

岛津全二维气相色谱质谱联用仪 应用文集



序言

气相色谱质谱联用技术广泛应用于多个领域的研究、开发和质量控制中，如石油化学、精细化工、医药、食品、电子工业、半导体等。但在非常复杂的体系中，许多化合物的色谱峰是重叠的，使用常规一维的气相色谱质谱联用仪进行准确性、定量分析十分困难。全二维色谱技术是在传统二维技术的基础上发展起来的新技术，是迄今为止能够为气相色谱提供最高分离能力的多维色谱技术，具有峰容量大、分辨率高、灵敏度高、族群分离和瓦片效应等特点，是气相色谱技术的一次新的飞跃。这种技术特别适合复杂化合物的分离分析，如天然产物、香精香料、石油样品、环境样品等复杂基质。例如：分析咖啡样品，由于咖啡中含有的成分非常复杂，常规色谱或者二维色谱最多分离出上百个峰，而使用全二维技术则可以轻易分离出 1000 个峰，同时还可以根据组分所含碳数不同进行分族，通过这些被分离的峰可以帮助研究者分析咖啡的风味和营养成分的来源。全二维气相色谱从诞生起，就吸引了广大分析工作者的关注。

岛津公司是目前 GC×GC 与单四极杆和三重四极杆质谱检测器联用技术的领先者，生产的全二维气相色谱-单四极杆质谱联用仪（GC×GC-qMS）和全二维气相色谱-三重四极杆质谱联用仪（GC×GC-MSMS），通过调制解调器可以高效率捕集宽沸程组分，并在二维实现超快速分离。高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度，最高 100Hz（GC×GC-qMS）和 333Hz（GC×GC-MSMS）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，为分析复杂混合物提供了强有力工具。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商，自 1875 年创业以来，始终秉承创始人岛津源藏的创业宗旨“以科学技术向社会做贡献”，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。为了应对食品、环境、香精香料、烟草、化工等多个领域的需求，岛津分析中心精心推出这本《岛津全二维气相色谱质谱联用仪应用文集》，提供了 GC×GC-qMS 在多个领域的应用，希望我们的工作能够对您有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

一、岛津全二维气相色谱质谱联用仪介绍.....	1
二、食品篇	4
全二维气相色谱质谱联用法检测白酒中邻苯二甲酸酯含量	5
全二维气相色谱质谱联用法定性分析白酒中风味物质.....	10
全二维气相色谱质谱联用法定性分析榴莲果实中风味物质	13
全二维气相色谱质谱联用法定性分析火锅底料中挥发性组分	16
全二维气相色谱质谱联用法分析红肠中风味物质	21
三、环境篇	26
全二维气相色谱质谱联用法定性筛查环境水中有机污染物	27
全二维气相色谱质谱联用法定性分析 PM2.5 颗粒物中有机污染物	31
四、香精香料篇	35
全二维气相色谱质谱联用法用于甜橙香精化学组分分析	36
全二维气相色谱质谱联用法用于紫苏叶挥发油中成分分析	40
全二维气相色谱质谱联用法分析香精中邻苯二甲酸酯.....	44
全二维气相色谱质谱联用法分析中药挥发油成分	49
五、烟草篇	53
全二维气相色谱质谱联用法定性分析卷烟烟草中香味成分	54
全二维气相色谱质谱联用法分析主流烟气中粒相成分	58
全二维气相色谱质谱联用法分析电子烟液中烟碱及禁用成分	62
六、化工篇及其它	66
全二维气相色谱质谱联用法检测 16 种多环芳烃.....	67
全二维气相色谱质谱联用法用于柴油成分分析	72
全二维气相色谱质谱联用法分析中低温煤焦油组分	80
全二维气相色谱质谱联用法与全二维气相色谱法对白油样品分析对比.....	85

一、岛津全二维气相色谱质谱联用仪介绍

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以串联方式连接成二维气相色谱柱系统, 通过设置一定的调制时间 (调制周期) 将一维流出物捕集, 聚焦后释放到二维色谱柱, 通过专用软件将色谱峰转化成为全二维谱图。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, 为复杂样品提供全新而有效的分离方式。应用领域包括食品与风味物质分析、香精香料、环境化学、石油化工、药物代谢、公安刑侦等。

GC×GC 的检测器可以是气相色谱的 FID、ECD 等等, 但是色谱检测器对于峰的定性需要标准品, 而 GC×GC 的分析中大量的未知化合物, 难以获得标准品。此时, 质谱检测器对于未知峰强大的定性能力, 使得质谱检测器与 GC×GC 联用的技术成为发展方向。岛津公司的全二维气相色谱质谱联用仪有全二维气相色谱-单四极杆质谱联用仪和全二维气相色谱-三重四极杆质谱联用仪, 图 1 为全二维气相色谱-单四极杆质谱联用仪, 图 2 为全二维气相色谱-三重四极杆质谱联用仪。



图1. 岛津全二维气相色谱-单四极杆质谱联用仪



图 2. 岛津全二维气相色谱-三重四极杆质谱联用仪

岛津全二维气相色谱质谱联用仪的调制解调器可以高效率捕集宽沸程 (C3~C55) 组分, 并在二维实现超快速分离, 形成极尖锐的峰。专利环形设计只需要一个冷喷嘴和一个热喷嘴, 图 3 为岛津全二维气相色谱质谱联用仪调制解调器工作原理示意图。



图 3. 岛津全二维气相色谱质谱联用仪调制解调器工作原理示意图

全二维气相色谱质谱联用仪为复杂样品提供有效的分离方式, 对质谱检测器的扫描速度提出更高的要求。高速扫描时四极杆电压快速变化, 使得离子必须在更短时间内飞过四极杆才有可能被检测器检测。而在传统方式下, 高质量端离子线速度相对较慢, 成功到达检测器的几率大为降低, 导致质谱图正确性不足, 且高质量端离子灵敏度偏低。不管是单四极杆气质联用仪 GCMS-QP2020 NX, 还是三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX/GCMS-TQ8050 NX, 其高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度, 最高 100Hz (GCMS-QP2020 NX) 和 333Hz (GCMS-TQ8040 NX/GCMS-TQ8050 NX) 的采样频率, 可以有效解决此问题, 保证高速扫描时谱图的正确性 (图 4)。

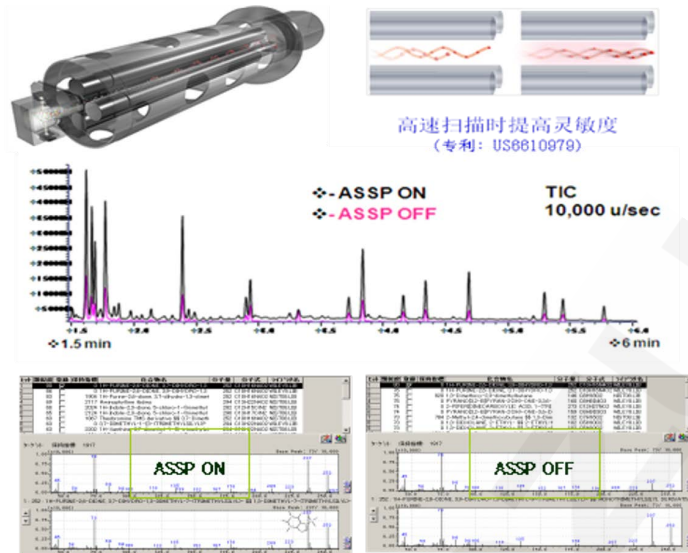


图 4. 岛津全二维气相色谱质谱联用仪高速扫描控制技术 ASSP

岛津全二维气相色谱质谱联用仪数据处理软件 GC Image 是专门为 GC×GC 设计的定性-定量软件，全面支持 GC×GC 数据分析。可实现自动检测目标峰 (Blob)，多模式可视化效果，所得结果可以显示为不同角度的 3D 立体图、2D 平面俯瞰图及传统一维图，支持 GC×GC-qMS/GC×GC-MSMS 数据进行快速筛选分析等功能。图 5 为三维显示色谱图例。

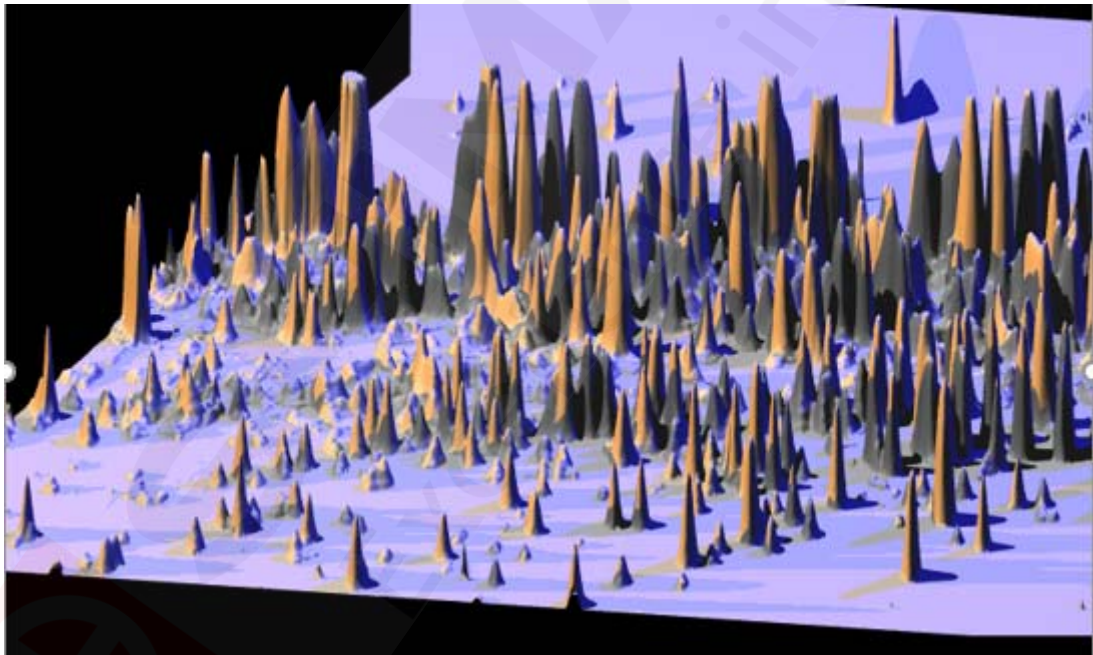


图 5. 三维显示色谱图例

二、食品篇

全二维气相色谱质谱联用法检测白酒中邻苯二甲酸酯含量

摘要: 本文建立了全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)检测白酒中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量的方法。相对于传统 GCMS 方法, 该方法的分离度更高, 可以有效的减少基质对目标组分的干扰, 提高定性定量的准确性。

关键词: 全二维气相色谱质谱法 邻苯二甲酸酯 白酒

邻苯二甲酸酯 (Phthalates) 是邻苯二甲酸形成的酯的统称, 是塑胶工业中最常用的塑化剂。在人体内, 邻苯二甲酸酯会产生类似于雌激素的作用。相关报道认为长期食用塑化剂超标的食品, 会损害男性生殖能力, 促使女性性早熟以及对免疫系统和消化系统造成伤害, 甚至会损害人类基因。

白酒, 因酒精度较高, 是邻苯二甲酸酯类塑化剂的良好“溶剂”。在白酒生产、运输及贮存过程中接触到塑料制品均有可能引入污染。2012年11月20日媒体披露, 中国酒业协会在2012年8月20日的《关于白酒产品塑化剂有关问题的说明》中指出, 通过对全国白酒产品大量全面的测定, 白酒产品中基本上都含有塑化剂成分。鉴于白酒在我国有巨大的消费群体, 白酒中塑化剂含量检测, 引人注目。

本文建立了全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)检测白酒中邻苯二甲酸酯含量的方法。相对传统GCMS法, 该方法极大地提高了分离度, 可以有效减少基质对目标组分的干扰, 降低假阳性结果, 提高定性定量的准确性。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱1: DB-1(30 m × 0.25 mm × 1 μm);	柱流量: 1 mL/min
色谱柱2: BPX-50(1 m × 0.1 mm × 1 μm)	进样口温度: 280°C
柱温程序: 60°C(1 min)_20°C/min_ 220°C (1min)_5°C/min_300°C(16min)	调制周期: 5 sec
载气: He	进样方式: 不分流进样 (1 min)
载气控制方式: 恒压模式	进样量: 1 μL

1.2.2 质谱条件

离子化方式: EI	溶剂延迟时间: 5 min
离子源温度: 230°C	采集方式: scan
色谱-质谱接口温度: 280°C	质量范围: 55~350 amu

间隔时间：0.02 sec

1.3 样品前处理

准确称取20 g白酒样品，85°C水浴30 min。冷却后转移至离心试管中，加入2 mL正己烷，震荡离心后取上层液体直接上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准溶液出峰谱图

配制 2 mg/L (DINP 和 DIDP 的浓度为 8 mg/L) 的 17 种邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，按照上述分析条件进行分析，得到谱图如下，各组分保留时间如下表 1 所示。

在 17 种化合物中，DINP 和 DIDP 为很多异构体的混合物，在一维谱图中表现为群峰，时间跨度比较长且相互重叠，并干扰邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) 的定性和定量，具体见图 3。在 GC×GC-qMS 的结果中，17 种邻苯二甲酸酯的分离情况良好，三种化合物在第二维得到了完全分离。

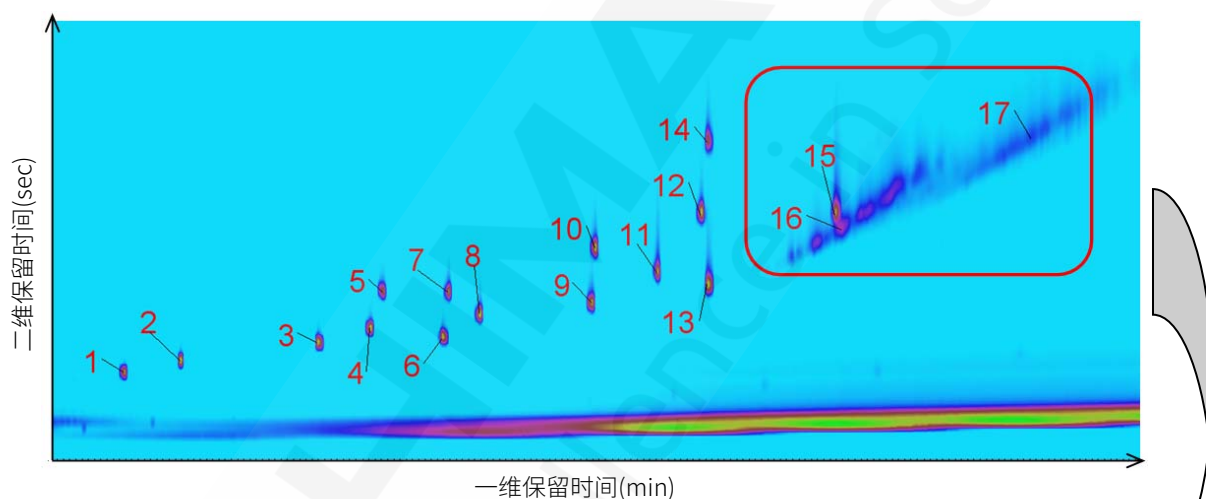


图 1. 邻苯二甲酸酯混合标准品溶液 (2 mg/L) 的 GC×GC 二维轮廓图

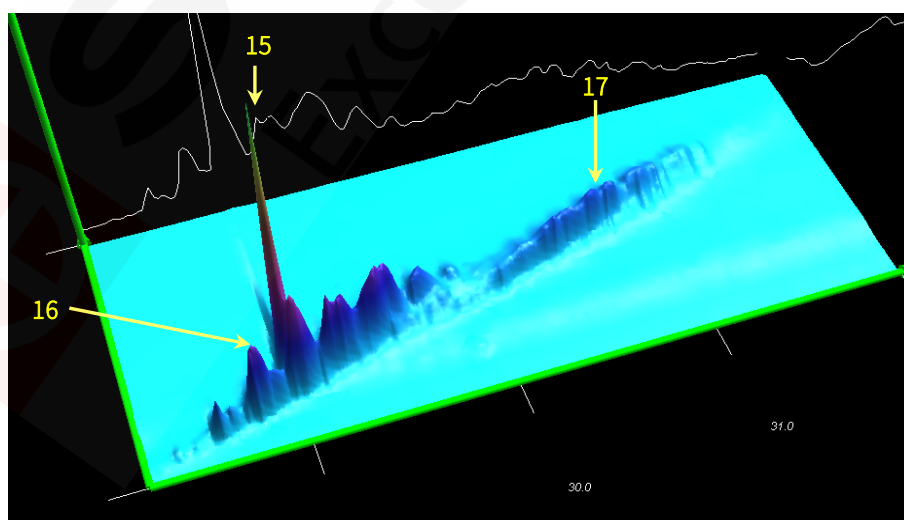


图 2. 部分放大的谱图

15 DNOP, 16 DINP, 17 DIDP

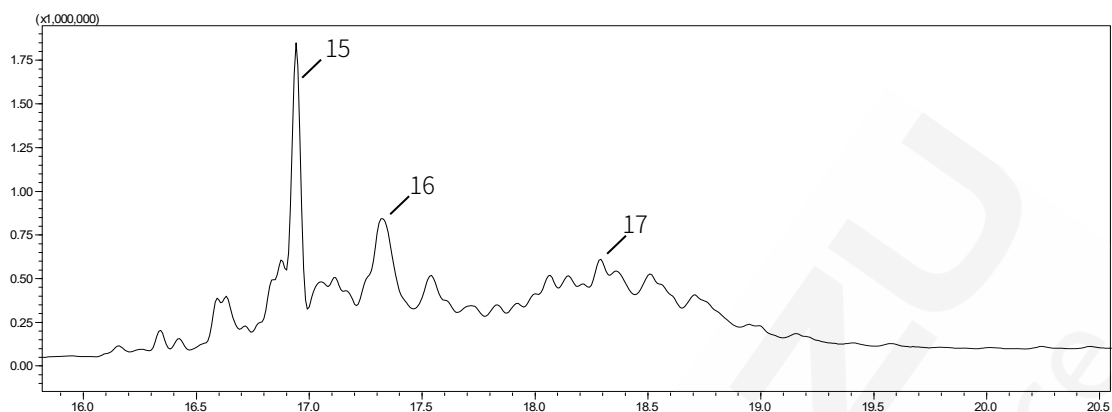


图 3. 邻苯二甲酸酯的 GCMS 总离子流图

表 1. 各组分的名称、二维色谱的保留时间及特征离子

No.	名称	简称	色谱保留时间		目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
			一维 (min)	二维 (sec)		
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	11.583	1.08	163	77, 133
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	13.083	1.14	149	177, 176
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	16.750	1.24	149	57, 150
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	18.167	1.32	149	150, 205
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	18.500	1.52	59	149, 104
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	20.083	1.26	149	85, 167
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	20.250	1.52	149	73, 72
8	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	21.083	1.40	149	150, 237
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	24.083	1.46	149	150, 251
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	24.167	1.76	149	91, 206
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	25.833	1.62	149	57, 193
12	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	27.000	1.94	149	167, 249
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	27.167	1.56	149	167, 279
14	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	27.167	2.34	225	77, 226
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	30.583	1.94	149	150, 279
16	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	30.750	1.86	293	149,127
17	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	35.833	2.36	307	149, 167

2.2 样品测试

按照 1.3 所述方法处理某白酒样品, 结果表明, 该酒样中检出了邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP), 具体见下图 4。

酒中含有较多的游离脂肪酸, 该类成分会干扰分析结果, 造成谱库检索匹配度下降。采用 GC×GC-qMS 方法进行分析, 游离脂肪酸和邻苯二甲酸酯在二维上得到分离, 背景干扰降低, 谱库检索匹配度提高, 图 5 为 DBP 在 GC×GC-qMS 和常规 GCMS 上谱库检索对比图。

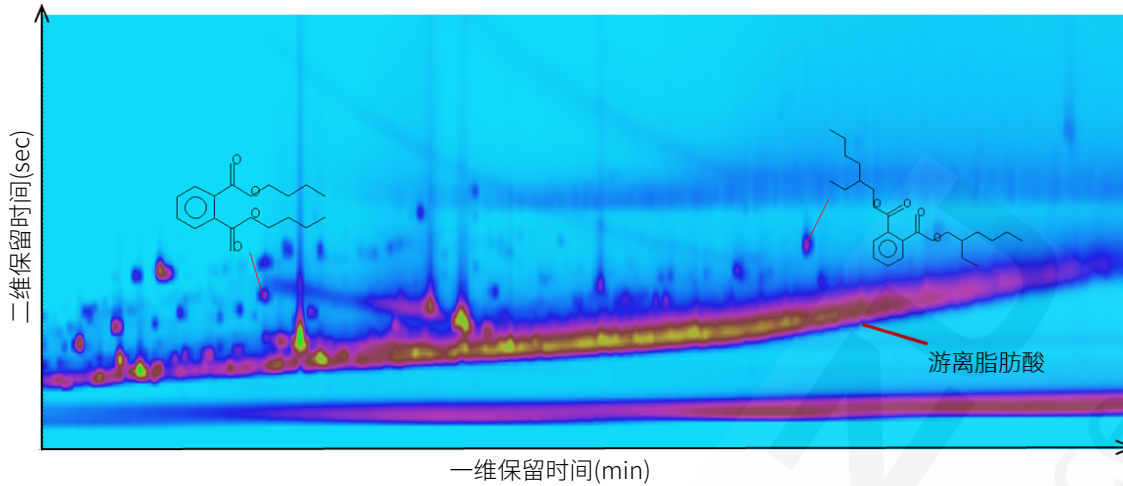


图 4. 某白酒样品的 GC×GC 二维轮廓图

GC×GC-qMS 谱库检索结果

GCMS 谱库检索结果

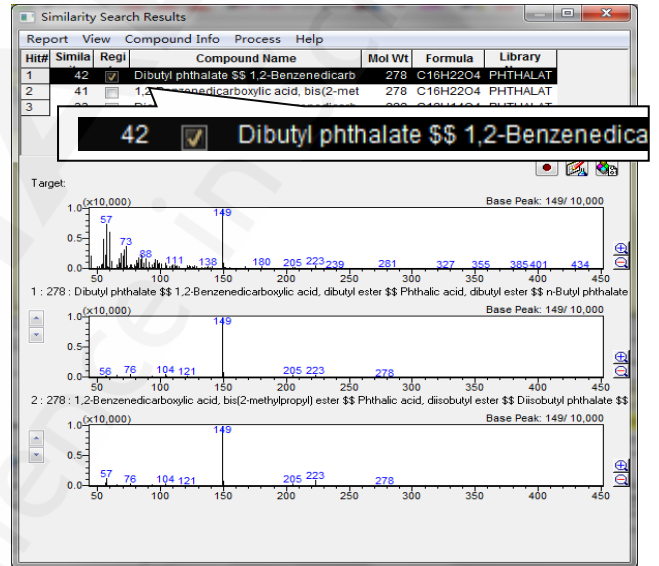
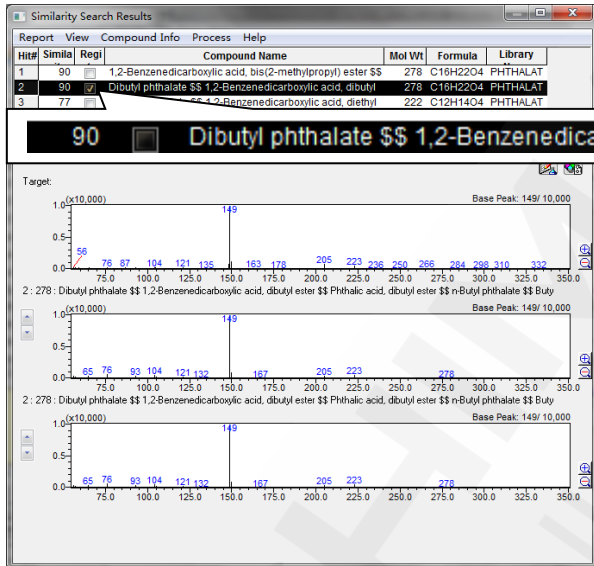


图 5. DBP 谱库检索结果对比

2.3 标准曲线、回收率及重现性结果

配制一系列浓度为 0.1、0.5、1、2、4 mg/L 的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，以浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，标准曲线方程式和线性相关系数如下表 2 所示。

取空白白酒样品 20 g，分别取 3 个平行样。加入一定量邻苯二甲酸酯标准溶液，加标浓度 0.1 mg/kg，按照上述前处理步骤和仪器工作条件进行重现性及回收率测试，结果见下表 2。

表 2. 方法重现性和最低检出限

No.	名称	线性方程	相关系数 r	平均回收率 (%, n=3)	RSD (%, n=3)
1	DMP	$Y = 3.81 \times 106X + 28175$	0.9994	90.72	5.87
2	DEP	$Y = 3.37 \times 106X + 55448$	0.9991	76.89	4.75
3	DIBP	$Y = 5.63 \times 106X + 108791$	0.9986	76.09	3.86
4	DBP	$Y = 6.17 \times 106X + 158551$	0.9996	101.76	5.11
5	DMEP	$Y = 3.84 \times 106X - 35125$	0.9993	89.67	3.12
6	BMPP	$Y = 3.62 \times 106X - 4291$	0.9985	104.54	7.13
7	DEEP	$Y = 785138X - 12378$	0.9984	83.74	4.78
8	DPP	$Y = 7.02 \times 107X + 98364$	0.9981	79.57	6.85
9	DHXP	$Y = 7.79 \times 106X - 99130$	0.9988	104.26	3.04
10	BBP	$Y = 3.65 \times 106X - 67956$	0.9986	110.07	2.79
11	DBEP	$Y = 992665X + 17175$	0.9981	114.39	7.37
12	DCHP	$Y = 5.48 \times 106X - 72968$	0.9986	104.28	6.38
13	DEHP	$Y = 4.29 \times 106X + 8156.5$	0.9987	95.78	5.73
14	DPhP	$Y = 5.21 \times 106X - 777664$	0.9987	101.73	6.83
15	DNOP	$Y = 3.72 \times 106X + 281752$	0.9985	105.09	3.32
16	DINP	$Y = 183758x + 136331$	0.9984	109.78	8.42
17	DIDP	$Y = 113467x + 23415$	0.9974	98.76	3.67

3. 结论

相对于传统方法，全二维气相色谱能够将较难分离的邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）和邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）在第二维色谱柱上分离，并将游离脂肪酸等干扰基质和目标组分有效地分离，结合质谱联用，能够使分析结果的准确度得到大大提升。

全二维气相色谱质谱联用法定性分析白酒中风味物质

摘要: 本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对两种白酒样品中的风味成分进行定性分析, 分别定性出 816 和 422 种化合物。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、更高的分辨率和灵敏度, 结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术, 能够为复杂样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法 白酒 定性分析

我国白酒与白兰地、威士忌、伏特加、朗姆酒、金酒并列为世界六大蒸馏酒, 是宝贵的民族遗产。白酒气味芳香纯正, 入口绵甜爽净, 其主要成分是乙醇和水, 约占总重量的 98% 左右, 其余的微量成分约占 2%, 包括有机酸、醇、醚、醛、酯类以及其它芳香族化合物。白酒中的微量成分虽然含量极少, 但决定着酒的香气、口味和风格, 构成了白酒的不同典型性。因此, 白酒风味的形成, 与其香味成分的组成与含量分不开。

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以串联方式连接成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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于白酒风味成分的分析。结果表明, 全二维色谱为复杂样品的分析提供了很好的手段。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱1: InertCap Pure Wax(30 m×0.25 mm×0.25 μm);

色谱柱2: BPX-1(2.5 m×0.1 mm×0.1 μm)

柱温程序: 40°C(2 min)_2°C/min_230°C(23 min)

载气: He

载气控制方式: 恒压 200 kPa

进样口温度: 220°C

调制周期: 5 sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

1.2.2 质谱条件

离子化方式: EI

离子源温度: 200°C

色谱-质谱接口温度: 230°C

溶剂延迟时间: 3 min

采集方式: scan

质量范围: 31~325 amu

采样频率：50 Hz

1.3 样品制备

取 40 mL 白酒样品，加入 5 mL 饱和食盐水。加入 40 mL 正戊烷分别萃取 3 次，合并萃取液。经无水硫酸钠干燥后，浓缩至 1 mL，转移至进样小瓶，上机分析。

2. 结果讨论

2.1 色谱图

采用 GC×GC-qMS 对市售两种白酒样品进行分析，得到的二维轮廓图如下图所示。

分析结果表明，GC×GC 第一维采用 InertCap Pure Wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，第二维采用 BPX-1(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)的柱系统，能够将一维色谱图上重叠的化合物按照极性和沸点在二维谱图上进行排布，各化合物实现了正交分离。

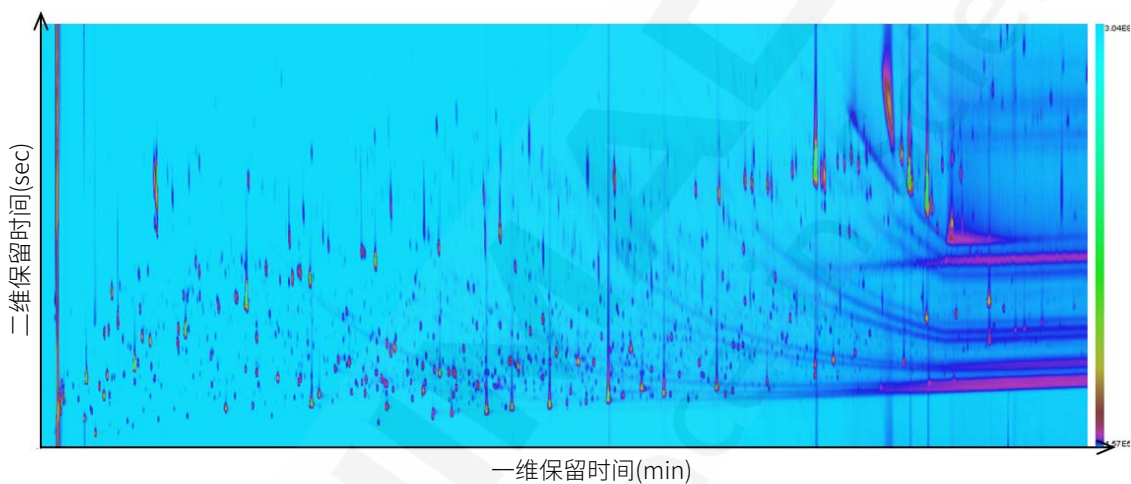


图 1. 白酒样品 1 的二维轮廓图

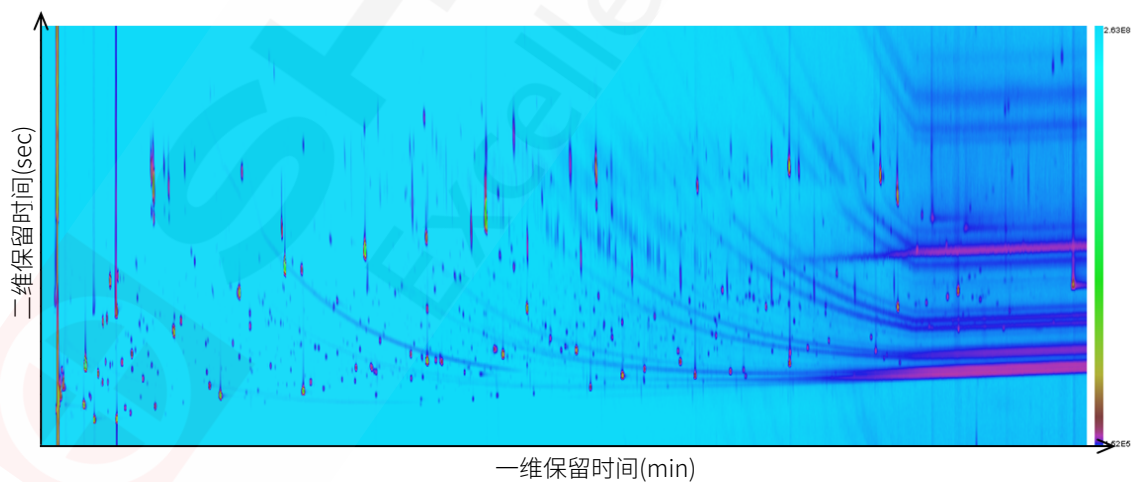


图 2. 白酒样品 2 的二维轮廓图

2.2 定性检索结果

结合 NIST 11 标准质谱库，对每个峰进行谱库检索，分别有 816 和 422 个峰被定性出（检索相似度大于 800）。具体结果及分布图分别见表 1。

表 1. 白酒样品的定性检索结果

No.	类型	定性的组分数 (种)	
		样品 1	样品 2
1	醇类化合物	105	70
2	酚类化合物	7	1
3	醚类化合物	108	69
4	醛类化合物	18	27
5	酮类化合物	76	35
6	酯类化合物	302	129
7	羧酸类化合物	65	27
8	含氮化合物	50	9
9	含硫化合物	6	8
10	其他化合物	79	47
	合计	816	422

