

全二维 GCxGC-qMS 与 GCxGC-FID 对白油样品分析对比

GCMS-300

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 (GCxGC-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 GCxGC-qMS 的应用更多，而 GCxGC-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 (GCxGC-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。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪

GCMS-QP2010 Ultra (GC×GC-qMS)

GCMS-QP2010 Ultra (GC×GC-FID)

1.2 分析条件

全二维气相色谱质谱联用 (GC×GC-qMS)

色谱柱一：InertCap Pure Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)；

色谱柱二：BPX-5 (2.7 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序：40°C (2 min) _ 2°C /min _ 250°C (5 min)

进样口温度：250 °C

调制周期：8.4 sec

进样方式：分流进样 分流比：30：1

载气控制模式：恒压，220.8 kPa

离子化方式：EI

离子源温度：230 °C

接口温度：250°C

进样量：1 μL

采集频率：33Hz

溶剂延迟时间：3 min

采集方式：SCAN

质量范围：29~450amu
 全二维气相色谱 ((GCxGC-FID)
 色谱柱一：InertCap Pure Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);
 色谱柱二：BPX-5 (2.7 m × 0.1 mm × 0.1 μm)
 柱温程序: 40°C (2 min) _ 2 °C/min _ 250 °C (5 min)
 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
 采样率：4 ms (250 Hz)
 滤波常数：4 ms
 检测器温度：250 °C
 氢气流量：40 mL/min
 空气流量：400 mL/min
 尾吹流量：30 mL/min

■ 样品制备

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

■ 结果讨论

3.1 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弱极性柱作为第二柱，组分按沸点进行分离。这套色谱柱被称为极性 - 非极性体系，简称 PN 柱体系（后用此简写）。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。

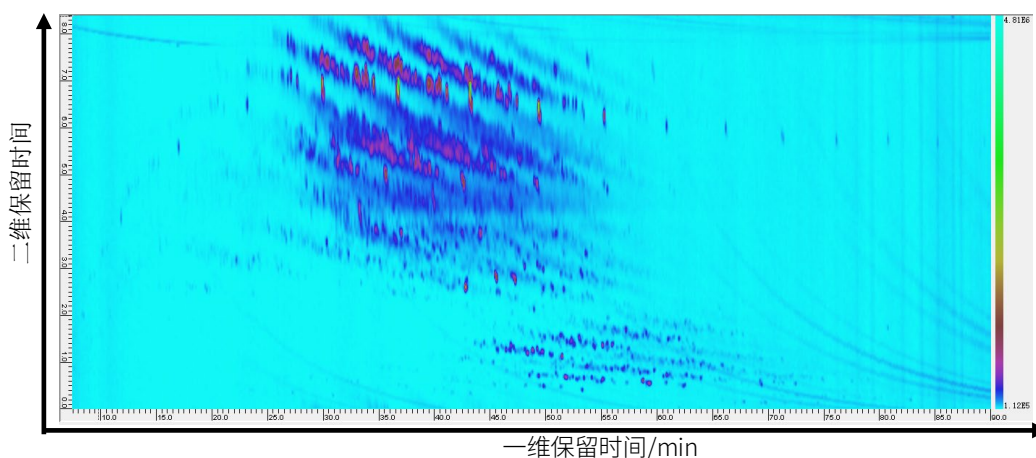


图 1 白油样品的全二维气质联用 (GCxGC-qMS) 色谱图

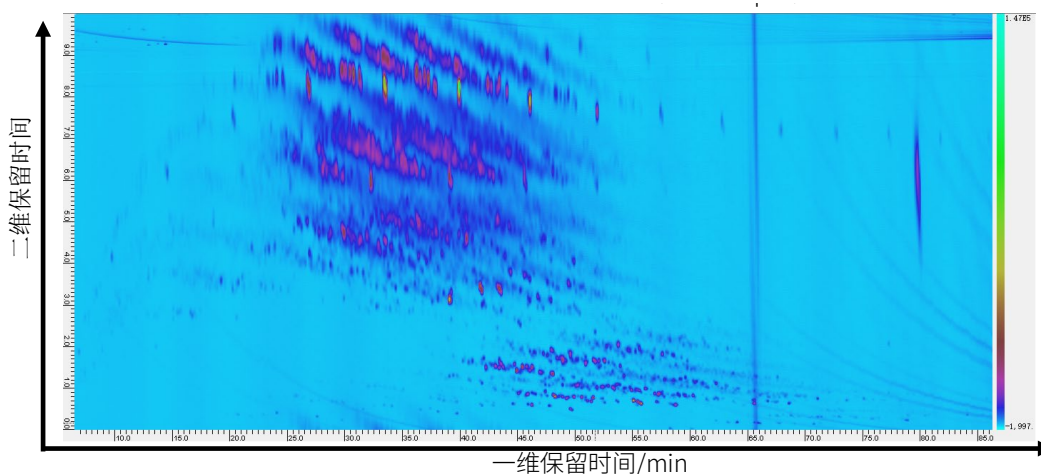


图 2 白油样品的全二维气相 (GCxGC-FID) 色谱图

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比没有明显的差异。

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]

