

全二维 GC×GC-qMS 检测费托合成油成分

GCMS-598

摘要： 本文建立了全二维 GC×GC-qMS 用于费托合成油成分分析的方法。使用全二维气相色谱质谱联用仪对样品进行采集，然后进行 NIST20 谱库检索功能以及全二维的族分离效应和瓦片效应对群峰进行分类。结果表明：全二维气相色谱较常规气相色谱具有更大的峰容量、更强的分离能力和高灵敏度，结合岛津 GCMS-QP2020 NX 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够为费托合成油等复杂油品的测定提供准确的分析结果。

关键词： 全二维气相色谱质谱联用仪 费托合成油 成分分析

技术特点：

- ❖ 全二维气相色谱由两根色谱柱串联组成，较常规气相色谱具有更大的峰容量、更强的分离能力和高灵敏度。
- ❖ 化合物分布遵循族分离效应和瓦片效应，可以非常简便、直观地得到费托合成油的组成信息。

在目前碳中和的国际大背景下，欧盟率先提出可持续航空燃料 (SAF)，与传统石油基航煤相比，SAF 在全生命周期二氧化碳排放可减少 50% 以上，最高可以达到 85%。欧盟要求，2025 年起 SAF 强制掺混比例从 2% 开始逐年提高，直至 2050 年达到 70%。如今，全球 SAF 发展仍处于初级阶段，但已描出了一条高速增长曲线。在 ASTM 发布的 D7566—2024a 版本中，FT (费托合成) 被认定为是当前 SAF 的主要生产工艺。FT 工艺主要是将合成气 (一氧化碳和氢气的混合气体) 转化为费托合成油 (长链烷烃)，最后经加氢改质工艺，生产生物柴油和航煤。因此费托合成油成分分析对于各大能源企业的研发具有重要参考价值。

全二维气相色谱 (GC×GC) 是 20 世纪 90 年代发

展起来的一种分离复杂混合物的全新手段，它把分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱通过调制器 (或称调制解调器) 以串联方式连接在一起的二维气相色谱柱系统。全二维气相色谱比普通一维气相色谱具有分辨率更高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等优点。目前，全二维气相色谱已在食品、石化产品、香精、环境研究等多个领域得到应用。

本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS)，建立了费托合成油的仪器分析方法和体积归一化定量分析方法。结果表明，GC×GC-qMS 为费托合成油成分的分析提供了很好的手段，用所建立的方法可以非常简便、直观地得到费托合成油的组成信息。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 全二维气相色谱质谱联用仪 (配 ZOEX 公司调制解调器)

1.2 分析条件

色谱柱一	: Rtx-Wax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm		
色谱柱二	: BPX-1, 2.7 m×0.1 mm×0.1 μm		
柱温程序	: 40°C (2 min)_2°C /min_240°C (10 min)		
进样口温度	: 250°C	离子源温度	: 230°C
载气控制	: 恒压模式, 293.1 KPa	接口温度	: 240°C
进样方式	: 分流 (分流比 20:1)	采集频率	: 33 HZ
进样量	: 1 μL	采集方式	: SCAN
调制周期	: 14.4 sec	质量范围	: 40~500 amu

1.3 样品制备

取费托合成油置于 1.5 mL 进样小瓶中，直接上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 费托合成油出峰谱图

影响 GC×GC 分离的因素主要有温度、固定相和柱参数。通常，全二维色谱柱系统主要有两套：一套是以较长的或者液膜较厚的非极性柱作为第一柱，组分按沸点高低进行分离，以较短的或者液膜较薄的中等极性或者极性柱作为第二柱，组分按官能团性质进行分离，结合程序升温，可以实现正交分离，这套色谱柱被称为非极性-极性体系，简称 NP 柱体系（后用此简写）。在油品分析中，NP 体系能够较好的分离不饱和的芳香烃组分，而对饱和烷烃和环烷烃分离效果较差。另一套是以较长的或者液膜较厚的极性柱作为第一柱，组分分布同时受沸点和官能团影响，以较短的或者液膜较薄的非极性或弱极性柱作为第二柱，组分按沸点进行分离。这套色谱柱被称为极性-非极性体系，简称 PN 柱体系（后用此简写）。费托合成油的成分主要是烷烃，芳香烃含量相对较少，所以本文采用了第二套 PN 柱体系进行分离测试。