3. 结论

与常规气相色谱相比，全二维色谱具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点，而岛津四极杆气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 的高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度和最高 100Hz 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，且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度，保证了定性结果的准确性。因此，GC×GC-qMS 是分析复杂混合物的强有力工具。

全二维气相色谱质谱联用法定性分析榴莲果实中风味物质

摘要：采用顶空固相微萃取富集，全二维气相色谱质谱联用法（GC×GC-qMS）测定榴莲果实中的风味物质，从中鉴定出 147 种组分。结果表明，酯类、醇类、醛类化合物和含硫化合物为榴莲香气的主要成分。

关键词：全二维气相色谱质谱联用法 顶空固相微萃取 榴莲 定性分析

榴莲，属木棉科热带落叶乔木。榴莲果肉呈淡黄色，粘性多汁，酸软味甜，似有雪糕味道，其气味浓烈。人们对其味道存在争议：爱吃榴莲的人赞美它滑似奶膏，齿颊留香。不爱吃榴莲的人，闻其令人不愉快的烂洋葱味，远远避之。

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以串联方式连接成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。

本文利用顶空固相微萃取富集，岛津全二维气相色谱质谱联用仪进行分析榴莲中的香味成分，从中鉴定出 147 种物质。定性结果表明，短链脂肪酸酯类具有较浓郁的水果味，为香味的主要成分；而榴莲中的含硫化合物则会产生特殊气味。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 SPME 条件

萃取头：75 μ m CarboxenTM-PDMS

萃取时间：30 min

萃取温度：40 $^{\circ}$ C

解析时间：2 min

1.2.2 色谱条件

色谱柱1: InertCap Pure Wax(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)

载气控制方式：恒压 270 kPa

进样口温度：240 $^{\circ}$ C

色谱柱2: BPX-1(2.5 m \times 0.1 mm \times 0.1 μ m)

调制周期：4 sec

柱温程序：50 $^{\circ}$ C(2 min)_{2 $^{\circ}$ C/min}180 $^{\circ}$ C(10 min)_{20 $^{\circ}$ C/min}240 $^{\circ}$ C(20 min)

进样方式：分流进样

分流比：30: 1

载气：He

1.2.3 质谱条件

离子化方式：EI

色谱-质谱接口温度：230 $^{\circ}$ C

离子源温度：200 $^{\circ}$ C

溶剂延迟时间：2 min

采集方式: scan

采样频率: 50 Hz

质量范围: 33~325 amu

2. 结果讨论

2.1 色谱图

本实验色谱柱 1 采用 InertCap Pure wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 色谱柱 2 采用了 BPX-1 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm), 因此, 分析物能够在该系统上按照极性和沸点正交分离。

采用 GC-Image 软件绘制样品的 GC×GC 二维轮廓图如图 1 所示。其中, 横坐标为色谱柱 1 的保留时间, 单位为分钟; 纵坐标为色谱柱 2 的保留时间, 单位为秒。每一个组分对应一个 Blob, Blob 的颜色越深, 该组分的浓度越高。

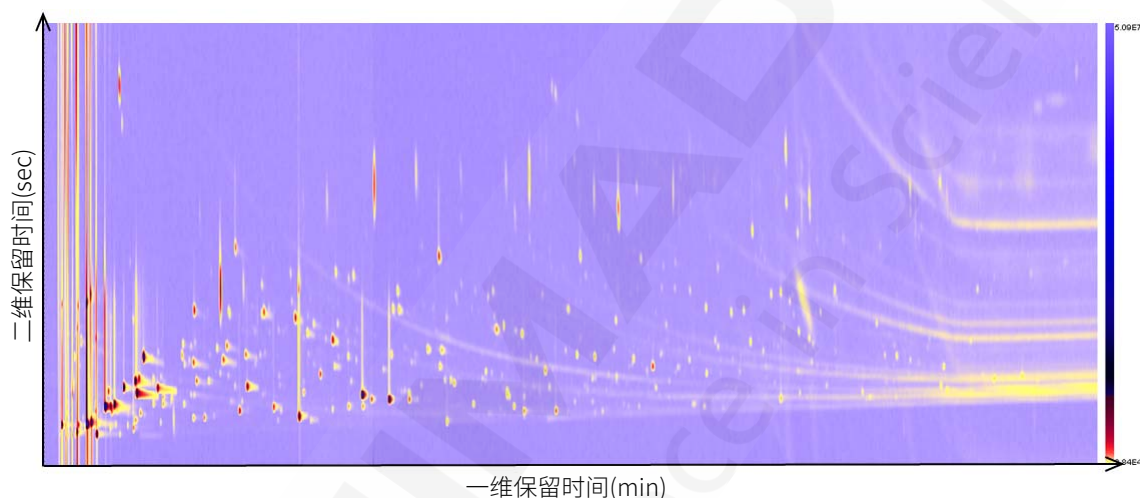


图 1. 榴莲的 GC×GC 二维轮廓图

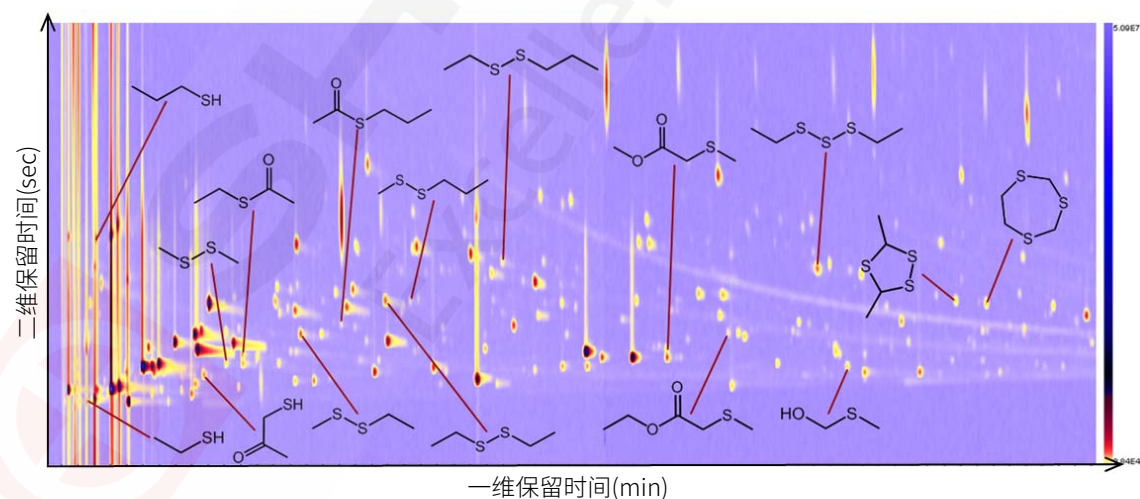


图 2. 含硫化合物的出峰谱图及结构

2.2 定性检索结果

通过计算, 共有 858 个组分的信噪比大于 100, 结合 NIST 11 标准质谱库, 对每个峰进行谱库检索, 共有 147 个峰被定性识别 (正相检索相似度大于 800, 反相检索相似度大于 850)。其主要成分为酯类、醇类、醛类和含硫化合物, 具体结果如表 1 所示。

表 1. 某榴莲果实的定性检索结果

No.	化合物分类	定性组分数 (个)
1	醇类化合物	27
2	醚类化合物	3
3	醛类化合物	18
4	缩醛类化合物	2
5	酮类化合物	5
6	酯类化合物	53
7	羧酸类化合物	7
8	含硫化合物	16
9	其他化合物	16
	合计	147

3. 结论

本文建立了顶空固相微萃取富集,全二维气相色谱质谱联用法测定榴莲中风味物质的分析方法。通过对照Nist11标准谱库,共有147种组分被定性出。结果表明,短链脂肪酸酯类化合物为榴莲果实的主要香味成分,而大量含硫化合物则是引起榴莲散发特殊气味的主要原因。

全二维气相色谱质谱联用法定性分析火锅底料中挥发性组分

摘要: 采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS), 以极性柱 InertCap Pure Wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)作为第一维色谱柱, 弱极性柱 BPX-5 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)为第二维色谱柱, 对火锅底料中的挥发性组分进行分析。在相同条件下, 1#火锅底料有 193 种组分, 2#火锅底料有 112 种组分, 信噪比大于 200。实验结果显示, GC×GC-qMS 在火锅底料香味成分分析及研究领域有很大的优势。

关键词: 全二维气相色谱质谱联用法 火锅底料 定性分析

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以串联方式连接成二维气相色谱柱系统。全二维气相色谱与普通一维气相色谱相比, 具有分辨率更高、峰容量更大、灵敏度好、分析速度快等优点。

本方法利用岛津全二维气相色谱质谱联用法对火锅底料中的挥发性香味成分进行分析比较, 结合 NIST11 标准质谱库, 对每个颜色较深的 Blob 进行谱库检索, 定性其中的香味物质。实验结果表明, 不同的火锅底料中含有不同的挥发性成分, 此方法的开发为火锅底料配方的研究提供了可靠地科学依据。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 顶空条件

平衡温度: 90°C

进样体积: 1 mL

平衡时间: 30 min

1.2.2 色谱条件

色谱柱1: InertCap Pure Wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温程序: 40°C(2 min)_2°C/min_230°C

载气: He

色谱柱2: BPX-5 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

载气控制方式: 恒压 260 kPa

进样口温度: 240°C

进样方式: 分流进样

调制周期: 6 sec

分流比: 10:1

1.2.3 质谱条件

离子化方式: EI

色谱-质谱接口温度: 230°C

离子源温度: 200°C

溶剂延迟时间: 3.5 min

采集方式：scan

采样频率：50 Hz

质量范围：33~350 amu

2. 结果讨论

2.1 色谱图

采用 GC Image 软件绘制样品的全二维轮廓图如图 1 和图 3 所示。其中，横坐标为色谱柱 1 的保留时间，单位为分钟；纵坐标为色谱柱 2 的保留时间，单位为秒。每一个组分对应一个 Blob，Blob 的颜色越深，该组分的浓度越高。

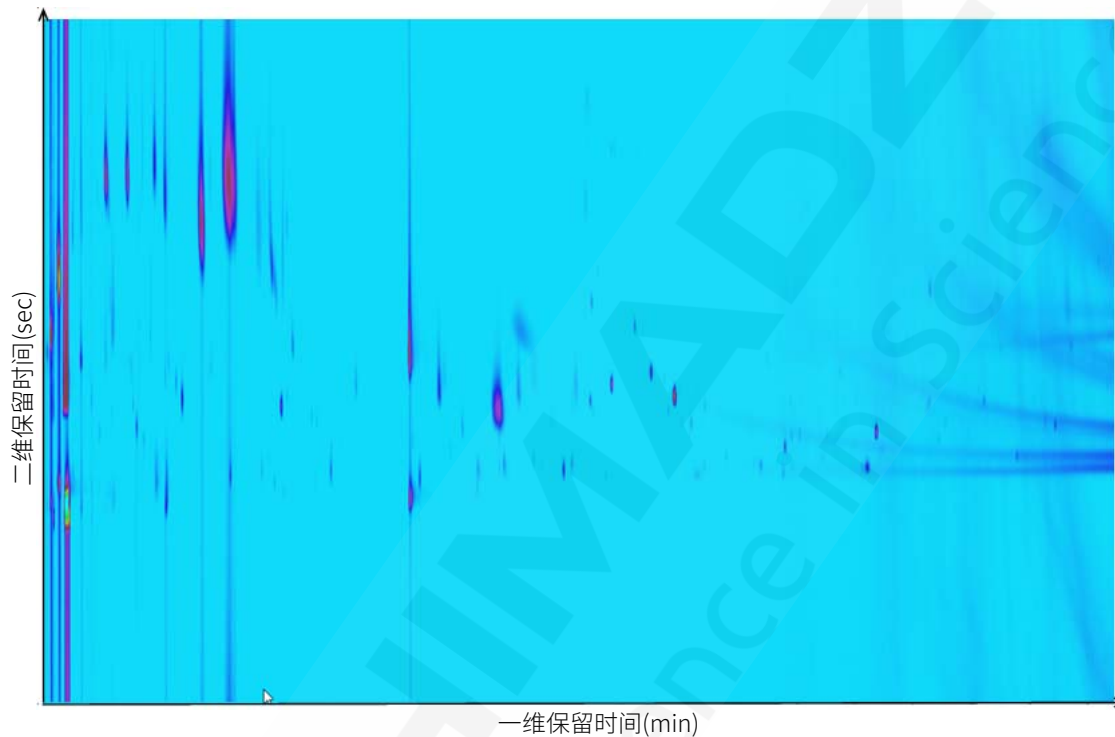


图 1. 1#火锅底料挥发性成分 GC×GC 二维轮廓图

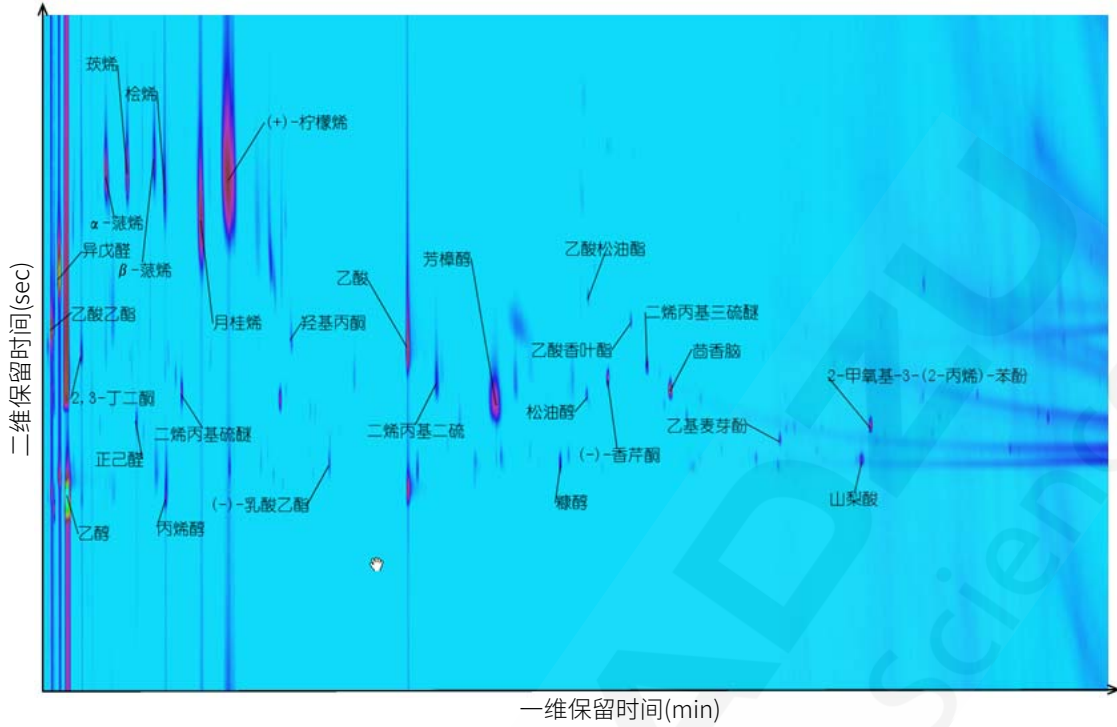


图 2. 1#火锅底料特征化合物的出峰谱图及名称

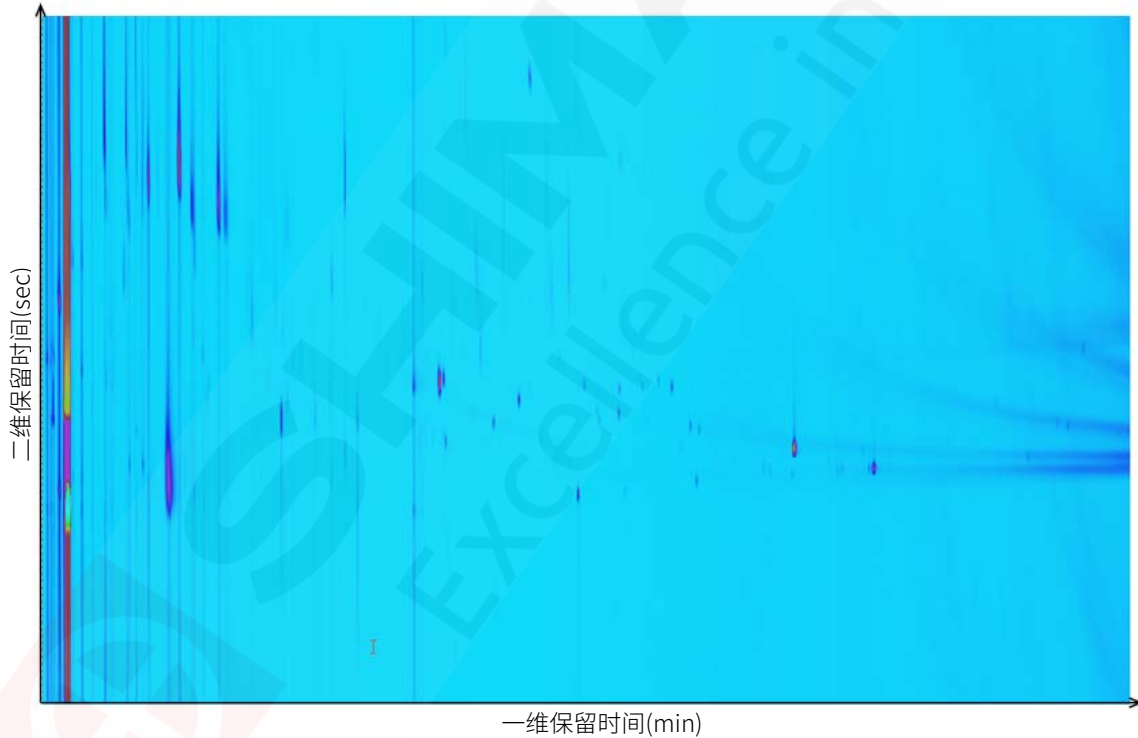


图 3. 2#火锅底料挥发性成分 GC×GC 二维轮廓图

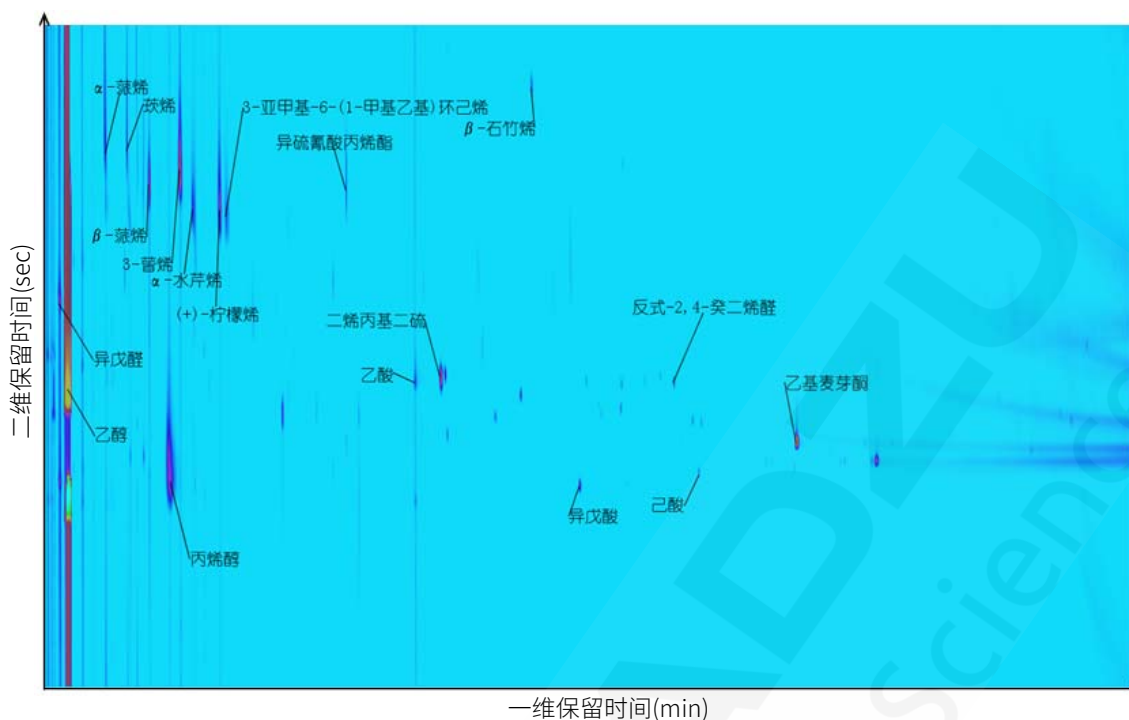


图 4. 2#火锅底料特征化合物的出峰谱图及名称

2.2 定性检索结果

通过计算，1#火锅底料共有 193 个组分，2#火锅底料共有 112 个组分，信噪比均大于 200，结合 NIST 11 标准质谱库，对颜色较深 Blob 进行谱库检索定性，正向检索相似度大于 800，反向检索相似度大于 900。其部分主要成分如表 1 及表 2 所示。

表 1. 1#火锅底料挥发性组分的定性结果

No.	化合物名称	Compound name	CAS#
1	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6
2	异戊醛	3-Methylbutyraldehyde	590-86-3
3	乙醇	Ethanol	64-17-5
4	2,3-丁二酮	2,3-Butanedione	431-03-8
5	α -蒎烯	alpha-Pinene	80-56-8
6	(-)-莰烯	(-)-Camphene	5794-04-7
7	正己醛	Caproaldehyde	66-25-1
8	β -蒎烯	beta-Pinene	127-91-3
9	丙烯醇	Allyl alcohol	107-18-6
10	桉烯	Sabinene	3387-41-5
11	二烯丙基硫醚	Diallyl sulfide	592-88-1
12	月桂烯	Myrcene	123-35-3
13	(+) -柠檬烯	D-Limonene	5989-27-5
14	羟基丙酮	Hydroxyacetone	116-09-6
15	乳酸乙酯	Ethyl lactate	97-64-3

16	乙酸	Acetic acid	64-19-7
17	二烯丙基二硫	Diallyl disulphide	2179-57-9
18	芳樟醇	Linalool	78-70-6
19	糠醇	Furfuryl alcohol	98-00-0
20	松油醇	Terpineol	8000-41-7
21	乙酸松油酯	Terpinyl acetate	80-26-2
22	(-)-香芹酮	L(-)-Carvone	6485-40-1
23	乙酸香叶酯	Geranyl acetate	105-87-3
24	二烯丙基三硫醚	Diallyl trisulfide	2050-87-5
25	茴香脑	cis-Anethol	104-46-1
26	乙基麦芽酚	Ethyl maltol	4940-11-8
27	山梨酸	Sorbic acid	110-44-1

表 2. 2#火锅底料挥发性组分的定性结果

No.	化合物名称	Compound name	CAS#
1	异戊醛	3-Methylbutyraldehyde	590-86-3
2	乙醇	Ethanol	64-17-5
3	α -蒎烯	alpha-Pinene	80-56-8
4	(-)-蒎烯	(-)-Camphene	5794-04-7
5	β -蒎烯	beta-Pinene	127-91-3
6	丙烯醇	Allyl alcohol	107-18-6
7	3-萜烯	3-Carene	13466-78-9
8	α -水芹烯	alpha-Phellandrene	99-83-2
9	(+)-柠檬烯	D-Limonene	5989-27-5
10	β -水芹烯	beta-Phellandrene	555-10-2
11	异硫氰酸丙烯酯	Allyl isothiocyanate	57-06-7
12	乙酸	Acetic acid	64-19-7
13	二烯丙基二硫	Diallyl disulphide	2179-57-9
14	β -石竹烯	beta-Caryophyllene	87-44-5
15	异戊酸	3-Methylbuttersaure	503-74-2
16	反式-2,4-癸二烯醛	2,4-Decadienal	2363-88-4
17	己酸	Hexanoic acid	142-62-1
18	乙基麦芽酚	Ethyl mantol	4940-11-8

3. 结论

本文建立了全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 测定火锅底料中挥发性物质的分析方法。在相同分析条件下, 信噪比大于 200 的峰, 1#火锅底料有 193 种组分, 2#火锅底料有 112 种组分。通过 NIST 标准谱库检索, 主要特征香气组分被定性。结果表明, 岛津公司全二维色谱 GC×GC-qMS 可以有效对火锅底料挥发性成分进行分离并定性。

全二维气相色谱质谱联用法分析红肠中风味物质

摘要:红肠在发酵过程中氨基酸和还原糖之间发生美拉德反应和脂质热降解反应从而形成风味物质, 主要成分有烷烯烃、醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、酚类、芳香烃、含氧杂环化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氯化合物等。这些成分的味道融合在一起, 形成了红肠特殊的香气。本文采用全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)对红肠中风味物质进行定性分析, 利用 NIST17 谱库检索, 共鉴定出质谱相似度大于 600 和反向检索相似度大于 800 的化合物 65 种。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 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术, 能够为红肠等肉制品风味成分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 红肠 风味物质

香肠类食品之所以美味, 是因为在发酵过程中发生了脂质氧化反应和蛋白氧化反应, 产生了烷烯烃、醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、酚类、芳香烃、含氧杂环化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氯化合物等。红肠的感知香气来源是这些风味物质融合的结果, 各组分的含量多少和阈值高低是影响风味的重要因素。

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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于中红肠的风味物质分析。结果表明, GC×GC-qMS为红肠中风味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、直观的得到红肠中风味物质信息。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 SPME 参数

SPME Fiber: SPME PDMS/DVB 65 μm	平衡时间: 10 min
老化温度: 240°C	萃取时间: 20 min
老化时间(萃取前): 20 min	进样口温度: 250°C
平衡温度: 80 °C	解吸时间: 2 min

老化时间（萃取后）：5 min

1.2.2 色谱条件

色谱柱1: SH-Rtx-1ms
(30 m×0.25 mm ×0.25 μm)

色谱柱2: BPX-50
(2.5 m ×0.1 mm ×0.1 μm)

柱温程序: 60°C_3°C/min_300°C(5 min)

进样口温度: 250°C

进样方式: 分流进样

分流比: 5:1

进样量: 1 μL

1.2.3 质谱条件

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 260°C

采集方式: scan

质量范围: 45~339 amu

扫描速度: 20000 amu/sec

调制周期: 6 sec

热喷温度: 350°C

热喷持续时间: 350 msec

采集频率: 50 Hz

1.3 样品制备

将样品均质后，准确称取 2.5 g样品放入顶空瓶中，SPME上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 红肠样品色谱图

实验设置调制周期为6 sec，分析条件参考1.2，红肠风味物质GCXGC-qMS二维轮廓图和三维轮廓图见图1和图2。

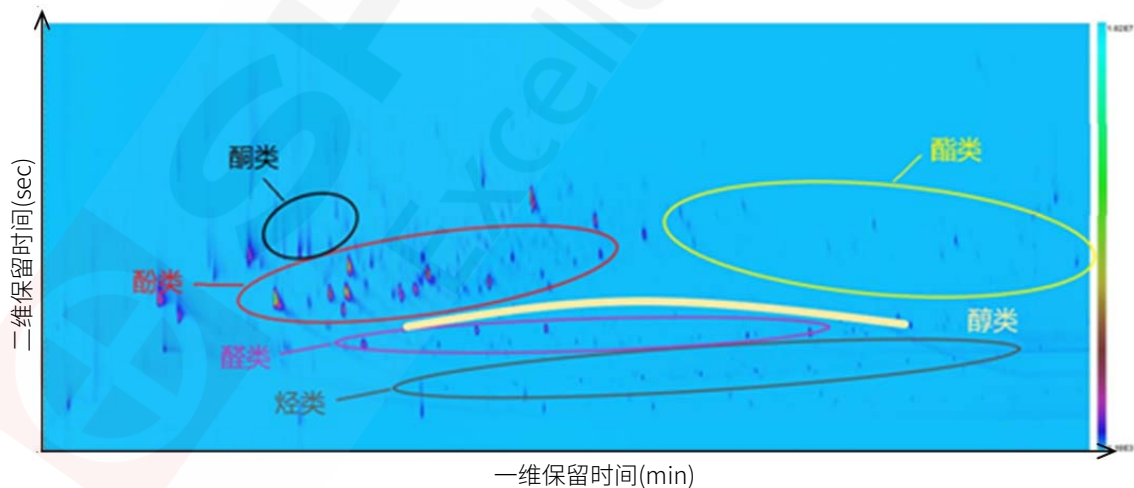


图1. 红肠风味物质组分GCXGC-qMS二维轮廓图

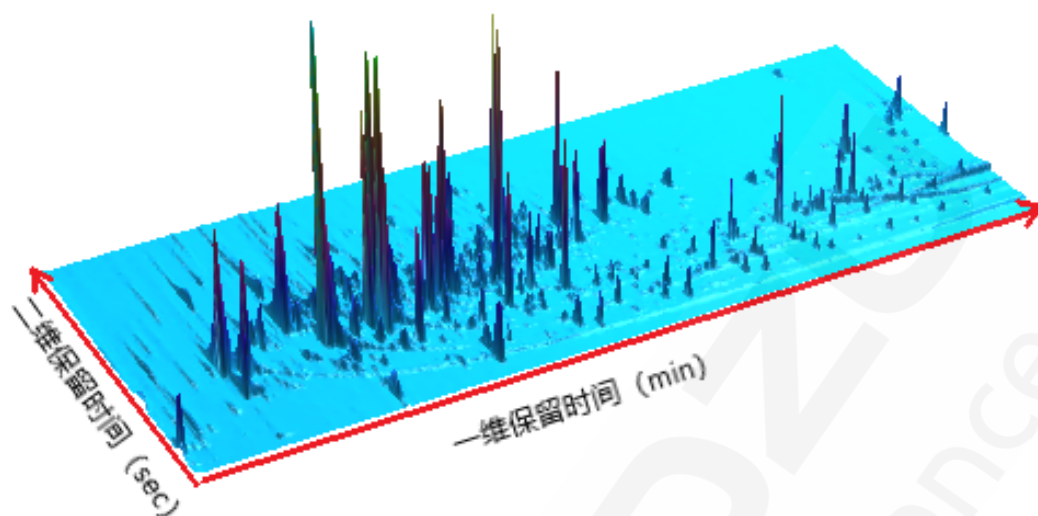


图 2. 红肠风味物质组分 GCXGC-qMS 三维轮廓图

2.2 定性检索结果

采集得到的GC×GC数据，经ZOEX公司的GC image软件处理，设置合适的积分条件自动积分后，共有500多个峰被检出，利用NIST17标准谱库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。将检索结果进行人工核对，结合文献中对红肠风味成分分析的报道，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于600和900的化合物65种，其分类见表1。