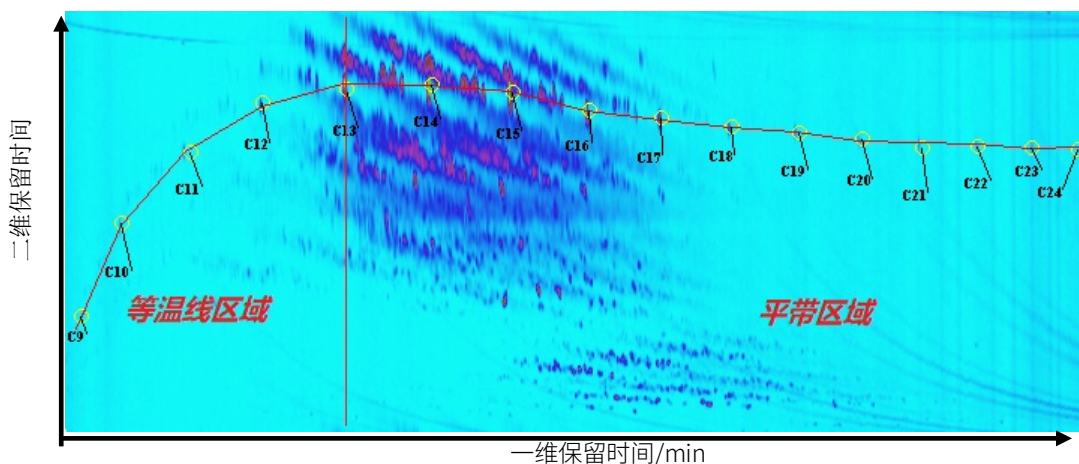


图3 白油样品的全二维气质联用 (GCxGC-qMS) 色谱图

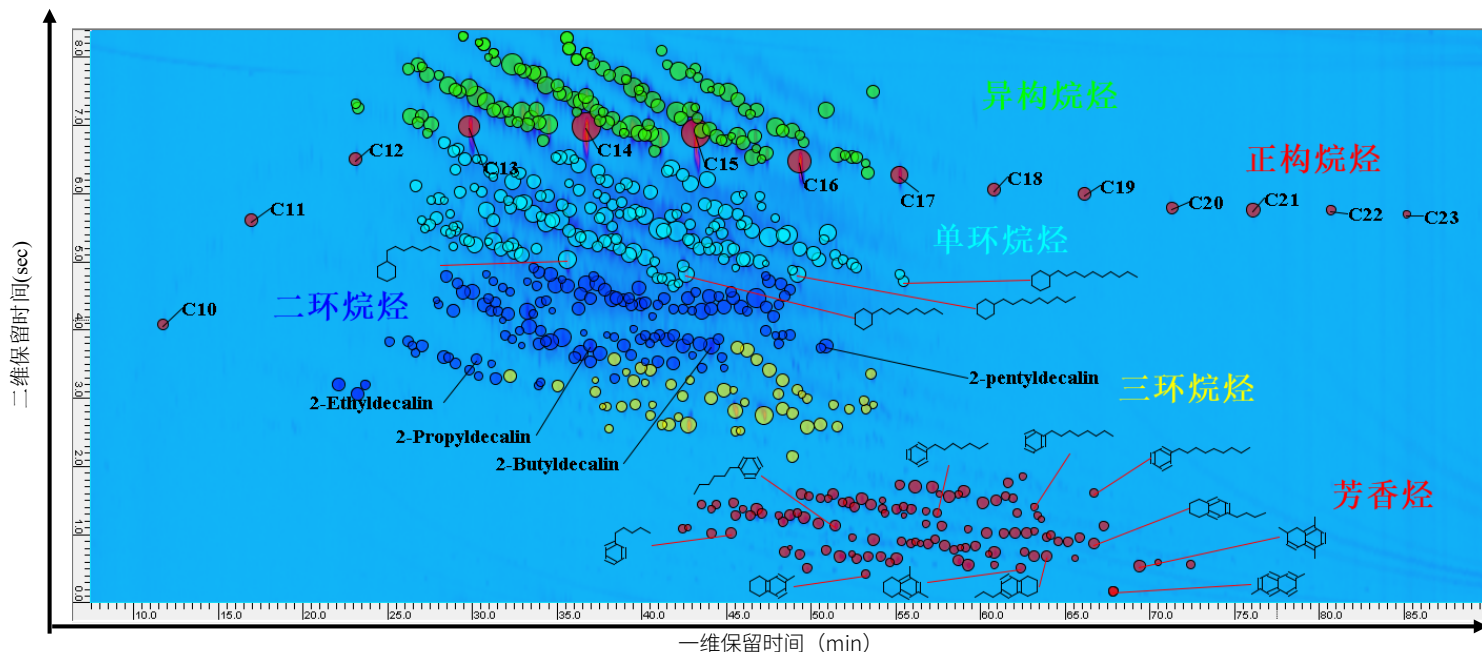


图4 白油样品烷烃、环烷烃和芳香烃类化合物的分布

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一个分类。

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。

3.2 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

