

GCMS 法测定海洋沉积物中 30 种正构烷烃含量

GCMS-326

摘要：本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定海洋沉积物中 30 种正构烷烃含量的分析方法。结果表明：在指定的色谱条件下，正十七烷和姥鲛烷、正十八烷和植烷能够实现分离，各化合物的仪器检出限为 0.15~4.27 ng/mL；取浓度为 500 ng/mL 混合标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均低于 10%，重复性良好；加标回收率为 66.0~103.3%。本报告表明岛津 GCMS-QP2020 NX 能有效地用于监测海洋沉积物中正构烷烃含量。

关键词：气相色谱-质谱联用仪 海洋沉积物 正构烷烃

海洋沉积物中的有机质是一系列复杂的有机化合物，正构烷烃具有较高的稳定性，普遍存在于土壤、沉积物等各种沉积环境中，不同碳数的正构烷烃揭示沉积物中有机质不同的生物来源，因而烷烃常用来区别不同环境（水体、悬浮颗粒、沉积物）中有机质的来源，是现代沉积环境演化的重要指标。对烷烃的组成进行深入分析有利于研究有机质的来源和沉积过程中的古环境条件。

C17 与姥鲛烷比值 (C17/Pr) 和 C18 与植烷的比值 (C18/Ph) 可以用来反应碳氢化合物的保存状况。若比值小于 1.0 表示碳氢化合物存在降解；若比值大于 1.0 则表示碳氢化合物保存较好或碳氢化合物的降解程度较小。

本文参考 GB/T 30739-2014《海洋沉积物中正构烷烃的测定 气相色谱-质谱法》，对海洋沉积物中 C9~C36 正构烷烃以及姥鲛烷、植烷进行测定。

实验部分

1.1 仪器

岛津气质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

气相质谱参数

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

柱温程序：50°C (2 min)_15°C /min_140°C _4°C /min_160°C (5 min) _8°C /min_300°C (20 min)

载气控制方式：恒压 (53.5 kPa)

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样口温度：280°C

离子源温度：200°C

进样方式：不分流进样

接口温度：280°C

进样量：1 μL

检测器电压：调谐电压 +0.3kV

采集方式：FASST (Scan 模式扫描范围：50~500 m/z；SIM 模式采集离子为 85, 66, 71, 57)

1.3 样品前处理

前处理流程图：

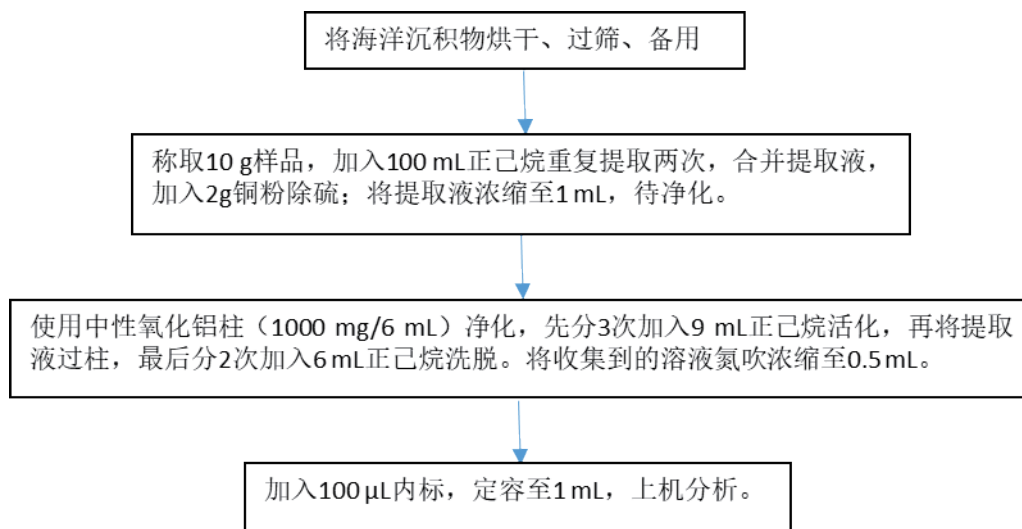


图 1 前处理流程图

结果讨论

2.1 标准品图谱

吸取 31 种正构烷烃混合标准溶液（500 ng/mL）1 μ L 注入 GCMS 中，根据 1.2 中分析条件上机分析，得到正构烷烃混合标准溶液色谱图见图 1。相关化合物信息见表 1，部分化合物质量色谱图如图 2 所示。在此色谱条件下，正十七烷与姥鲛烷、正十八烷与植烷能够得到良好分离。