本文选取了两种费托合成油在全二维气质上上机测试，采集得到的数据，经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，设置合适的积分条件后，利用 NIST20 标准谱库对各色谱峰进行自动检索。图 1、图 2 分别为 1 号、2 号费托合成油样品的全二维色谱图。

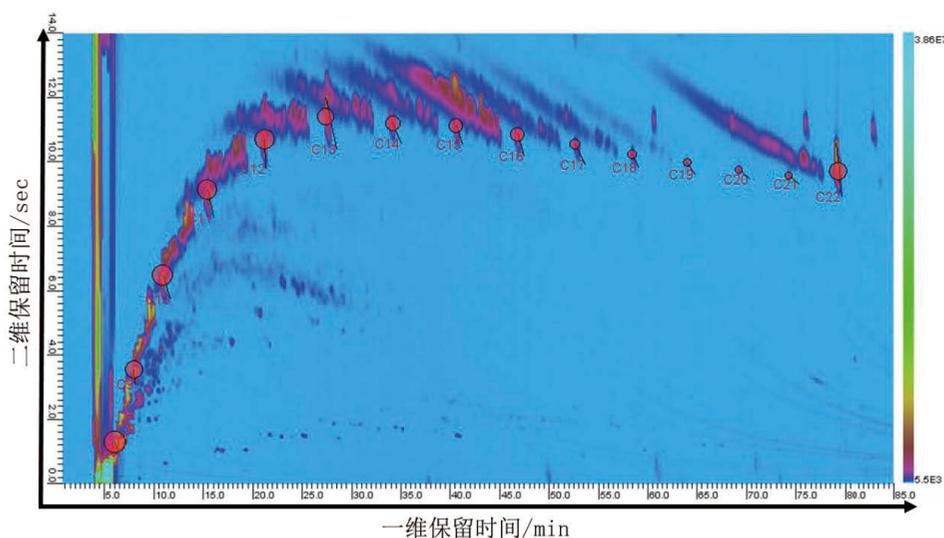


图 1 1 号费托合成油的全二维色谱图

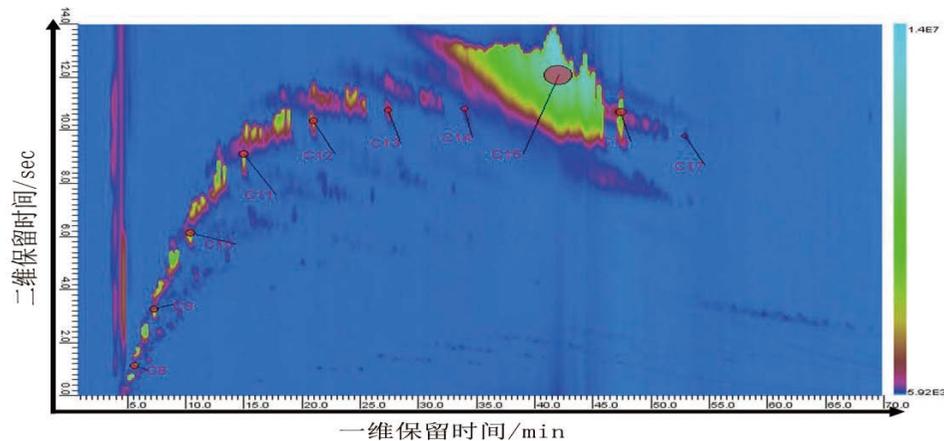


图 2 2 号费托合成油的全二维色谱图

从图 1 和图 2 可以看出两个费托合成油样品有明显区别，1 号费托合成油含较高碳数的烷烃，2 号费托合成油环烷烃含量略高。

以 1 号费托合成油为例，根据二维保留时间差异结合质谱图上特征碎片离子等参数，按照不饱和度从 0-5 依次递增的方式将各组分在我们全二维实验条件下的分布进行了一个分类。