表 1. GCXGC-qMS 对红肠定性结果分类

No.	化合物分类	定性组分数
1	醇类	7
2	酚类	21
3	酯类	6
4	醛类	6
5	烷烃类	11
6	酸类	4
7	酮类	2
8	其他	8

红肠样品中共鉴定出风味物质65种，主要为醇类、酚类、酯类、醛类、烷烃类、酸类和酮类等。各化合物的分布如图1所示。红肠详细定性结果见表2。

表 2. 红肠风味物质定性结果

No.	一维保留时间 (min)	二维保留时间 (min)	中文名称	CAS 号	正相似	反相似
1	4.70	1.98	二硫化碳	75-15-0	710	894
2	5.40	0.94	乙酸	64-19-7	931	934
3	11.10	2.36	3-糠醛	498-60-2	903	916
4	12.30	2.10	2-呋喃甲醇	98-00-0	840	848
5	17.60	3.10	苯甲腈	100-47-0	810	903

6	18.20	3.32	苯酚	108-95-2	865	903
7	18.50	1.72	己酸	142-62-1	631	843
8	19.80	2.96	3-甲基-1,2-环戊二酮	765-70-8	854	867
9	21.00	2.44	茛	95-13-6	666	862
10	21.70	2.42	2-甲基-苯酚	95-48-7	890	890
11	21.80	3.06	苯乙酮	98-86-2	794	889
12	22.70	1.72	正辛醇	111-87-5	674	870
13	22.80	2.44	对甲基苯酚	106-44-5	895	903
14	23.00	2.80	2-甲氧基-苯酚	95-05-1	880	912
15	23.80	1.74	壬醛	124-19-6	885	886
16	24.00	2.54	2,6-二甲基-苯酚	576-26-1	790	837
17	25.50	3.02	1,2-二甲氧基-苯	91-16-7	622	834
18	25.70	2.46	2-乙基-苯酚	90-00-6	791	827
19	25.90	3.42	2,4-二甲基-苯酚	105-67-9	863	866
20	26.00	2.94	癸醇	112-30-1	687	838
21	26.90	3.44	2,5-二甲基-苯酚	95-87-4	859	859
22	27.20	2.70	辛酸	124-07-2	625	823
23	27.20	3.92	甘菊环	275-51-4	894	911
24	27.30	2.68	2-甲氧基-5-甲基苯酚	1195-09-1	841	879
25	27.50	2.62	2,3-二甲基苯酚	526-75-0	836	866
26	27.60	3.68	愈创木酚	93-51-6	890	890
27	28.20	2.60	3,4-二甲基-苯酚	95-65-8	815	839
28	28.50	2.50	2,4,5-三甲基-苯酚	496-78-6	780	805
29	28.70	2.18	十二烷	112-40-3	635	885
30	29.70	2.46	2-乙基-5-甲基-苯酚	1687-61-2	743	876
31	29.70	2.68	2,3,5-三甲基-苯酚	697-82-5	764	825
32	30.50	2.94	十一醇	112-42-5	724	815
33	31.40	2.58	3,4,5-三甲基-苯酚	527-54-8	784	843
34	31.40	2.74	壬酸	112-05-0	645	805
35	32.00	2.60	甲基胡椒酚	140-67-0	792	896
36	32.50	2.86	1-甲基-萘	91-57-6	805	859
37	32.60	2.76	十一醛	112-44-7	844	965
38	32.80	3.24	1,2,3-三甲氧基苯	634-34-6	681	859
39	33.00	2.24	十三烷	629-50-5	641	856
40	34.10	4.86	1,2-苯二甲醛	643-79-8	677	823
41	35.00	2.66	丁香酚	97-53-0	861	908
42	35.60	2.54	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	2785-87-7	812	856
43	36.40	3.98	香兰素	121-33-5	638	829
44	37.10	2.26	十四烷	629-59-4	866	902
45	38.70	3.60	联式苯	259-79-0	645	854
46	38.80	2.94	2-甲氧基-4-(1-丙烯基-苯酚	97-54-1	894	934

47	40.90	2.32	十五烷	629-62-9	812	918
48	42.90	4.60	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	836	874
49	44.60	2.36	十六烷	544-76-3	891	896
50	47.80	1.86	2-十二醛	6175-49-1	784	843
51	48.10	2.40	十七烷	629-78-7	841	869
52	51.40	2.90	十二醛	112-54-9	842	888
53	51.90	1.90	十八烷	593-45-3	728	867
54	52.50	4.10	1,2-苯二甲酸双(2-甲基丙基)酯	84-69-5	793	892
55	53.30	3.06	环十五醇	4727-17-7	709	872
56	54.80	1.48	十九烷	629-92-5	803	884
57	54.90	2.88	十六烷酸甲酯	112-39-0	748	843
58	55.40	4.32	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	876	923
59	57.70	2.98	反式-9-十八烯醇	143-28-2	819	865
60	58.00	1.54	二十烷	112-95-8	731	866
61	59.80	2.98	十七醇	1454-85-9	708	837
62	60.90	1.56	二十一烷	629-94-7	741	850
63	68.00	3.80	己二酸双(2-乙基己基)酯	103-23-1	801	867
64	73.10	6.10	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7	743	832
65	79.90	4.04	角鲨烷	111-01-3	782	838

3. 结论

岛津四极杆气质联用仪 GCMS-QP2020 的高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度和最高 100Hz 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, 且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度, 保证了定性结果的准确性。利用 GC×GC-qMS 分析红肠样品可以鉴定出更多的物质, 有利于更全面地鉴定红肠的风味物质成分, 为不同产地红肠鉴别和工艺改进提供依据。

三、环境篇

全二维气相色谱质谱联用法定性筛查环境水中有机污染物

摘要: 建立了岛津 GC×GC-qMS 定性筛查环境水中有机污染物的分析方法, 并对某环境水样及其加标进行了分析, 得到了其全二维轮廓图。分析结果表明, GC×GC-qMS 具有高峰容量、高灵敏度、高分辨率等特点, 能够将环境体系中的痕量有机污染物与基质分离。

关键词: 全二维气相色谱质谱联用法 环境水 定性分析

据统计, 在人类的生产和生活活动中, 已产生数千种化学污染物, 由此导致环境污染。近年来, 一些新型的有机污染物逐渐引起人们的关注。这些新型有机污染物包括一直使用但并未引起关注的化合物, 如磷酸酯阻燃剂、十溴联苯乙烷, 也包括有机物经过一段环境历程而形成的降解或代谢产物, 如羟基化多溴联苯醚。由于污染物的浓度较低, 环境体系的基质又很复杂, 因此, 使用传统气质联用仪在全扫描模式下很难将痕量的有机污染物从复杂的样品基质中鉴定出。

全二维气相色谱 (GC×GC) 是将分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱以串联的方式结合成二维气相色谱, 具有高峰容量、高灵敏度、高分辨率等特点。全二维气相色谱能够将环境体系中的痕量有机污染物与基质分离, 结合质谱能够自动识别定性, 因此, GC×GC-qMS 是研究痕量污染物的有力工具。

本文采用岛津全二维气相色谱质谱联用系统 (GC×GC-qMS) 分析某地表水及其加标样品。分析结果表明, GC×GC-qMS 分析结果提供了比一维 GCMS 更多的信息量, 不但可以反映水体的污染水平, 而且可以从中发现新型的环境污染物。

1. 实验部分

1.1 仪器

全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱1: Rxi-5Sil MS
(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);

色谱柱2: BPX-5
(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 60°C(2 min)_3°C/min_320°C
min)

载气: 高纯氮气

载气控制方式: 恒压 330 kPa

进样口温度: 250°C

调制周期: 5 sec

(15进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

1.2.2 质谱条件

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

色谱-质谱接口温度: 280°C

溶剂延迟时间: 10 min

采集方式: scan

扫描速度: 20000 amu/Sec

质量范围: 50~450 amu

1.3 样品制备

取500 mL地表水样品, 通过C18固相萃取小柱富集, 二氯甲烷洗脱并浓缩至0.5 mL, 上机分析。

2. 结果讨论

2.1 某地表水的分析结果

采用 GC×GC-qMS 对该水样进行分析, 得到的全二维轮廓图如图 1 所示。其中, 横坐标为第一根色谱柱上的保留时间, 纵坐标为第二根色谱柱上的保留时间。

结合 Nist11 谱库进行检索, 定性出该地表水的主要污染物为工业化学品。除此之外, 药物、胆固醇及其降解产物也有检出。相对常规 GCMS, GC×GC-qMS 提供了信息量更多的二维图像信息, 利用其建立环境水样的指纹图谱, 可反映水体污染的整体状况。

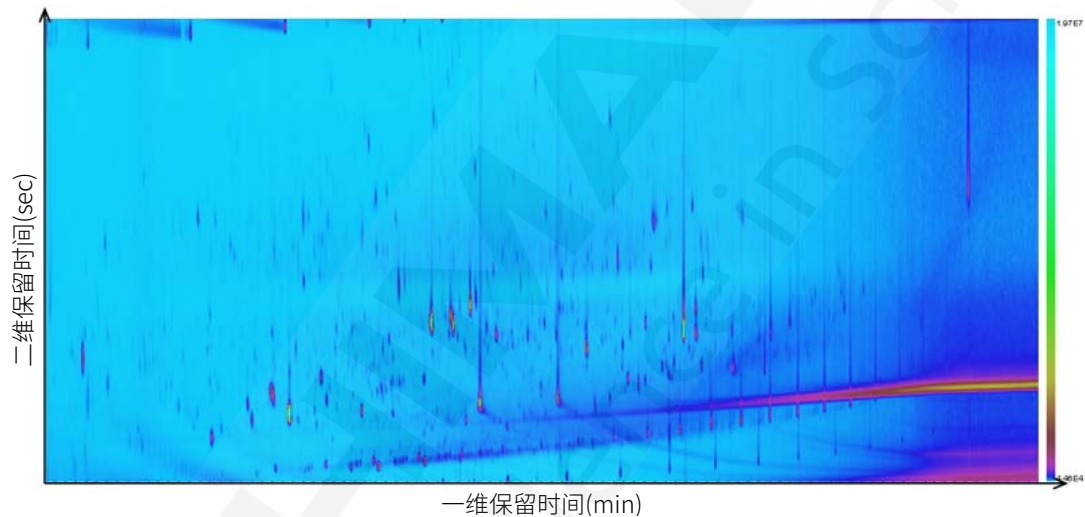


图 1. 某地表水的二维轮廓图

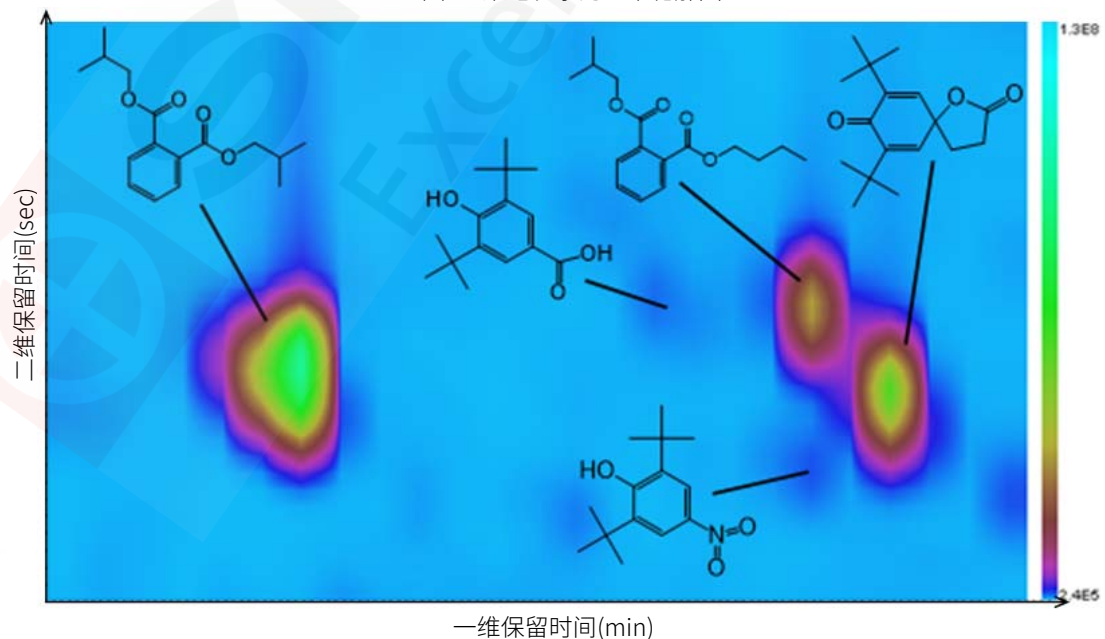


图 2. 部分放大的谱图

2.2 某地表水加标的分析结果

往该地表水中加入一定量多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯的混合标准溶液，加标浓度 50 ng/L。参照方法 1.3 的步骤进行处理，最后得到 GC×GC 二维轮廓图如图 3 所示。其中，红色 Blob 为多环芳烃、黄色 Blob 为有机氯农药、绿色 Blob 为多氯联苯。

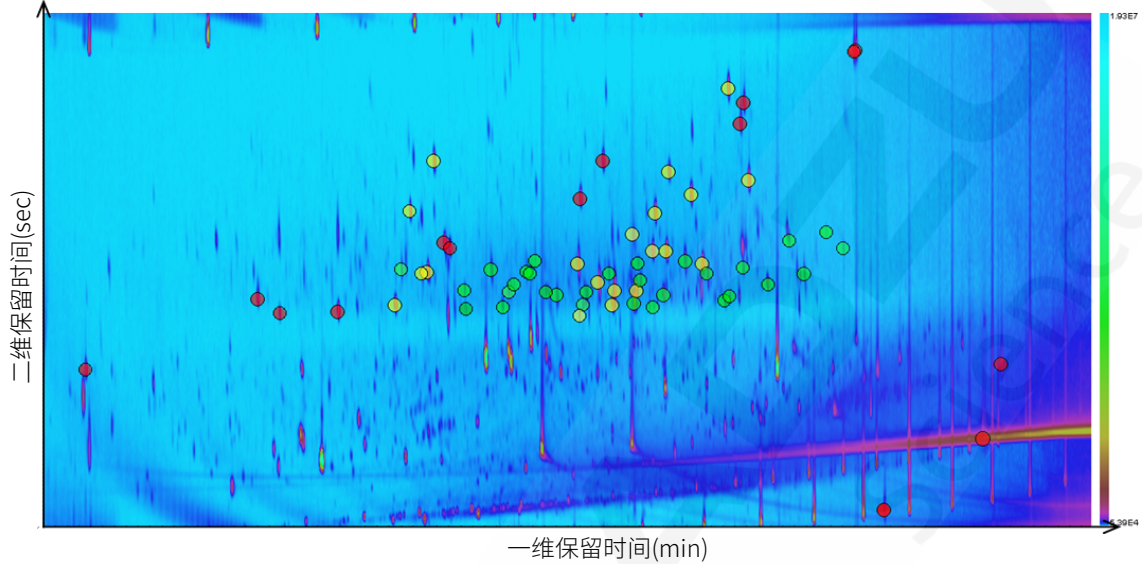


图 3. 地表水加标的二维轮廓图

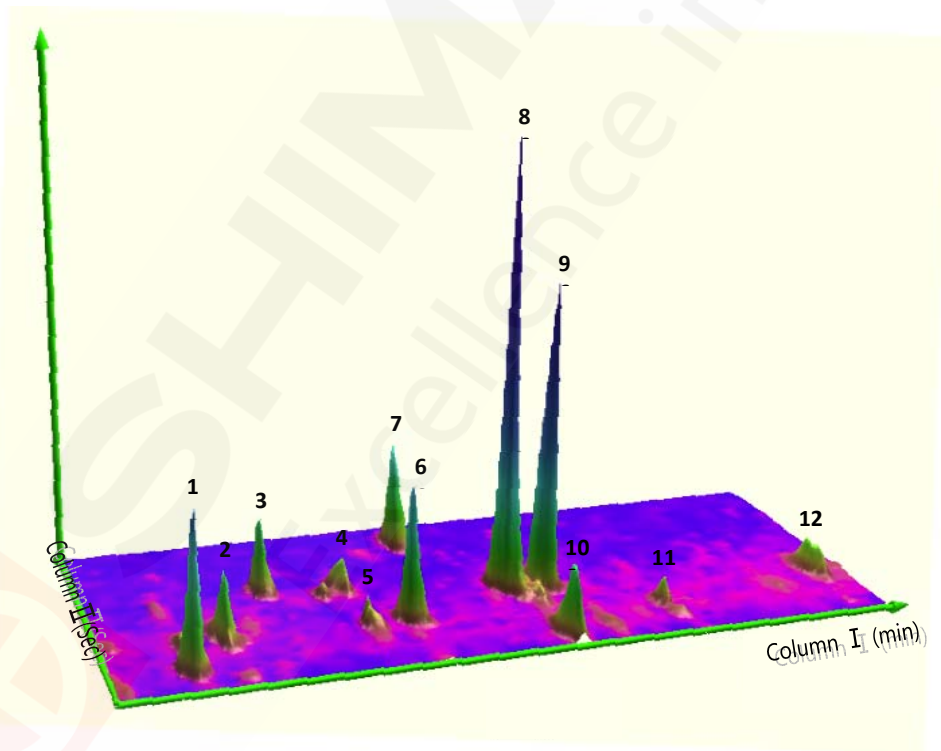


图 4. 地表水加标的三维色谱图

表 1. 组分名称及 CAS 号

No.	中文名称	英文名称	CAS 号
1	α -六六六	α -BHC	319-84-6
2	2,3-二氯联苯	2,3-Dichlorobiphenyl	16605-91-7
3	β -六六六	β -BHC	319-85-7
4	磷酸三(2-氯乙基)酯	Tri(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8
5	阿特拉津	Atrazine	1912-24-9
6	γ -六六六	γ -BHC	58-89-9
7	δ -六六六	δ -BHC	319-86-8
8	菲	Phenanthrene	85-01-8
9	蒽	Anthracene	120-12-7
10	磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	Tris(2-chloroisopropyl)phosphate	13674-84-5
11	2,2',5-三氯联苯	2,2',5-Trichlorobiphenyl	37680-65-2
12	2,3',5-三氯联苯	2,3',5-Trichlorobiphenyl	38444-81-4

3. 结论

由于环境介质的组成具有多样性和复杂性,对准确性定量分析其中的痕量污染物带来了很大的挑战。而岛津GC×GC-qMS具有卓越的分离能力和灵敏度,能够将痕量的有机污染物与基质分离,在新型污染物筛查定性等方面具有广阔的应用前景。

全二维气质联用法定性分析PM2.5颗粒物中有机污染物

摘要：本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对 PM2.5 颗粒物的有机污染物进行了定性分析。结果表明，全二维气相色谱能够将一维重叠的烷烃、烯烃和多环芳烃类化合物在二维分离，结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够提供准确的定性分析结果。

关键词：全二维气相色谱质谱联用法 PM2.5 大气细颗粒物

PM2.5, 又称大气细颗粒物, 是对空气中直径小于或等于 2.5 微米的固体颗粒物的总称。PM2.5 颗粒的直径只有头发的 1/10, 可被吸入人体后会直接进入肺部, 并通过气血交换进入血管。

PM2.5 颗粒物具有较强的吸附作用, 其中含有多种有毒有害的化学成分, 成分复杂, 因此, PM2.5 颗粒物会对大气环境造成不良影响, 并危及人体健康。

全二维气相色谱(GC×GC), 是将两根色谱柱以串联的方式结合成二维气相色谱, 第一根柱分离后的组分, 经调制器聚焦后以脉冲方式进入第根二柱中进行分离。与一维 GC 相比, GC×GC 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点, 因而该方法在复杂体系的分析方面具有其它方法无法比拟的优势。

本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对 PM2.5 颗粒物的有机污染物进行了分析, 结果表明, 与统一维 GC 相比, GC×GC-qMS 是分离复杂混合物和分析复杂基体中的目标化合物的有效手段。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱1: Rtx-1 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

色谱柱2: BPX-50 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 60°C(3 min)_2°C/min_300°C(15min)

载气控制方式: 恒压 (柱压: 200 kPa)

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样口温度: 280°C

进样量: 1 μL

调制周期: 7 sec

1.2.2 质谱条件

离子化方式: EI

接口温度: 280°C

离子源温度: 230°C

采集方式: scan

质量范围：55~365 amu

采样频率：50 Hz

1.3 样品制备

样品采集于某市工业区，采样时间为2012年12月。将采集了PM2.5颗粒物的石英滤膜置于100 mL锥形瓶中，加入50 mL提取溶剂（丙酮/正己烷，1:1，体积比），超声萃取30 min后，将萃取溶剂浓缩并氮吹至100 μ L。转移至进样小瓶，上机分析。

2. 结果讨论

2.1 色谱图

采用 GC \times GC-qMS 对 PM2.5 提取液进行分析，得到的二维轮廓图如图 1 所示。通过 GC Image 软件对结果进行分析，共有 3799 个峰被检出。

本实验第一维采用 Rtx-1(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)，第二维采用 BPX-50 (2.5 m \times 0.1 mm \times 0.1 μ m) 的柱系统，能够将各组分按照沸点和极性正交分离，分离度大大提高，如图 2。

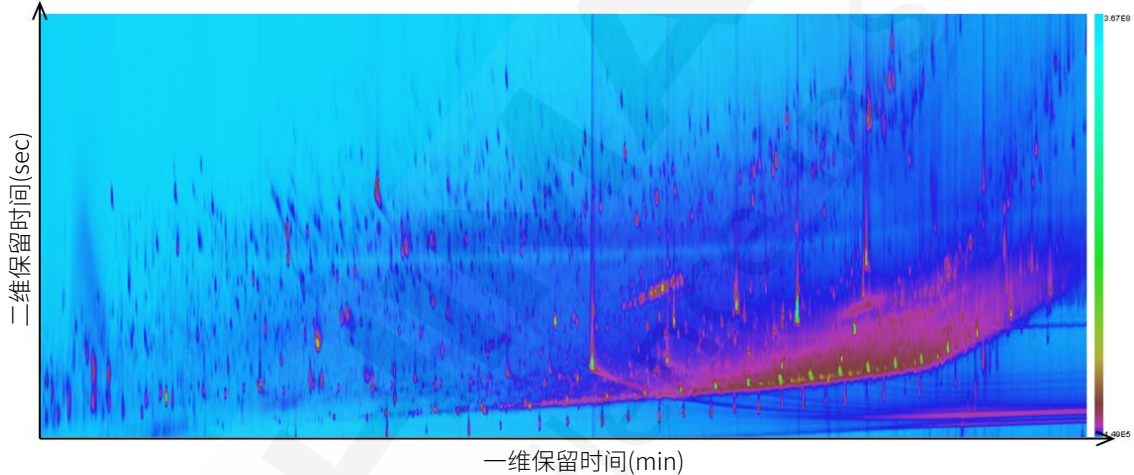


图 1. PM2.5 颗粒物的二维轮廓图

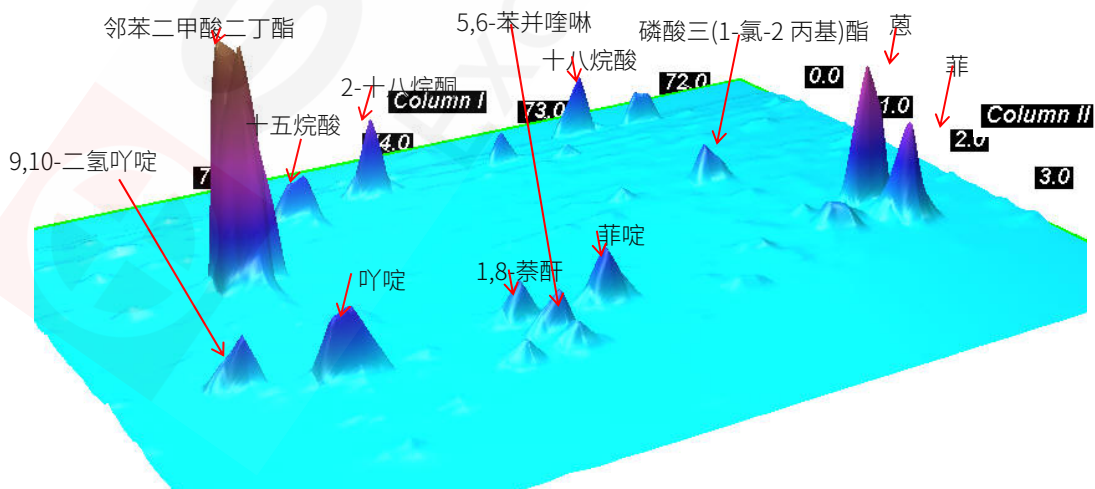


图 2. PM2.5 颗粒物的三维色谱图

2.2 谱库检索结果

考虑到 PM2.5 产生的来源，主要是日常发电、工业生产、汽车尾气排放等过程中经过燃烧而排放的残留物，因此，本实验主要考察 PM2.5 颗粒物中的烷烃、烯烃、多环芳烃类化合物。

烷烃和烯烃类化合物的极性较低，在第二维色谱柱上较早流出。多环芳烃类化合物第二维保留时间与其稠环数成正比，在第二根色谱柱上较晚流出，并与烷烃和烯烃类化合物分离。

结合 NIST11 标准质谱库，采用 GC Image 软件显示相应化合物的质量色谱图，各类化合物的分布如图 2~图 5 所示。

表 1. GC×GC-qMS 对 PM2.5 样品的分析结果

No.	类型	定性出的组分数
1	烷烃	375
2	烯烃、环烷烃	210
3	多环芳烃	101
4	氧化多环芳烃	55
5	杂环化合物	41

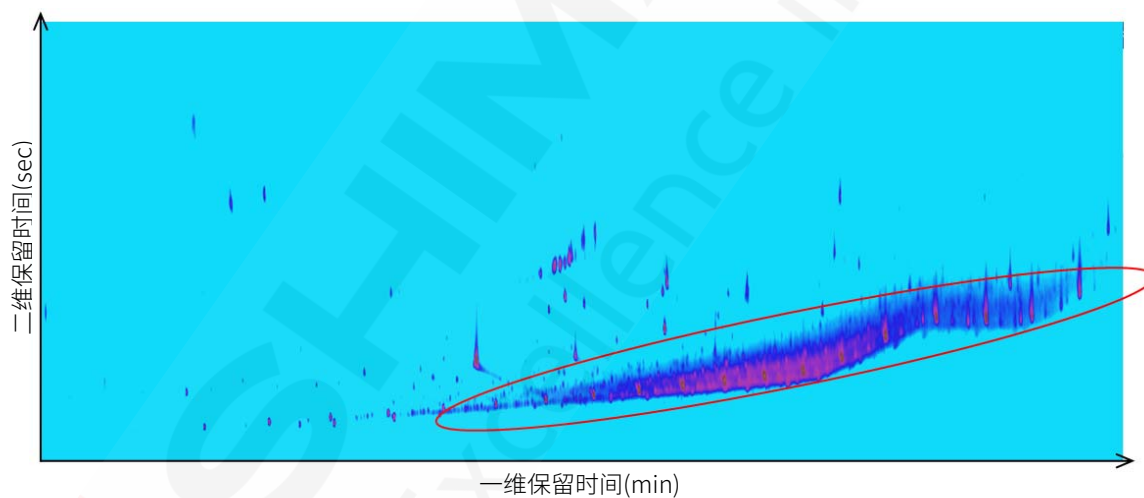


图 3. 烷烃、烯烃类化合物的分布

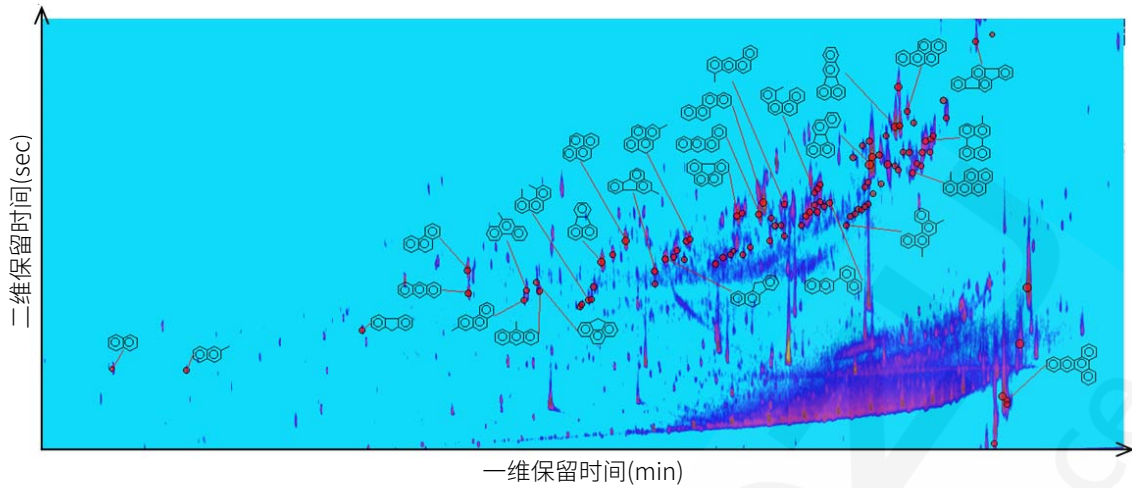


图 4. 多环芳烃类化合物的分布 (红色 blob 为目标化合物的峰, 下同)

