

GCMS 法分析原油中典型饱和烃类生物标志物

GCMS-430

摘要：海洋石油污染会导致大量海洋生物死亡，对渔业和旅游业造成严重影响，因此查找溢油源头显得极为重要，但是，海面溢油易受到多种降解作用使得查找肇事者变得尤为困难。本文参照《海面溢油鉴别系统规范》(GB/T 21247-2007) 标准，使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 分析了原油中饱和烃类生物标志物，利用“油指纹”技术鉴定溢油来源，方法简单快速，抗污染能力强，能够用于海面溢油溯源鉴定工作。

关键词：气相色谱质谱联用仪 油指纹 生物标志物 海面溢油

随着海洋经济和航运业的迅速发展，海上石油勘探、开发等技术不断更新，海洋石油泄露事件屡有发生并逐年增加。海面溢油污染不仅会导致大量海鸟和鱼类死亡，同时会影响当地渔业、旅游业的发展。海面溢油易受风化作用、氧化作用、乳化和生物降解等作用影响，使得查找肇事者变得尤为困难。因此，快速准确确定溢油污染源，采取有效措施，对减少溢油事故造成的损失起到了关键作用。

《海面溢油鉴别系统规范》(GB/T 21247-2007) 利用“油指纹”技术实现了快速准确鉴别海面溢油来源，

并规定了海面溢油样品分析流程，为实验室分析工作提供了技术指导。

本文参考《海面溢油鉴别系统规范》(GB/T 21247-2007) 标准，利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 分析了标准原油及模拟溢油样品中典型饱和烃类生物标志物（正构烷烃、姥鲛烷、植烷），实现了利用“油指纹”技术来鉴别原油样品的来源。结果表明，岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪完全能满足石油生物标志物分析的要求，能够用于海面溢油鉴定工作。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：DB-5MS Ultra Inert (30 m×0.25 mm× 0.25 μm)

柱温程序：50°C (2 min)_6°C /min_300°C (16 min)

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

采集模式：SIM，离子信息见表 1

载气控制方式：恒定柱流量

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样口温度：290 °C

进样模式：不分流进样（进样时间 1 min）

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

1.3 “油指纹”鉴定原理

油指纹：在不同油品中，油品中含有的生物标志物种类、含量及其含量比值均不同，并具有特征性，在一定条件下，油品的特征谱图及其数字化后的数据称为“油指纹”。

诊断比值：油品中某些生物标志物的含量比值，能够表征不同油品的各自的化学组成，用于判断两份油品来源是否一致，称为“诊断比值”。

本研究参照 GB/T 21247-2007 标准，选取正构烷烃、姥鲛烷和植烷三类化合物为目标生物标志物；选取典型诊断比值作为判断标准，判断模拟溢油样品和标准原油样品之间归属关系。诊断比值及定义见表 1，各生物标志物 GCMS 参数见表 2。

表 2 诊断比值及定义

No.	诊断比值	定义
1	nC17/Pr	正十七烷 / 姥鲛烷
2	nC18/Ph	正十八烷 / 植烷
3	Pr/Ph	姥鲛烷 / 植烷
4	(C19+C20) / (C19~C22)	(正十九烷 + 正二十烷) / (正十九烷 + 正二十烷 + 正二十一烷 + 正二十二烷)

