

全二维 GC×GC-qMS 用于柴油成分分析

GCMS-226

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。

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)

1.2 GCMS 分析条件

色谱柱一：InertCap Pure Wax, 30 m × 0.25 mm
× 0.25 μm
色谱柱二：BPX-5, 2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm
柱温程序：40°C (2 min) _ 5°C /min _ 250°C (10 min)
进样口温度：260°C
调制周期：5sec

1.3 样品制备

取柴油置于 1.5 ml 进样小瓶，直接上机分析。

进样方式：分流进样 分流比：200:1

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

接口温度：260°C

进样量：0.2 μL

采集频率：33 Hz

溶剂延迟时间：1.5 min

采集方式：SCAN

质量范围：29~450 amu

结果讨论

2.1 柴油样品出峰谱图

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者极性柱作为第二柱，组分按官能团性质进行分离，结合程序升温，可以实现正交分离，

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：色谱柱一：DB-1(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，色谱柱二：BPX-50 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)，升温程序：40°C (2 min) _ 5°C /min _ 300°C (10 min)。

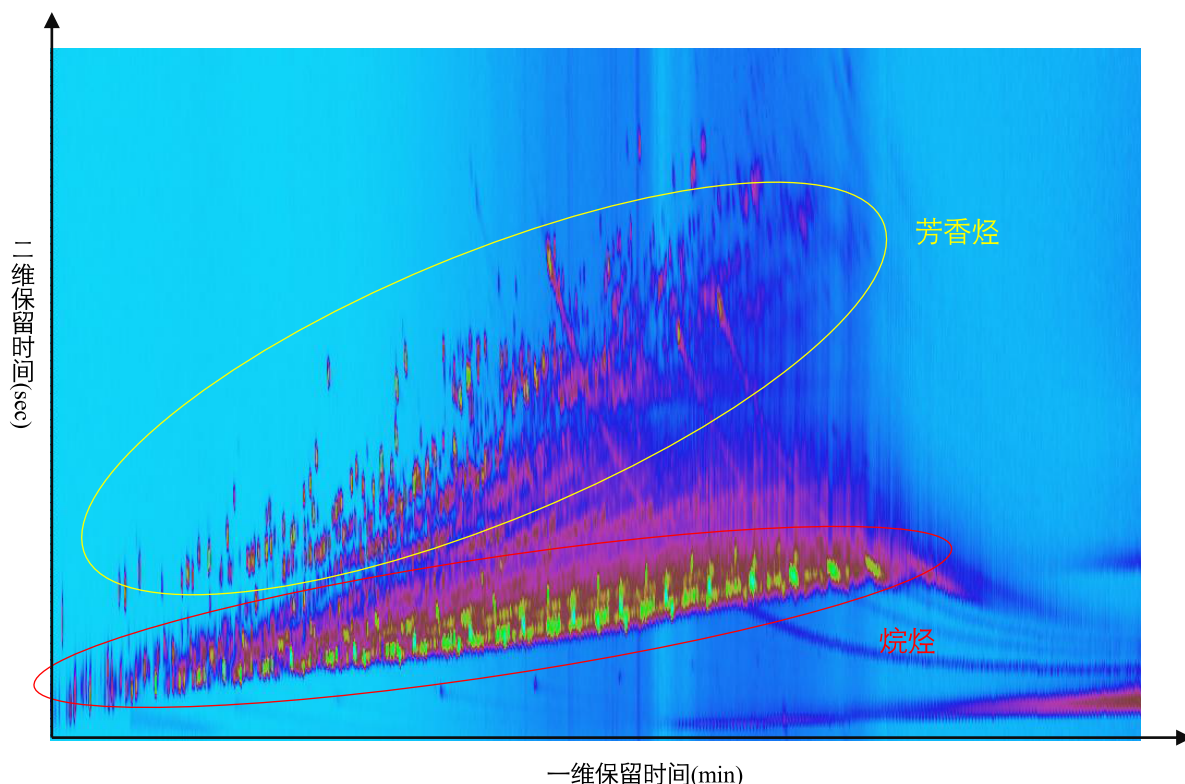


图1 第一套柱系统柴油成分的GC×GC-qMS二维轮廓图

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，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。