如图 3 所示，谱图被明显的划分为多个不同的区域，且不同族化合物的极性不同，由于第二根色谱柱采用非极性柱，所以在第二维保留时间越长的物质，其极性越弱。于是在二维平面上极性由低到高依次是链烷烃、环烷烃和芳香烃。而同为环烷烃，又分为一个环和多个环的状态，除了二维保留时间上的差异以外，在临界位置还需要结合质谱图的特征碎片进行分辨，比如正构烷烃的特征碎片有 m/z 为 57，而一个环的环烷烃的特征碎片是 m/z 为 55、83，两个环的环烷烃的特征碎片有 m/z 为 55、81 等。

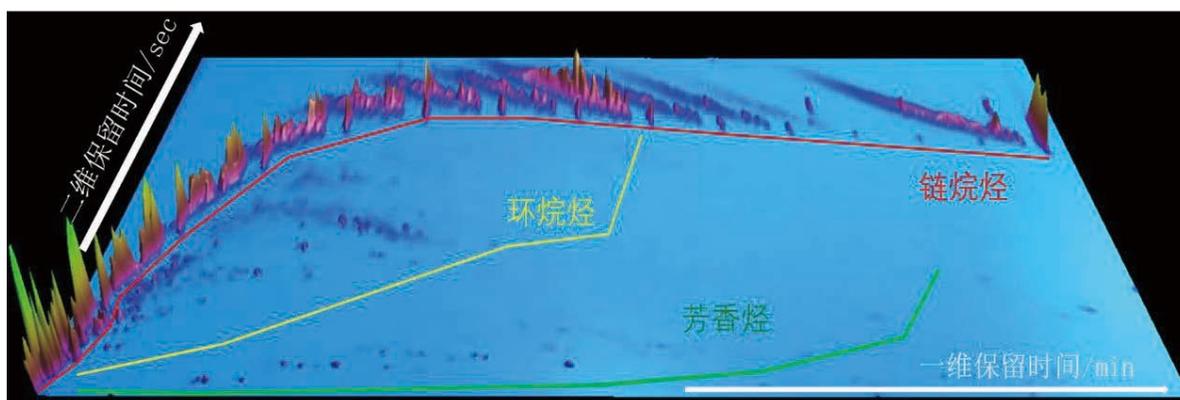


图 3 1 号费托合成油的全二维 3D 轮廓图

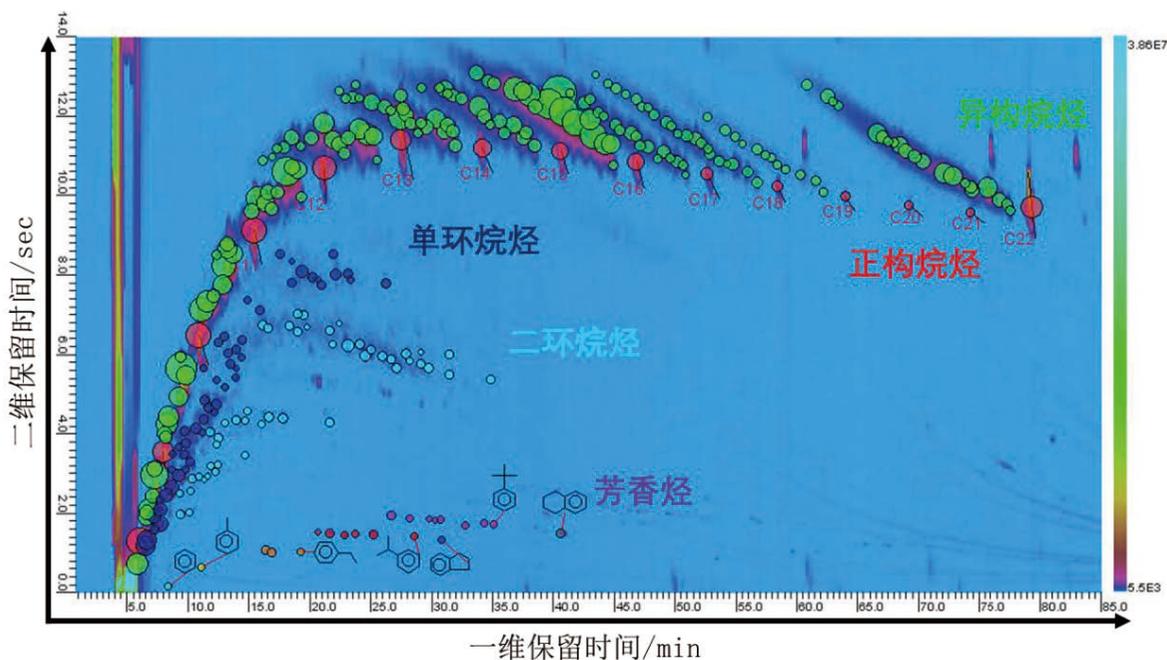
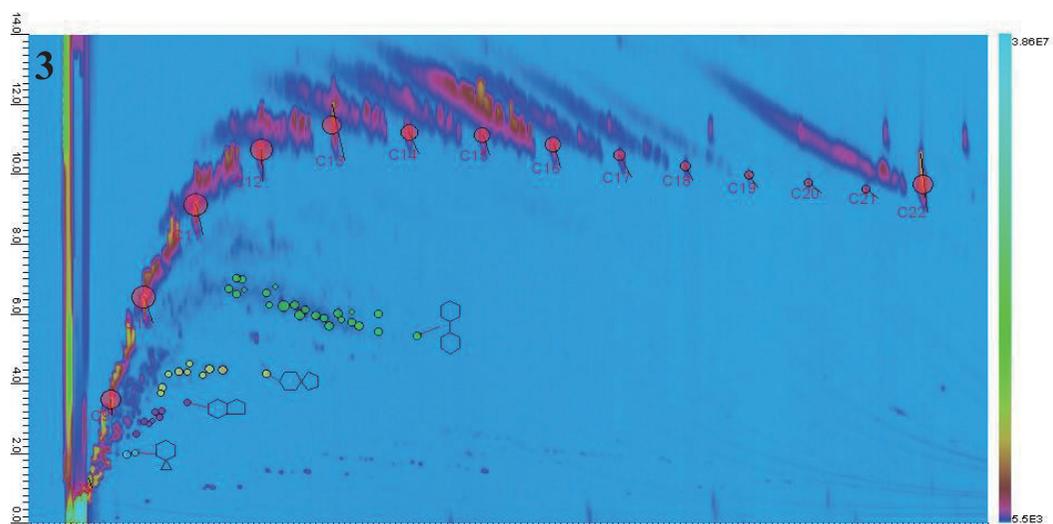
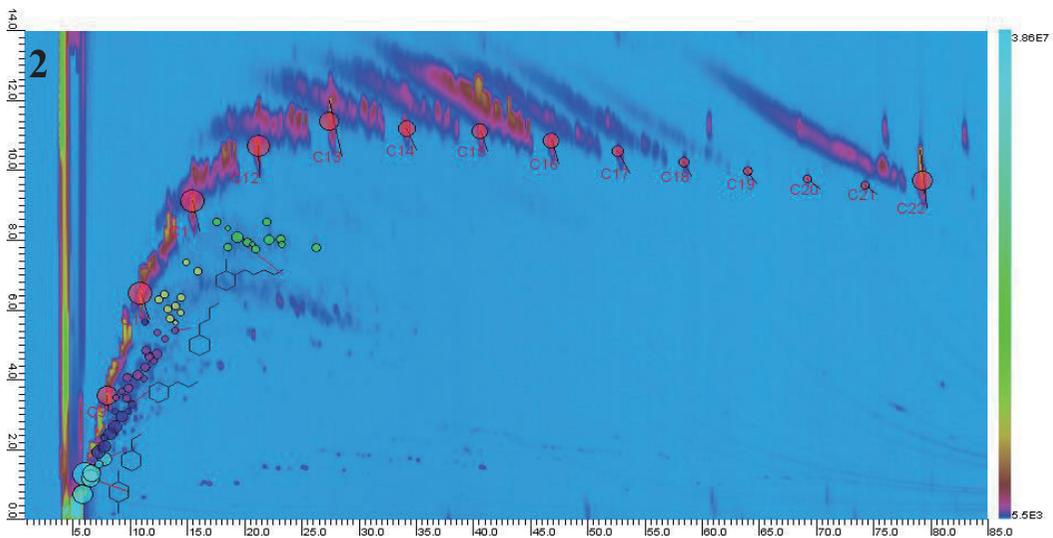
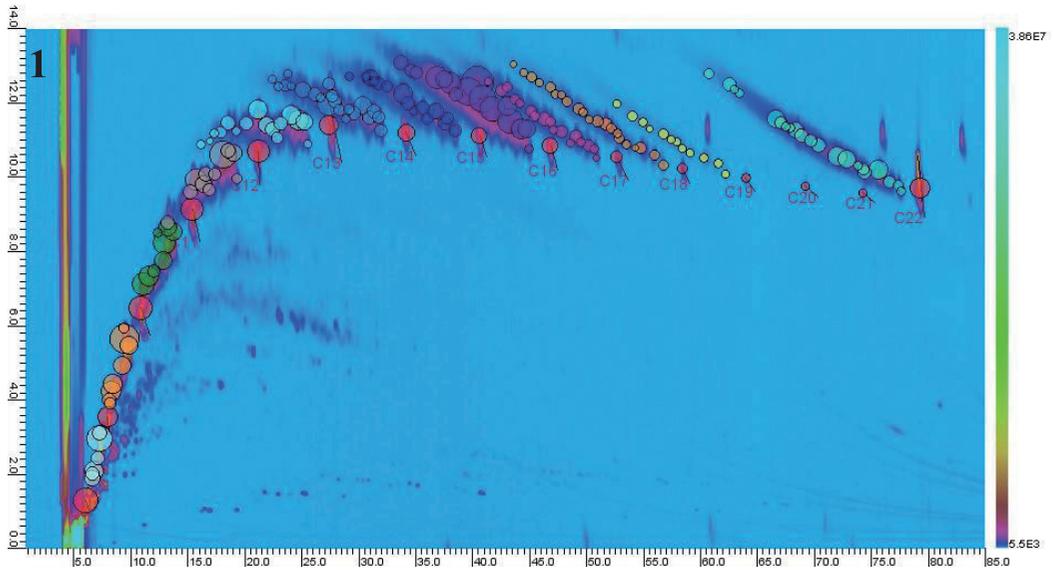


