

# 利用 GCMS-QP2050 高速扫描技术，通过全二维气相色谱 (GC×GC) 对柴油进行综合特性分析

Kei Usui, Yu Nagao

## 特点描述

- ◆ 可以使用全二维气相色谱法对柴油等复杂基质进行综合特性分析。
- ◆ GCMS-QP2050 惊人的高速扫描技术可以有效分离色谱峰。
- ◆ 可以通过二维谱图显示数据，直观地了解化合物的分布。

## ■ 引言

煤油、柴油和其他石油产品属于混合物，含有 100 多种碳氢化合物。石油产品的特性，如可燃性和粘度，取决于它们的组成，并极大地影响燃烧等物理特性。全二维气相色谱 (GC×GC) 使用两种不同的色谱柱，分离性能高，与一维色谱相比，可提供更可靠的复杂混合物组成信息。在本应用中，使用配有 GCMS-QP2050 的 GC×GC 系统对柴油进行定性分析，该系统能够进行高速扫描 (30,000 u/sec)。扫描速度不低于 30,000 u/sec 可提高重叠色谱峰的分度，并准确鉴别化合物。



图 1 GC×GC-MS 系统 (GCMS-QP™ 2050 和 Nexis™ GC-2030)

## ■ 系统配置和分析条件

系统配置和分析条件分别见表 1 和表 2。使用配备有 GC×GC 热调制器 (Zoex Corp., Houston, TX, USA) 的 GCMS-QP2050 进行分析。毛细管色谱柱组由 15 m 的第一维色谱柱和 2.5 m 的第二维色谱柱组合而成 (1.5 m: 调节环部分, 1 m: 分离部分)。该调制器通过液氮冷却，包括连续的冷喷射气体和脉冲注入的热喷射气体，能够实现高度可靠的热调制。这有助于化合物的谱带压缩 (双重低温聚焦) 并提高灵敏度，即使对于低沸点化合物也是如此 (见图 2 和图 3)。

表 1 系统配置

|          |   |
|----------|---|
| GC 型号    | : Nexis GC-2030/AOC™-30i  |
| MS 型号    | : GCMS-QP2050 (TMP 排气: 255 L/sec)   |
| 进样口      | : SPL 分流 / 不分流进样口   |
| 第 1 维色谱柱 | : SH-1 (P/N: 227-36098-01)<br>(15 m × 0.25 mm I.D., df= 1.0 μm)                     |
| 第 2 维色谱柱 | : SH-Wax (P/N: 227-36356-01)<br>(20 m × 0.1 mm I.D., df= 0.1 μm)<br>* 将色谱柱切割成 2.5 m |
| 调制器      | : ZX1 热调制器 (ZOEX corp.)   |
| 氮气发生器    | : MT-24F (System Instruments Co., Ltd.)   |
| 软件       | : Labsolutions™ GCMS GC Image (GC Image, LLC)                                       |
| 谱库       | : NIST 质谱库  |

表 2 分析条件

|            |  |
|------------|--|
| <b>GC</b>  |  |
| 进样温度       | : 275°C                                    |
| 流量控制模式     | : 压力控制 (He)                                |
| 进样口压力程序    | : 150 kPa → 1.4 kPa/min → 300 kPa (13 min) |
| 吹扫流量       | : 10 mL/min                                |
| 进样量        | : 0.2 μL                                   |
| 分流比        | : 100: 1                                   |
| 柱温箱温度程序    | : 40°C → 2.5°C /min → 240°C (40 min)       |
| <b>MS</b>  |  |
| 离子源温度      | : 200°C                                    |
| 接口温度       | : 240°C                                    |
| 测试模式       | : Scan 全扫描                                 |
| 扫描范围 (m/z) | : 35-500                                   |
| 事件时间       | : 0.02 s (= 50 Hz, 30,000 u/sec)           |
| <b>调制器</b> |  |
| 调制周期       | : 5 s                                      |
| 热脉冲持续时间    | : 350 ms (300°C)                           |
| 冷气流        | : 10 L/min (N <sub>2</sub> )               |