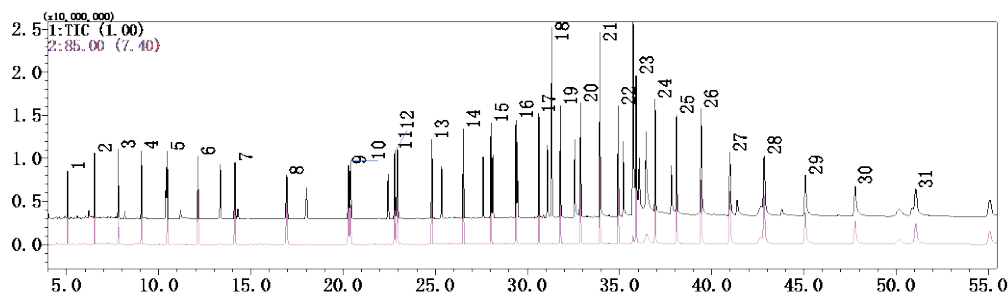


图 2 正构烷烃混合标准溶液色谱图（500 ng/mL）

表 1 正构烷烃化合物信息

| No. | 化合物名称 | 英文名称 | 保留时间 (min) | CAS 号 | 定量离子 | 定性离子 |
|-----|-------|---------------|---------------|-----------|------|--------|
| 1 | 正壬烷 | n-Nonane | 5.038 | 111-84-2 | 57 | 71, 85 |
| 2 | 正癸烷 | n-Decane | 6.503 | 124-18-5 | 57 | 71, 85 |
| 3 | 正十一烷 | n-Undecane | 7.797 | 1120-21-4 | 57 | 71, 85 |
| 4 | 正十二烷 | n-Dodecane | 9.055 | 112-40-3 | 57 | 71, 85 |
| 5 | 正十三烷 | n-Tridecane | 10.466 | 629-50-5 | 57 | 71, 85 |
| 6 | 正十四烷 | n-Tetradecane | 12.128 | 629-59-4 | 57 | 71, 85 |
| 7 | 正十五烷 | n-Pentadecane | 14.141 | 629-62-9 | 57 | 71, 85 |