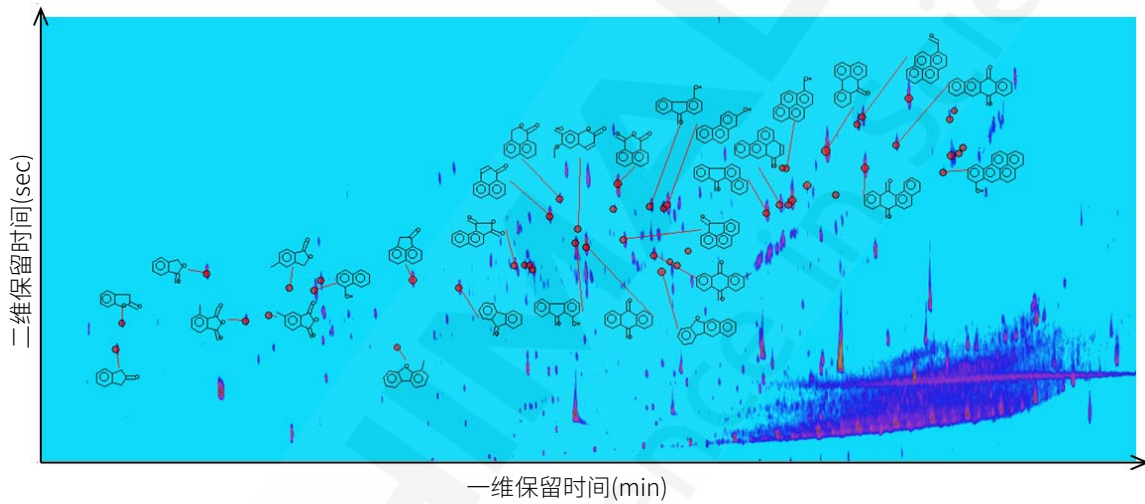


图 5. 氧化多环芳烃类化合物的分布

3. 结论

PM_{2.5} 颗粒物基质复杂, 所含有的化合物种类繁多, 采用常规的 GCMS 来分析, 容易导致色谱峰重叠, 部分化合物不能准确性定量。而 GC×GC-qMS 具有高灵敏度、高分辨率、高峰容量等特点, 在 PM_{2.5} 颗粒物成分分析和形成机理的研究上具有很大的优势。

四、香精香料篇

全二维气相色谱质谱联用法用于甜橙香精化学组分分析

摘要: 本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对一种国产甜橙香精进行定性分析, 共鉴定出质谱相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 105 种。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、更高的分辨率和灵敏度, 结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术, 能够为复杂样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法 甜橙香精 定性分析

香料是从带香物质中提取或以人工合成法得到的致香物质的总称, 通常根据香料的来源, 可将其分为天然香料和合成香料两类。天然香料是从各种天然植物的花、果、茎、根、皮或动物的分泌物中提取出来的致香物质。目前已知天然香料 3000 多种, 合成香料 7000 多种。而香精则是将多种香料按照一定的比例和工艺, 经人工调配而得到的具有一定香型的香料混合物。香精香料的种类、成分极为复杂, 采用一维气相色谱技术对其分析有一定的困难。

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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于香精成分的分析。结果表明, GC×GC-qMS 为香精成分的分析提供了很好的手段, 这对于新型香味物质的开发、香精产品的安全应用以及香精香料的品质控制等均具有重要的指导意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱1: InertCap Pure Wax	min)
(30 m×0.25 mm×0.25 μm);	载气: He
色谱柱2: BPX-1	载气控制方式: 恒压 200 kPa
(2.5 m× 0.1 mm×0.1 μm)	进样口温度: 220°C
柱温程序: 40°C(2 min)_2°C/min_240°C	(20调制周期: 6 sec

进样量：1 μ L

分流比：50:1

进样方式：分流进样

1.2.2 质谱条件

离子化方式：EI

采样频率：50 Hz

离子源温度：200 $^{\circ}$ C

采集方式：scan

接口温度：230 $^{\circ}$ C

质量范围：29~323 amu

溶剂延迟时间：2 min

1.3 样品制备

取甜橙香精样品，直接进样。

2. 结果讨论

2.1 甜橙香精色谱图

影响全二维色谱分离的因素主要有温度、线速度、固定相和柱参数。通常，全二维色谱柱所用的柱系统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。但考虑到香精中大部分组分为极性化合物，为了获得对单个化合物更好的分离，实验也考察另一套柱系统，即以较长的极性柱作为第一柱，较短的非极性柱作为第二柱。通过比较，在第二套柱系统下香精各组分更好地分布于 GC \times GC 谱图的二维空间，而且更多的组分被鉴定出来，各组分的峰形也更对称。因此，本实验选择了第二套柱系统用于甜橙香精的分析。

在上述条件下得到甜橙香精的 GC \times GC 的二维轮廓图如图 1 所示。其在 50~58 分钟的三维轮廓图如图 2 所示。

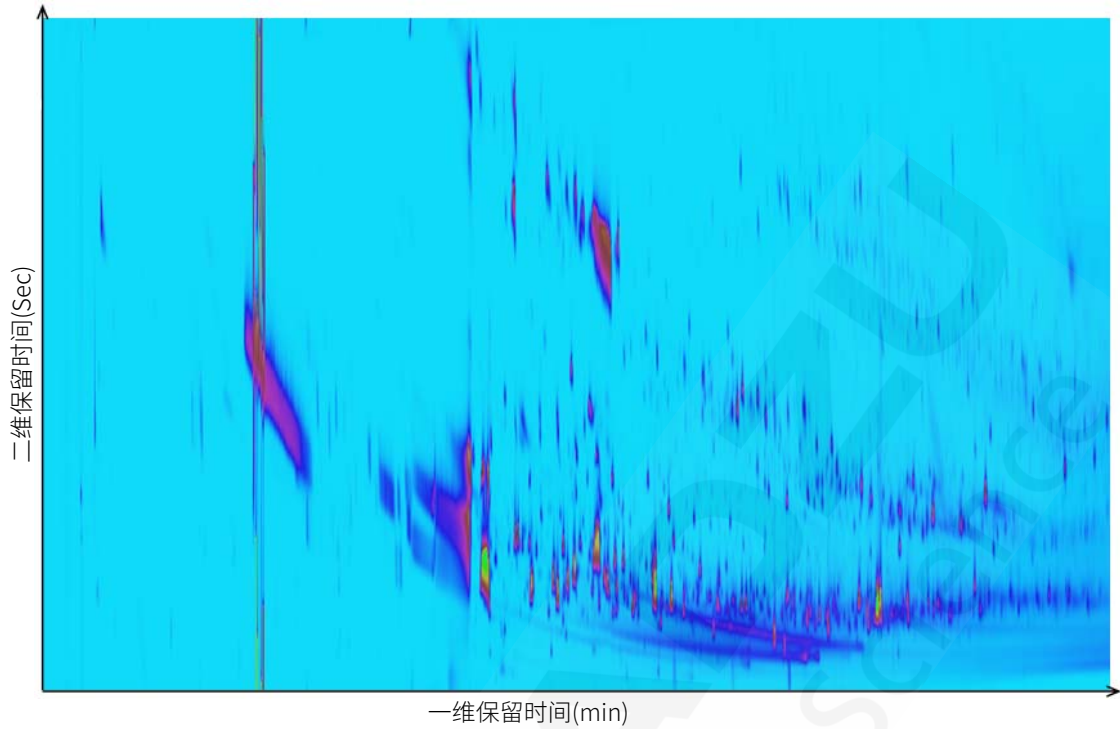


图 1. 甜橙香精的二维轮廓图

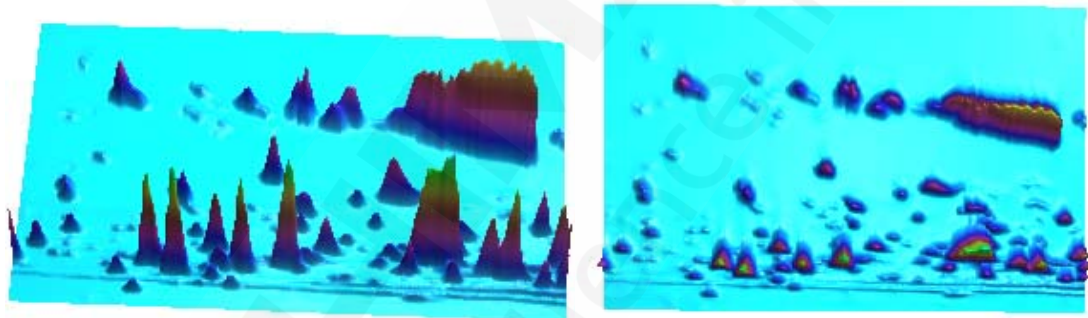


图 2. 甜橙香精的三维色谱图

2.2 定性检索结果

得到的 GC×GC 数据经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。根据文献报道，（正向检索）相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 时，表明化合物的质谱具有较高的匹配度。通过检索结果进行人工核对，并结合甜橙香精的香味化学知识，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 105 种，其分类见表 1，化合物详细结果见表 2。

表 1. GC×GC-qMS 对橙油香精的分析结果

No.	化合物分类	定性组分数
1	烃类	8
2	醇类	31
3	酯类	20
4	醛类	22

5	酮类	18
6	酸类	6

表 2. 甜橙香精定性结果

峰号	保留时间	中文名称	英文名称	分子式	相似度	反相似度	CAS 号
1	7.63	乙酸乙酯	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	950	954	141-78-6
2	8.23	壬烷	Nonane	C ₉ H ₂₀	972	973	111-84-2
3	23.90	D-柠檬烯	D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	977	978	5898-27-5
4	28.17	辛醛	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	983	983	124-13-0
5	43.63	氧化柠檬烯	Limonene	C ₁₀ H ₁₆ O	979	981	1195-92-2
6	43.77	癸醛	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	963	973	112-31-2
7	43.97	α-蒎烯	Copaene	C ₁₅ H ₂₄	970	973	3856-25-5
8	45.30	异蒲勒醇	Isopulegol	C ₁₀ H ₁₈ O	927	943	89-79-2
9	45.90	乙酸芳樟酯	Linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	965	965	115-95-7
10	48.17	β-榄香烯	Bata-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	972	975	515-13-9
11	48.50	顺式二氢香芹醇	Dihydrocarvone	C ₁₀ H ₁₆ O	975	975	7764-50-3
12	49.77	β-松油醇	β-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	964	973	138-87-4
13	50.77	2-十二烯醛	2-Dodecanal	C ₁₂ H ₂₂ O	923	929	4826-62-4
14	51.30	β-蒎烯	β-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	949	954	17066-67-
15	52.90	柠檬醛	β-Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	913	914	106-26-3
16	55.43	十二醛	Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	988	989	112-54-9
17	56.57	巴伦西亚橘烯	Valencenol	C ₁₅ H ₂₄	970	977	4630-07-3
18	63.37	L-香芹醇	Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	940	940	99-48-9
19	79.57	-毕橙茄醇	-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	908	938	481-34-5
20	93.63	香柏酮	Nootkatone	C ₁₅ H ₂₂ O	955	986	4674-50-4

备注：因篇幅所限仅列出 20 种化合物

3. 结论

与常规气相色谱相比，全二维色谱具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点。利用GC×GC-qMS分析香精可以鉴定出更多的物质，有利于更全面地认识香精的化学成分，更准确地认识香精的组成与功能之间的关系，为增强加香配方研究的科学性、提高调香工作的效率提供有力的支持。

全二维气相色谱质谱联用法用于紫苏叶挥发油中成分分析

摘要：紫苏叶挥发油是从天然紫苏属植物的叶子中提取的挥发油，属于一种天然提取物，是一种香料，同时也有一定的药用价值。本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对市购的一种紫苏叶挥发油进行定性分析，共鉴定出质谱相似度和反向检索相似度分别大于800和900的化合物165种。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-QP2010 Ultra四极杆气质联用仪的ASSP高速扫描技术，能够为天然提取物等复杂样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法 紫苏叶油 化学组成 定性分析

紫苏叶为唇形科紫苏属植物紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Brit 的干燥叶，是一种常用的辛温解表药，具有解表散寒、行气和胃等功效，用于治疗风寒感冒、咳嗽呕恶、妊娠呕吐、鱼蟹中毒等症。紫苏叶中含有丰富的挥发油，不仅具有药用价值，而且可以作为香料添加到食品、烟草、化妆品中。紫苏叶挥发油成分一般采用气相色谱-质谱(GC-MS)法，但由于紫苏叶挥发油是一个复杂的分析体系，其中性质相似的组分保留时间较近，色谱重叠严重，在色谱峰的识别和定量上常会遇到较大困难。

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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于紫苏叶挥发油成分的分析。结果表明，GC×GC-qMS为紫苏叶挥发油成分的分析提供了很好的手段，这对于紫苏叶挥发油的药用成分及食用成分的研究提供借鉴，同时也可以对不同产地的紫苏叶挥发油进行分类。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC条件：

色谱柱1: InertCap Pure Wax
(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);

色谱柱2: BPX-1
(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 40°C(2 min)_2°C/min_230°C (23 min)

载气: He

载气控制方式: 恒压 200 kPa

进样口温度：220°C

分流比：50:1

调制周期：5 sec

进样量：1 μ L

进样方式：分流进样

MS条件：

离子化方式：EI

采集方式：scan

离子源温度：200°C

质量范围：31~325 amu

色谱-质谱接口温度：230°C

采样频率：50 Hz

溶剂延迟时间：3 min

1.3 样品制备

称取紫苏叶挥发油 0.1 g，用乙醇：正己烷=1:1 定容至 10 mL 后，混匀分析。

2. 结果讨论

2.1 紫苏叶挥发油色谱图

采用 GC \times GC-qMS 对紫苏叶挥发油进行分析，得到的二维轮廓图如图 1 所示。通过 GC Image 软件对结果进行分析，共有 3000 多个峰被检出。

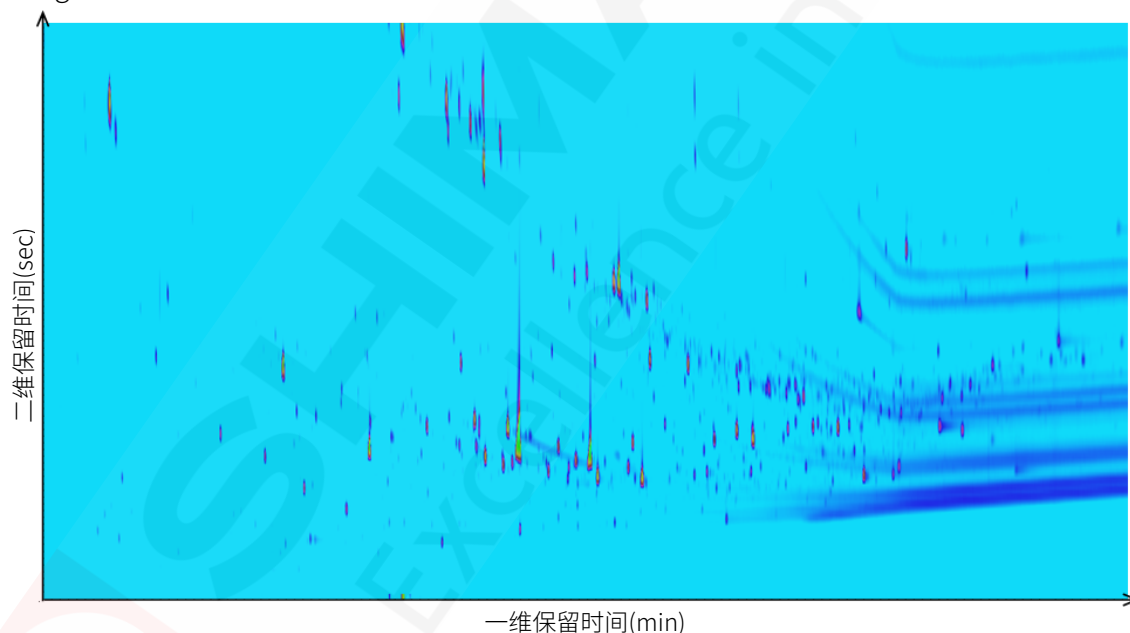


图 1. 紫苏叶挥发油二维轮廓图

紫苏叶挥发油是一个复杂的分析体系，如果使用常规 GCMS 对其成分定性时，会使得有些化合物被掩盖（如图 2 上中 4-甲基戊酸包裹在主成分戊基-2-呋喃甲酮中），同时对于结构相近的化合物，因出峰时间接近，色谱峰重叠严重，无法准确定性（图 2 下所示），而利用全二维 GC \times GC-qMS 的高分离能力，使得各个化合物被尽可能分离从而定性出来，对于研究紫苏叶挥发油的功能成分更加准确。

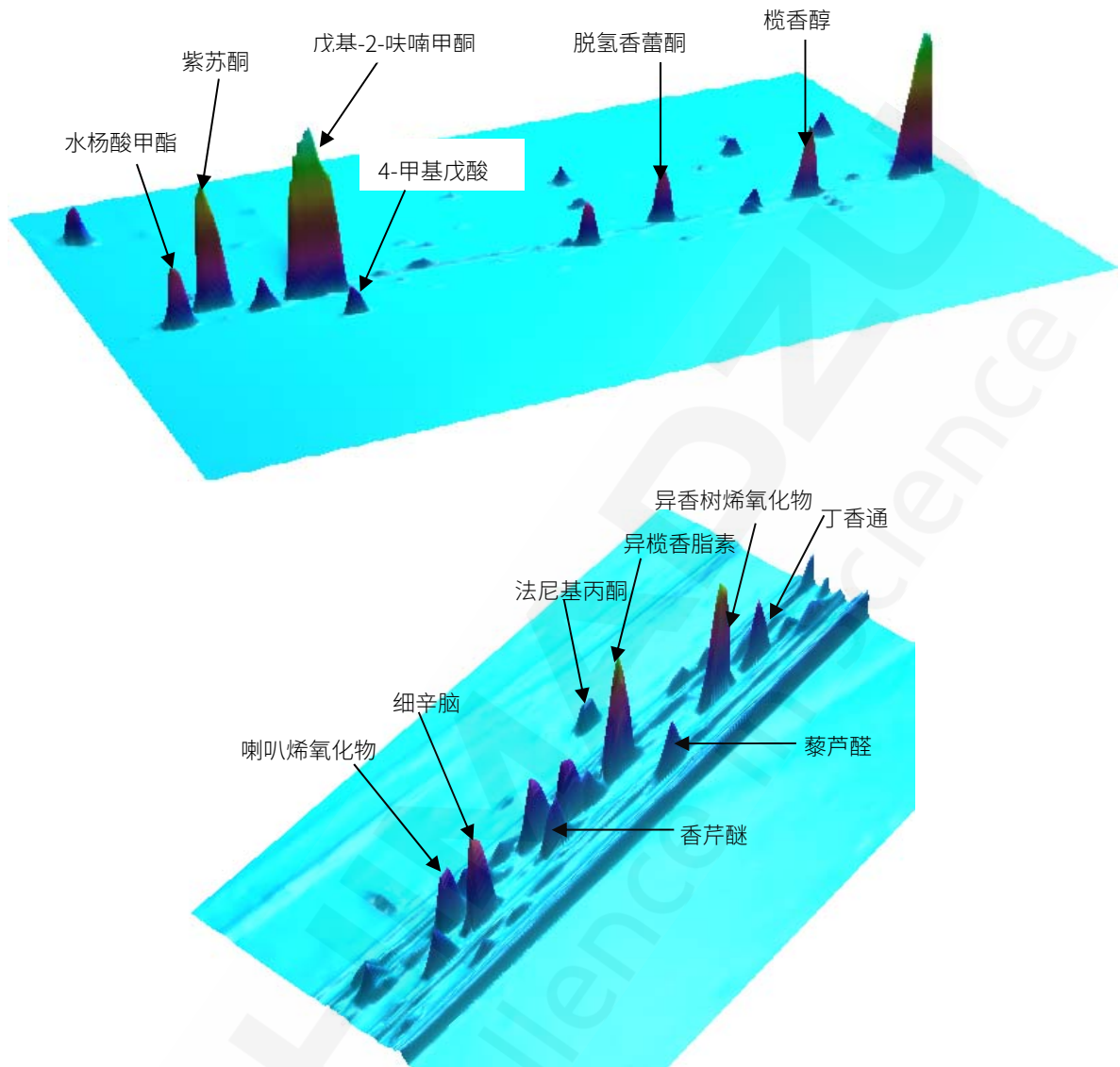


图 2. 紫苏叶挥发油三维色谱图

2.2 定性检索结果

得到的 GC×GC 数据经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。根据文献报道，（正向检索）相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 时，表明化合物的质谱具有较高的匹配度。通过检索结果进行人工核对，并结合相关文献对紫苏叶挥发油成分分析的报道，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 165 种，其分类见表 1，化合物详细结果见表 2。

表 1. GC×GC-qMS 对紫苏叶挥发油的分析结果

No.	化合物分类	定性组分数
1	醇类	25
2	醚类	32
3	烯类	37
4	酮类	29
5	其他	42

表 2. 紫苏叶挥发油定性结果

峰号	一维保留时间	二维保留时间	化合物名称	分子式	相似度	反相似度	CAS 号
1	26.58	4.56	L-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	975	976	
2	31.25	3.00	3-辛酮	C ₈ H ₁₀ O	941	941	106-68-3
3	37.67	2.56	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	964	964	110-93-0
4	42.08	2.42	3-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	953	954	589-98-0
5	50.17	2.12	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	969	987	100-52-7
6	52.50	2.48	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	954	959	78-70-6
7	58.17	2.60	香薷酮	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	907	967	488-05-1
8	62.92	2.64	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	940	955	89-81-9
9	66.25	2.62	紫苏醛	C ₁₀ H ₁₄ O	974	974	18031-40-8
10	67.42	2.62	戊基-2-呋喃甲酮	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	901	943	14360-50-0
11	77.25	3.50	石竹素	C ₁₅ H ₂₄ O	980	985	1139-30-6
12	78.67	2.52	丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	971	974	93-15-2
13	79.58	2.30	肉桂醛	C ₉ H ₈ O	904	921	104-55-2
14	84.17	2.98	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	975	977	6750-60-3
15	86.83	2.52	异丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	955	958	93-16-3
16	89.00	2.58	榄香素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	944	965	487-11-6
17	90.67	2.54	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	926	941	607-91-0
18	99.08	2.60	细辛脑	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	955	957	5273-86-9
19	105.92	3.64	植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	965	972	150-86-7
20	111.5	2.58	三甲氧基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	919	940	4460-86-0

备注：因篇幅所限仅列出 20 种化合物

3. 结论

与常规气相色谱-质谱分析相比，全二维色谱具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快等优点。利用 GC×GC-qMS 分析紫苏叶挥发油可以鉴定出更多的物质，有利于更全面地鉴定紫苏叶挥发油的化学成分，为更好的认识紫苏叶挥发油的成分与药用及食用功能的研究提供借鉴，同时也可以更好地对紫苏叶挥发油的产地分类提供参考。

全二维气相色谱质谱联用法分析香精中邻苯二甲酸酯

摘要: 本文建立了全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)检测香精中邻苯二甲酸酯类化合物含量的方法。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、更高的分辨率和灵敏度,在二维空间内将邻苯二甲酸酯类化合物与香精组分分离,可以有效减少基质对目标组分的干扰,提高了定性定量的准确性。

关键词: 全二维气相色谱质谱法 邻苯二甲酸酯 香精

邻苯二甲酸酯(Phthalates)是邻苯二甲酸形成的酯的统称,是塑胶工业中最常用的塑化剂。研究表明,邻苯二甲酸酯是一种类似雌激素的环境激素,会影响人体的内分泌系统,干扰正常的荷尔蒙分泌,损害严重时可导致细胞突变,最终致畸或致癌。

由于环境污染、包装材料迁移以及香精香料加工工艺等原因,食品用香精香料中邻苯二甲酸酯类物质的含量可能超过规定的最大残留量。国家卫生部发布《卫生部办公厅关于通报食品用香精香料适用邻苯二甲酸酯类物质最大残留量有关问题的函》(卫办监督函[2011]511号),要求食品用香精香料中邻苯二甲酸酯类物质总含量不得超过60 mg/kg。

香料是从带香物质中提取或以人工合成法得到的致香物质的总称,种类成分极为复杂,采用一维气相色谱技术对其分析有一定的困难。本文利用全二维气相色谱分辨率高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等优点,建立了全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)检测香精中邻苯二甲酸酯含量的方法。该方法可在二维空间内将邻苯二甲酸酯类化合物与香精组分分离,可以有效减少基质对目标组分的干扰,减少假阳性结果,提高了定性定量的准确性。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC条件:

色谱柱1: InertCap-5MS
(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

色谱柱2: BPX-50
(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 40°C(2 min)_2°C/min_240°C(1 min)_5°C/min_300°C(15 min)

载气: He

MS条件:

离子化方式: EI

载气控制方式: 恒压模式

柱流量: 1 mL/min

进样口温度: 280°C

调制周期: 5 sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样体积: 1 μL

离子源温度: 230°C

色谱-质谱接口温度：280℃

质量范围：55~350 amu

溶剂延迟时间：12 min

采集频率：50 Hz

采集方式：scan

1.3 样品前处理

取香精样品，用乙酸乙酯稀释100倍，上机待测。

2. 结果讨论

2.1 标准谱图

配制4 mg/L的邻苯二甲酸酯混合标准溶液，按照上述分析条件进行分析，得到谱图如下，各组分保留时间如下表1所示。

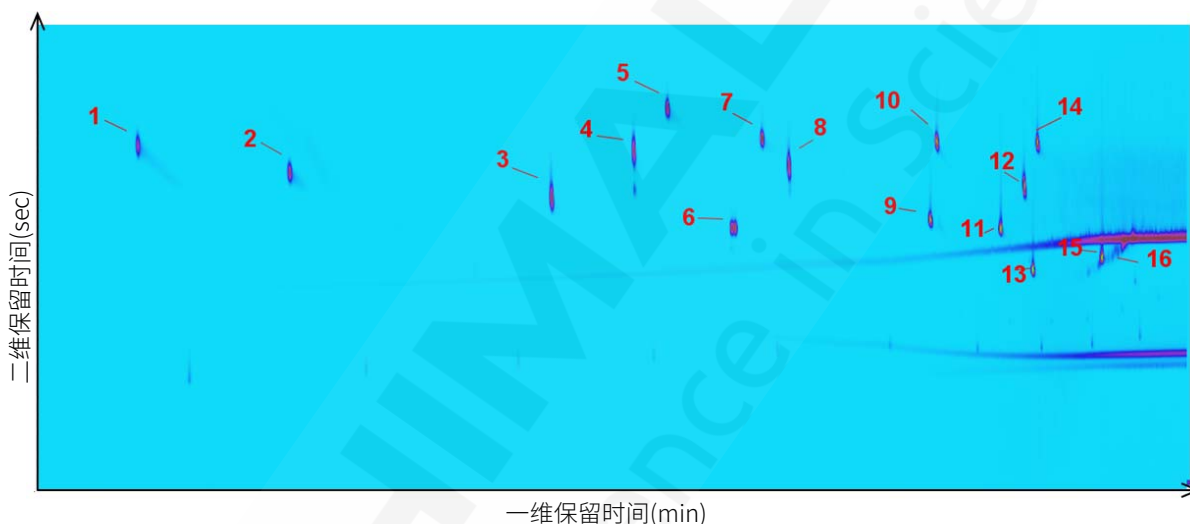


图1. 邻苯二甲酸酯混合标准品溶液（4 mg/L）的GC×GC二维轮廓图

表1. 各组分名称、二维色谱的保留时间及特征离子

No.	化合物	英文简称	CAS 号	色谱保留时间		目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
				一维 (min)	二维 (sec)		
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	60.333	3.64	163	77, 133
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	69.167	3.34	149	177, 176
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	84.250	3.08	149	57, 150
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	89.000	3.56	149	150, 205
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	117-82-8	90.917	4.04	59	149, 104
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	146-50-9	94.667	2.78	149	85, 167
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	605-54-9	96.417	3.72	149	73, 72
8	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	97.917	3.42	149	150, 237
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	106.083	2.86	149	150, 251
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	106.500	3.68	149	91, 206

11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	117-83-9	110.167	2.76	149	57, 193
12	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	111.500	3.2	149	167, 249
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	117-81-7	112.000	2.34	149	167, 279
14	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	112.250	3.68	225	77, 226
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	116.000	2.46	149	150, 279
16	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	116.917	2.52	149	127, 293

2.2 香精样品加标测试

向某香精样品中添加一定量的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液,加标浓度 1 mg/L。得到 GC×GC 二维轮廓图如图 2 所示,其中用红色圆点标出的为邻苯二甲酸酯类化合物,1-16 分别代表的化合物见表 1。香精中含有大量的烃类、醇类、酯类、醛类及酮类化合物,这些成分会干扰分析测定,造成假阳性结果。采用 GC×GC-qMS 方法进行分析,香精成分和邻苯二甲酸酯得到有效分离,背景干扰降低,提高检测结果准确性。

