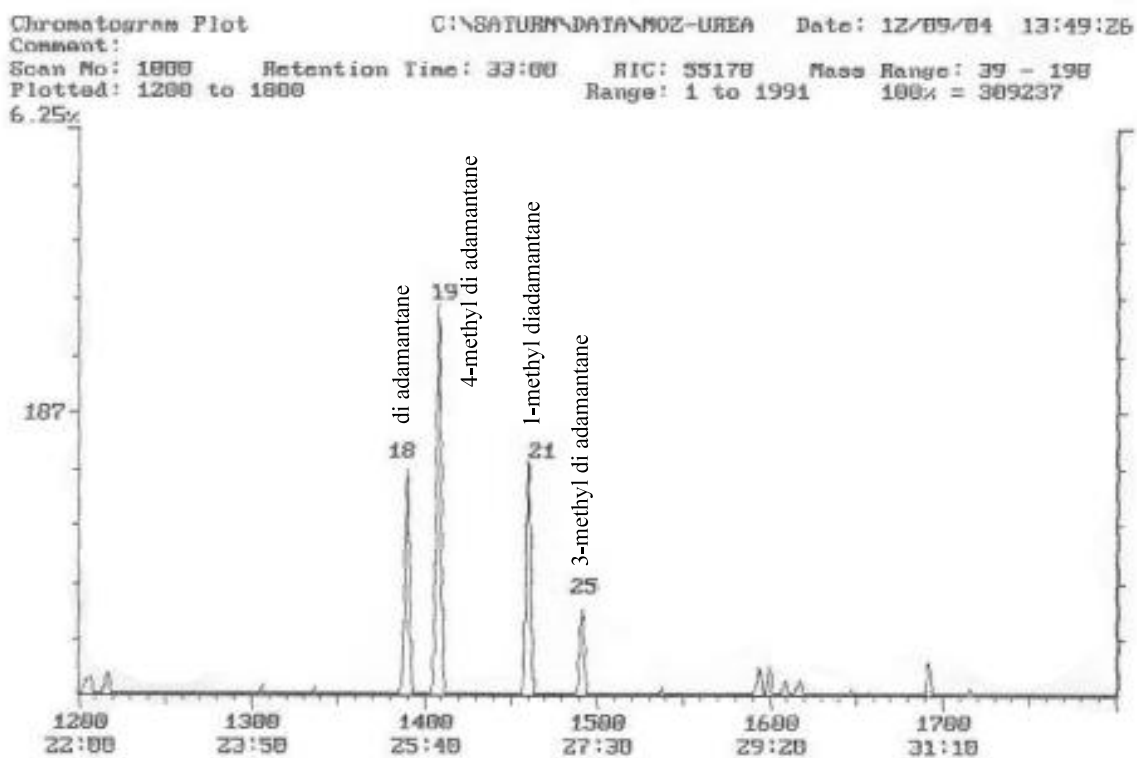
شکل ۴- کروماتوگرام جرمی ۱۷۷ M/Z نمونه مزدوران



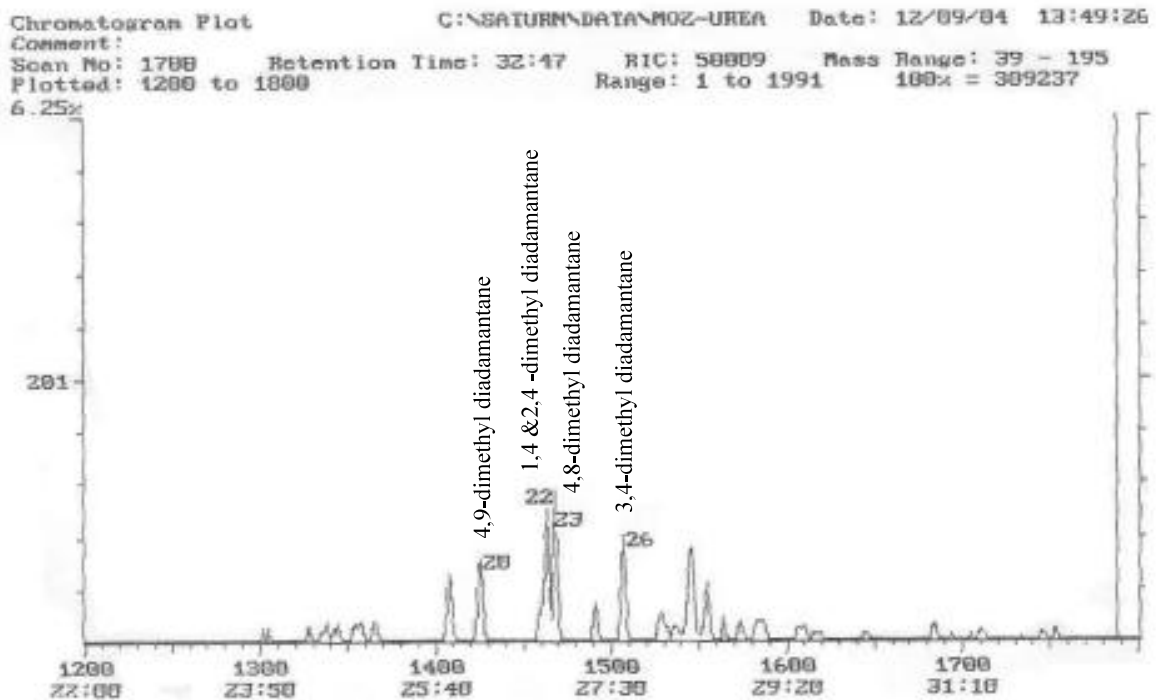
شکل ۵- کروماتوگرام جرمی ۱۴۹ M/Z نمونه مزدوران