| | | | | | | |
|----|--------------|--------------------|--------|------------|----|--------|
| 8 | 正十六烷 | n-Hexadecane | 16.957 | 544-76-3 | 57 | 71, 85 |
| 9 | 正十七烷 | n-Heptadecane | 20.306 | 629-78-7 | 57 | 71, 85 |
| 10 | 姥鲛烷 | n-Pristane | 20.416 | 1921-70-6 | 57 | 71, 85 |
| 11 | 正十八烷 | n-Octadecane | 22.806 | 593-45-3 | 57 | 71, 85 |
| 12 | 植烷 | n-Phytane | 22.953 | 638-36-8 | 57 | 71, 85 |
| 13 | 正十九烷 | n-Nonadecane | 24.820 | 629-92-5 | 57 | 71, 85 |
| 14 | 正二十烷 | n-Eicosane | 26.530 | 112-95-8 | 57 | 71, 85 |
| 15 | 正二十一烷 | n-Heneicosane | 28.029 | 629-94-7 | 57 | 71, 85 |
| 16 | 正二十二烷 | n-Docosane | 29.384 | 629-97-0 | 57 | 71, 85 |
| 17 | 正二十三烷 | n-Tricosane | 30.632 | 638-67-5 | 57 | 71, 85 |
| 18 | 氘代正二十四烷 (内标) | n-Tetracosane -D50 | 31.325 | 16416-32-3 | 66 | |
| 19 | 正二十四烷 | n-Tetracosane | 31.798 | 646-31-1 | 85 | 71, 57 |
| 20 | 正二十五烷 | n-Pentacosane | 32.899 | 629-99-2 | 85 | 71, 57 |
| 21 | 正二十六烷 | n-Hexacosane | 33.942 | 630-01-3 | 85 | 71, 57 |
| 22 | 正二十七烷 | n-Heptacosane | 34.940 | 593-49-7 | 85 | 71, 57 |
| 23 | 正二十八烷 | n-Octacosane | 35.909 | 630-02-4 | 85 | 71, 57 |
| 24 | 正二十九烷 | n-Nonacosane | 36.952 | 630-03-5 | 85 | 71, 57 |
| 25 | 正三十烷 | n-Triacontane | 38.120 | 638-68-6 | 85 | 71, 57 |
| 26 | 正三十一烷 | n-Hentriacontane | 39.463 | 630-04-6 | 85 | 71, 57 |
| 27 | 正三十二烷 | n-Dotriacontane | 41.031 | 544-85-4 | 85 | 71, 57 |
| 28 | 正三十三烷 | n-Tritriacontane | 42.902 | 630-05-7 | 85 | 71, 57 |
| 29 | 正三十四烷 | n-Tetratriacontane | 45.155 | 14167-59-0 | 85 | 71, 57 |
| 30 | 正三十五烷 | n-Pentatriacontane | 47.875 | 630-07-9 | 85 | 71, 57 |
| 31 | 正三十六烷 | n-Hexatriacontane | 51.183 | 630-06-8 | 85 | 71, 57 |

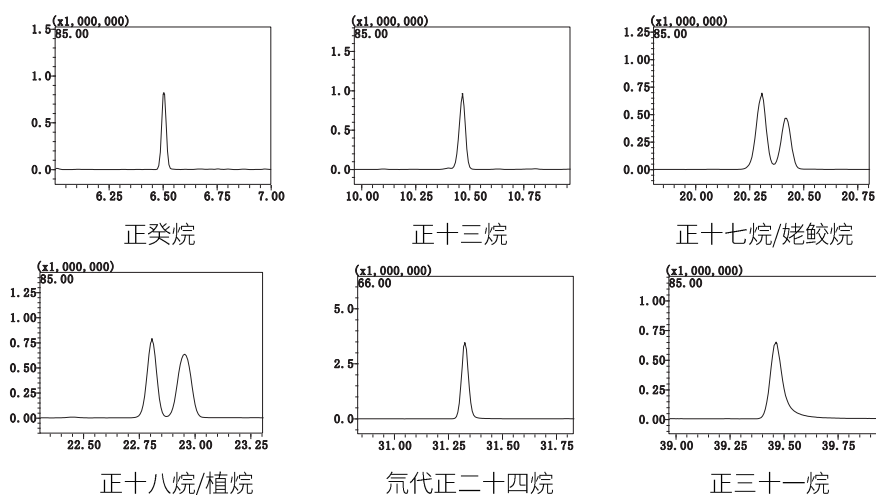


图3 部分正构烷烃标准品 (50 ng/mL) 质量色谱图

2.2 检出限

配制 10 ng/mL 混合标准溶液进入 GCMS 进行分析, 得出各化合物 S/N, 并推算出各化合物的仪器检出限, 结果见表 2。

表 2 正构烷烃仪器检出限 (ng/mL)