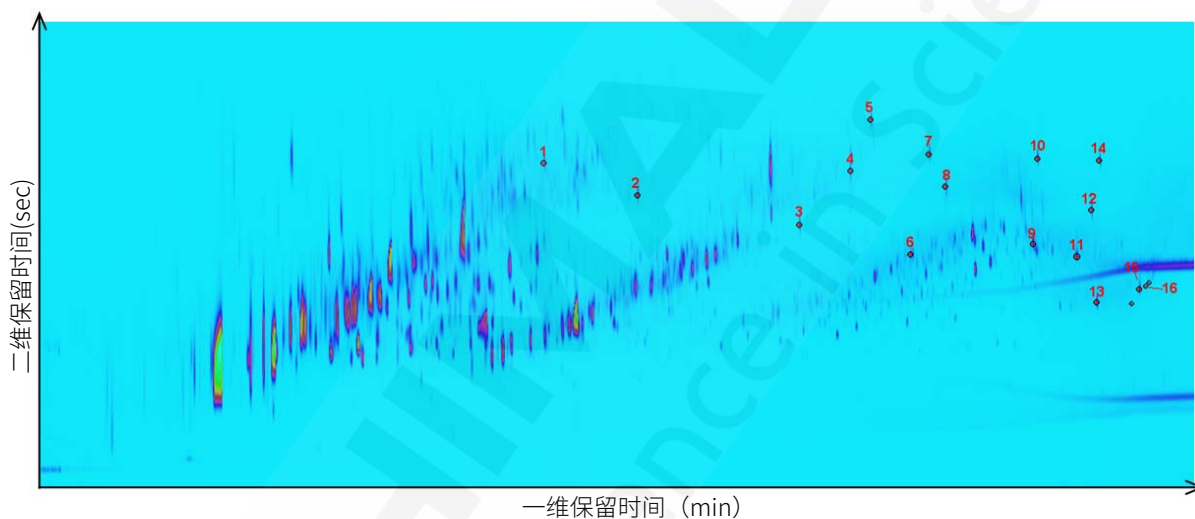


图 2. 香精样品中添加邻苯二甲酸酯混标的 GC×GC 二维轮廓图

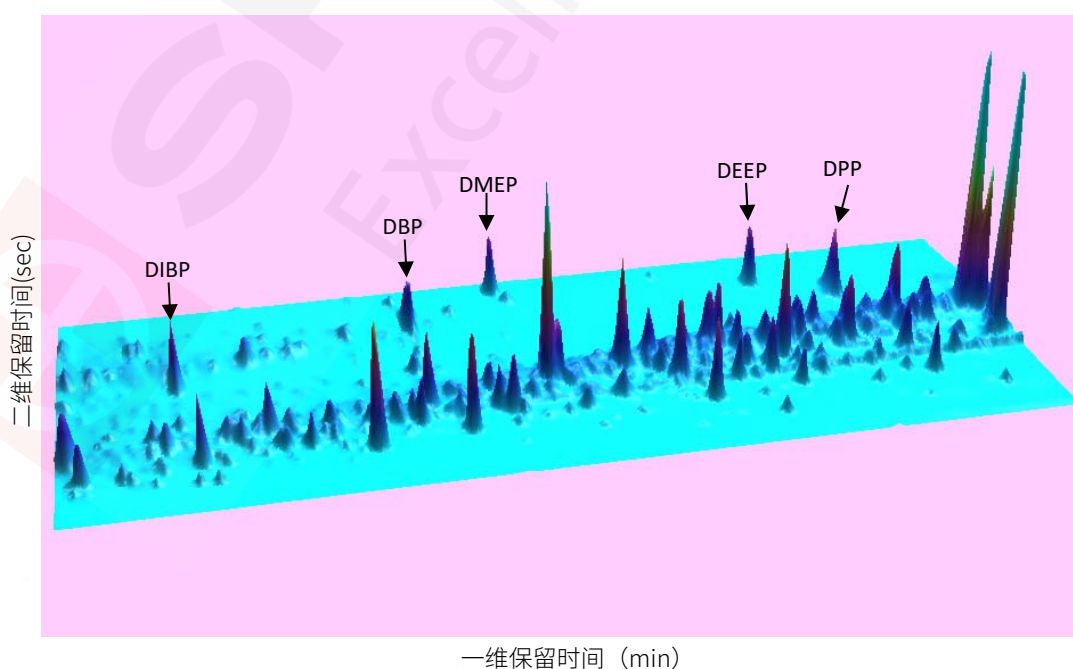
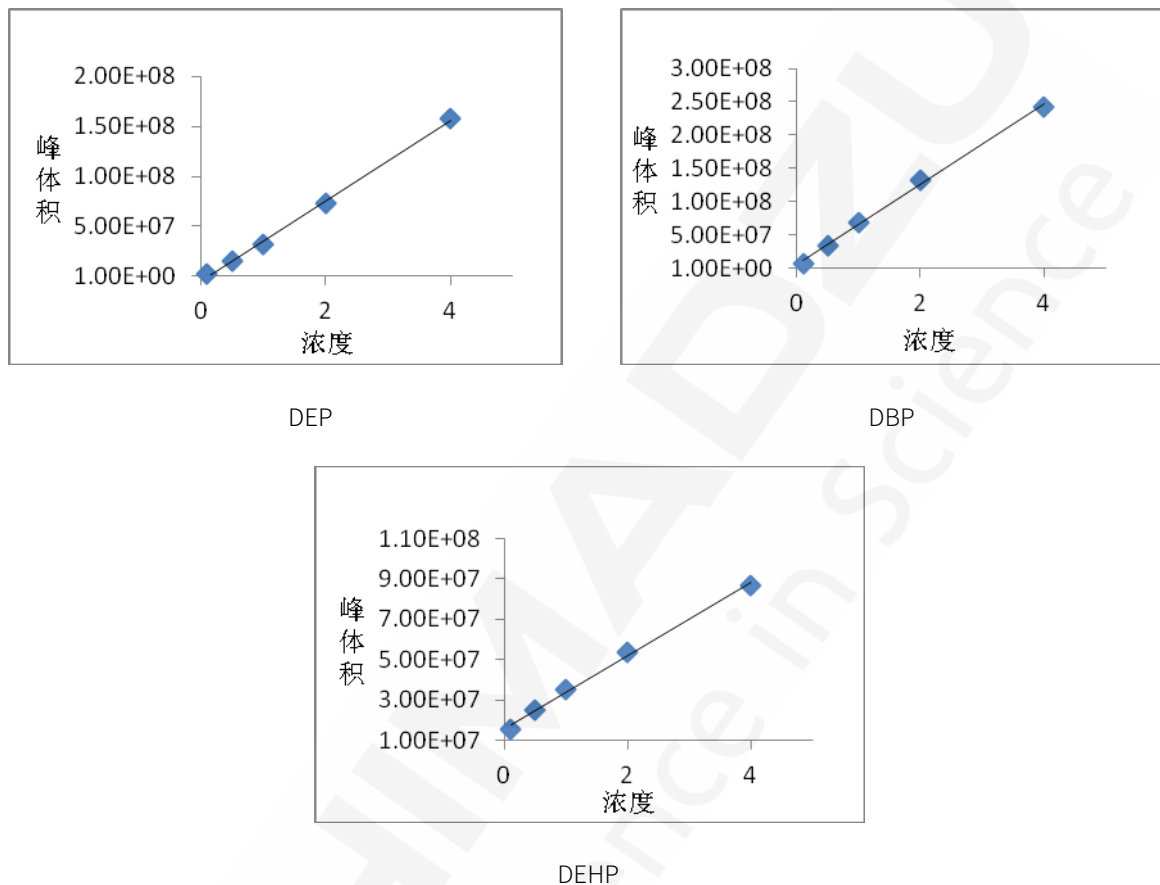


图 3. 香精样品中添加邻苯二甲酸酯混标的三维色谱图

2.3 标准曲线

配制一系列浓度为 0.1、0.5、1、2、4 mg/L 的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，以浓度为横坐标，定量离子的峰体积为纵坐标，绘制标准曲线，标准曲线线性相关系数如下表 2 所示。因篇幅所限，部分组分标准曲线如下所示。



2.4 样品加标回收率及重复性结果

在香精样品中添加一定量邻苯二甲酸酯标准溶液，加标浓度 1 mg/L，分别制备 3 个平行样。按照上述分析条件进行重复性及回收率测试，结果见下表 2。

表 2. 标准曲线相关系数、样品加标回收率及重复性结果

No.	化合物	相关系数 r	平均回收率 (%, n=3)	RSD (%, n=3)
1	DMP	0.9990	120.82	1.01
2	DEP	0.9989	92.68	4.97
3	DIBP	0.9981	112.85	1.43
4	DBP	0.9986	106.45	1.49
5	DMEP	0.9993	115.11	2.57
6	BMPP	0.9999	100.91	0.95
7	DEEP	0.9991	116.21	5.40
8	DPP	0.9981	96.37	6.18
9	DHXP	0.9972	74.71	8.16

10	BBP	0.9987	104.14	5.80
11	DBEP	0.9997	117.42	1.70
12	DCHP	0.9983	99.96	0.45
13	DEHP	0.9981	87.68	6.39
14	DPhP	0.9981	108.63	1.90
15	DNOP	0.9973	99.86	3.78
16	DNP	0.9986	102.67	2.02

3. 结论

由于香精组成具有多样性和复杂性,对准确性定量分析其中的限量物质带来了很大的挑战。而岛津GC×GC-qMS具有峰容量大、分析速度快、卓越的分离能力和灵敏度,能够将邻苯二甲酸酯类化合物与香精成分有效分离,结合质谱联用,使分析结果的准确度得到大大提升,可用于香精中邻苯二甲酸酯类化合物的检测。

全二维气相色谱质谱联用法分析中药挥发油成分

摘要: 本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对中药挥发油成分进行定性分析, 共鉴定出质谱相似度正向和反向结果分别大于 800 和 850 的化合物 127 种。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、更高的分辨率和灵敏度, 结合岛津 GCMS-QP2020 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术, 能够为复杂样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法 中药挥发油 定性分析

中国应用中草药的历史悠久, 药用资源丰富。由于中药水煎剂和粗提取物中含有多种化学成分, 其抗菌有效成分既不明确, 含量也相对较少。因此, 近年的研究重点从筛选研究转向从中药提取有效成分进行活性抗菌研究。中药挥发油即为其中一类活性成分, 主要是由萜类和芳香族化合物以及它们的含氧衍生物如醇、醛、酮、酚、醚、内脂等组成, 此外还包括含氮及含硫化合物, 具有较好的抗菌效果。采用GCMS检测时, 由于分离度、峰容量有限, 所以定性、定量分析受到基质的严重干扰。

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, 它是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。

本实验利用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对一种中药挥发油的成分进行了分析。结果表明, GC×GC-qMS 为中药挥发油中活性成分的分析提供了有效的方法, 这对于研究中草药挥发油中抗菌、抗病毒等有效活性成分及中国中草药的生产与发展等均具有重要意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪 (GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC条件:

色谱柱1: DB-5

(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

色谱柱2: BPX-50

(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 40°C(5 min)_{2°C/min} 240°C(20 min)

MS条件:

载气控制方式: 恒压220.8 kPa

进样口温度: 280°C

调制周期: 5 sec

进样量: 0.4 μL

进样方式: 分流进样

分流比: 30:1

离子化方式: EI

溶剂延迟时间: 3 min

离子源温度: 200°C

采样频率: 50 Hz

接口温度: 280°C

采集方式: scan

质量范围: 30~320 amu

1.3 样品制备

将样品用正己烷稀释 10 倍, 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 进样测定。

2. 结果讨论

2.1 中药挥发油成分色谱图

采用 GC \times GC-qMS 对该样品进行分析, 得到的二维轮廓图如图 1 所示。其中, 横坐标为第一根色谱柱上的保留时间, 纵坐标为第二根色谱柱上的保留时间, 三维轮廓图如图 2 所示。

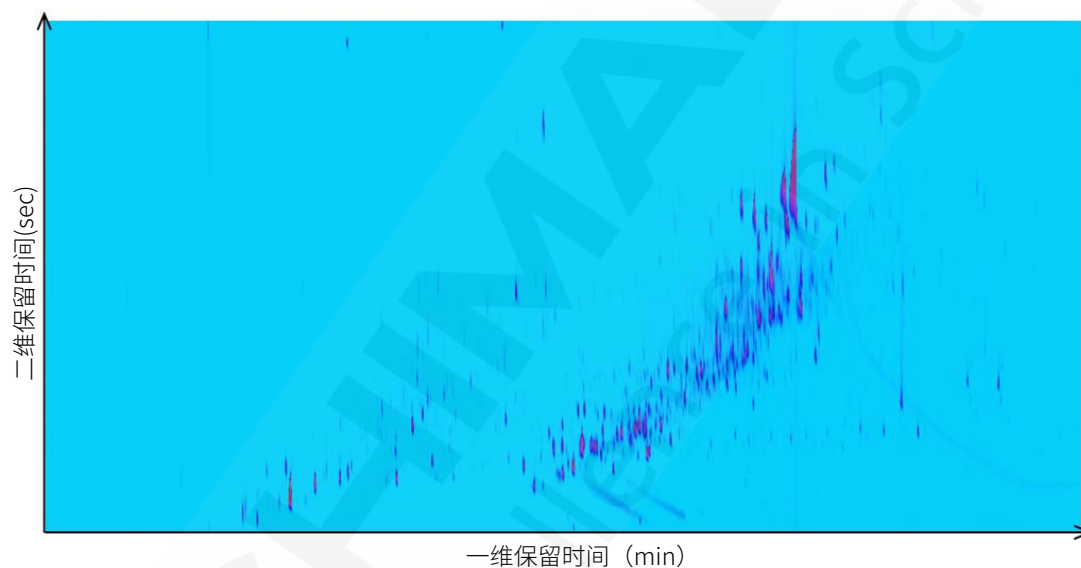


图 1. 中药挥发油成分二维轮廓图

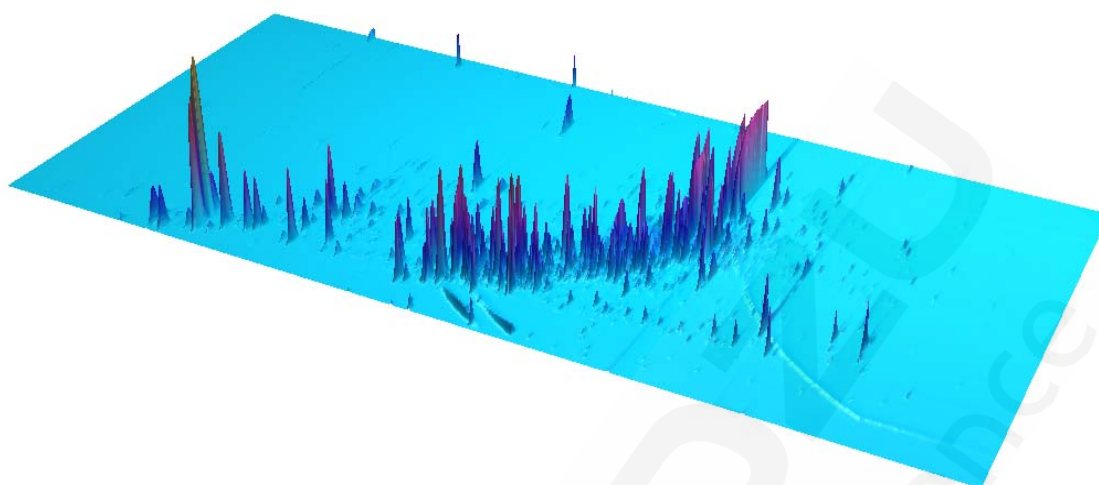


图 2. 中药挥发油成分三维轮廓图

2.2 定性检索结果

得到的 GC×GC 数据经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。通过检索结果进行人工核对，最后共鉴定出正向检索相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 850 的化合物 127 种，化合物的详细结果见表 1。

表 1. 中药挥发油成分定性结果

峰号	RT1 (min)	RT2 (sec)	英文名称	中文名称	正向 相似度	反向 相似度
1	25.45	0.92	(1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	(1R)- 蒎烯	931	942
2	28.70	1.18	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	桉烯	905	932
3	28.95	1.24	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-, (1S)-	β-蒎烯	919	940
4	30.12	1.12	β-Myrcene	β-月桂烯	901	921
5	30.12	1.38	Furan, 2-pentyl-	2-戊基呋喃	846	910
6	31.03	1.58	Octanal	辛醛	846	963
7	32.20	1.28	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	α-蒎品烯	880	900
8	32.87	1.62	o-Cymene	邻-异丙苯	896	921
9	33.37	1.52	Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R)-	松节油萜	917	935
10	35.70	1.52	τ-Terpinene	τ-松油烯	922	948
11	38.12	1.52	Cyclohexene,	异松油烯	893	916

			1-methyl-4-(1-methylethylidene)-			
12	38.12	2.04	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	2,4-二甲基苯乙烯	838	927
13	38.87	0.78	Undecane	十一烷	912	918
14	38.87	1.58	Linalool	芳樟醇	904	910
15	39.20	1.64	Nonanal	壬醛	809	883
16	42.20	2.18	Isopinocarveol	异松香芹醇	858	924
17	43.45	1.78	Benzene, pentyl-	戊基苯	923	950
18	43.53	1.92	2-Nonenal, (E)-	反式-2-壬烯醛	803	931
19	43.62	1.52	5-Pentylcyclohexa-1,3-diene	5-戊基环己-1,3-二烯	874	876
20	45.12	2.04	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-	(-)-4-松油醇	904	923

备注：因篇幅所限仅列出 20 种化合物

3. 结论

与常规气相色谱-质谱分析相比，GC×GC具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快等优点，而岛津四极杆气质联用仪GCMS-QP2020的高速扫描控制技术ASSP能够提供高达20000 u/sec的扫描速度和最高100Hz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，且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度，保证了定性结果的准确性。利用GC×GC-qMS分析中药挥发油可以鉴定出更多复杂物质，有利于进一步对中药挥发油中抗菌、抗病毒成分进行研究，为中国历史悠久的中草药科学的发展做出贡献。

五、烟草篇

全二维气相色谱质谱联用法定性分析卷烟烟草中香味成分

摘要：本文利用固相萃取整体捕集剂 MonoTrap RSCC18，60°C下顶空萃取烟草中的香味成分，经二氯甲烷洗脱后，采用岛津全二维气相色谱质谱联用仪（GC×GC-qMS）进行定性分析，从中鉴定出 322 种组分。与常规气相色谱质谱联用法（GCMS）相比，该方法在烟草香味成分的研究过程中具有较大的优势。

关键词：全二维气相色谱质谱联用法 MonoTrap 烟草 定性分析

烟草的香味是评价卷烟质量的重要指标，烟草品质的优劣，很大程度上取决于烟草的香味。烟草的香味成分非常复杂，目前已经鉴定出的组分大约有 4000 种，各种香味成分的组成、含量、比例及相互作用，决定着烟草的风味。

气相色谱质谱联用法（GCMS）是鉴定烟草中香味成分的重要手段，在烟草化学的研究过程中发挥了重要的作用。但是，烟草是非常复杂的体系，采用常规石英毛细管柱分析烟草，许多化合物的色谱峰是重叠的，能够通过质谱鉴定出的组分最多不超过 100 种，准确定量就更难了。

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以串联方式连接成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。

本文利用固相萃取整体捕集剂 MonoTrap RSCC18 富集烟草中的香味成分，经二氯甲烷洗脱后，采用岛津全二维气相色谱质谱联用仪（GC×GC-qMS）进行分析，从中鉴定出 322 种成分。本实验可应用于卷烟的品质控制、真伪鉴别以及指纹图谱的建立。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC条件：

色谱柱1：InertCap Pure Wax
(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

色谱柱2：BPX-1
(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序：
40°C(2min)_2°C/min_250°C(20 min)

MS条件：

载气：He

载气控制方式：恒压 240 kPa

进样口温度：220°C

调制周期：7 sec

进样方式：不分流进样（1 min）

进样量：1 μL

离子化方式: EI

离子源温度: 200°C

接口温度: 230°C

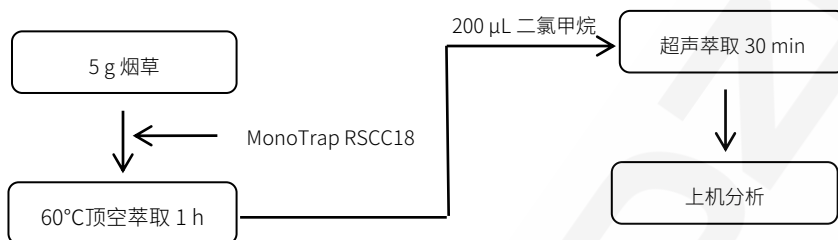
溶剂延迟时间: 10 min

采集方式: scan

质量范围: 55~369 amu

采样频率: 50 Hz

1.3 样品制备



2. 结果讨论

2.1 色谱图

采用 GC×GC-qMS 对某卷烟烟草进行分析, 得到的二维轮廓图如图 1 所示。其中, 横坐标为第一维保留时间, 纵坐标为第二维保留时间。将红色方框内的谱图放大, 并显示其三维色谱图, 如图 2 和图 3 所示。

结果表明, GC×GC 柱系统第一维采用极性 InertCap Pure Wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱, 将目标组分按照极性进行分离, 第一维重叠的组分又会在第二维 BPX-1(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm) 的色谱柱上按照沸点高低进行分离, 分离度得到本质的提高。

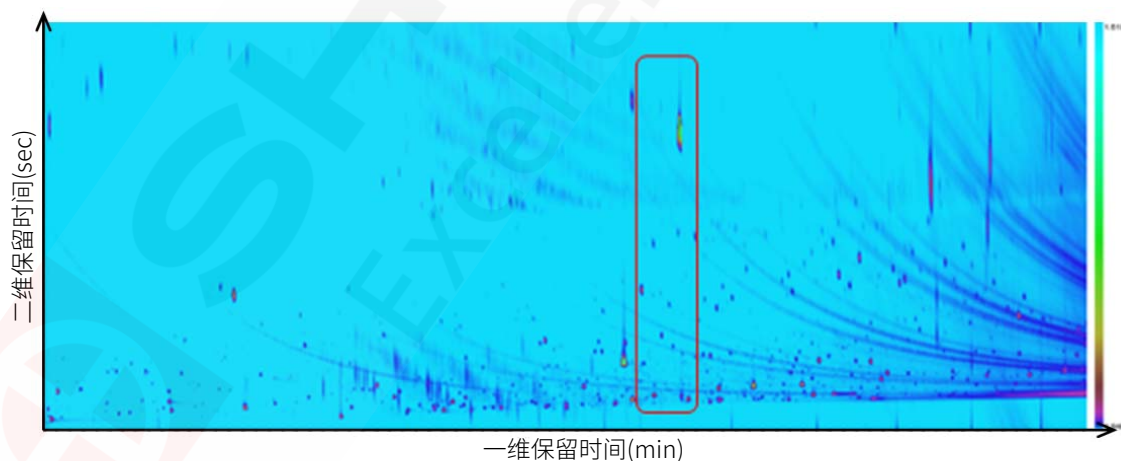


图 1. 某卷烟烟草的二维轮廓图

GCMS 的分析结果

GC×GC-qMS 的分析结果

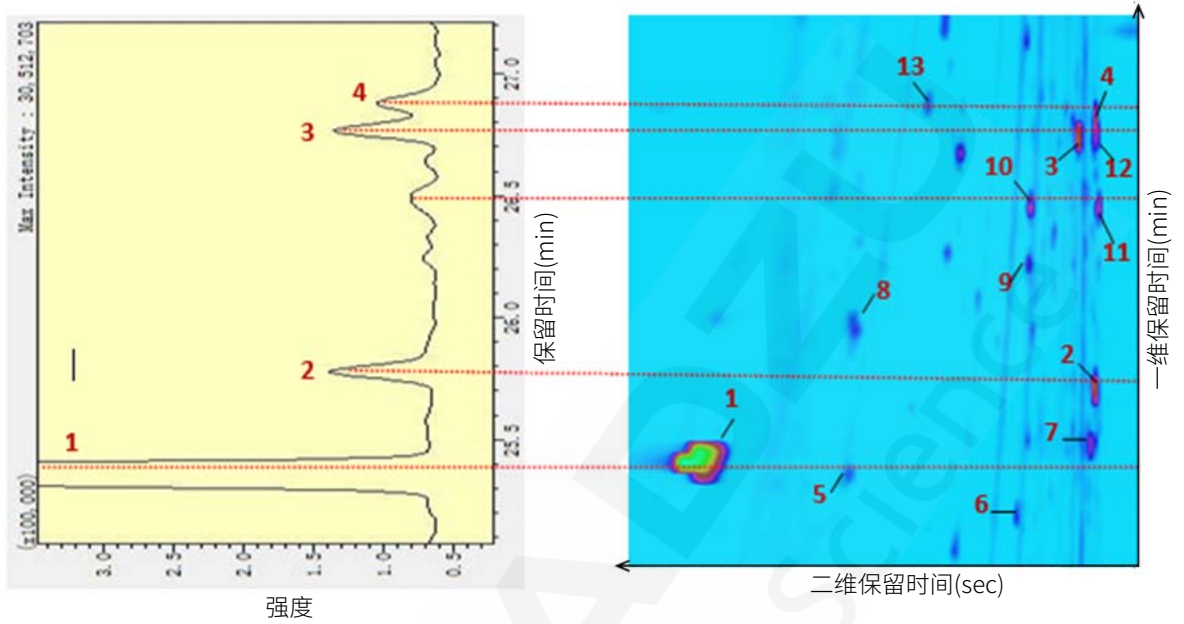


图 2. GCMS 与 GC×GC-qMS 的分析结果对比

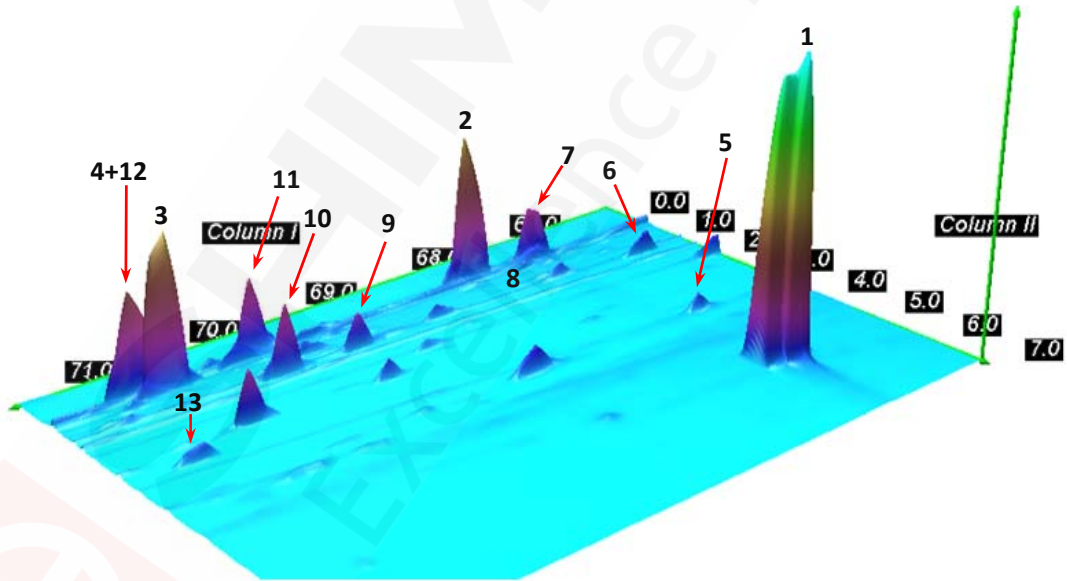


图 3. 卷烟烟草的三维色谱图

表 1. 组分名称及 CAS 号

No.	英文名称	CAS 号
1	Phytol, acetate	无
2	4-Methyl-hexadecahydro-pyrene	无
3	Benzaldehyde, 3-methoxy-	591-31-1

4	l-Pantoyl lactone	5405-40-3
5	4-Methyl-hexadecahydro-pyrene	无
6	3-Buten-2-one,	23267-57-4
7	Maltol	118-71-8
8	4-Methyl-hexadecahydro-pyrene	无
9	3-Buten-2-one,	23267-57-4
10	4,6,10,10-Tetramethyl-5-oxatricyclo[4.4.0.0(1,4)]dec-2-en-7-ol	97371-50-1
11	Phenol	108-95-2
12	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde	1003-29-8
13	Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	5129-58-8

2.2 定性检索结果

结合 NIST 11 标准质谱库，对每个峰进行谱库检索，共有 322 个峰被定性出（正相检索相似度大于 800，反相检索相似度大于 850），具体结果见表 1。

表 2. 某卷烟烟草的定性检索结果

No.	化合物分类	定性组分数 (个)
1	醇类化合物	31
2	酚类化合物	10
3	醚类化合物	16
4	醛类化合物	24
5	酮类化合物	52
6	酯类化合物	56
7	羧酸类化合物	13
8	内酯化合物	7
9	胺类化合物	4
10	含氮杂环化合物	23
11	咪喃类化合物	7
12	烃类化合物	67
13	含硫化合物	5
14	其他化合物	7
	合计	322

3. 结论

本文采用固相萃取整体捕集剂 MonoTrap RSCC18 富集卷烟烟草中的香味成分，经二氯甲烷萃取后，GC×GC-qMS 进行定性分析，共有 322 个组分被定性出。结果表明，GC×GC-qMS 在复杂体系的定性分析过程中，具有非常突出的优势。本实验可应用于卷烟的品质控制、真伪鉴别以及指纹图谱的建立。

全二维气相色谱质谱联用法分析主流烟气中粒相成分

摘要: 本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对一种主流烟气中粒相成分进行定性分析, 共鉴定出质谱相似度正向和反向结果分别大于 800 和 850 的化合物 129 种。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、更高的分辨率和灵敏度, 结合岛津 GCMS-QP2020 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术, 能够为复杂样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法 主流烟气 定性分析

烟气中化学成分极其复杂, 有资料显示, 烟气中有约 3996 种化学成分。根据燃烧方式的不同又分为主流烟气和侧流烟气, 主流烟气是由气态、蒸气态和固态物质组成的复杂气溶胶, 人们把在室温下能通过剑桥滤片的烟气部分称为气相物质, 被截留的烟气部分称为粒相物质。对于粒相成分的研究有助于分析挥发性和半挥发性物质在卷烟气中的分布情况, 有助于指导生产过程中, 如何在降低卷烟焦油释放量的同时有选择性的加入香料弥补烟气稀释变淡的问题。但是, 仅采用 GCMS 检测时分离度、峰容量有限, 定性分析时受基质干扰严重。

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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 应用于主流烟气粒相成分的分析。结果表明, GC×GC-qMS 为主流烟气粒相成分的分析提供了更好的手段, 这对于了解卷烟气中成分分布及指导卷烟生产等均具有重要意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪 (GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC 条件:

色谱柱一: DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 进样口温度: 280°C

色谱柱二: BPX-50 (2.5 m×0.1 mm×0.1 μm) 调制周期: 6 sec

柱温程序: 40°C(1.5 min)_4°C/min_280°C(5 min) 进样量: 1 μL

载气: He 进样方式: 分流进样

分流比: 10:1

载气控制方式: 恒压 187 kPa

MS条件:

离子化方式: EI

离子源温度: 200°C

接口温度: 280°C

溶剂延迟时间: 5 min

采样频率: 33 Hz

采集方式: scan

质量范围: 36~500 amu

1.3 样品制备

取滤片置锥形瓶中, 加入 40 mL 丙酮, 超声 40 min, 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 即得。

2. 结果讨论

2.1 主流烟气粒相成分色谱图

采用 GC \times GC-qMS 对该样品进行分析, 得到的二维轮廓图如图 1 所示。其中, 横坐标为第一根色谱柱上的保留时间, 纵坐标为第二根色谱柱上的保留时间, 三维轮廓图如图 2 所示。