图 4 1 号费托合成油链烷烃、环烷烃和芳香烃类化合物的分布



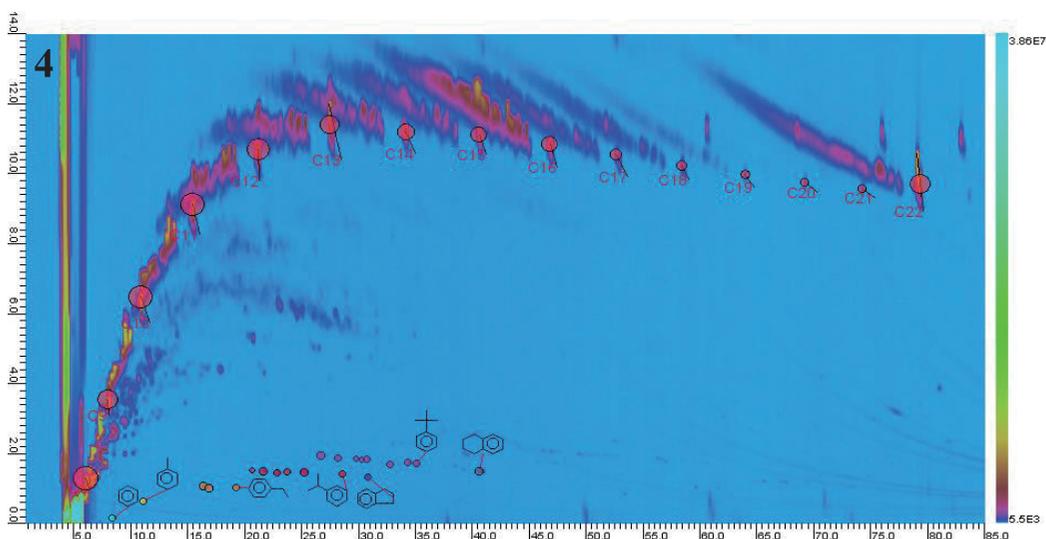


图 5 1号费托合成油中各类化合物的分布图
(相同颜色的 Blob 为同分异构体；不同颜色的 Blob 为不同碳数的同系物)