| No. | 化合物名称 | S/N | 检出限 | No. | 化合物名称 | S/N | 检出限 |
|-----|-------|--------|------|-----|--------------|--------|------|
| 1 | 正壬烷 | 49.57 | 0.61 | 17 | 正二十三烷 | 109.97 | 0.27 |
| 2 | 正癸烷 | 47.77 | 0.63 | 18 | 氘代正二十四烷 (内标) | 603.79 | 0.05 |
| 3 | 正十一烷 | 131.32 | 0.23 | 19 | 正二十四烷 | 77.6 | 0.39 |
| 4 | 正十二烷 | 172.08 | 0.17 | 20 | 正二十五烷 | 90.24 | 0.33 |
| 5 | 正十三烷 | 60.59 | 0.50 | 21 | 正二十六烷 | 90.92 | 0.33 |
| 6 | 正十四烷 | 206.70 | 0.15 | 22 | 正二十七烷 | 71.77 | 0.42 |
| 7 | 正十五烷 | 181.58 | 0.17 | 23 | 正二十八烷 | 72.73 | 0.41 |
| 8 | 正十六烷 | 83.14 | 0.36 | 24 | 正二十九烷 | 62.15 | 0.48 |
| 9 | 正十七烷 | 122.18 | 0.25 | 25 | 正三十烷 | 28.28 | 1.06 |
| 10 | 姥鲛烷 | 85.77 | 0.35 | 26 | 正三十一烷 | 12.4 | 2.42 |
| 11 | 正十八烷 | 92.98 | 0.32 | 27 | 正三十二烷 | 20.93 | 1.43 |
| 12 | 植烷 | 46.22 | 0.65 | 28 | 正三十三烷 | 10.73 | 2.80 |
| 13 | 正十九烷 | 137.76 | 0.22 | 29 | 正三十四烷 | 10.17 | 2.95 |
| 14 | 正二十烷 | 49.85 | 0.60 | 30 | 正三十五烷 | 7.02 | 4.27 |
| 15 | 正二十一烷 | 150.83 | 0.20 | 31 | 正三十六烷 | 59.61 | 2.52 |
| 16 | 正二十二烷 | 68.66 | 0.44 | | | | |

注: 正三十六烷 S/N 结果是进样 50 ng/mL 标液后计算得出。

2.3 重复性结果

参考 GB/T 30739-2014 标准方法, 取浓度为 500 ng/mL 的正构烷烃标准样品, 重复进样 6 次, 峰面积和保留时间 RSD 见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

| No. | 化合物名称 | RSD (%) | | No. | 化合物名称 | RSD (%) | |
|-----|-------|---------|-------|-----|-------|---------|-------|
| | | Area | R.T | | | Area | R.T |
| 1 | 正壬烷 | 5.94 | 0.043 | 16 | 正二十二烷 | 4.10 | 0.015 |
| 2 | 正癸烷 | 4.10 | 0.042 | 17 | 正二十三烷 | 3.08 | 0.015 |
| 3 | 正十一烷 | 4.26 | 0.041 | 18 | 正二十四烷 | 3.16 | 0.015 |
| 4 | 正十二烷 | 4.64 | 0.038 | 19 | 正二十五烷 | 4.79 | 0.014 |
| 5 | 正十三烷 | 3.97 | 0.033 | 20 | 正二十六烷 | 4.47 | 0.013 |
| 6 | 正十四烷 | 4.78 | 0.034 | 21 | 正二十七烷 | 3.50 | 0.011 |
| 7 | 正十五烷 | 2.84 | 0.038 | 22 | 正二十八烷 | 4.51 | 0.012 |
| 8 | 正十六烷 | 3.72 | 0.035 | 23 | 正二十九烷 | 5.21 | 0.013 |
| 9 | 正十七烷 | 3.58 | 0.035 | 24 | 正三十烷 | 4.65 | 0.014 |
| 10 | 姥鲛烷 | 4.44 | 0.022 | 25 | 正三十一烷 | 4.56 | 0.017 |
| 11 | 正十八烷 | 4.39 | 0.021 | 26 | 正三十二烷 | 4.59 | 0.021 |

| | | | | | | | |
|----|-------|------|-------|----|-------|------|-------|
| 12 | 植烷 | 3.51 | 0.039 | 27 | 正三十三烷 | 7.47 | 0.014 |
| 13 | 正十九烷 | 1.61 | 0.017 | 28 | 正三十四烷 | 6.42 | 0.028 |
| 14 | 正二十烷 | 3.72 | 0.016 | 29 | 正三十五烷 | 6.25 | 0.027 |
| 15 | 正二十一烷 | 4.45 | 0.018 | 30 | 正三十六烷 | 4.23 | 0.031 |