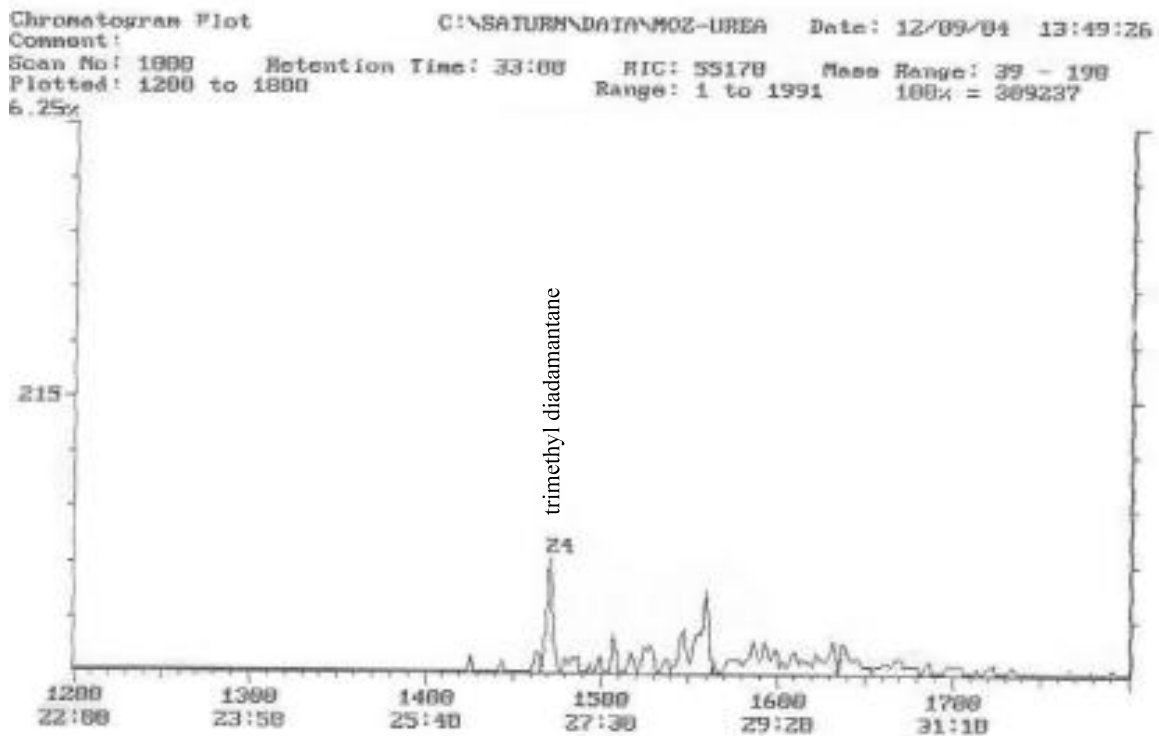
شکل ۶- کروماتوگرام جرمی M/Z ۱۶۳ نمونه مزدوران



شکل ۷- کروماتوگرام جرمی M/Z ۱۸۷ نمونه مزدوران



شکل ۸- کروماتوگرام جرمی M/Z ۲۰۱ نمونه مزدوران



شکل ۹- کروماتوگرام جرمی M/Z ۲۱۵ نمونه مزدوران

طیف‌سنج جرمی طوری تنظیم می‌شود که یون یا یون‌های از پیش تعریف شده را تشخیص داده و بقیه یون‌ها را از محیط خارج می‌کند. حساسیت این روش در بعضی مواقع به صد برابر حالت معمولی می‌رسد. شکل‌های ۹-۳ و جدول ۱ همگی به نمونه مزدوران مربوط می‌شود. در کروماتوگرام جرمی شکل ۳، پیک شماره ۱ ترکیب