■ 样品前处理

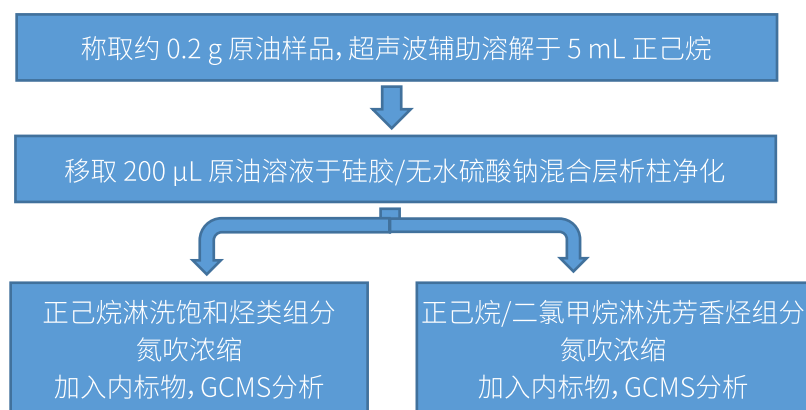


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 典型生物标志物标准溶液谱图

生物标志物及内标物混合标准溶液色谱图见图 2 所示, 各组分信息见表 1, 各组分质量色谱图见图 3。

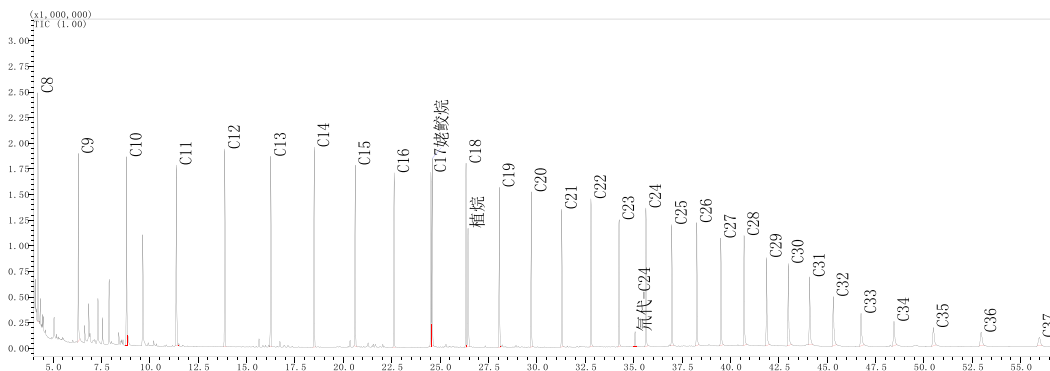


图 2 生物标志物及内标物 TIC 图 (500 ng/mL)