图 5 按照不饱和度 0-5 进行排序分类，分成了 4 张图。其中相同颜色代表的是分子式相同的同分异构体，不同颜色代表是结构相似，分子式相差 $(CH_2)_n$ 的同系物。

图 5-1 显示的是不饱和度为 0 的正构烷烃和异构烷烃。在该样品中，链烷烃含量相对较高，其中正构烷烃分布最有规律可循，一维方向上碳数随保留时间增加而增加，这使得该组化合物最容易被识别。

异构烷烃存在较为明显的瓦片效应，根据不同异构体间沸点和极性的差异可以推断，一维方向上异构烷烃按照沸点规律分布在同碳数正构烷烃的左侧，而且支链化越高的烷烃极性越小，在第二维柱的保留时间就越长。利用瓦片效应的规律可以迅速的将相同碳数的异构烷烃进行分类，以便于计算该油品的碳数分布以及主要碳数组成。

烯烃和环烷烃不仅具有相同的精确质量，二者的沸点和极性均相差不大，出峰位置非常接近，由于费托合成油为加氢产物，从低碳数化合物的特征谱图基本可以判定此油品在不饱和度小于等于 2 的区域均为环烷烃。图 5-2、5-3 分别显示了不饱和度 =1、2 的化合物分布图以及碳数归类。

芳香烃类化合物如图 5-4 所示，在第二维上同样根据化合物极性的增加，在二维平面从上向下排列为一个苯环的芳烃、一个苯环加一个环的芳烃等。

2.2 定性结果汇总

采集所得的数据，经 GC image 软件处理，自动积分后。结合正构烷烃标准样品定位分析，确定了各类化合物的分布情况。1 号油品共有 307 个峰，2 号油品共有 278 个峰。1 号油品和 2 号油品中各类化合物分布统计结果如表 1、表 2 所示。

表 1 1 号油品各组分峰个数分布表

碳数	不饱和度	峰个数	名称	峰个数	名称	峰个数
N-C8	0	1	正构烷烃	15	链烷烃	188
N-C9	0	1				
N-C10	0	1				
N-C11	0	1				
N-C12	0	1				

N-C13	0	1	正构烷烃	15	
N-C14	0	1			
N-C15	0	1			
N-C16	0	1			
N-C17	0	1			
N-C18	0	1			
N-C19	0	1			
N-C20	0	1			
N-C21	0	1			
N-C22	0	1			
C ₈ H ₁₈	0	1	异构烷烃	173	链烷烃 188
C ₉ H ₂₀	0	6			
C ₁₀ H ₂₂	0	8			
C ₁₁ H ₂₄	0	9			
C ₁₂ H ₂₆	0	10			
C ₁₃ H ₂₈	0	16			
C ₁₄ H ₃₀	0	21			
C ₁₅ H ₃₂	0	15			
C ₁₆ H ₃₄	0	16			
C ₁₇ H ₃₆	0	17			
C ₁₈ H ₃₈	0	21			
C ₁₉ H ₄₀	0	12			
C ₂₂ H ₄₆	0	21			
C ₈ H ₁₆	1	5	单环烷烃	50	环烷烃 98
C ₉ H ₁₈	1	8			
C ₁₀ H ₂₀	1	15			
C ₁₁ H ₂₂	1	10			
C ₁₂ H ₂₄	1	12			
C ₈ H ₁₄	2	2	双环烷烃	48	
C ₉ H ₁₆	2	10			
C ₁₀ H ₁₈	2	11			
C ₁₂ H ₂₂	2	25			
C ₆ H ₆	4	1	单芳环	19	芳香烃 21
C ₇ H ₈	4	1			
C ₈ H ₁₀	4	3			
C ₉ H ₁₂	4	6			
C ₁₀ H ₁₄	4	8			