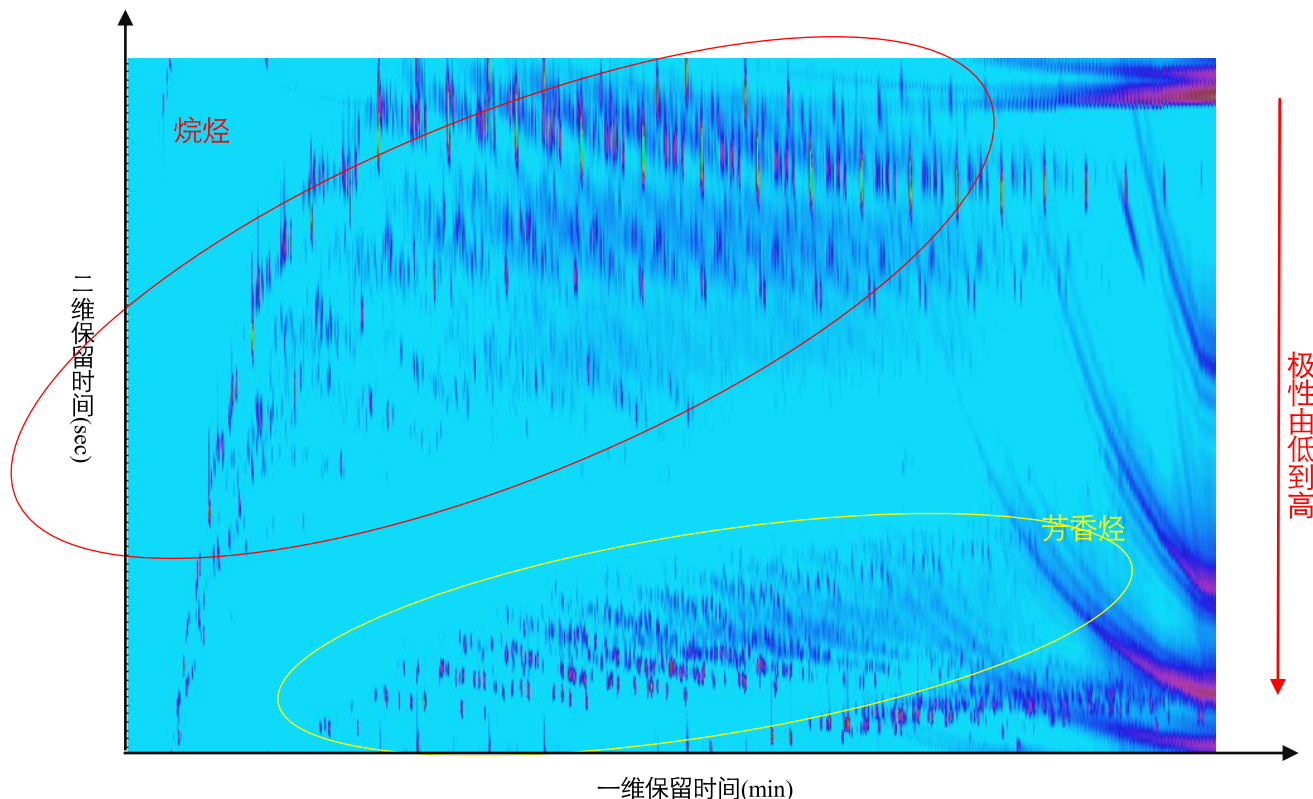


图2 第二套柱系统柴油成分的GC×GC-qMS二维轮廓图

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。

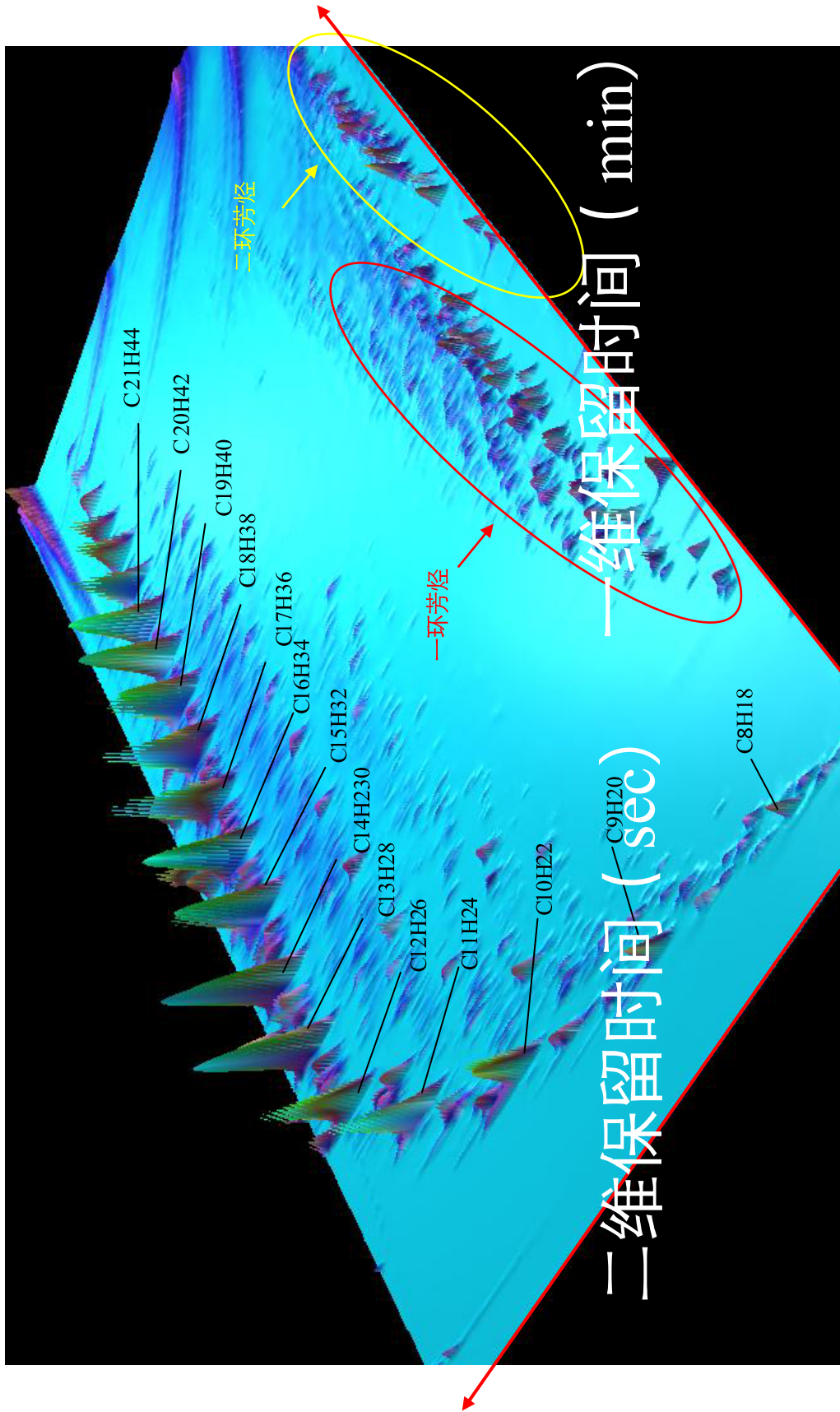
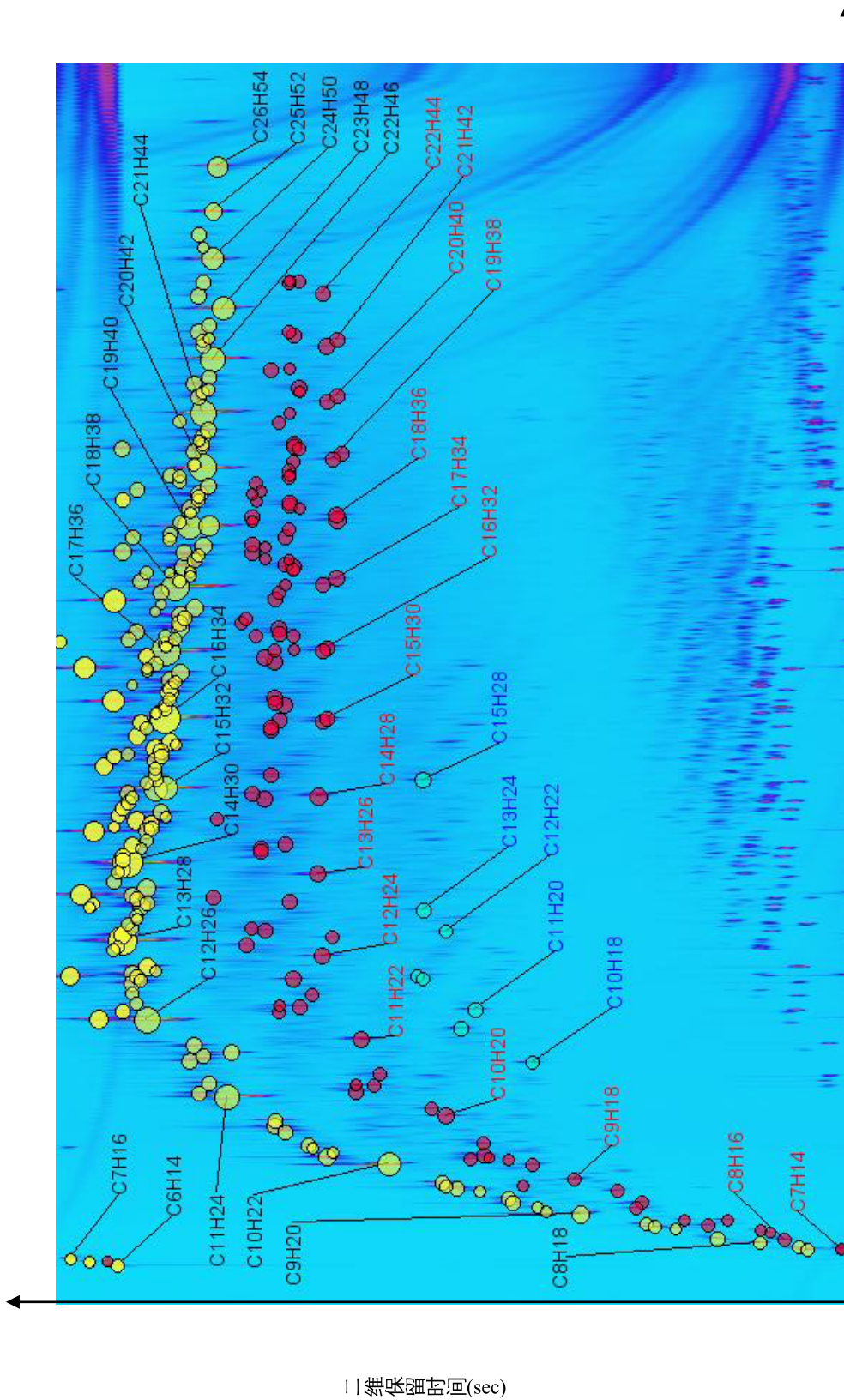