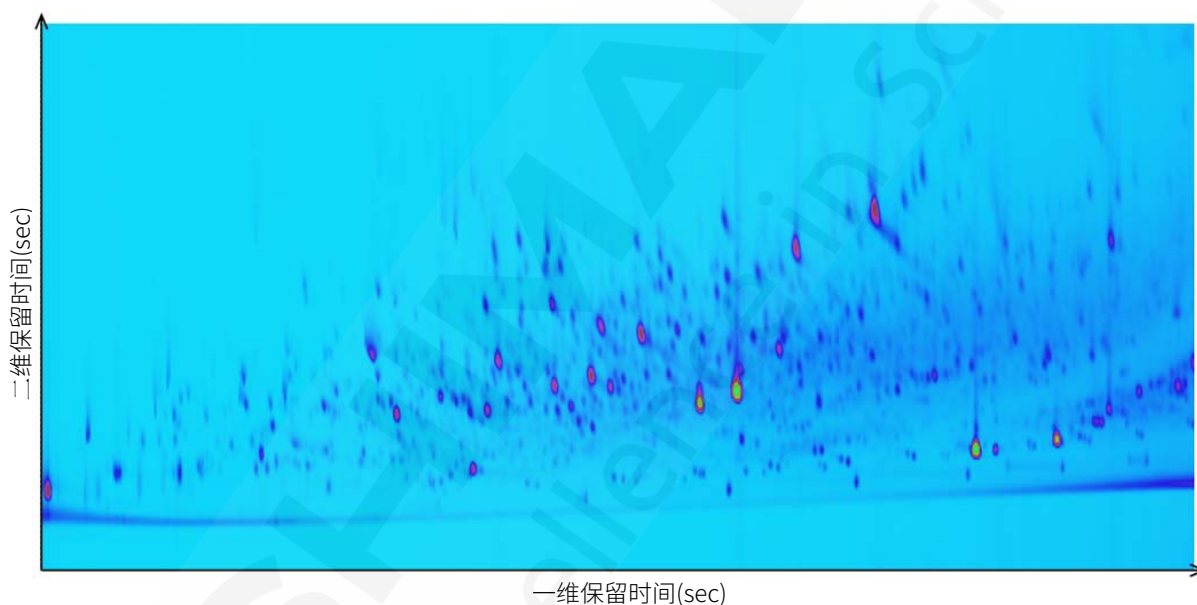


图 1. 主流烟气粒相成分二维轮廓图

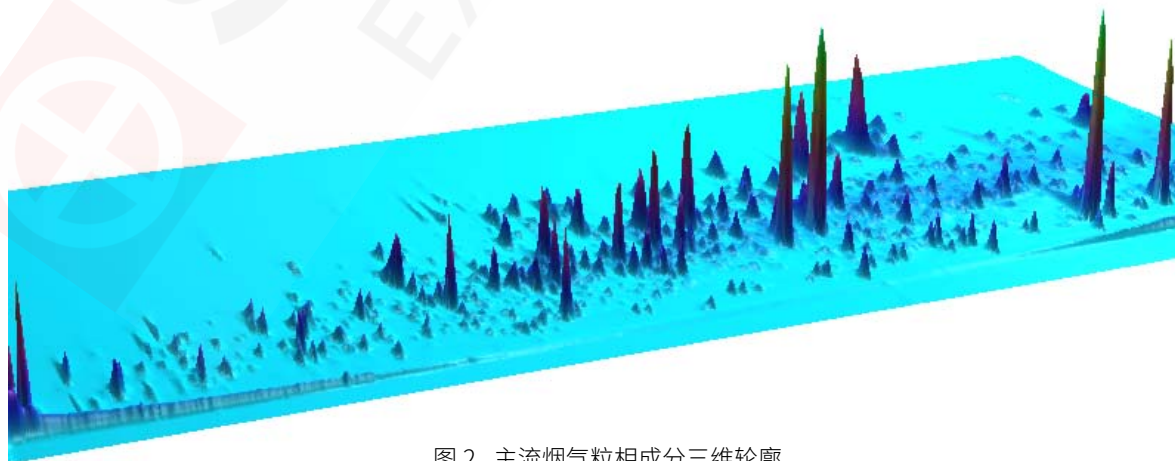


图 2. 主流烟气粒相成分三维轮廓

2.2 定性检索结果

得到的 GC×GC 数据经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理, 自动积分后, 利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索, 检索结果自动生成峰表。通过检索结果进行人工核对, 最后共鉴定出正向检索相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 850 的化合物 129 种, 化合物的详细结果见表 1。

表 1. 主流烟气粒相成分定性结果

峰号	RT1 (min)	RT2 (sec)	英文名称	中文名称	正向 相似度	反向 相似度
1	6.70	4.47	Isopropyl Alcohol	异丙醇	952	979
2	8.20	1.41	Acetic acid	醋酸	869	954
3	18.50	1.80	sec-Butyl nitrite	亚硝酸正丁酯	853	896
4	23.90	2.88	Glycerin	丙三醇	924	989
5	25.10	2.25	Phenol	苯酚	874	973
6	28.80	1.65	D-Limonene	D-柠檬烯	839	937
7	32.40	2.70	Paromomycin	巴龙霉素	852	917
8	33.60	3.30	Dodecanoic acid, 3-hydroxy-	3-羟基-月桂酸	810	903
9	37.00	3.09	Hydroquinone	对苯二酚	848	932
10	39.50	2.94	R-Limonene	R-柠檬烯	800	891
11	41.10	3.72	Stevioside	甜菊糖	860	887
12	46.40	1.95	Docosahexaenoic acid,	二十二碳六烯酸酯	850	886
13	49.40	4.05	d-Mannose	D-甘露糖	843	880
14	53.20	1.86	Eicosane	二十烷	891	916
15	54.20	1.86	Hexadecane, 1,1-bis(dodecyloxy)-	1,1-二(十二烷氧基)- 十六烷	867	917
16	57.10	1.98	Phytol, acetate	植醋酸	928	959
17	59.00	2.16	Cyclopropanebutanoic acid, 2-[[2-[[2-[(2-pentylcyclopropyl)met hyl]cyclopropyl]methyl]cyclopropyl]methyl]-, methyl ester	环丙烷丁酸	870	933
18	60.30	2.25	1-Heptatriacontanol	三十七烷醇	890	943
19	62.70	2.67	Ethyl iso-allocholate	异胆酸乙酯	914	936
20	63.00	2.55	4,8,13-Cyclotetradecatriene-1,3-dio l, 1,5,9-trimethyl- 12-(1-methylethyl)-	1,3-二甲基-1,5,9-三甲 基-12-(1-甲基乙基) -4,8,13-环十四碳烯	880	937

备注: 因篇幅所限仅列出 20 种化合物

3. 结论

与常规气相色谱相比，GC×GC具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快等优点，而岛津四极杆气质联用仪GCMS-QP2020 Ultra的高速扫描控制技术ASSP能够提供高达20000 u/sec的扫描速度，保证了全二维色谱中宽度很窄的色谱峰的有效采集，且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度，保证了定性结果的准确性。利用GC×GC-qMS分析烟气中粒相成分可以鉴定出更多的物质，为主流烟气粒相成分的分析提供了更好的手段，这对于了解卷烟气中成分分布及指导卷烟生产等均具有重要意义。

全二维气相色谱质谱联用法分析电子烟液中烟碱及禁用成分

摘要: 本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对三种电子烟烟液中烟碱及禁用成分进行分析, 结果表明, 全二维气相色谱较常规气相色谱具有更强大的分离能力, 能够为复杂基质样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法 电子烟液 烟碱 禁用成分

电子烟是一种模仿卷烟的电子产品, 有着与卷烟一样的外观、烟雾、味道和感觉, 它们通过传送汽化丙二醇、烟碱混合物, 使人吸入剂量不等的烟碱。电子烟烟液的主要成分是发烟溶剂、烟碱和香味物质。1,2-丙二醇和甘油通常作为溶剂占电子烟液的90%左右, 烟碱含量一般在0~3%之间。

目前, 由于国内外均没有电子烟方面的相关标准, 导致电子烟产品质量参差不齐, 安全隐患重重, 尤其电子烟烟液中的烟碱, 与标注量有很大差异, 一些电子烟烟液声称不含烟碱但实际上也含有烟碱。由于国内外均没有系统的电子烟安全性评估资料, 因此, 目前还不能确定电子烟会给使用者的健康带来哪些潜在风险。

文献报道测定电子烟烟液中烟碱的方法主要有: 液相色谱法、液质联用法、气相色谱法和气质联用法; 本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于电子烟液中烟碱及禁用物质的分析。结果表明, 烟碱及禁用成分不受基质干扰, 为定性及定量提供了更好的手段, 这对于规范电子烟液的生产具有重要意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC条件:

色谱柱一: Rtx-wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	载气控制方式: 恒线速度 203.3 kPa
色谱柱二: BPX-50 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)	进样口温度: 220°C
柱温程序: 40°C(2 min)_4°C/min_240°C(8 min)	调制周期: 6 sec
载气: He	进样量: 0.5 μL
MS条件:	进样方式: 分流进样
离子化方式: EI	分流比: 10:1
离子源温度: 200°C	接口温度: 240°C
	溶剂延迟时间: 4 min

采样频率：33 Hz

质量范围：35~500 amu

采集方式：scan

1.3 样品制备

取电子烟液 0.5 μ L，进行 GC \times GC-qMS 分析。

2. 结果讨论

2.1 电子烟液GCMS-QP2020测定结果

采用 GCMS-QP2020 对电子烟液样品进行测定，所得色谱图及质谱图如图 1、图 2 所示，由于电子烟液中 90%以上都是丙二醇、甘油，在 3 min-4.6 min，7.5 min-8.6 min 出现两处溶剂峰干扰，烟碱出峰时间 8.265 min 处质谱图饱和（图 2 中 61、84 红色碎片代表饱和），对于定性定量均有影响。

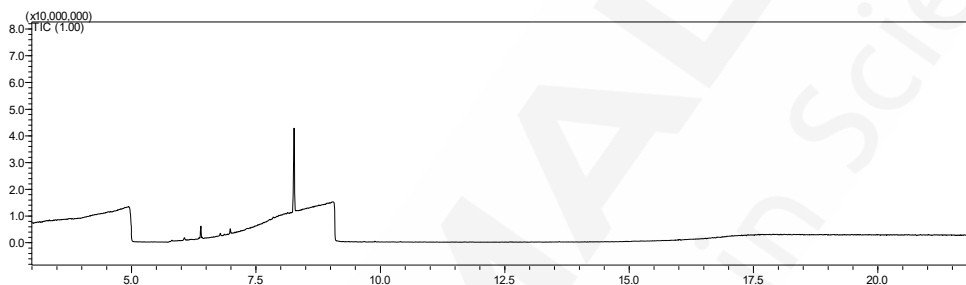


图 1. 电子烟液样品单四极 TIC 图

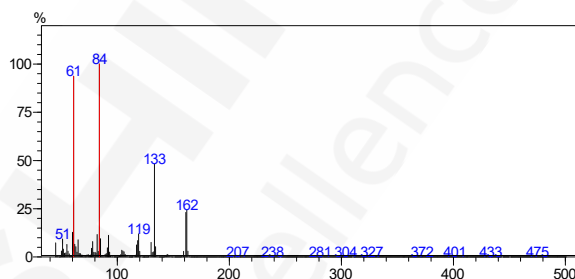


图 2. 烟碱 8.265 min 质谱图

2.2 电子烟液中烟碱GC \times GC-qMS测定结果

采用 GC \times GC-qMS 对该样品进行分析，得到的二维轮廓图如图 3 所示。其中，横坐标为第一根色谱柱上的保留时间，纵坐标为第二根色谱柱上的保留时间。如图可见，烟碱一维保留时间为 33.00 min，二维保留时间为 1.50 min，与丙二醇、甘油峰可实现分离。

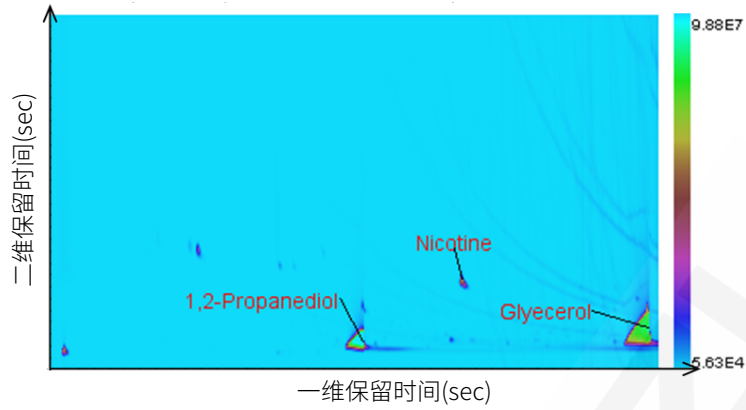


图 3. 电子烟液样品二维轮廓图

2.3 电子烟液中禁用物质GC×GC-qMS测定结果

对巧克力口味、葡萄口味电子烟液样品中的禁用物质进行筛查，如图 4、图 5 所示，2,3-丁二醇，2,3-戊二醇两种化合物可与其他化合物得到很好的分离。

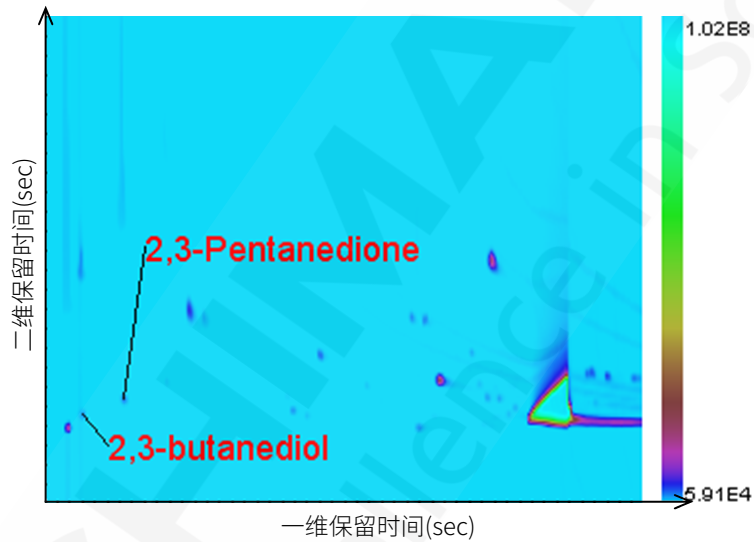


图 4. 巧克力口味电子烟液样品禁用物质二维轮廓图

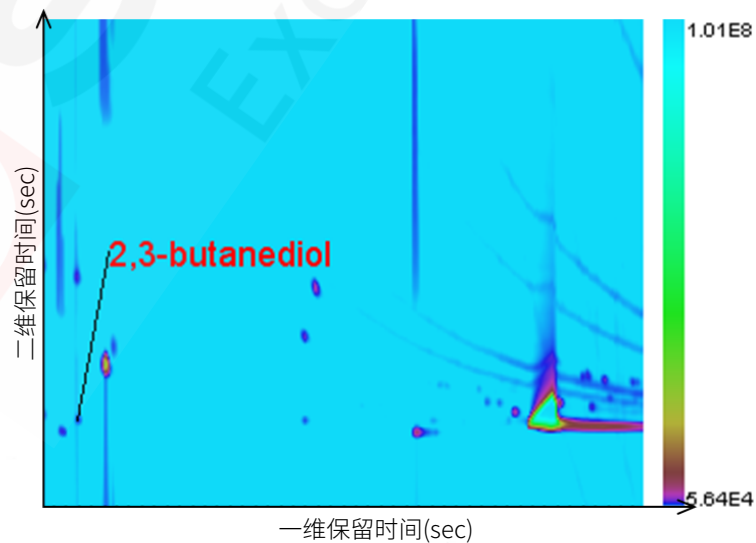


图 5. 葡萄口味电子烟液样品禁用物质二维轮廓图

3. 结论

利用GC×GC-qMS分析电子烟液中烟碱及禁用成分可以确保目标组分不受基质干扰,为定性及定量提供了更好的手段,这对于规范电子烟液的生产具有重要意义。

六、化工篇及其它

全二维气相色谱质谱联用法检测 16 种多环芳烃

摘要: 本文采用全二维气相色谱质谱联用系统(GC×GC-qMS), 通过优化冷喷流量和采集速率, 建立了16种多环芳烃的分析方法, 借助全二维系统强大的分离能力, 在该方法下实现了16种多环芳烃的完全分离。

关键词: 全二维气相色谱质谱联用法 多环芳烃 冷喷流量 调制解调时间

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称PAHs)是指分子中含有两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的稠环型化合物, 包括萘、蒽、菲和芘等150余种化合物。由于其具有致癌、致畸、致突变效应危害人体健康, PAHs广泛存在于水、土壤、沉积物和动物组织中, 其化学性质稳定很难降解。目前研究表明, 其中有16种具有较强的致癌、致畸和致突变性, 已被美国环保局(EPA)列入优先控制和检测的有毒有机污染物的黑名单中。

采用一根色谱柱分离时, 由于某些 PAHs 结构相似, 性质相近较难实现完全分离, 这也对定量的准确性造成了一定的影响, 全二维气相色谱(GC×GC), 是将两根色谱柱以串联的方式结合成二维气相色谱, 第一根柱分离后的组分, 经调制器聚焦后以脉冲方式进入第二柱中再次进行分离。分离效率、峰容量, 灵敏度等方面相比于一维 GC 具有明显的优势。

本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对 16 种多环芳烃进行了分析, 结果表明, 与传统一维 GCMS 相比, GC×GC-qMS 能够使 16 种 PAHs 达到完全分离。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气质联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC条件:

色谱柱1: Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	_8°C/min_310°C(15 min) 载气控制方式: 恒线速度(107.9 cm/sec)
色谱柱2: BPX-50 (2.5 m×0.1 mm×0.1 μm)	进样口温度: 280°C 调制周期: 4 sec
柱温程序: 80°C(2min)_20°C/min_180°C_4°C/min_2 50°C_2°C/min_270°C(2 min)	进样方式: 不分流进样 (1 min) 进样量: 1 μL
MS条件:	
离子化方式: EI	采集方式: SIM (采集参数见表1)
离子源温度: 230°C	采样频率: 50 Hz
色谱-质谱接口温度: 280°C	

表 1. 多环芳烃各组分信息和采集参数

No.	中文名称	英文名称	CAS#	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	萘	Naphthalene	91-20-3	128	127	102
2	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8	152	151	126
3	萘	Acenaphthene	83-32-9	153	127	152
4	芴	Fluorene	86-73-7	166	165	139
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	178	176	152
6	蒽	Anthracene	120-12-7	178	176	152
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202	150	201
8	芘	Pyrene	129-00-0	202	201	174
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	228	226	202
10	屈	Chrysene	218-01-9	228	226	202
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252	250	226
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252	250	226
13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	252	226	250
14	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276	275	274
15	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	278	277	276
16	苯并[g,h,i]花	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	276	274	275

2. 结果讨论

2.1 冷喷流量的优化

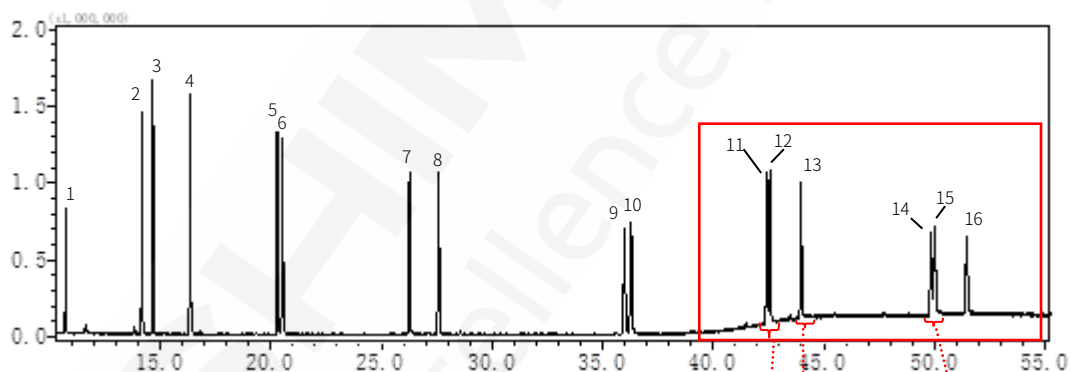


图1. 16种PAHs一维色谱图

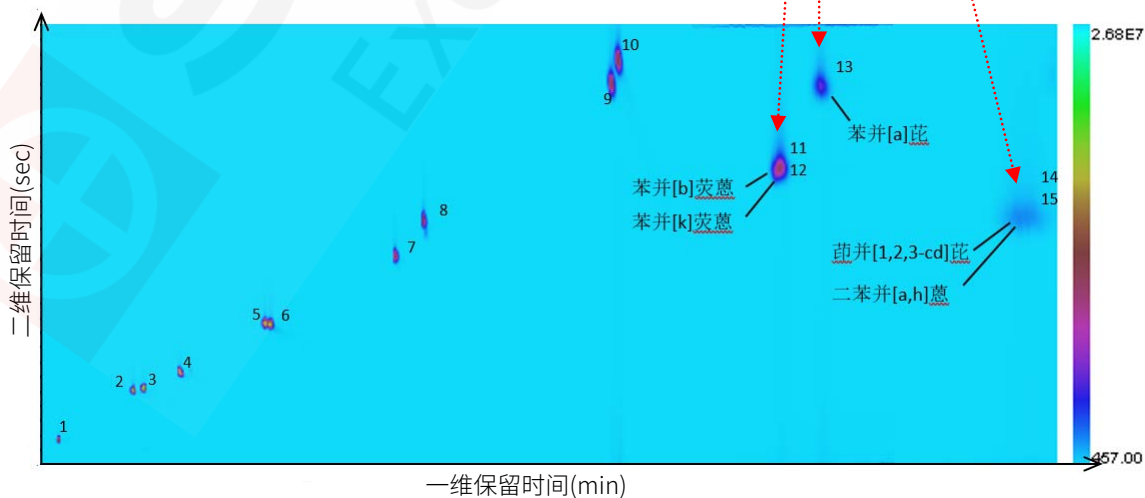


图 2. 16 种多环芳烃轮廓图 (冷喷流量 6 L/min)

如上图所示，当冷喷流量达到 6 L/min 时，保留时间 40 min 之后的化合物聚焦效果减弱并且保留时间与一维色谱图相比延后，甚至苯并[g,h,i]芘并没有出峰。原因可能是 40 min 之后的化合物沸点普遍在 480°C 以上，在该冷喷条件下化合物很难再次被热喷气化导致。因此降低冷喷流量至 2 L/min 再次进样分析，实验结果如图 3 所示。

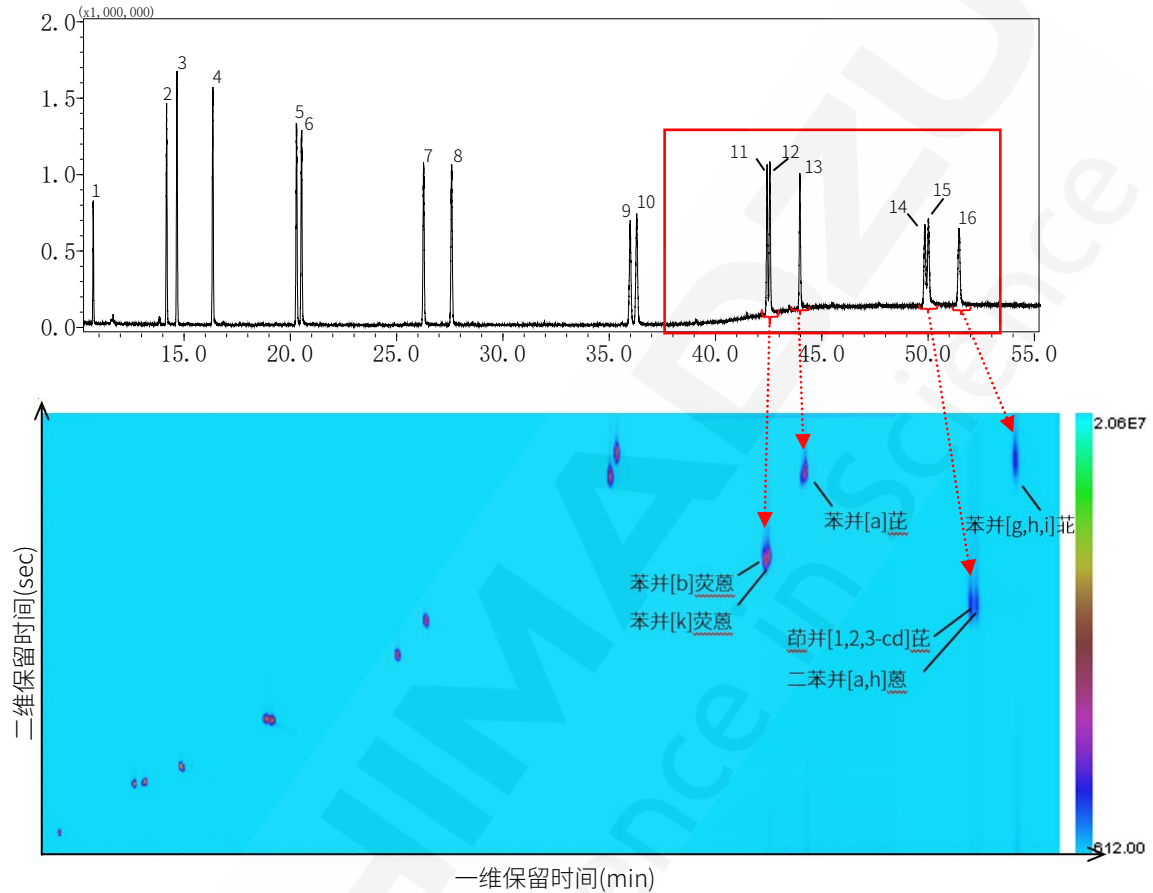


图 3. 冷喷流量 2 L/min 时多环芳烃标准品轮廓图

结果表明，在冷喷流量为 2 L/min 时，保留时间 40 min 之后的化合物均能正常出峰，因此选择 2 L/min 作为冷喷流量。

2.2 调制解调时间的优化

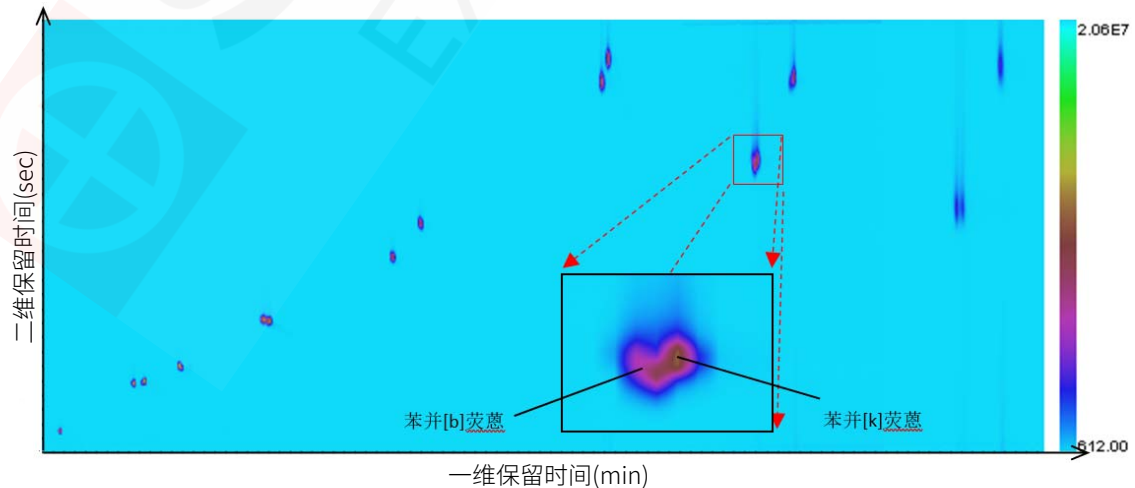


图 4. 16 种多环芳烃轮廓图（调制解调时间 6 sec）

如上图所示，调制解调时间为 6 sec 时，苯并[b]荧蒹和苯并[k]荧蒹并不能完全分离，通过改变升温速率效果也不显著，因此考虑改变调制解调时间，当设定为 4 sec 时，结果如图 5 所示。

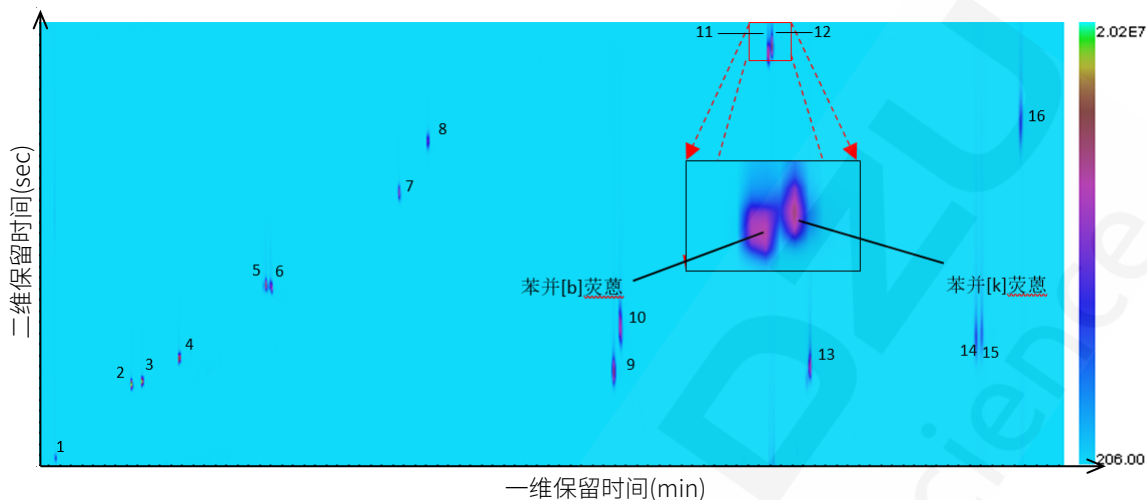


图 5. 16 种多环芳烃轮廓图 (调制解调时间 4 sec)

结果表明，当调制解调时间设定为 4 sec 时，苯并[b]荧蒹和苯并[k]荧蒹能够完全分离且斑点形状，满足实验需要，因此将调制解调时间选定为 4 sec。

2.3 检出限

以浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 16 种 PAHs 混合标准溶液进样分析，以三倍信噪比 (S/N) 计算检出限，结果见表 2。

表 2. 16 种 PAHs 检出限结果

No.	名称	检出限($\mu\text{g/L}$)	一维保留时间(min)	二维保留时间(sec)
1	萘	0.022	10.72	4.09
2	蒽烯	0.021	14.18	0.72
3	蒽	0.017	14.72	0.75
4	芴	0.017	16.38	0.98
5	菲	0.001	20.18	1.62
6	蒽	0.001	20.45	1.60
7	荧蒹	0.014	26.32	2.43
8	芘	0.010	27.58	2.92
9	苯并[a]蒽	0.022	35.98	0.85
10	屈	0.023	36.25	1.26
11	苯并[b]荧蒹	0.078	42.92	3.71
12	苯并[k]荧蒹	0.084	43.05	3.77
13	苯并[a]芘	0.081	44.72	0.81

14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.165	52.25	1.15
15	二苯并[a,h]蒽	0.221	52.52	1.17
16	苯并[g,h,i]芘	0.149	54.32	3.18

3. 结论

本文介绍了岛津 GC×GC-qMS 检测 16 种多环芳烃的方法建立过程，从上文可以看出，在仪器升温程序、柱流量等参数确定的基础上，对于沸点在 500°C 以上的化合物，冷喷流量对于保留时间影响巨大，而通过选择不同的调制解调时间能够在一定程度上改善化合物的分离。该方法下，16 种多环芳烃检出限在 0.001 μg/L~0.221 μg/L 之间，能够满足日常检测需求。