C_9H_{10}	5	1	单芳环 + 环	2	芳香烃	21
$C_{10}H_{12}$	5	1				

表 2 2 号油品各组分峰个数分布表

碳数	不饱和度	峰个数	名称	峰个数	名称	峰个数
N-C8	0	1	正构烷烃	10	链烷烃	120
N-C9	0	1				
N-C10	0	1				
N-C11	0	1				
N-C12	0	1				
N-C13	0	1				
N-C14	0	1				
N-C15	0	1				
N-C16	0	1				
N-C17	0	1				
C_8H_{18}	0	3	异构烷烃	110	链烷烃	120
C_9H_{20}	0	7				
$C_{10}H_{22}$	0	11				
$C_{11}H_{24}$	0	12				
$C_{12}H_{26}$	0	12				
$C_{13}H_{28}$	0	16				
$C_{14}H_{30}$	0	14				
$C_{15}H_{32}$	0	23				
$C_{16}H_{34}$	0	7				
$C_{17}H_{36}$	0	5				
C_8H_{16}	1	4	单环烷烃	82	环烷烃	96
C_9H_{18}	1	10				
$C_{10}H_{20}$	1	16				
$C_{11}H_{22}$	1	15				
$C_{12}H_{24}$	1	13				
$C_{13}H_{26}$	1	7				
$C_{16}H_{32}$	1	17				
$C_{10}H_{18}$	2	1	双环烷烃	14	环烷烃	96
$C_{11}H_{20}$	2	3				
$C_{12}H_{22}$	2	5				
$C_{13}H_{24}$	2	5				

C_8H_{10}	4	3	单芳环	62	芳香烃	62
C_9H_{12}	4	5				
$C_{10}H_{14}$	4	11				
$C_{11}H_{16}$	4	11				
$C_{12}H_{18}$	4	10				
$C_{16}H_{26}$	4	21				
$C_{10}H_{12}$	5	1				

2.3 定量结果汇总

采集所得的 GC×GC 数据，经 GC image 软件处理，自动积分后，采用体积归一化法定量。1 号油品和 2 号油品的各类化合物定量结果如表 3、表 4 所示。

表 3 费托合成油品不同碳数分布百分比

碳数	1 号油品	2 号油品
C6-C7 混合物	55.01%	3.08%
C8	2.52%	0.73%
C9	3.44%	1.55%
C10	4.63%	2.62%
C11	4.25%	3.36%
C12	4.81%	3.77%
C13	3.57%	2.43%
C14	3.42%	0.84%
C15	2.41%	54.52%
C16	9.17%	26.79%
C17	1.29%	0.31%
C18	1.15%	---
C19	0.43%	---
C20	0.03%	---
C21	0.02%	---
C22	3.84%	---

表 4 费托合成油品化合物种类分布百分比

化合物种类	不饱和度	1 号油品		2 号油品	
C6-C7 混合物	0	3.08%		54.99%	
正构烷烃	0	17.41%	97.31%	5.46%	96.23%
异构烷烃	0	76.81%		35.78%	
环烷烃	1	1.94%	2.12%	2.39%	3.46%
	2	0.18%		1.07%	
芳香烃	4	0.56%	0.57%	0.27%	0.31%
	5	0.01%		0.04%	

■ 结论

用常规的 GCMS 对费托合成油这种复杂样品进行定性分析，存在峰容量不足的严重缺陷。全二维 GC×GC-qMS 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快等优点，化合物分布遵循族分离效应和瓦片效应，易于分类和定性。岛津 GCMS-QP2020 NX 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度和最高 100 Hz 的采样频率，保证了全二维色谱中宽度很窄的色谱峰的有效采集，且保证高速扫描时质谱图的正确性。另外，利用 GC×GC-qMS 分析复杂油品可以鉴定出更多的物质，还可以建立一个相对稳定的半定量分析方法（体积归一化法）分析不同碳数以及不同种类化合物在油品中的分布比例，有利于更全面地分析复杂油品的化学成分。

岛津应用云