2.4 样品测试结果及回收率

称取约 10 g 海洋沉积底泥样品至玻璃烧杯中, 按 1.3 前处理方法处理, 提取液 TIC 图及部分化合物质量色谱图见图 4; 同时抽取相同量样品, 添加 500 ng/mL 混合标准 1 mL, 作为加标样品, 加标浓度为 50 ng/g, 平行处理 3 份, 样品测定结果以及加标回收率结果见表 5。

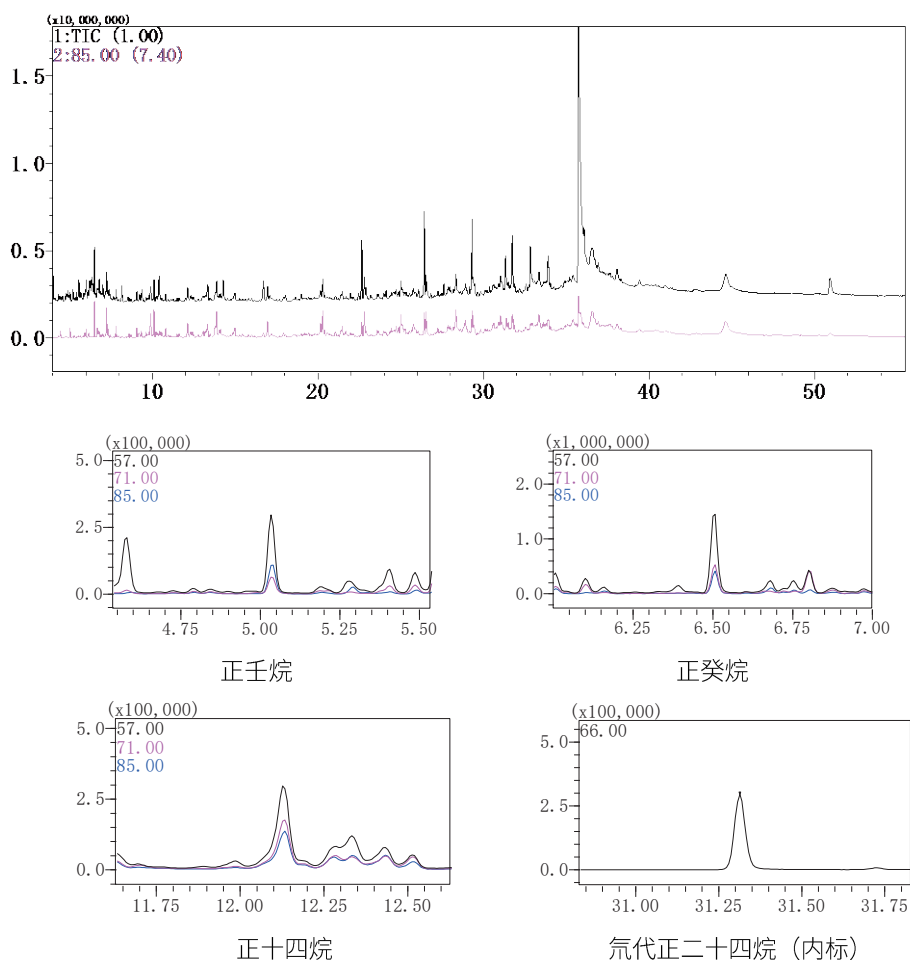


图 4 海洋沉积底泥提取液 TIC 图及部分化合物质量色谱图

表 4 样品测试结果及加标 (50 ng/g) 回收率

| No. | 化合物名称 | 样品浓度 (ng/g) | 加标后回读值 (ng/g) | | | 平均回收率 (%) |
|-----|-------|----------------|---------------|------|------|-----------|
| | | | 1 | 2 | 3 | |
| 1 | 正壬烷 | 6.45 | 41.0 | 41.3 | 40.8 | 81.6 |
| 2 | 正癸烷 | 23.5 | 33.7 | 33.6 | 33.0 | 66.0 |
| 3 | 正十一烷 | 7.2 | 40.1 | 39.7 | 38.9 | 77.7 |
| 4 | 正十二烷 | 6.9 | 38.6 | 38.5 | 37.3 | 74.6 |
| 5 | 正十三烷 | 4.8 | 44.7 | 44.5 | 43.4 | 86.8 |