تکنیک SIM روشی بسیار حساس است که عمدتاً برای اندازه‌گیری ترکیبات در مخلوط‌های بسیار پیچیده به‌کار می‌رود. اما در بعضی مواقع این روش، برای ردیابی و شناسایی ترکیبات (مخصوصاً برش‌های نفتی که شناسایی ترکیبات بیومارکر موردنظر باشند) مورد استفاده قرار می‌گیرد. مکانیسم عمل بدین صورت است که دستگاه

جدول ۱- نمونه مزدوران

ردیف	نام	فرمول مoleکولی	یون ویژه m/z	نقطه جوش °C	زمان بازداری R.T(min)	ضریب بازداری R.I	غلظت تقریبی mg/l	پیک‌های شناسایی شده
۱	آدامتان	C ₁₀ H ₁₆	۱۳۶	۱۹۰	۱۲:۵۸	۱۰۷۷	۱/۶	۱
۲	۱-متیل آدامتان	C ₁₁ H ₁₈	۱۳۵	۱۹۴	۱۳:۳۵	۱۰۹۸	۴/۸۵	۲
۳	۱،۳ دی متیل آدامتان	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۱۹۷	۱۴:۰۴	۱۱۱۶	۴/۷۲	۳
۴	۱،۳،۵ تری متیل آدامتان	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۱۹۹	۱۴:۲۱	۱۱۲۱	۱/۵۲	۴
۵	۱،۳،۵،۷ تترا متیل آدامتان	C ₁₄ H ₂₄	۱۷۷	۲۰۱	۱۴:۳۰	۱۱۲۴	۰/۵	۵
۶	۲-متیل آدامتان	C ₁₁ H ₁₈	۱۳۵	۲۰۷	۱۵:۳۸	۱۱۶۵	۱/۰۲	۶
۷	۱،۴ دی متیل آدامتان (سیسی)	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۲۱۰	۱۵:۵۹	۱۱۷۰	۲/۴۵	۷
۸	۱،۴ دی متیل آدامتان (ترانس)	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۲۱۱	۱۶:۱۱	۱۱۷۷	۲/۱	۸
۹	۱،۳،۶ تری متیل آدامتان	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۲۱۲	۱۶:۲۲	۱۱۷۹	۲	۹
۱۰	۱،۲ دی متیل آدامتان	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۲۱۶	۱۶:۵۹	۱۱۸۸	۲/۷۵	۱۰
۱۱	۱،۳،۴ تری متیل آدامتان (سیسی)	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۲۱۷	۱۷:۱۰	۱۲۰۳	۲	۱۱
۱۲	۱،۳،۴ تری متیل آدامتان (ترانس)	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۲۱۸	۱۷:۲۱	۱۲۰۷	۲/۲۵	۱۲
۱۳	۱،۲،۵،۷ تترا متیل آدامتان	C ₁₄ H ₂₄	۱۷۷	۲۱۹	۱۷:۲۳	۱۲۰۸	۱/۶	۱۳
۱۴	۱-اتیل آدامتان	C ₁₂ H ₂₀	۱۳۵	۲۲۱	۱۷:۴۵	۱۲۱۷	۱/۱۷	۱۴
۱۵	۱-اتیل ۳، متیل آدامتان	C ₁₃ H ₂₂	۱۴۹	۲۲۳	۱۸:۰۵	۱۲۳۹	۲/۳۷	۱۵
۱۶	۱-اتیل ۳،۵ دی متیل آدامتان	C ₁₄ H ₂₄	۱۶۳	۲۲۵	۱۸:۱۳	۱۲۴۴	۲/۱	۱۶
۱۷	۲-اتیل آدامتان	C ₁₂ H ₂₀	۱۳۵	۲۲۷	۲۰:۳۲	۱۳۲۷	۰/۵۷	۱۷
۱۸	دی آمتان	C ₁₄ H ₂₀	۱۸۸	۲۷۲	۲۵:۲۸	۱۵۰۶	۱/۷	۱۸
۱۹	۴-متیل دی آمتان	C ₁₅ H ₂₂	۱۸۷	۲۷۴	۲۵:۴۹	۱۵۱۵	۳/۱۷	۱۹
۲۰	۴،۹ دی متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₄	۲۰۱	۲۷۶	۲۶:۰۹	۱۵۴۲	۰/۵۵	۲۰
۲۱	۱-متیل دی آمتان	C ₁₅ H ₂₂	۱۸۷	۲۸۰	۲۶:۴۵	۱۵۵۸	۱/۸	۲۱
۲۲	۱،۴ و ۲،۴ دی متیل دی آمتان	C ₁₈ H ₂₈	۲۰۱	۲۸۱	۲۶:۴۹	۱۵۵۹	۱/۳۲	۲۲
۲۳	۴،۸ دی متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₄	۲۰۱	۲۸۲	۲۶:۵۶	۱۵۶۲	۱/۱۲	۲۳
۲۴	تری متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₆	۲۱۵	۲۸۲	۲۶:۵۸	۱۵۶۵	۰/۸۷	۲۴
۲۵	۳-متیل دی آمتان	C ₁₅ H ₂₂	۱۸۷	۲۸۵	۲۷:۲۰	۱۵۹۲	۰/۶۷	۲۵
۲۶	۳،۴ دی متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₄	۲۰۱	۲۸۶	۲۷:۳۸	۱۶۰۵	۰/۸۲	۲۶