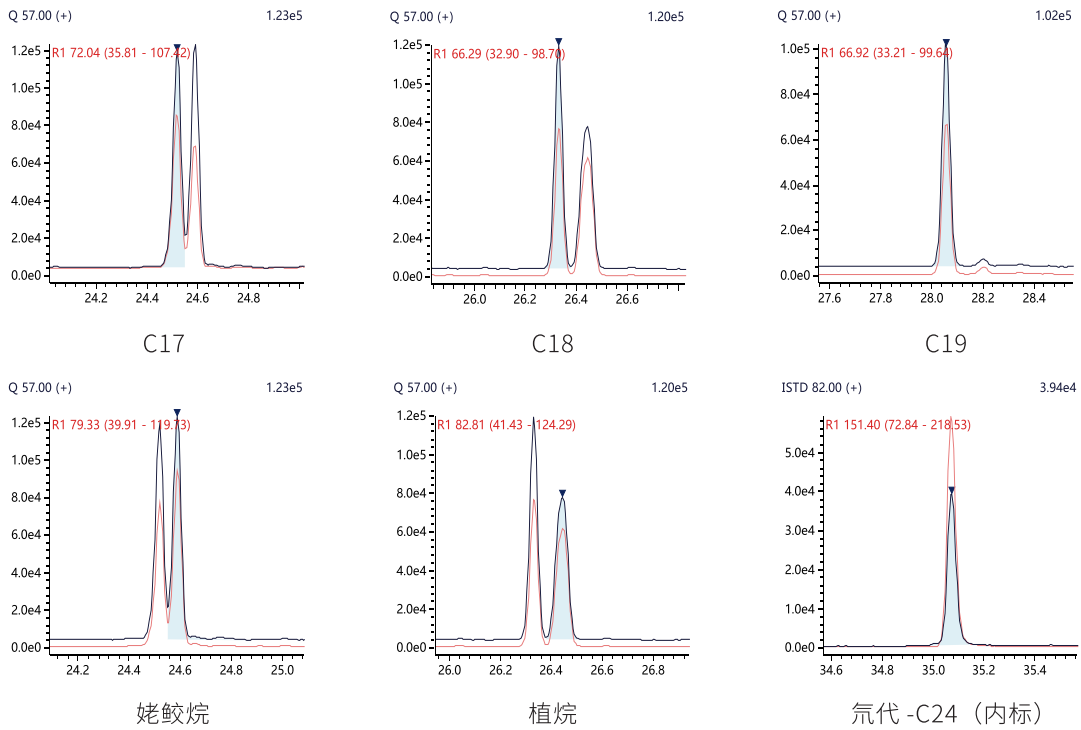


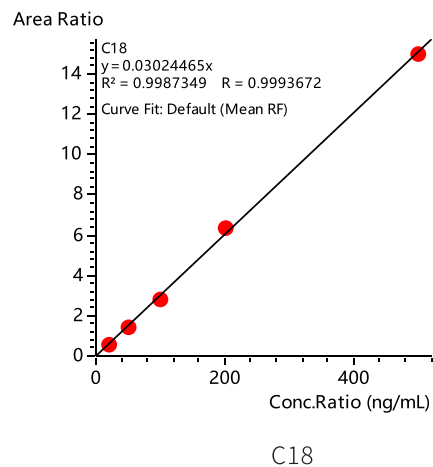
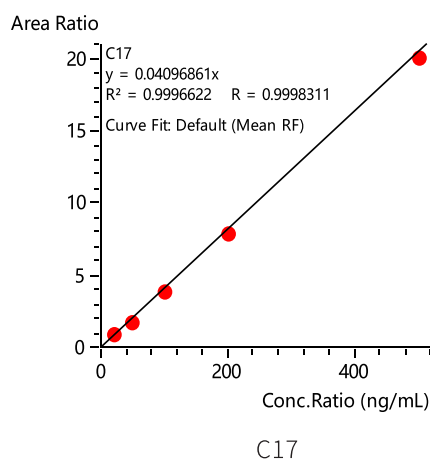
图 3 部分化合物质量色谱图 (100 ng/mL)

表 2 各生物标志物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	正构烷烃	alkanes	-	-	57	43, 85, 71
2	姥鲛烷	pristane	1921-70-6	24.589	57	43, 85, 71
3	植烷	phytane	638-36-8	26.444	57	43, 85, 71
4	氘代-C24	n-tetracosane-D50	16416-32-3	35.069	82	66, 50, 98

3.2 标准曲线和检出限

配制浓度分别为 20、50、100、200、500 ng/mL 的混合标准溶液系列，其中内标氘代-C24 浓度为 100 ng/mL。经 GCMS 测定，得到各组分校准曲线，以目标组分与内标物的相对响应因子 (RRF) 进行校正。根据最低浓度点标准溶液以 3 倍信噪比计算各化合物组分的检出限，部分化合物标准曲线及检出限如表 2 所示。