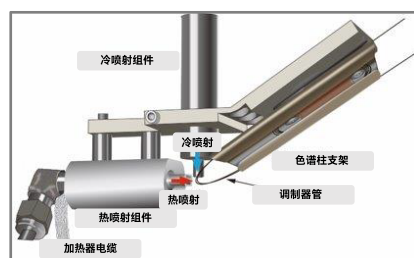


图 2 ZX1 热调制器

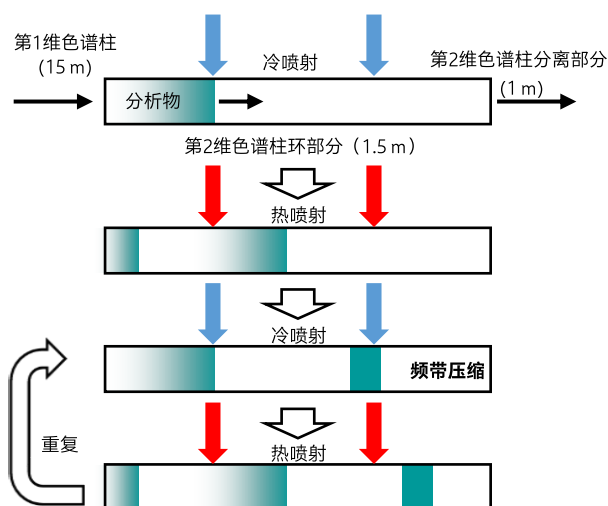


图 3 调制工艺的原理图

## ■ 扫描速度的影响

在 GC×GC 系统中，与一维气相色谱相比，调制有助于进行高灵敏度分析。但是，如果扫描速度不够快，色谱图（事件时间）上数据点的间隔会变宽，导致重叠峰分离不良（见图 4）。因此，以 30,000 u/sec 的速度进行高速扫描，可以构建灵敏度和分辨率高的分析系统。

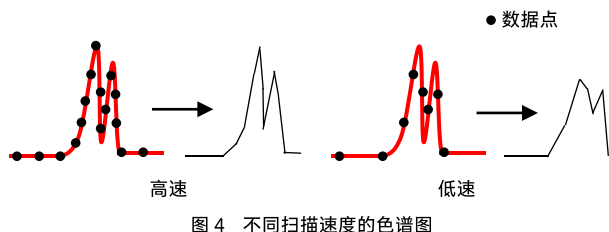


图 4 不同扫描速度的色谱图

## ■ 柴油分析

取 0.2 μL 柴油样品直接进样，不进行进样前的溶剂清洗，以免影响样品的组成。使用 GC Image 软件 (GC Image, LLC) 获得的二维谱图如图 5 所示，可以观察到以许多斑点形式存在的色谱峰。水平轴对应于第一维色谱柱上的分离，而垂直轴对应于第二维色谱柱上的分离。在本研究中，第一维色谱柱使用非极性色谱柱，第二维色谱柱使用强极性色谱柱，横轴对应沸点，纵轴对应极性。最终获得了二维图像，其中脂肪族和芳香族化合物的组分根据化合物的沸点和极性而规律性分布。此外，芳香化合物也可以根据芳香环的数量实现显著分离。

## ■ 调制器的影响评价

为了评价 GC×GC 中调制器的效果，使用一维 GC-MS 进行了 6-甲基四氢化萘比较，如图 5 所示。用于一维 GC-MS 的色谱柱与全二维 GC×GC 中的第一维色谱柱 SH-1 (15 m, 0.25 mm I.D., df=1.0 m) 相同。图 6 展示了部分色谱图和相似性搜索的结果。

在一维 GC-MS 的 TIC 色谱图中，由于其它化合物的影响，几乎检测不到含有 m/z 146 的 6-甲基四氢化萘的峰。因此，质谱检索结果中的相似度评分较低 (72)。另一方面，在全二维 GC×GC-MS 中，观察到峰宽约为 0.2 秒，非常尖锐，并且峰强度高，此外，它与含有 m/z 85 的脂肪族化合物和含有 m/z 141 的 2-甲基萘能完全分离，在质谱检索结果中相似度评分高 (94)，与 6-甲基四氢化萘相符 (图 6、7)。