بازداری ۱۳:۳۴ دقیقه ظاهر شده که دقیقاً با زمان بازداری ترکیب استاندارد آن یکسان می‌باشد. طیف جرمی ۱-متیل آدامنتان و ۲-متیل آدامنتان تقریباً یکسان بوده و دارای پیک پایه m/z ۱۳۵ می‌باشد که کاملاً با طیف استاندارد آنها مطابقت دارند. در ترکیب ۱-متیل آدامنتان، چون گروه متیل در محل اتصال پل قرار دارد (شکل ۱ قسمت I)، به محض کنده شدن گروه متیل، کاتیون شده یعنی ۱-آدامنتیل m/z ۱۳۵ پایدار و به مراتب از ۲-متیل آدامنتان پایدارتر خواهد بود. بدیهی است که پیک با m/z ۱۳۵ مربوط به کنده شدن گروه متیل می‌باشد. همچنین این رفتار را می‌توان در پیک‌های شماره ۳، ۷، ۸، ۱۰ و ۱۵ در شکل ۵ مشاهده کرد. اگر چند استخلاف در ساختمان آدامنتان صورت گیرد، فراوان‌ترین یون، مربوط به از دست دادن یک گروه متیل می‌باشد. برای مثال ترکیب ۱ و ۳ دی متیل آدامنتان دارای پیک پایه m/z ۱۴۹ بوده که مربوط به از دست دادن گروه متیل می‌باشد (شکل ۵). به همین روش در ترکیب ۵، ۳، ۱ تری متیل آدامنتان دارای پیک پایه m/z ۱۶۳ بوده که با از دست دادن گروه متیل حاصل می‌شود (شکل ۶).

آدامنتان با نقطه جوش ۱۹۰ را نشان می‌دهد. ترکیب آدامنتان در نمونه مزدوران با زمان بازداری ۱۲:۵۹ دقیقه نمایان شده است. از آنجایی که آدامنتان بین هیدروکربن‌های نرمال C_{10} و C_{11} ظاهر شده، ضریب بازداری آن محاسبه و ۱۰۷۴ تعیین شد. ضریب بازداری [۶] همه ترکیبات شناسایی شده، محاسبه و در جداول ۲ و ۳ درج شده است. ضریب بازداری در حالت روش برنامه‌ریزی دمایی طبق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$RI = 100z + \frac{T_R(x) - T_R(z)}{T_R(z+1) - T_R(z)}$$

که RI ضریب بازداری، z هیدروکربن نرمال و T_R زمان بازداری می‌باشد.

به دلیل آنکه نمونه‌های مورد آزمایش حاوی هیدروکربن‌های نرمال می‌باشند نیازی به تزریق مجدد هیدروکربن‌های نرمال نیست. پیک شماره ۱ شکل ۳ به آدامنتان مربوط می‌شود. بدیهی است که جرم ملکولی آدامنتان ۱۳۶ می‌باشد ولی پیک آن در گروه m/z ۱۳۵ (پیک شماره ۱) قرار گرفته که مربوط به پیک ایزوتوپی آن می‌باشد. پیک شماره ۲ ترکیب ۱-متیل آدامنتان با نقطه جوش ۱۹۴ درجه سانتیگراد و زمان