全二维气相色谱质谱联用法用于柴油成分分析

摘要：本文采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)对柴油组成成分进行定性分析，共鉴定出质谱相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 432 种。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-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够为柴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法 柴油 化学组成 定性分析

柴油作为用量最大的燃料油之一，其化学组成一直备受关注。一方面，柴油的需求量越来越多，而伴随柴油需求量上升同时出现的是柴油质量标准越来越严格，环保法规要求严格控制柴油中芳烃、多环芳烃和硫的含量，以降低对环境的污染和对人们健康的危害；另一方面，工艺研发部门也在不断地探索新的加工工艺，以降低柴油成分中的多环芳烃以及硫的含量，为了追求经济效益的最大化和符合环保法规要求，炼油企业越来越关注柴油的烃类组成从而生产出满足市场需要的清洁燃料。

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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于柴油的分析。结果表明，GC×GC-qMS 为柴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、直观的得到柴油成分的组成信息。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC 条件：

色谱柱 1: InertCap Pure Wax

(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);

进样口温度: 260°C

色谱柱 2: BPX-5

调制周期: 5 sec

(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

进样方式: 分流进样

柱温程序:

分流比: 200:1

40°C(2 min)_5°C/min_250°C(10 min)

MS 条件:

离子化方式: EI

离子源温度: 230°C

接口温度: 260°C

进样量: 0.2 μ L

采集频率: 33Hz

溶剂延迟时间: 1.5 min

采集方式: scan

质量范围: 29~450 amu

1.3 样品制备

取柴油置于 1.5 ml 进样小瓶, 直接上机分析。

2. 结果讨论

2.1 柴油样品出峰谱图

影响 GC \times GC 分离的因素主要有温度、固定相和柱参数。通常, 全二维色谱柱所用的柱系统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 or 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,

本实验首先考察了第一套柱系统, 谱图如图 1 所示, 所使用的色谱柱信息为: 色谱柱 1: DB-1(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), 色谱柱 2: BPX-50 (2.5 m \times 0.1 mm \times 0.1 μ m), 升温程序: 40°C(2 min)_5°C/min_300°C(10 min)。

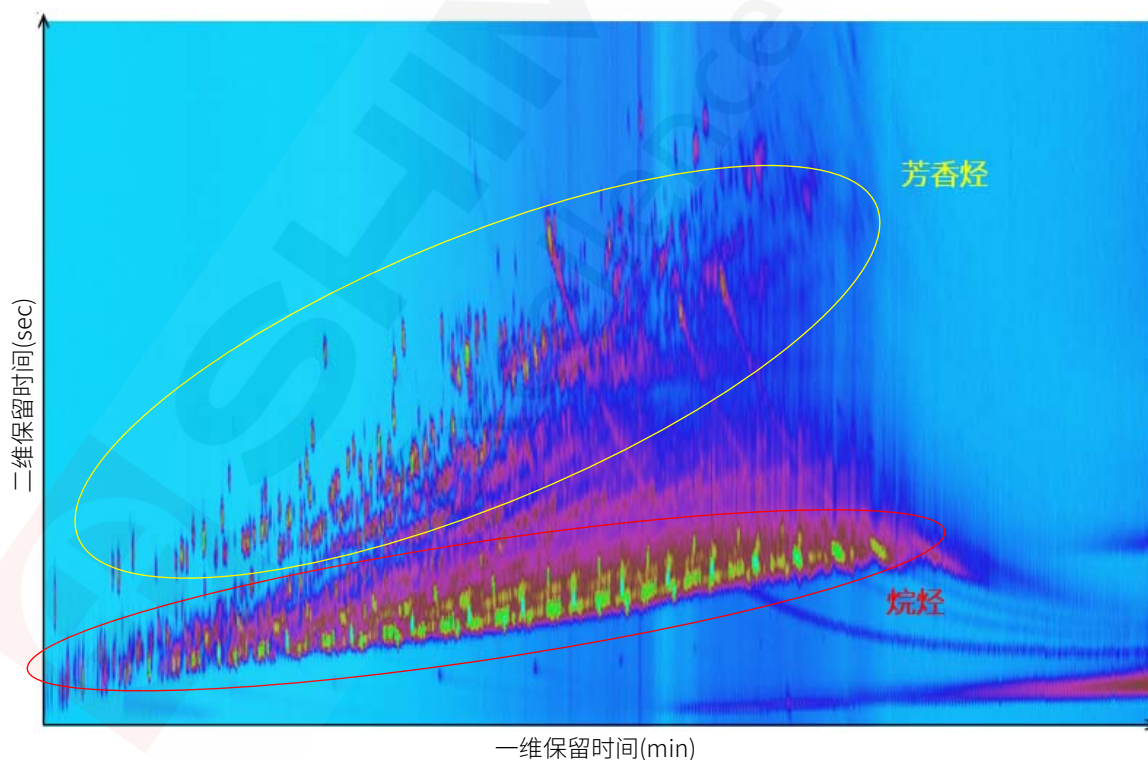


图 1. 第一套柱系统柴油成分的 GC \times GC-qMS 二维轮廓图

从图 1 中可以看出, 芳香烃的组分可以较好的被分离出来, 但是饱和烷烃、烯烃和环烷烃重叠的部分较多, 检索谱库时可能会降低相似度, 对定性工作造成影响。据文献报道, 柴油成

分中烃类组成主要包括烷烃、环烷烃和芳香烃。烷烃主要类型有正构烷烃和异构烷烃。柴油中除了含有较长侧链的单环环烷烃和单环芳烃外，还有双环以及三环的多环环烷烃和多环芳烃。

在这些复杂的化合物中，饱和烷烃含量最高，烯烃和芳香烃含量较低，因此，为了使含量较高的饱和烷烃获得更好的分离度，本实验也考察了第二套柱系统，即以较长的极性柱作为第一柱，较短的非极性柱作为第二柱，出峰图谱如图 2 所示，在第二套柱系统下柴油各组分更好地分布于 GC×GC 谱图的二维空间，而且更多的组分被鉴定出来，出峰更有规律可循。因此，本实验选择了第二套柱系统用于柴油成分的分析。第二套柱系统的信息请参考 1.2 中 GCMS 分析条件。

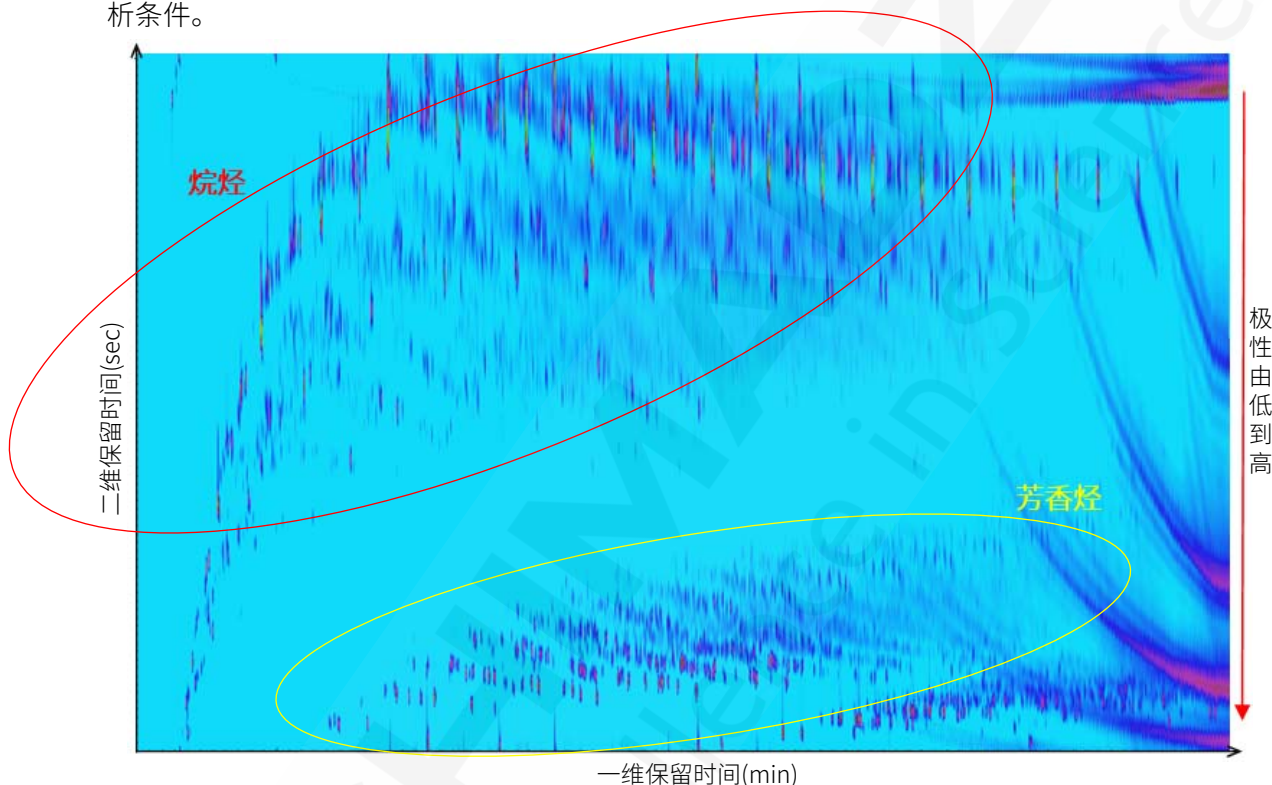


图 2. 第二套柱系统柴油成分的 GC×GC-qMS 二维轮廓图

如图2所示，由于柴油成分比较复杂，且不同族化合物的极性不同，所以，图2所示的谱图被明显的划分为多个不同的区域，由于第二根色谱柱采用弱极性柱，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、烯烃、环烷烃和一环芳烃、二环芳烃（具体分布图可参照图4与图5）。

通过ZOEX公司的GC image软件处理，自动积分后，利用NIST标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，根据Blob的大小可以判断该化合物含量的高低。

在该样品中，正构烷烃含量相对较高，三维图（图3）中可以发现正构烷烃（ $C_{10}\sim C_{21}$ ）峰体积较大，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。但是对于柴油样品而言，虽然GC×GC在很大程度上解决了一维共流出的问题，根据质谱图也可以进行取代基位置的简单推测，但是随着异构烷烃数目的急剧增加，各化合物的质谱图差别很小，这使得异构烷烃单体分子的识别仍然难度较大。

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，仅部分典型的环烷烃与烯烃化合物可以通过自身的特征离子进行准确区分。

芳香烃类化合物如图5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环芳烃、二环芳烃。

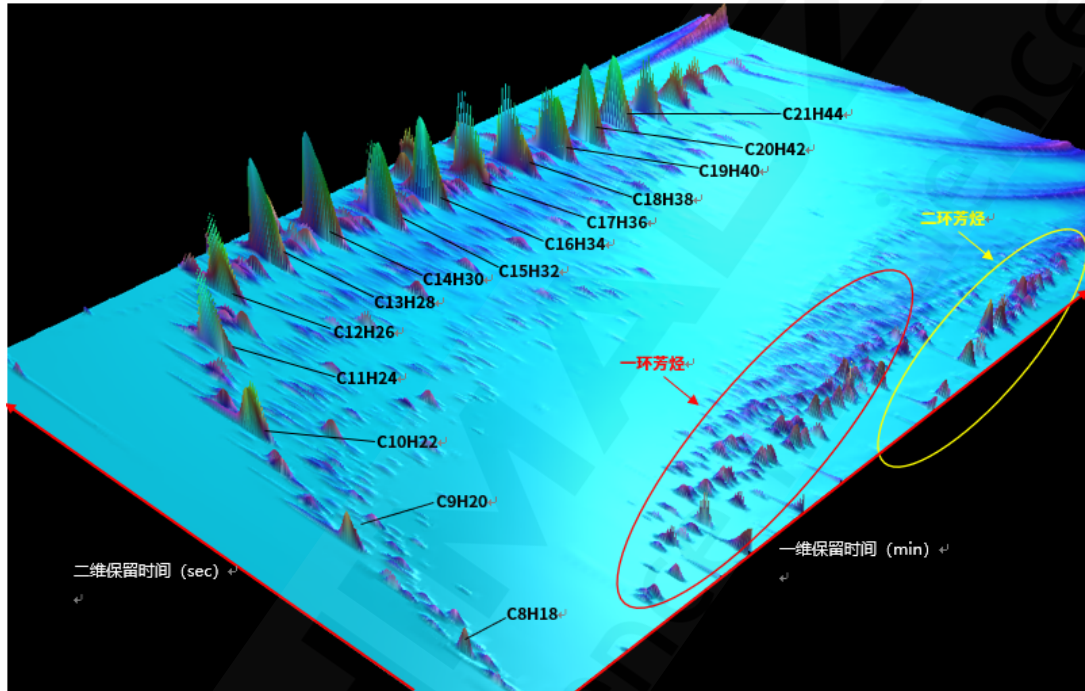


图 3. GC×GC-qMS 三维轮廓图

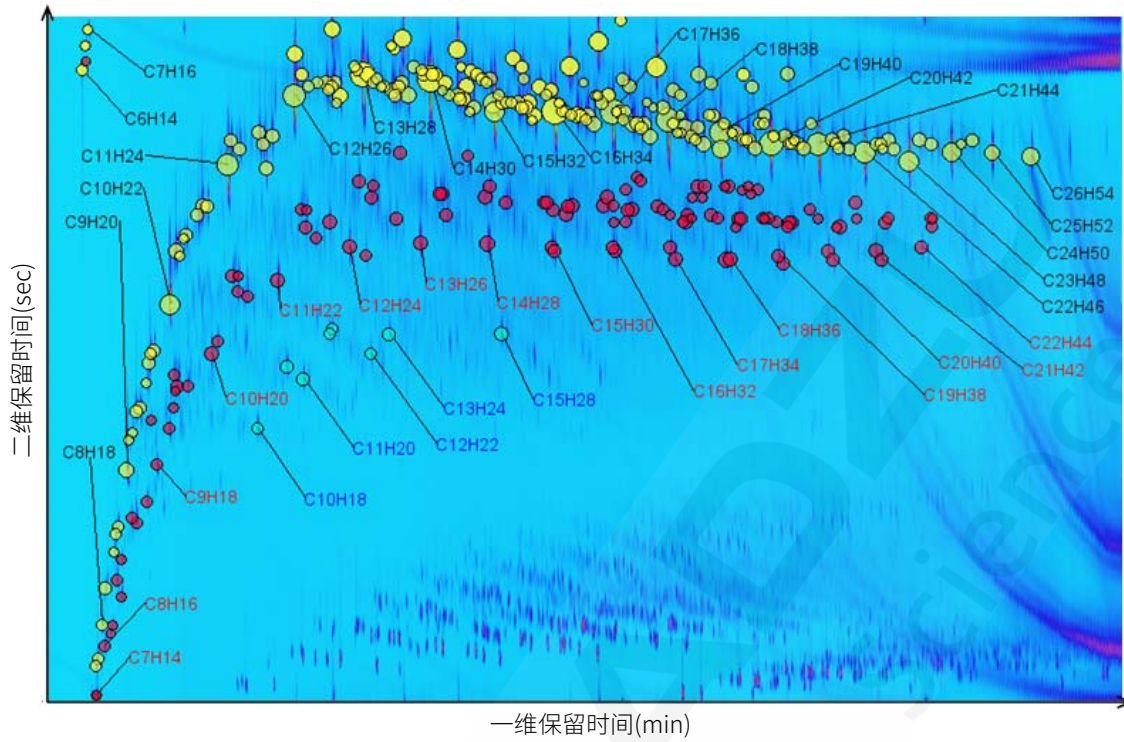


图4. 烷烃、烯烃和环烷烃类化合物的分布
 (黄色Blob为饱和烷烃、红色Blob为不饱和度为1的烃类、蓝色Blob为不饱和度为2的烃类)

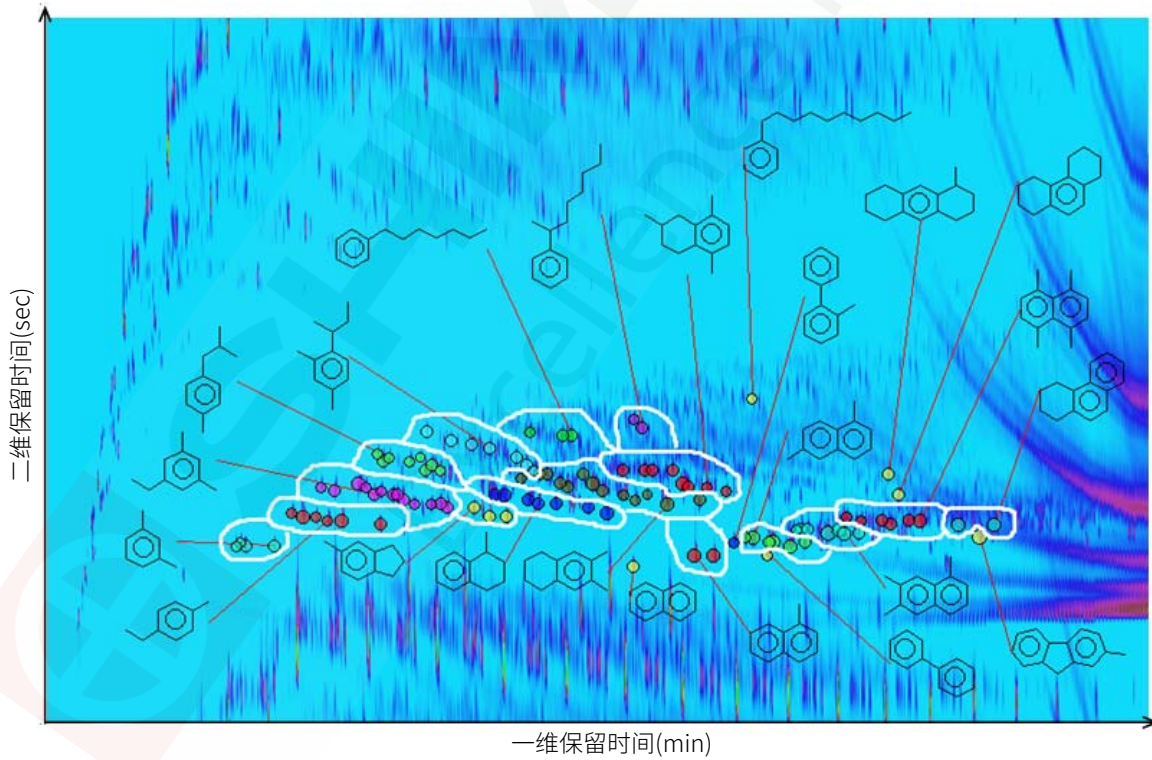


图5. 芳香烃类化合物的分布

2.2 定性结果汇总

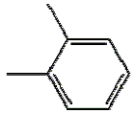
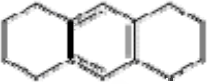
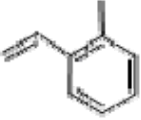

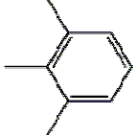
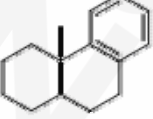
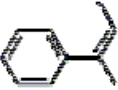

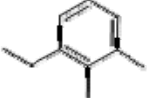
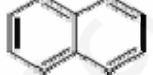
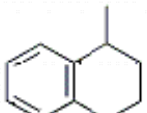
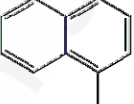
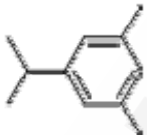
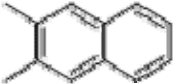
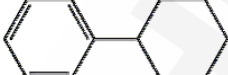
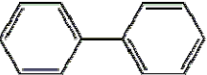

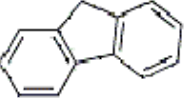
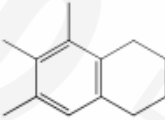

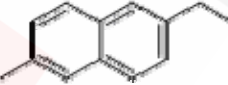
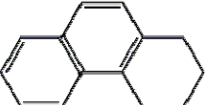
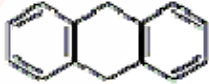
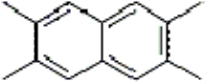
采集所得的 GC×GC 数据，经 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。根据文献报道，（正向检索）相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 时，表明化合物的质谱具有较高的匹配度。通过检索结果进行人工核对，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 432 种，结果见表 1 和表 2。

表 1. 烷烃、烯烃和环烷烃类化合物的检出数

不饱和度	$\Omega=0$	$\Omega=1$	$\Omega=2$
C6	1	1	0
C7	2	1	0
C8	4	4	0
C9	5	6	0
C10	10	5	1
C11	8	7	2
C12	7	5	2
C13	6	14	2
C14	16	3	3
C15	25	3	0
C16	17	4	1
C17	19	3	0
C18	18	7	0
C19	20	9	0
C20	18	10	0
C21	11	6	0
C22	7	4	0
C23	7	2	0
C24	4	3	0
C25	4	0	0
C26	1	0	0

表 2. 芳香烃化合物的检出数

No.	分子式	基本结构	检出数	No.	分子式	基本结构	检出数
1	C7H8		1	14	C13H20		3

2	C ₈ H ₁₀		4	15	C ₁₄ H ₁₈		1
3	C ₉ H ₁₀		1	16	C ₁₄ H ₂₂		2
4	C ₉ H ₁₂		6	17	C ₁₅ H ₂₀		1
5	C ₁₀ H ₁₂		4	18	C ₁₅ H ₂₄		1
6	C ₁₀ H ₁₄		16	19	C ₁₀ H ₈		1
7	C ₁₁ H ₁₄		12	20	C ₁₁ H ₁₀		2
8	C ₁₁ H ₁₆		15	21	C ₁₂ H ₁₂		7
9	C ₁₂ H ₁₆		20	22	C ₁₂ H ₁₀		1
10	C ₁₂ H ₁₈		7	23	C ₁₃ H ₁₀		1
11	C ₁₃ H ₁₈		12	24	C ₁₃ H ₁₂		5
12	C ₁₃ H ₁₄		11	25	C ₁₄ H ₁₄		5
13	C ₁₄ H ₁₂		2	26	C ₁₄ H ₁₆		11

3. 结论

用常规的GCMS对柴油这种复杂样品进行定性分析，会使得大多数化合物在一维柱上分离较差，同时对于结构相近的化合物，因出峰时间接近，色谱峰重叠严重，无法准确定性，而全

二维GC×GC-qMS与常规气相色谱相比，具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点，而岛津四极杆气质联用仪GCMS-QP2010 Ultra的高速扫描控制技术ASSP能够提供高达20000 u/sec的扫描速度和最高100Hz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，且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度，保证了定性结果的准确性。利用GC×GC-qMS分析复杂油品可以鉴定出更多的物质，有利于更全面地分析复杂油品的化学成分。

全二维气相色谱质谱联用法分析中低温煤焦油组分

摘要: 中低温煤焦油为煤炭低温干馏的副产品,是极其复杂的有机化合物混合物。本文采用全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)对中低温煤焦油组分进行定性分析,利用 NIST17 谱库检索,共鉴定出质谱相似度大于 800 和反向检索相似度大于 900 的化合物 238 种。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-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术,能够为煤焦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 中低温煤焦油

煤焦油包括高温煤焦油和中低温煤焦油,中低温煤焦油是煤炭经500-900℃热解(或称干馏)得到的副产品,是极其复杂的有机化合物混合物。目前,中低温煤焦油多被当做燃料直接销售,仅极少部分被分离精制,没有充分发挥其价值。如果能从分子水平上深入了解中低温煤焦油的组成结构,有助于其高效分离,探寻一条适合中低温煤焦油高附加值、多元化利用的途径。

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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)应用于中低温煤焦油的分析。结果表明,GC×GC-qMS为中低温煤焦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、直观的得到中低温煤焦油成分的组成信息。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC条件:

色谱柱1: SH-Rtx-1ms
(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);

色谱柱2: BPX-50
(2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 60 °C_3 °C/min_300 °C(5 min)

进样口温度: 300 °C

进样方式: 分流进样

分流比: 10:1

进样量: 1 μL

调制周期: 6 sec

热喷温度: 350 °C

热喷持续时间: 350 msec

MS条件:

离子化方式: EI

扫描速度: 20000 amu/sec

离子源温度: 230 °C

采集频率: 33 Hz

接口温度: 260 °C

采集方式: scan

溶剂延迟时间: 3 min

质量范围: 29~450 amu

1.3 样品制备

将低温煤焦油置于1.5mL进样小瓶, 直接上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 中低温煤焦油出峰色谱图

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: 一套是非极性-极性体系, 简称NP柱体系, 另一套是极性-非极性体系, 简称PN柱体系。NP柱体系采用较长的、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), 较短的、液膜较薄的中等极性 or 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, NP柱体系可以实现正交分离。PN柱体系采用较长的、液膜较厚的极性柱作为第一柱, 较短的、液膜较薄的非极性 or 弱极性柱作为第二柱。

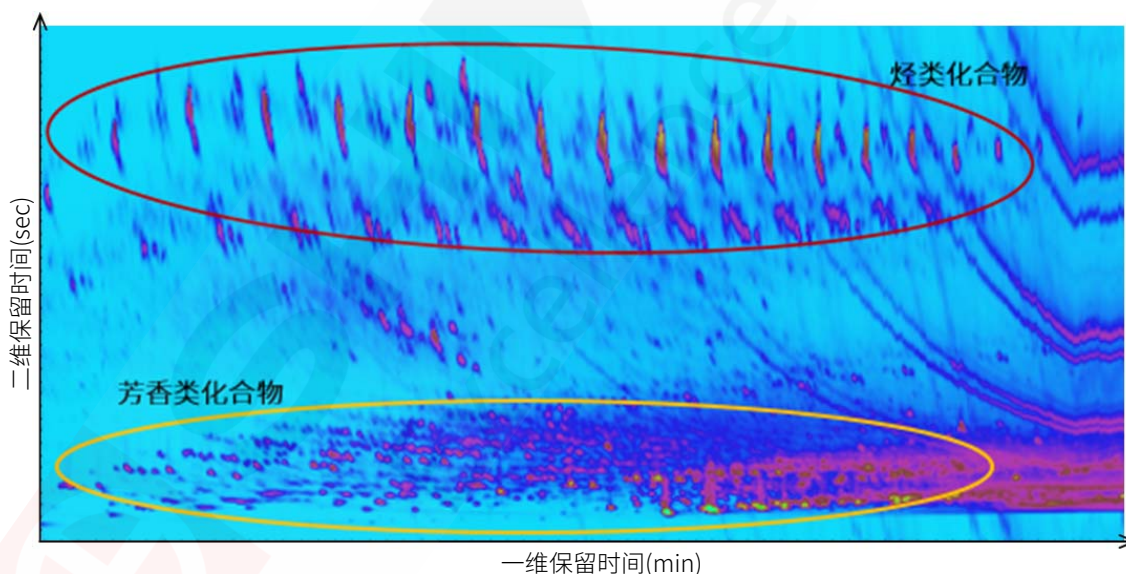


图1. PN柱体系中低温煤焦油组分GCXGC-qMS二维轮廓图

本实验首先考察了PN柱体系, 色谱图如图1所示。使用的色谱柱信息如下: 色谱柱1: SH-Rtx-wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 色谱柱2: BPX-1 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm), 进样口温度: 300 °C, 升温程序: 40 °C(2 min)_3 °C/min_250 °C(5 min), 调制周期: 8.4 sec。从图1可知, 烃类化合物可以较好地实现分离, 但是芳香类化合物重叠部分较多, 影响定性结果。

根据中低温煤焦油的相关文献报道, 其组分中含氧和含氮有机化合物是合成医药、染

料、树脂和农药的高附加值有机化学品。为了使含氧和含氮有机化合物获得更好的分离，本实验还考察了NP柱体系，出峰色谱图如图2、图3所示。采用NP柱体系分析中低温煤焦油，更多的芳香类化合物（包括含氧、含氮化合物）被鉴定出来。因此本实验选择NP柱体系用于中低温煤焦油的分析，实验分别考察了4 sec、6 sec和8.4 sec的调制周期，发现调制周期设置为6 sec最佳，具体分析条件参考1.2。

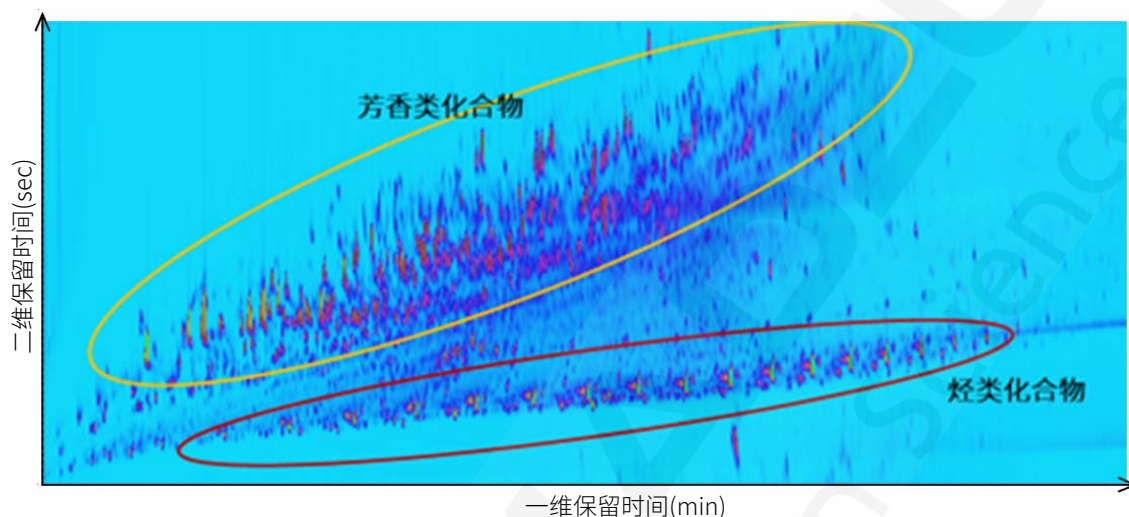


图2. NP柱体系中低温煤焦油组分GCXGC-qMS二维轮廓图

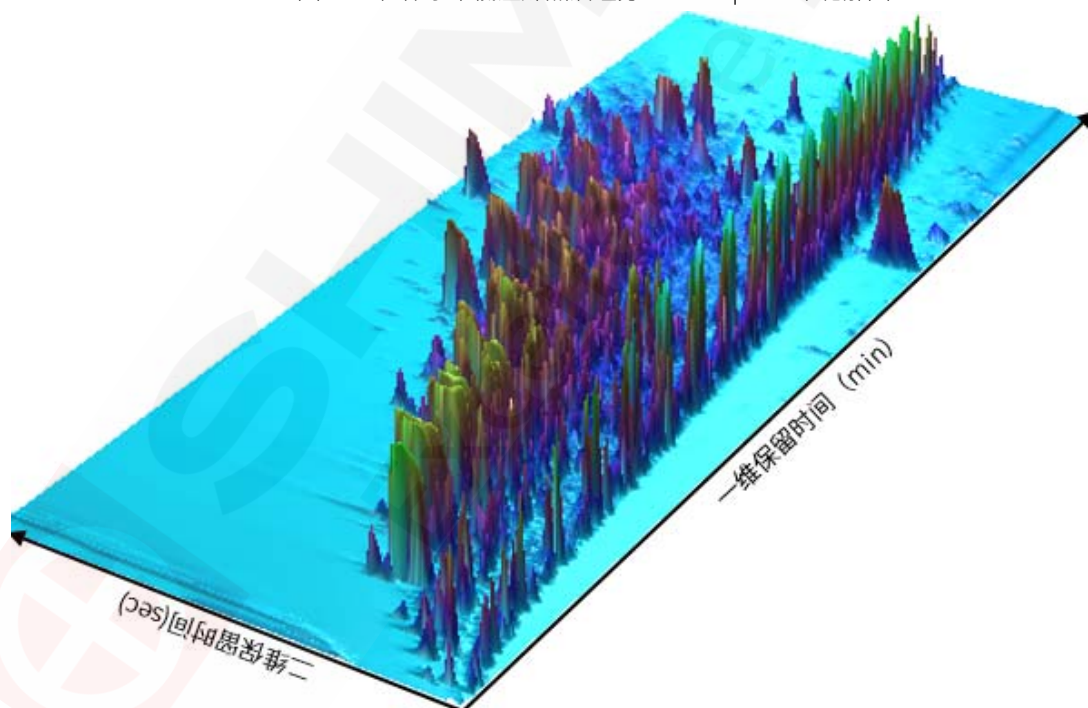


图3. NP柱体系中低温煤焦油组分GCXGC-qMS三维轮廓图

2.2 定性检索结果

采集得到的GC×GC数据，经ZOEX公司的GC image软件处理，设置合适的积分条件自动积分后，共有1800多个峰被检出，利用NIST17标准谱库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。根据文献报道，正向检索相似度和反向检索相似度分别大于800和900