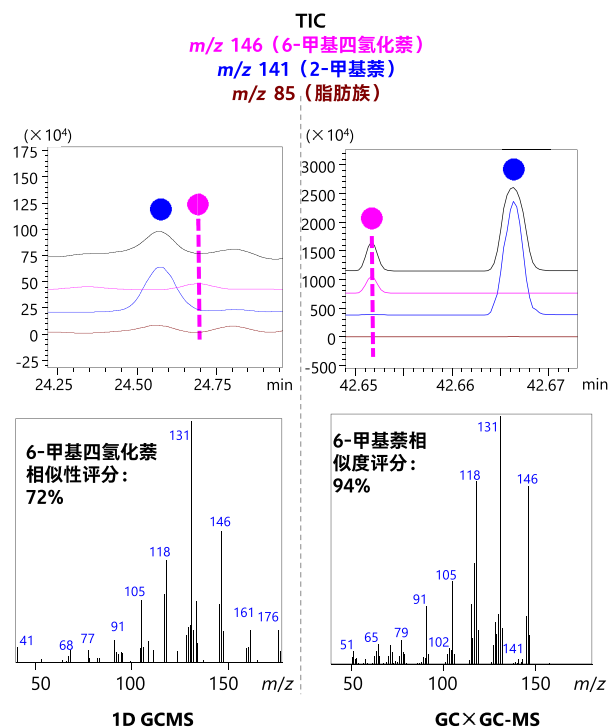


图 6 一维 GCMS 和全二维 GC×GC-MS 的比较

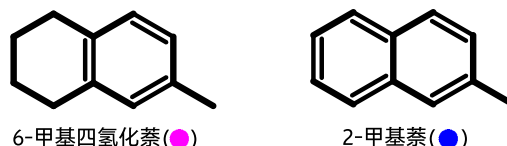


图 7 6-甲基四氢化萘和 2-甲基萘的结构式

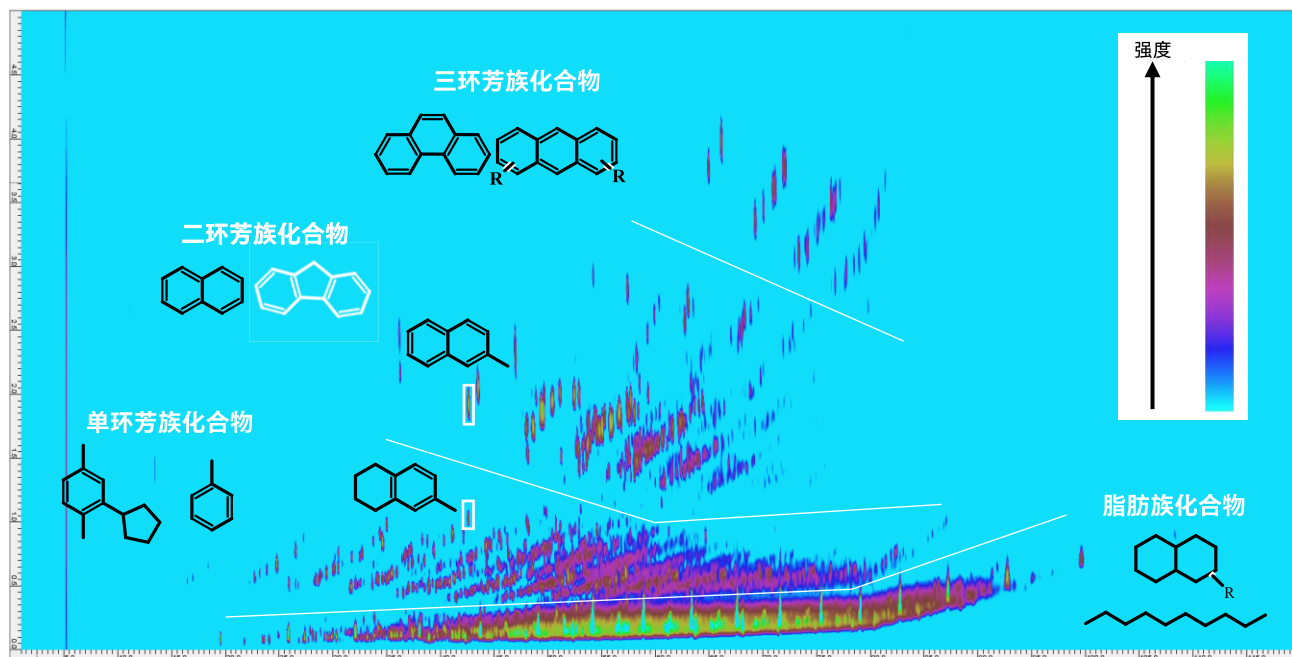


图 5 柴油样品分析的 TIC 全二维谱图

## ■ 扫描速度的影响

为了评价扫描速度的影响，以 15,000 u/sec (25 Hz) 和 30,000 u/sec (50 Hz) 的扫描速度进行测量。图 8 显示了三种芳香族化合物 (A-C) 的色谱图，每种化合物的碎片离子  $m/z$  分别为 162、148 和 146。在一维 TIC 色谱图中，在 15,000 u/sec 的速度下，在含有化合物 B 和 C 的范围内，绘制了 9 点，而在 30,000 u/sec 的速度下，绘制了 18 点，表明化合物 B 和 C 的分离更好。因此，在二维谱图中，在 30,000 u/sec 的速度下，谱图斑点和对比度的分离变得更好。因此，高速扫描能够实现出色的分离，即使对于接近重叠的峰也是如此。