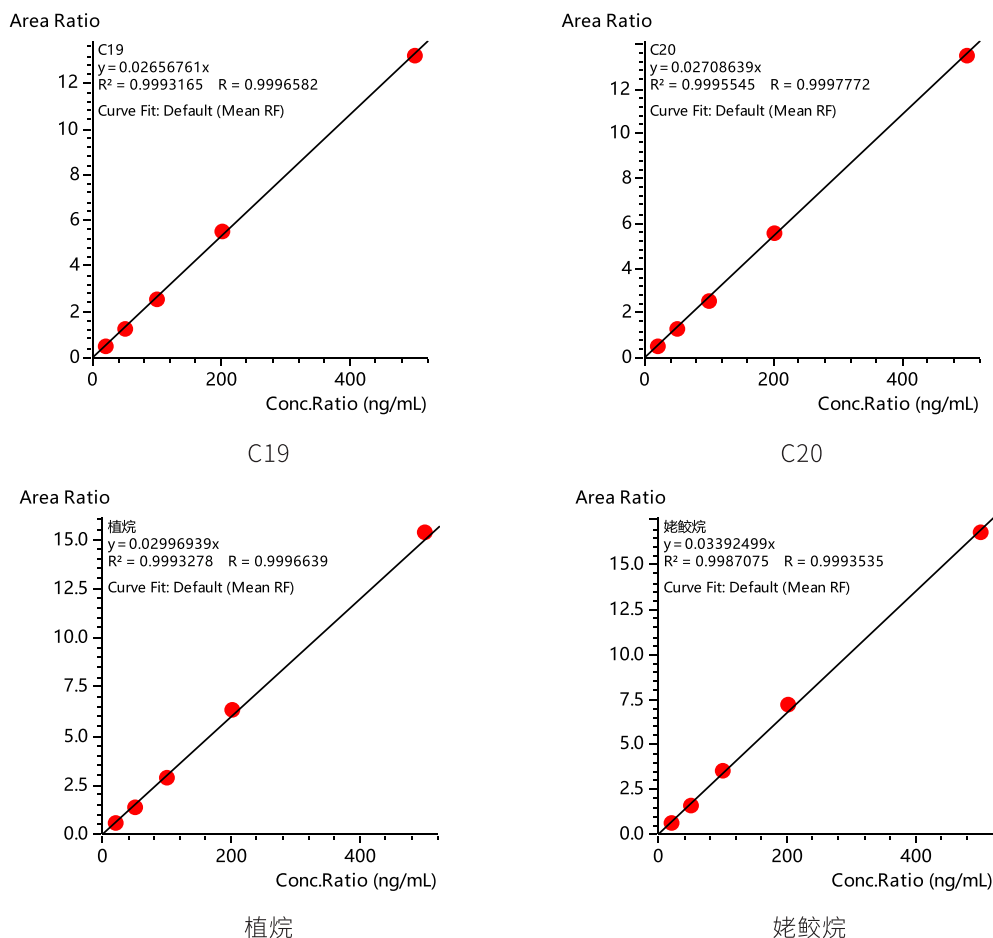


图 4 部分化合物标准曲线图

表 2 各化合物标准曲线信息及检出限

No.	化合物	相关系数	RRF RSD (%)	检出限 (ng/mL)
1	C17	0.9992	19.6	0.38
2	C18	0.9993	4.52	0.25
3	C19	0.9996	3.02	0.62
4	姥鲛烷	0.9994	5.81	0.28
5	植烷	0.9997	4.73	0.44
6	C20	0.9998	4.04	0.77
7	C21	0.9999	3.27	0.31
8	C22	0.9998	5.21	0.58

3.3 溢油结果判断

制备 4 份原油样品, 其中 3 份样品直接采集自 3 处不同油井 (标准油样), 另一份样品为 3 份标准油样其中一份, 与海水混合搅拌后作为模拟溢油样品。采用文中所述方法处理分析 4 份样品, 其中模拟溢油样品平行处理 2 次并计算对应诊断比值。典型生物标志物含量结果见表 3, 诊断比值见表 4。

表 3 典型生物标志物含量结果

No.	化合物名称	标准油样 1 (ng/mL)	标准油样 2 (ng/mL)	标准油样 3 (ng/mL)	溢油样品 1 (ng/mL)	溢油样品 2 (ng/mL)
1	C17	22.14	402.89	836.79	485.22	483.98
2	姥鲛烷 (Pr)	N.D.	328.98	316.27	410.73	377.10
3	C18	6.93	430.10	904.31	521.38	500.63
4	植烷 (Ph)	N.D.	521.73	326.27	634.83	612.90
5	C19	33.58	556.62	1124.99	673.26	646.49
6	C20	9.29	564.52	1075.63	683.18	655.42
7	C21	N.D.	751.91	1414.36	899.92	862.37
8	C22	8.41	707.89	1135.17	842.60	803.86

注: N.D. 表示未检出

表 4 标准油及模拟溢油样品诊断比值

No.	诊断比值	标准油样 1	标准油样 2	标准油样 3	溢油样品 1	溢油样品 2
1	nC17/Pr	-	1.2247	2.6458	1.1814	1.2834
2	nC18/Ph	-	0.8244	2.7717	0.8213	0.8168
3	Pr/Ph	-	0.6306	0.9694	0.6470	0.6153
4	(C19+C20) / (C19~C22)	0.8360	0.4344	0.4633	0.4377	0.4386

参照 GB/T 21247-2007 标准, 若两个诊断比值之差的绝对值不超过重复性限, 则判定两个诊断比值一致。分别比较两份模拟溢油样品诊断比值均值与 3 份标准油样对应诊断比值, 判断模拟溢油样品来源, 诊断比值比较结果见表 5。

表 5 诊断比值比较结果

No.	诊断比值	标准油样 1		标准油样 2		标准油样 3	
		差值	重复性限	差值	重复性限	差值	重复性限
1	nC17/Pr	1.2324	0.0863	0.0077	0.1720	1.4134	0.2715
2	nC18/Ph	0.8191	0.0573	0.0053	0.1150	1.9526	0.2514
3	Pr/Ph	0.6311	0.0442	0.0006	0.0883	0.3382	0.1120
4	(C19+C20) / (C19~C22)	0.3978	0.0892	0.0038	0.0611	0.0251	0.0631

注: 参照 GB/T 21247-2007 标准, 重复性限 (r95%) = 2.8 × S × 5%, S——样本均值

由表 5 判断, 模拟溢油样品与标准油样 2 各诊断比值均一致, 因此判断溢油样品归属于 2 号标准油。

■ 结论

本文利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 分析了原油样品中典型饱和烃类生物标准品, 并参照 GB/T 21247-2007 标准计算出各生物标志物含量及诊断比值, 通过比较诊断比值, 判断模拟溢油样品的来源。该方法简单快速, 在 20~500 ng/mL 浓度范围内各目标组分相对响应因子的相对标准偏差均小于 20%, 完全满足 GB/T 21247-2007 《海面溢油鉴别系统》分析要求, 可用于溢油鉴定分析。

岛津应用云