جدول ۲- نمونه شورپیچه

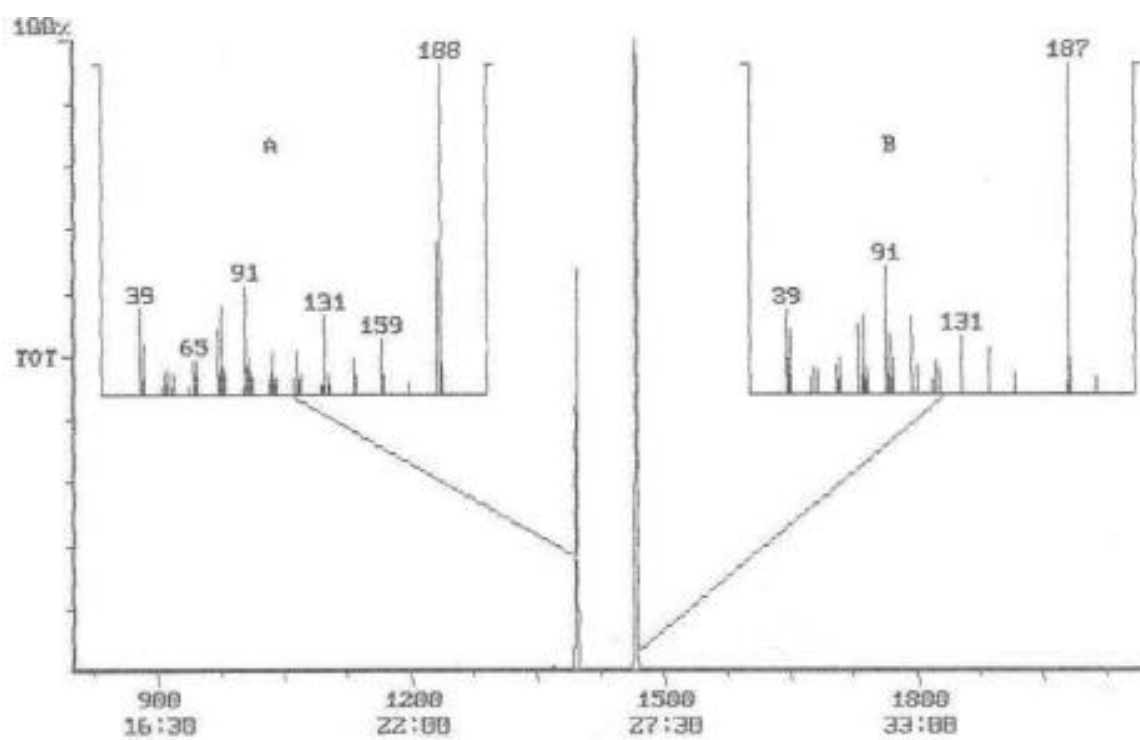
ردیف	نام ترکیب	فرمول ملکولی	یون ویژه m/z	نقطه جوش $^{\circ}C$	زمان بازداری R.T(min)	ضریب بازداری R.I	غلظت تقریبی mg/l	پیکهای شناسایی شده
۱	آدامنتان	$C_{10}H_{16}$	۱۳۶	۱۹۰	۱۲:۵۴	۱۰۷۲	۰/۱	۱
۲	۱-متیل آدامنتان	$C_{11}H_{18}$	۱۳۵	۱۹۴	۱۳:۳۶	۱۰۹۸	۰/۹	۲
۳	۱ و ۳ دی متیل آدامنتان	$C_{12}H_{20}$	۱۴۹	۱۹۷	۱۴:۱۴	۱۱۱۹	۰/۷	۳
۴	۲-متیل آدامنتان	$C_{11}H_{18}$	۱۳۵	۲۰۷	۱۵:۲۸	۱۱۶۹	۰/۱	۱
۵	۱ و ۴ دی متیل آدامنتان (سیس)	$C_{12}H_{20}$	۱۴۹	۲۱۰	۱۶:۰۴	۱۱۷۴	۰/۴	۷
۶	۱ و ۴ دی متیل آدامنتان (ترانس)	$C_{12}H_{20}$	۱۴۹	۲۱۱	۱۶:۱۵	۱۱۷۶	۰/۳	۸
۷	۱، ۲ دی متیل آدامنتان	$C_{12}H_{20}$	۱۴۹	۲۱۶	۱۷:۰۲	۱۱۹۹	۰/۳	۱۰
۸	۱-اتیل آدامنتان	$C_{12}H_{20}$	۱۳۵	۲۲۱	۱۷:۳۷	۱۲۱۳	۰/۱	۱۴
۹	۱-اتیل، ۳-متیل آدامنتان	$C_{13}H_{22}$	۱۴۹	۲۲۳	۱۸:۱۱	۱۲۴۳	۰/۲	۱۵
۱۰	۲-اتیل آدامنتان	$C_{12}H_{20}$	۱۳۵	۲۲۷	۱۸:۲۵	۱۳۴۶	۰/۱۱	۱۷
۱۱	دی آمتان	$C_{14}H_{20}$	۱۸۸	۲۷۲	۲۵:۳۰	۱۵۰۷	۰/۹	۱۸
۱۲	۴-متیل دی آمتان	$C_{15}H_{22}$	۱۸۷	۲۷۴	۲۵:۵۰	۱۵۱۵	۰/۷	۱۹
۱۳	۱-متیل دی آمتان	$C_{15}H_{22}$	۱۸۷	۲۸۰	۲۶:۴۶	۱۵۵۸	۰/۴	۲۱
۱۴	۳-متیل دی آمتان	$C_{15}H_{22}$	۱۸۷	۲۸۵	۲۷:۲۱	۱۵۹۲	۰/۰۷	۲۵