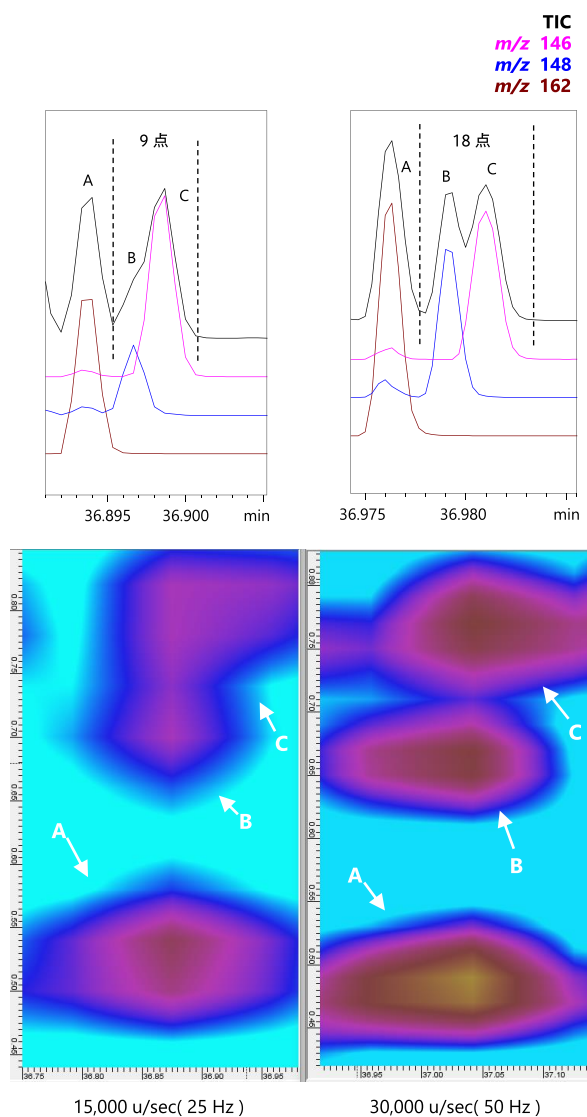


图 8 扫描速度比较

## ■ 结论

使用全二维 GC×GC-MS 测定柴油这种复杂的碳氢化合物混合物，二维谱图显示的每种组分都基于其分子结构的特征分布，从而可以直观地了解柴油的组成。此外，GC×GC-MS 显示出优异的组分分离性能，与一维 GC-MS 相比，能够更可靠地鉴定柴油组分。GCMS-QP2050 气相色谱质谱仪的高速扫描 (30,000 u/sec) 有助于更精确地进行定量分析。

GCMS-QP、Nexis、AOC 和 LabSolutions 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



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>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

岛津应用云