| | | | | | | |
|----|-------|------|------|------|------|-------|
| 6 | 正十四烷 | 10.9 | 39.1 | 38.2 | 37.1 | 74.1 |
| 7 | 正十五烷 | 6.6 | 43.9 | 43.3 | 42.0 | 84.0 |
| 8 | 正十六烷 | 13.4 | 36.2 | 35.4 | 33.7 | 67.5 |
| 9 | 正十七烷 | 13.8 | 36.3 | 35.1 | 33.7 | 67.5 |
| 10 | 姥鲛烷 | N.D | 49.5 | 47.3 | 45.9 | 91.9 |
| 11 | 正十八烷 | 13.1 | 35.8 | 35.2 | 33.5 | 67.0 |
| 12 | 植烷 | N.D | 40.5 | 39.5 | 39.3 | 78.6 |
| 13 | 正十九烷 | N.D | 46.4 | 45.2 | 44.0 | 88.1 |
| 14 | 正二十烷 | 11.3 | 35.8 | 34.9 | 34.2 | 68.4 |
| 15 | 正二十一烷 | N.D | 48.5 | 47.2 | 46.8 | 93.6 |
| 16 | 正二十二烷 | N.D | 47.1 | 45.9 | 45.0 | 90.1 |
| 17 | 正二十三烷 | N.D | 47.5 | 46.4 | 45.3 | 90.6 |
| 18 | 正二十四烷 | N.D | 46.2 | 45.7 | 44.5 | 89.1 |
| 19 | 正二十五烷 | N.D | 47.4 | 47.1 | 47.5 | 95.0 |
| 20 | 正二十六烷 | N.D | 46.9 | 45.8 | 44.2 | 88.4 |
| 21 | 正二十七烷 | N.D | 47.2 | 46.3 | 46.6 | 93.3 |
| 22 | 正二十八烷 | N.D | 49.1 | 49.4 | 49.6 | 99.2 |
| 23 | 正二十九烷 | 2.7 | 42.6 | 43.9 | 45.1 | 90.3 |
| 24 | 正三十烷 | 4.0 | 40.8 | 42.1 | 43.2 | 86.4 |
| 25 | 正三十一烷 | N.D | 45.9 | 46.0 | 46.5 | 93.0 |
| 26 | 正三十二烷 | N.D | 44.5 | 45.5 | 46.5 | 93.0 |
| 27 | 正三十三烷 | N.D | 35.8 | 50.7 | 49.2 | 98.4 |
| 28 | 正三十四烷 | N.D | 47.9 | 42.5 | 51.7 | 103.3 |
| 29 | 正三十五烷 | N.D | 49.9 | 51.5 | 43.4 | 86.9 |
| 30 | 正三十六烷 | N.D | 45.5 | 45.4 | 44.1 | 88.1 |

注：N.D 为未检出

■ 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气质谱联用仪分析海洋沉积物中 C9~C36 等正构烷烃及姥鲛烷和植烷的含量。各化合物仪器检出限在 0.15~4.27 ng/mL 之间，重复进样 RSD (n=6) 均低于 10%，表明仪器方法重复性良好。在 500 ng 加标水平下，加标回收率为 66.0~103.3%。本实验参考 GB/T 30739-2014 《海洋沉积物中正构烷烃的测定 气相色谱 - 质谱法》，可有效的用于海洋沉积物中 C9~C36 正构烷烃以及姥鲛烷、植烷进行测定。