时，表明化合物的质谱具有较高的匹配度。将检索结果进行人工核对，结合文献中对中低温煤焦油成分分析的报道，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于800和900的化合物238种，其分类见表1。

表 1. GCXGC-qMS 对中低温煤焦油定性结果分类

No.	化合物分类	定性组分数
1	含氧化合物	63
2	含氮化合物	33
3	含硫化合物	4
6	其他	128

中低温煤焦油共鉴定出含氧化合物 63 种，主要为烷基酚、芳香酚、烷基醇、酮、醚、苯并呋喃，其中 43 种含氧化合物分子式中含 1 个氧原子，20 种分子式中含 2 个氧原子，含氧化合物的分布如图 4 所示；含氮化合物 33 种，主要为喹啉、苯胺、吡啶、吲哚、苯腈、咪唑；含硫化合物 4 种，以噻吩、烷基硫形态存在，含氮和含硫化合物的分布如图 5 所示。中低温煤焦油详细定性结果见表 2。

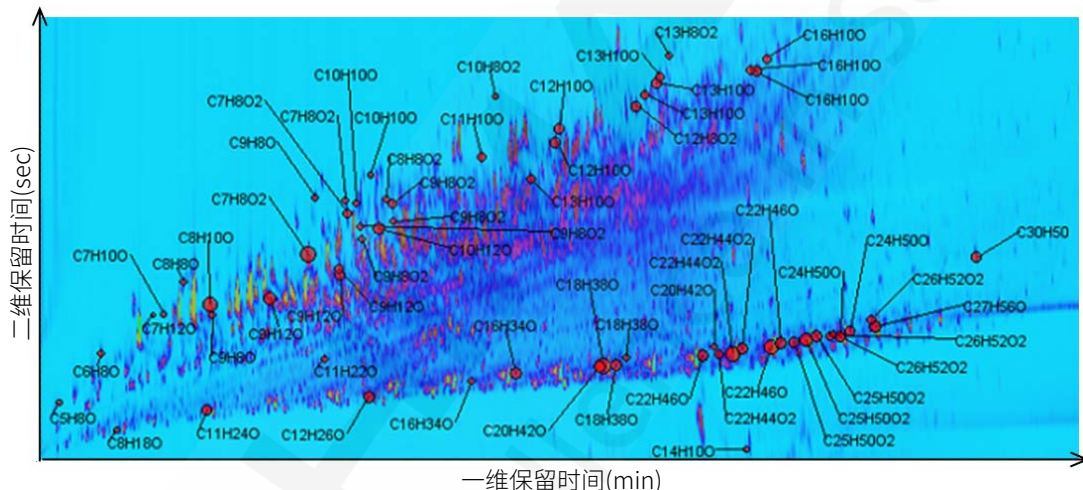


表 2. 中低温煤焦油定性结果

峰号	一维 保留时间(min)	二维 保留时间(sec)	化合物名称	CAS 号	分子式	相似度	反相似度
1	52.70	4.50	2-苯基萘	108-47-4	C16H12	858	940
2	7.20	0.42	甲苯	108-88-3	C7H8	913	955
3	12.40	1.71	硫酚	108-98-5	C6H6S	907	920
4	26.80	1.38	2-十一酮	112-12-9	C11H22O	805	927
5	18.20	0.69	十一醇	112-42-5	C11H22O	897	922
6	16.80	2.04	2-巯基甲苯	137-06-4	C7H8S	885	922
7	51.40	4.62	2-甲基蒽	613-12-7	C15H12	871	926
8	66.90	1.80	二十七醇	2004-39-9	C27H56O	901	906
9	30.70	3.12	6-甲基茛满-4-醇	20294-32-0	C10H12O	865	958
10	29.90	3.30	5-甲基-喹啉	7661-55-4	C10H9N	857	930
11	15.00	1.98	3,4-二甲基-2-环戊 烯-1-酮	30434-64-1	C7H10O	896	913
12	18.60	1.98	2-甲基-苯并呋喃	4265-25-2	C9H8O	894	925
13	19.80	2.34	2,3-环戊烯并吡啶	533-37-9	C8H9N	808	920
14	26.10	3.54	茛酮	83-33-0	C9H8O	941	948
15	31.80	3.21	5-羟基-2-甲基苯并 呋喃	6769-56-8	C9H8O2	860	904
16	43.90	4.47	对苯基苯酚	92-69-3	C12H10O	886	916
17	41.80	3.78	氧杂蒽	92-83-1	C13H10O	885	929
18	16.50	2.40	苯乙酮	98-86-2	C8H8O	817	905
19	13.90	0.54	1-癸烯	872-05-9	C10H20	915	917
20	69.20	1.86	9-二十六烯	71502-22-2	C26H52	815	943

备注：因篇幅所限仅列出 20 种化合物

3. 结论

与常规气相色谱-质谱分析相比，GC×GC 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快等优点，而岛津四极杆气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 的高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度和最高 100Hz 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，且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度，保证了定性结果的准确性。利用 GC×GC-qMS 分析中低温煤焦油可以鉴定出更多的物质，有利于更全面地鉴定中低温煤焦油的化学成分，为寻找中低温煤焦油中高附加值的化学品提供依据，提升中低温煤焦油的利用价值。

全二维气相色谱质谱联用法与全二维气相色谱法对白油样品分析对比

摘要: 本文分别采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)和全二维气相色谱氢火焰离子检测法(GC×GC-FID)对白油样品进行采集,先利用MS数据进行NIST17谱库检索并利用全二维的瓦片效应将群峰进行了分类,然后再根据MS分群对气相FID数据进行处理。结果表明:从分析方法来看,由于FID检测器出口压力为大气压,导致出峰速度变慢,其调制解调周期需要更长;从分析结果来看,由于该油品最大碳数为C23,质谱检测器歧视效应不明显,两者的半定量分析结果差异不明显。

关键词: 全二维 白油 半定量分析 MS FID

传统的石油分析,主要依靠一维气相、气质对样品进行分析。气质检测器在做定量分析时可以使用提取离子等方式将烷烃、不饱和烯烃环烷烃和芳香烃进行分开定量,可以降低对气相色谱分离效果的要求。但是气质检测器由于对高质量数的烃类具有质量数歧视效应,导致相同浓度高质量数的烃类响应较低质量数差异较大,而气相FID检测器的歧视效应较小,对质量数宽的样品的定量分析更有优势,所以在石油样品分析时根据样品特性两种检测方法并行。

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,全二维气相色谱在石油样品的分析中主要还以分离、定性为主,因而GC×GC-qMS的应用更多,而GC×GC-FID应用较少。

本实验分别采用全二维气相色谱质谱联用法(GC×GC-qMS)和全二维气相色谱氢火焰离子检测法(GC×GC-FID)对白油样品进行采集,先利用MS数据进行NIST17谱库检索并利用全二维的瓦片效应将群峰进行了分类,然后再根据MS分群对气相FID数据进行处理。然后从方法参数设定和半定量结果对两种方法进行了比较分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪(GC×GC-qMS, 配 FID)

1.2 分析条件

全二维气相色谱(GC×GC-qMS)分析条件

GC 条件:

色谱柱 1: InertCap Pure Wax

(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);

色谱柱 2: BPX-5

(2.7 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序：
40°C(2 min)_2°C/min_250°C(5min)
进样口温度：250 °C
调制周期：8.4 sec
MS 条件：
离子化方式：EI
离子源温度：230 °C
接口温度：250°C
进样量：1 µL
全二维气相色谱（GCxGC-FID）分析条件
GC 条件：
色谱柱 1：InertCap Pure Wax
(30 m × 0.25 mm × 0.25 µm);
色谱柱 2：BPX-5
(2.7 m × 0.1 mm × 0.1 µm)
柱温程序：
FID 条件：
采样率：4 ms (250 Hz)
滤波常数：4 ms
检测器温度：250 °C
进样方式：分流进样
分流比：30: 1
载气控制模式：恒压，220.8 kPa
采集频率：33Hz
溶剂延迟时间：3 min
采集方式：scan
质量范围：29~450 amu
40°C(2min)_2°C/min_250°C(5min)
进样口温度：250 °C
调制周期：10.0 sec
进样方式：分流进样 分流比：30: 1
载气控制模式：恒压，321.8 kPa
氢气流量：40 mL/min
空气流量：400 mL/min
尾吹流量：30 mL/min

1.3 样品制备

取白油样品 10 µL 加入到 1 mL 正己烷溶液中。置于 1.5 ml 进样小瓶里，直接上机分析。

2. 结果讨论

2.1 白油样品出峰谱图

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非极性柱作为第二柱，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）。由于白油样品中芳香烃成分相对较少，而烷烃和环烷烃成分较多，所以本文采用了第二套PN柱体系进

行分离测试。

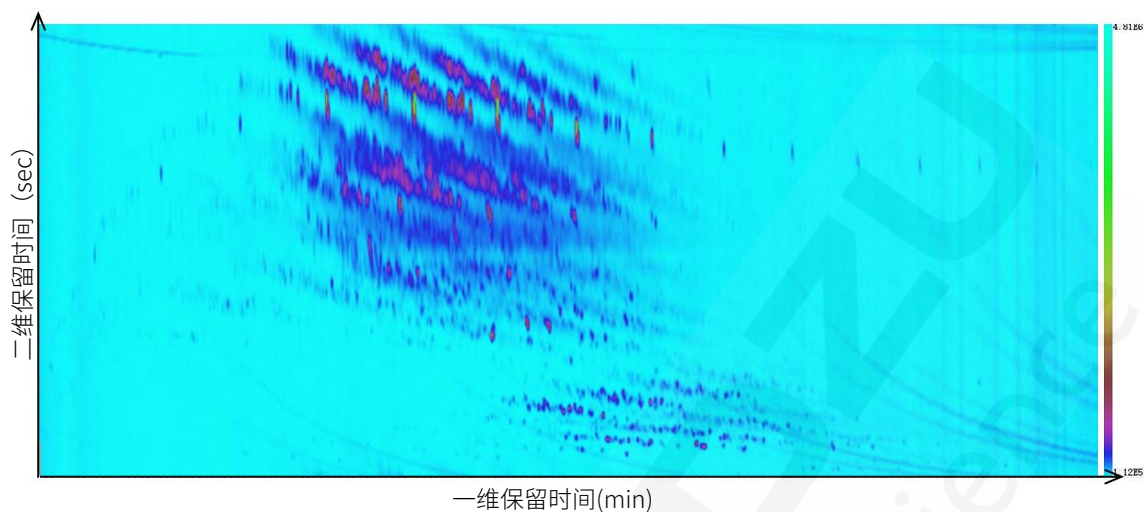


图1. 白油样品的全二维气质联用 (GCxGC-qMS) 色谱图

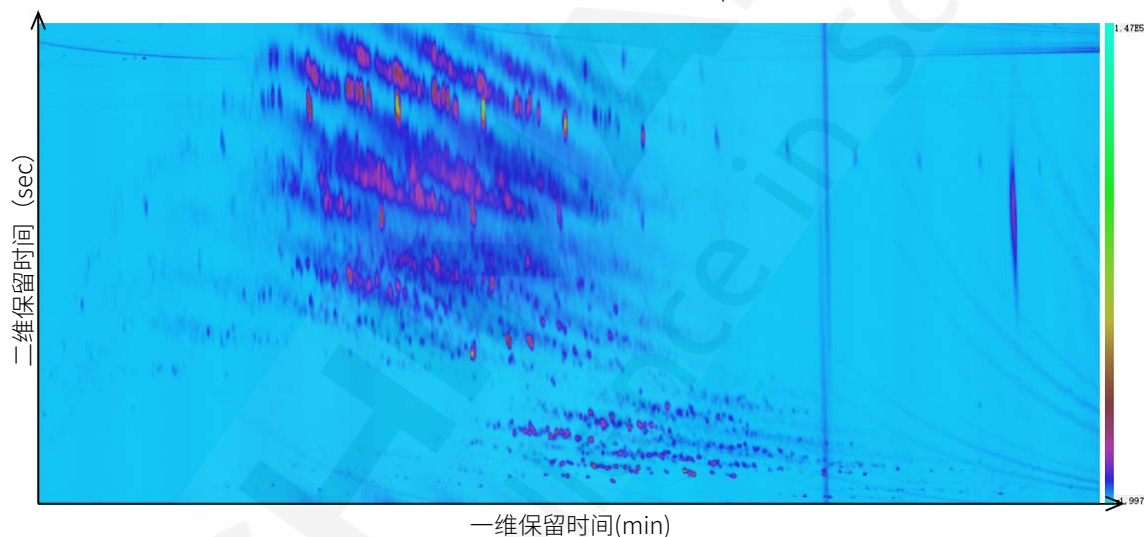


图2. 白油样品的全二维气相 (GCxGC-FID) 色谱图

图1、图2分别为质谱和气相FID采集的全二维谱图，从色谱图分布来看，两种检测器对不同化合物的响应值相对比例没有明显的差异。

由于我们的载气控制模式用的是恒压模式，气相方法色谱柱出口压力为大气压，而气质方法色谱柱出口压力为真空，所以两者进样口的压力值也做了一个差异化设置，气相方法的进样口压力为321.8 kPa，气质方法的进样口压力为220.8 kPa，两者相差101 kPa（约为一个大气压），这样保证两种检测方法柱压差基本一致。但是，实际样品检测时发现，气相方法需要将调制解调周期调整至10 s（气质方法的调制解调周期为8.4 s）才能保证二维出峰时间较晚的异构烷烃不会发生穿透现象。

表1以正构烷烃作为参照，比较两种方法的出峰时间差异。从表格中可以看出，虽然，我们在柱压差上做了修正，但不论是一维保留时间还是二维保留时间，同一化合物气相方法的出峰时间总是比气质方法的出峰时间要晚。而且一维保留时间，绝对差值在逐渐增大，但

是相对差值却在减小。另外，以C13出峰时间点为分界线，由于C10-C13处在二维谱图的等温线区域 (isothermal hook)，其保留时间差异的变化幅度较大，后续C13-C23位于程序升温的平带区域，其保留时间差异的变化幅度减小，趋于稳定。由于二维保留时间本身较短的缘故，这一现象在二维保留时间变化趋势上显得更为明显，甚至从C18开始，后续碳数二维保留时间的绝对差值反而缩小了。

表1. 气相方法和气质方法正构烷烃保留时间差异表

化合物名称	一维保留时间/ min				二维保留时间/ sec			
	FID	MS	绝对差值*	相对差值%*	FID	MS	绝对差值*	相对差值%*
C10	11.76	9.67	2.09	9.77	4.16	4.05	0.11	1.39
C11	16.94	14.50	2.44	7.76	6.18	5.58	0.60	5.07
C12	23.10	20.17	2.93	6.78	7.55	6.48	1.07	7.64
C13	29.82	26.83	2.99	5.27	8.19	6.96	1.23	8.11
C14	36.68	33.33	3.35	4.78	8.36	6.96	1.40	9.14
C15	43.12	39.83	3.29	3.96	8.26	6.87	1.39	9.16
C16	49.28	46.00	3.28	3.44	7.92	6.45	1.47	10.23
C17	55.16	51.83	3.33	3.11	7.64	6.24	1.40	10.09
C18	60.76	57.33	3.43	2.90	7.65	6.03	1.62	11.85
C19	66.08	62.67	3.41	2.65	7.43	5.97	1.46	10.91
C20	71.26	67.83	3.43	2.46	7.19	5.76	1.43	11.03
C22	80.64	77.17	3.47	2.20	7.13	5.73	1.40	10.90
C22	76.02	72.67	3.35	2.26	7.09	5.73	1.36	10.62
C23	85.12	81.67	3.45	2.07	6.98	5.67	1.31	10.33

*绝对差值=保留时间(FID)—保留时间(MS); 相对差值=绝对差值/【(保留时间(FID)+保留时间(MS))/2】

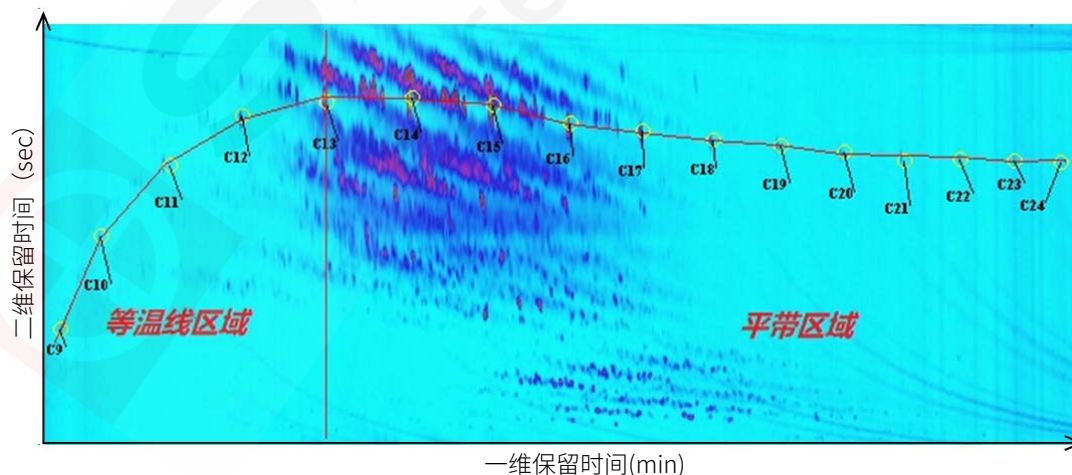


图3. 白油样品的全二维气质联用 (GCxGC-qMS) 色谱图

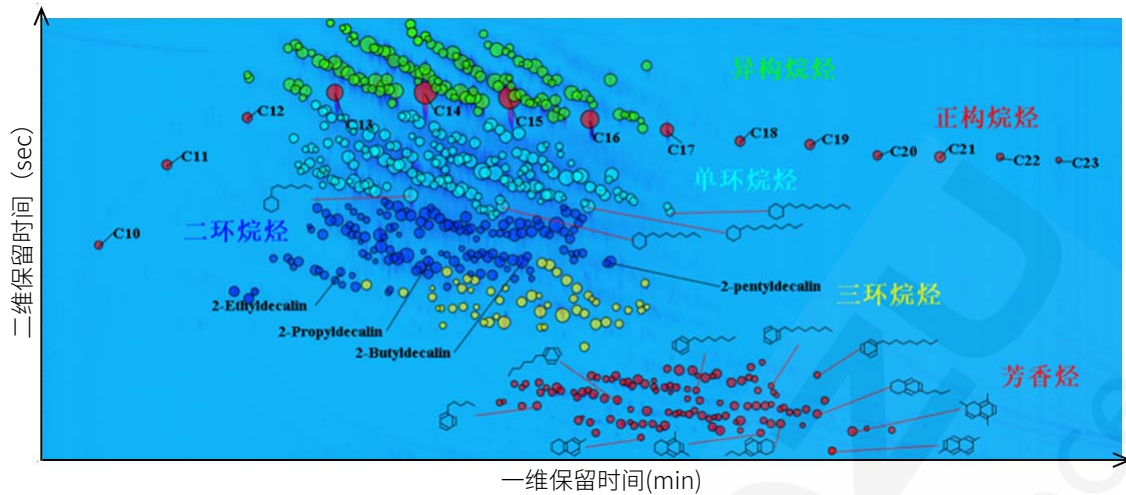


图4. 白油样品烷烃、环烷烃和芳香烃类化合物的分布

以气质测量油品为例，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0-7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分类。

如图4所示，由于白油样品成分比较复杂，且不同族化合物的极性不同，所以，图4所示的谱图被明显的划分为多个不同的区域，由于第二根色谱柱采用弱极性柱，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 $m/z=57$ ，而一个环的环烷烃的特征碎片是 $m/z=55、83$ ，两个环的环烷烃的特征碎片有 $m/z=55、81$ 等。

接下来我们通过ZOEX公司的GC image软件处理，自动积分后，可以调整积分参数或者手动积分将所需分析的峰进行积分。对目标峰进行定性、定量分析。

2.2 定量结果汇总与比较

采集相同浓度的混合标准正构烷烃样品，所得的GC×GC数据，经GC image软件处理，自动积分后得到不同碳数正构烷烃在质谱上的响应峰体积。首先按照公式1计算不同碳数正构烷烃的峰体积 V_{C_i} 占总体积 $\sum V_{C_i}$ 的百分比，得到不同碳数的烷烃在质谱响应上的差异，作为不同碳数的烃在质谱上的响应因子 C_i 并以这个校正因子 C_i 修正两个油品在全二维气质上的体积 V_{C_i} ，得到校正后的体积 V'_{C_i} 。（注：用此法修正默认相同浓度相同碳数的烷烃、环烷烃和芳香烃在质谱检测器上的响应相同。）然后，用校正后的体积采用体积归一化法得到不同碳数以及不同种类化合物占整个油品的百分含量。表2是两种不同采集方法下不同碳数占整个油品的百分比。表3是两种方法下不同成分占整个油品的百分比。

$$C_i = V_{C_i} / \sum V_{C_i} \quad (1)$$

$$V'_{C_i} = V_{C_i} / C_i \quad (2)$$

表 2. 白油油品不同碳数分布百分比 (qMS v.s. FID)

碳数	校正体积百分比 (%)	
	qMS	FID
C10	0.13	0.03
C11	1.23	0.35
C12	4.58	3.98
C13	16.67	18.12
C14	30.20	32.65
C15	25.30	28.96
C16	15.39	12.86
C17	5.51	2.56
C18	0.35	0.32
C19	0.17	0.11
C20	0.13	0.03
C21	0.22	0.02
C22	0.08	0.02
C23	0.05	0.01

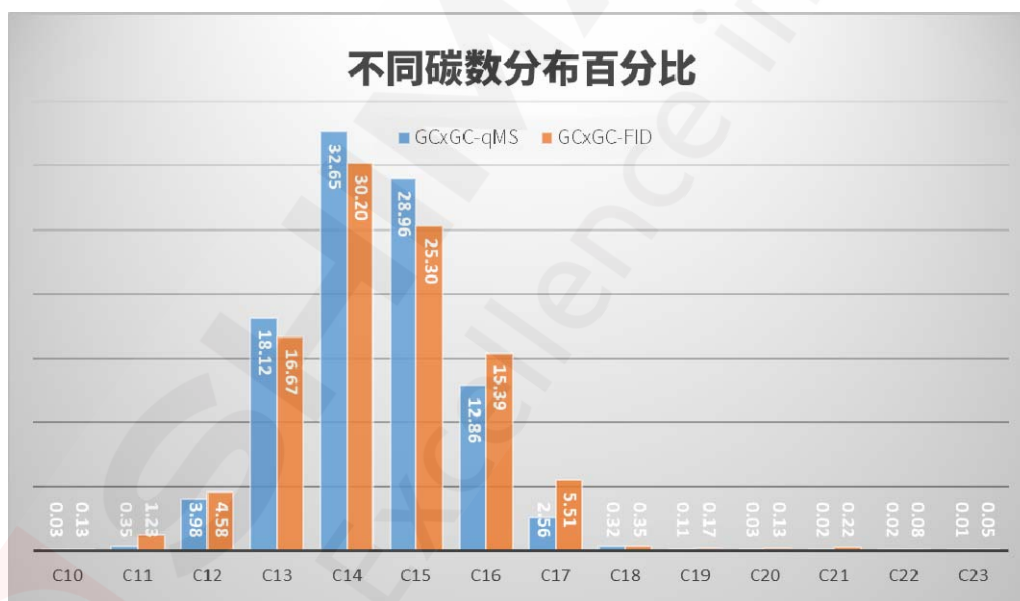
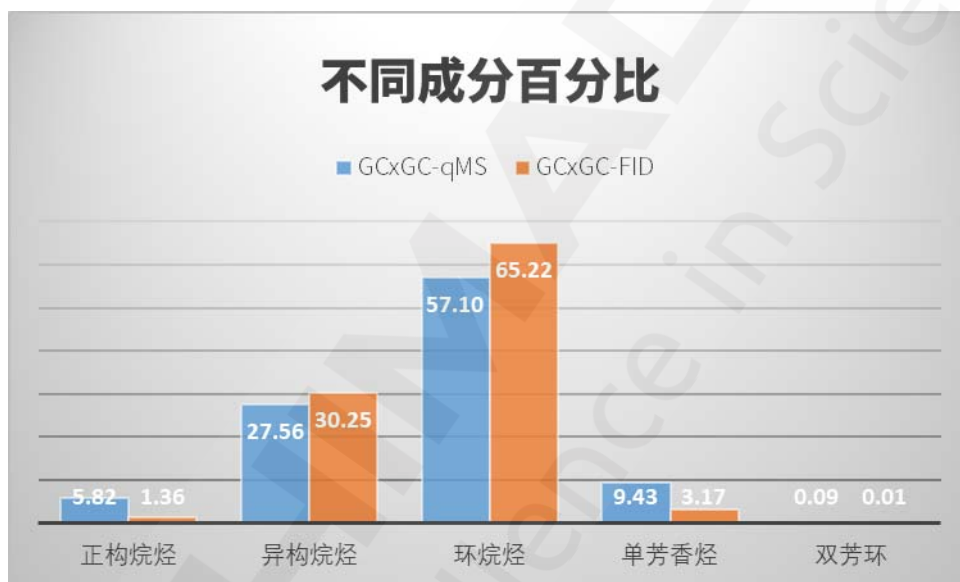


表 3. 白油样品不同成分分布百分比 (qMS v.s. FID)

化合物种类	不饱和度	qMS		FID	
		校正百分比	校正百分比	校正百分比	校正百分比
正构烷烃	0	5.82	5.82	1.36	1.36
异构烷烃		27.56	27.56	30.25	30.25
环烷烃	1	30.84		22.90	
	2	19.30	57.10	27.90	65.22
	3	6.96		14.43	
	4	6.11		3.00	
单芳香烃	5	3.08	9.43	0.16	3.17
	6	0.24		0.02	
双芳环	7	0.09	0.09	0.01	0.01



从表二和表三的结果来看, 虽然两个方法在化合物出峰时间上存在一定的差别, 无论是质谱检测器还是FID检测器, 两组数据在碳数分布以及组分分布上都没有明显的差异。这个可能的原因是质谱对油品检测的歧视主要发生在高质量数端, 此白油样品最高碳数为C23, 从表4不同碳数正构烷烃的在质谱和FID上响应因子来看, 两个检测器对此范围内的碳数都没有明显的歧视效应。。而且本文归一化法用不同碳数正构烷烃的响应对其他峰体积进行了归一化校正, 减小了由于响应歧视对定量结果的影响。这说明, 在碳数低于23的油品分析中质谱检测器在定性上相对于FID检测器有绝对优势, 同时其定量结果与FID检测器结果比较也没有明显的劣势。

表 4. 正构烷烃在不同检测器上的响应因子表

	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23
qMS	6.31	5.73	6.47	6.24	6.53	6.41	6.25	6.21	6.77	6.65	6.48	6.56	6.10	6.51
FID	6.09	6.18	6.42	6.48	6.59	6.54	6.50	6.50	6.38	6.21	6.09	6.02	5.95	6.20

3. 结论

全二维气相色谱在石油样品的分析中主要还以分离、定性为主，因而GCxGC-qMS的应用更多，而GCxGC-FID应用较少。本文通过使用两种方法对同一白油样品进行分析，比较两种方法在方法参数、和数据定量结果之间进行比较。首先，由于不论是一维保留时间还是二维保留时间，同一化合物气相方法的出峰时间总是比气质方法的出峰时间要晚；另外，无论是质谱检测器还是FID检测器，两组数据在碳数分布以及组分分布上都没有明显的差异。这说明，在碳数低于23的油品分析中质谱检测器在定性上相对于FID检测器有绝对优势，同时其定量结果与FID检测器结果比较也没有明显的劣势。



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理（中国）有限公司 / 岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F
邮政编码：100020
电话：(010) 8525-2310/2312
传真：(010) 8525-2326/2329

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码：200233
电话：(021) 3419-3888
传真：(021) 3419-3666

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11F
邮政编码：110016
电话：(024) 2325-5577
传真：(024) 2383-6378

四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层
邮政编码：610015
电话：(028) 8619-8421/8422
传真：(028) 8619-8420

武汉

湖北省武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码：430060
电话：(027) 59080488
传真：(027) 59080470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦4-5楼
邮政编码：510656
电话：(020) 37183888
传真：(020) 37183804

西安

陕西省西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码：710000
电话：(029) 6273-7878
传真：(029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
邮政编码：830000
电话：(0991) 230-6271/6272
传真：(0991) 230-6273

昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室
邮政编码：650021
电话：(0871) 315-2987
传真：(0871) 315-2991

南京

南京市鼓楼区汉中路2号金陵饭店亚太商务楼27层B单元
邮政编码：210005
电话：(025) 8689-0258
传真：(025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室
邮政编码：400010
电话：(023) 6380-6057/6058
传真：(023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼P2.6-1C
邮政编码：518042
电话：(0755) 8340-2852
传真：(0755) 8389-3100

河南

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码：450007
电话：(0371) 8663-2981
传真：(0371) 8663-2982

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City,
Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
电话：(00852) 2375-4979
传真：(00852) 2199-7438

用户服务热线电话：800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容，以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注：此样本所有信息仅供参考，如有变动恕不另行通知