جدول ۳- نمونه گنبدلی

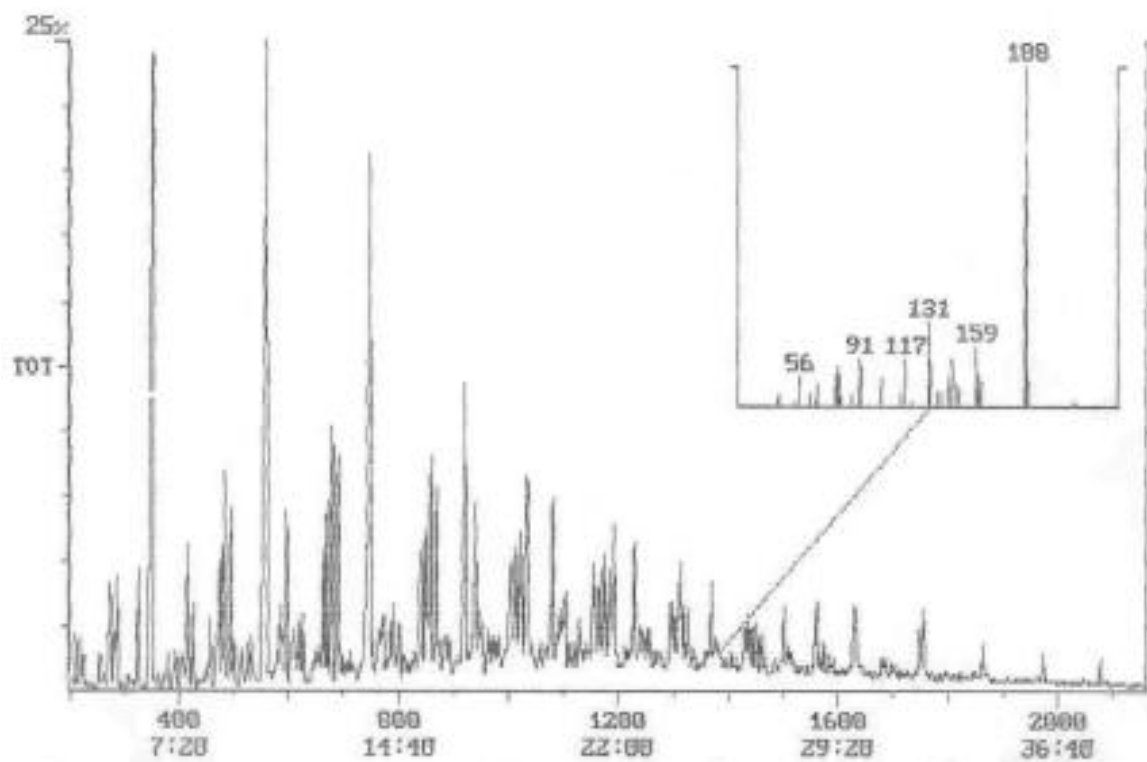
ردیف	نام	فرمول ملکولی	یون ویژه m/z	نقطه جوش °C	زمان بازداری R.T(min)	ضریب بازداری R.I	غلظت تقریبی mg/l	پیکهای شناسایی شده
۱	آدامنتان	C ₁₀ H ₁₆	۱۳۶	۱۹۰	۱۲:۵۸	۱۰۷۷	۰/۶	۱
۲	۱-متیل آدامنتان	C ₁₁ H ₁₈	۱۳۵	۱۹۴	۱۳:۳۵	۱۰۹۸	۳/۶۲	۲
۳	۱،۳ دی متیل آدامنتان	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۱۹۷	۱۴:۰۴	۱۱۱۶	۲/۸۳	۳
۴	۱،۳،۵ تری متیل آدامنتان	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۱۹۹	۱۴:۲۱	۱۱۲۱	۱/۳۴	۴
۵	۱،۴ دی متیل آدامنتان (سیس)	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۲۱۰	۱۵:۵۹	۱۱۶۰	۱/۷۰	۷
۶	۱،۴ دی متیل آدامنتان (ترانس)	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۲۱۱	۱۶:۱۱	۱۱۷۷	۲/۱	۸
۷	۱،۳،۶ تری متیل آدامنتان	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۲۱۲	۱۶:۲۱	۱۱۷۹	۱/۱۳	۹
۸	۱،۲ دی متیل آدامنتان	C ₁₂ H ₂₀	۱۴۹	۲۱۶	۱۶:۵۷	۱۱۸۷	۰/۹۵	۱۰
۹	۱،۳،۴ تری متیل آدامنتان (سیس)	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۲۱۷	۱۷:۱۰	۱۲۰۳	۰/۸۷	۱۱
۱۰	۱،۳،۴ تری متیل آدامنتان (ترانس)	C ₁₃ H ₂₂	۱۶۳	۲۱۸	۱۷:۱۱	۱۲۰۳	۱/۰۵	۱۲
۱۱	۱-اتیل ۳، متیل آدامنتان	C ₁₃ H ₂₂	۱۴۹	۲۲۳	۱۸:۰۴	۱۲۳۹	۰/۹۳	۱۵
۱۲	۱-اتیل ۳،۵ دی متیل آدامنتان	C ₁₄ H ₂₄	۱۶۳	۲۲۵	۱۸:۱۱	۱۲۴۳	۰/۹۵	۱۶
۱۳	دی آمتان	C ₁₄ H ₂₀	۱۸۸	۲۷۲	۲۵:۲۶	۱۵۰۵	۰/۱۲	۱۸
۱۴	۴-متیل دی آمتان	C ₁₅ H ₂₂	۱۸۷	۲۷۴	۲۵:۴۸	۱۵۱۵	۰/۳۹	۱۹
۱۵	۴،۹ دی متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₄	۲۰۱	۲۷۶	۲۶:۰۶	۱۵۴۱	۰/۱۱	۲۰
۱۶	۱-متیل دی آمتان	C ₁₅ H ₂₂	۱۸۷	۲۸۰	۲۶:۴۵	۱۵۵۸	۰/۱۶	۲۱
۱۷	۱،۴ و ۲،۴ دی متیل دی آمتان	C ₁₈ H ₂₈	۲۰۱	۲۸۱	۲۶:۴۷	۱۵۵۹	۰/۲۰	۲۲
۱۸	۴،۸ دی متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₄	۲۰۱	۲۸۲	۲۶:۵۴	۱۵۶۲	۰/۲۰	۲۳
۱۹	تری متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₆	۲۱۵	۲۸۲	۲۶:۵۶	۱۵۶۴	۰/۱۰	۲۴
۲۰	۳-متیل دی آمتان	C ₁₅ H ₂₂	۱۸۷	۲۸۵	۲۷:۱۹	۱۵۹۲	۰/۰۸	۲۵
۲۱	۳،۴ دی متیل دی آمتان	C ₁₆ H ₂₄	۲۰۱	۲۸۶	۲۸:۱۸	۱۶۳۷	۰/۲۰	۲۶