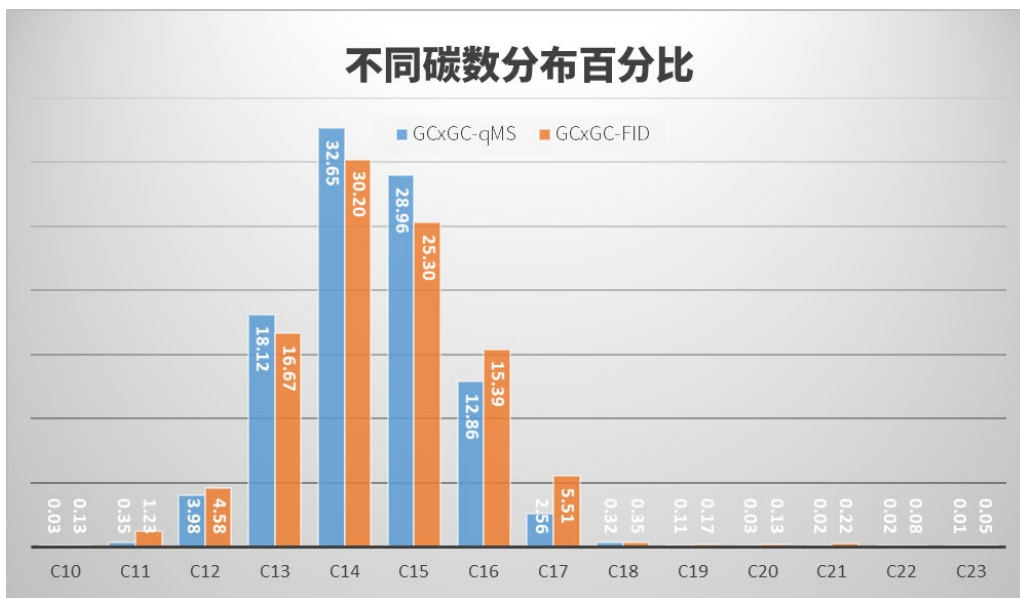
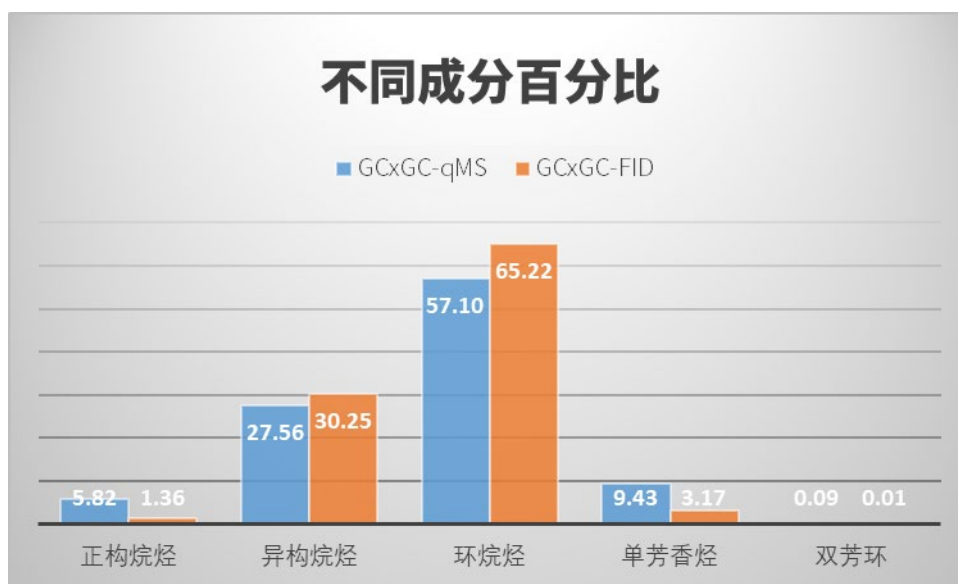


表 3 白油样品不同成分分布百分比 (qMS v.s. FID)

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	
单芳香烃	4	6.11		3.00	
	5	3.08	9.43	0.16	3.17
		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

■ 结果与讨论

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。