متیل آدامنتان با اختلاف نقطه جوش ۱ درجه می‌باشند در شکل ۶ مشاهده کرد. نکته مهم و جالب دیگر این است که پیک شماره ۱۶ نیز به دیاستروایزومر ترکیب ۱-اتیل، ۳ و ۵ دی متیل آدامنتان مربوط است که پیک آن دوتایی (شکل ۶) دیده می‌شود. ترکیب دی آمتان در پیک شماره ۱۸ با زمان بازداری ۲۵:۲۸ دقیقه و جرم ملکولی ۱۸۸ (شکل ۷) ظاهر شده که طیف جرمی و زمان بازداری آن کاملاً با ترکیب استاندارد آن مطابقت دارد. شکل ۱۰-الف، طیف جرمی ترکیب استاندارد دیامنتان و ۱-متیل دیامنتان را نشان می‌دهد.

اگر گروه‌های متیل یا اتیل در ملکول وجود داشته باشد و گروه اتیل در موقعیت اتصال پل قرار گیرد، پیک پایه به کنده شدن گروه اتیل نسبت داده می‌شود (شکل ۱ قسمت I) [۷]. نکته بسیار مهم در کروماتوگرام جرمی شکل ۵ این است که پیک‌های شماره ۷ و ۸ مربوط به دو ایزومر سیس و ترانس ۱ و ۴ دی متیل آدامنتان است که نقاط جوش آنها یک درجه اختلاف دارد و کاملاً از یکدیگر جداسازی شده‌اند. این جداسازی را می‌توان در پیک‌های شماره ۱۱ و ۱۲ نیز که مربوط به سیس و ترانس ۳، ۴، ۱ تری



شکل ۱۰ الف- طیف جرمی A (دیامتان) و B (۱-متیل دیامتان)



شکل ۱۰ ب- طیف جرمی دیامتان در نمونه

نتیجه گیری

همان طور که در ابتدا مطرح شد، ترکیبات الماس واره با جرم های ملکولی مختلف سبک و سنگین در نفت خام و میعانات گازی یافت می شوند. با توجه به اینکه چند سالی است که دانشگاه ها و مراکز تحقیقاتی در زمینه الماس واره ها تحقیق می کنند پژوهشگاه صنعت نفت برای اولین بار موفق به شناسایی ترکیبات الماس واره شد.

به طور کلی با انجام مراحل استخراج با کروماتوگرافی ستونی برای جداسازی ترکیبات آروماتیک و سیر شده از یکدیگر و همچنین فرایند اضافه شدن اوره برای جداسازی ترکیبات حلقوی سیر شده از ترکیبات خطی سیر شده و سپس به کارگیری دستگاه GC/MS و تکنیک SIM، می توان ترکیبات الماس واره سبک را شناسایی کرد.

برای شناسایی ترکیبات الماس واره سنگین (از تترامنتان به بالا) توصیه می شود که ابتدا از تکنیک پیرولیز برای شکستن و خارج کردن ترکیبات هیدروکربنی که اطراف ملکول های الماس واره را محاصره کرده اند، استفاده شود.

تشکر و قدردانی

از آقای ناصر خاکپور به دلیل همکاری در امر نمونه برداری از مناطق نفت خیز و همچنین از آقای مهندس محمدرضا طلائی در طیف گیری نمونه ها با دستگاه GC/MS تشکر و قدردانی می شود.

همچنین طیف جرمی دیامنتان موجود در نمونه در شکل ۱۰ ب، مشخص شده است. مشتقات متیل دی آدامنتان دارای سه ایزومر می باشد که از همدیگر قابل تفکیک می باشند. طیف جرمی هر سه ایزومر دارای پیک پایه m/z ۱۸۷ بوده که یک گروه متیل از کل ملکول خارج شده است. همان طور که در شکل ۷ مشخص است، پیک شماره ۱۸ به دی آمنتان با زمان بازداری ۲۵:۲۸ دقیقه مربوط است، که ترکیب استاندارد آن در ۲۵:۳۶ دقیقه ظاهر شده است.

یکی از ویژگی های مهم جداول ۱ و ۲ و ۳، مرتب شدن ترکیبات الماس واره شناسایی شده بر اساس افزایش نقطه جوش آنها می باشد. این جداول به ترتیب مربوط به نمونه مزدوران، شوریجه و گندلی می باشد. همچنین زمان بازداری و ضرایب بازداری ترکیبات نیز افزایش صعودی داشته است. بدیهی است که ضریب بازداری با زمان بازداری متناسب است. مثلاً با افزایش زمان بازداری یک ترکیب، ضریب بازداری آن نیز افزایش می یابد. ستون اول هر جدول نام ترکیبات شناسایی شده، ستون های بعدی به ترتیب مربوط به فرمول ملکول، یون ویژه یا پیک پایه است (یون ویژه یونی است که فراوان ترین یون ترکیب بوده که معمولاً پیک پایه می باشد ولی در بعضی مواقع به علت تداخل پیک پایه با ماتریس نمونه از یون دیگری که فراوان ترین و پایدارتری یون ترکیب می باشد استفاده می شود). یون ویژه معمولاً با تکنیک حساس SIM همراه است که با سرعت مناسب برای طیف نگاری ترکیبات مخصوص به کار گرفته می شود.

منابع

- [1] Dahl J.E., Liu S.G., & Carlson R.M.K., "Isolation and structure of higher diomondoids nanometer-sized diamond molecules", J.Science., 299, pp. 95-98, 2003.
- [2] Charles Choi, *Diamondoids can be refined from crude Oil*, www.chevrotexaco.com, pp.1-4, 2004.
- [3] Ball P., "Preparation of diamondoids", Nature, 399, pp. 37-54, 1999.
- [4] Shimoyama. A & Hikaru Yabuta, "Mono - and bicyclic alkanes and diamondoid hydrocarbons in the cretaceous/ Tertiary boundary sediments at Kawaruppu, Hokkaido, Japan", Geochemical journal, Vol. 36, pp. 173-189, 2002.
- [5] Maequert J.R., Dellow G.B. & Freitas E.R., "Determination of normal paraffins in petroleum heavy distillates by urea adduction and gas chromatography", J.Analytical Chemistry, Vol. 40, pp. 1633-1637, 1968.
- [6] Hala S., Eyem J., Burkhard J. & Ianda S. "Retention indices of adamantanes," J.Chromatographic Science, Vol. 8, pp. 203-209, 1970.
- [7] William S.Wingert, "GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in smack over petroleum", J.Fuel. Vol. 71, pp. 37-43, 1992.
- [8] Mansoori G.A., *Diamondoids*, www.tigger.uic.edu, pp.1-4, 2002.