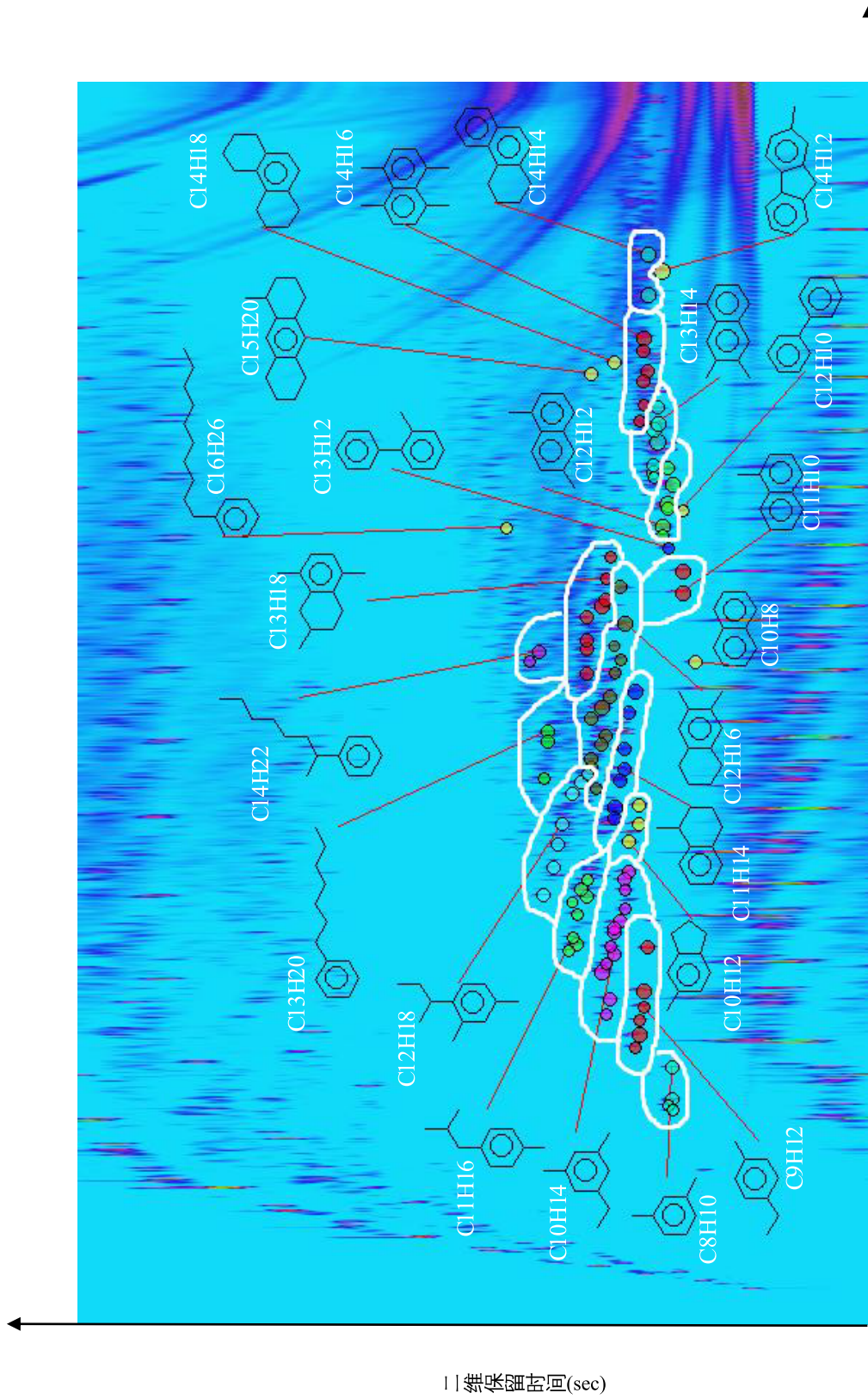


图3 GC×GC-qMS三维轮廓图



一维保留时间(min)
 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)

二维保留时间(sec)



一维保留时间(min)

图5 芳香烃类化合物的分布

(同一白色实线内的Blob为同分异构体)

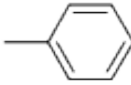
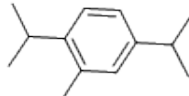
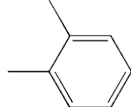
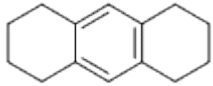
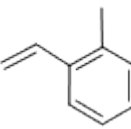
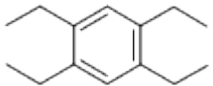
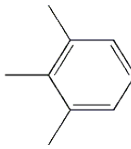
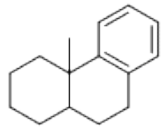
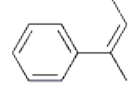
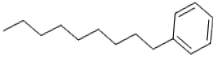
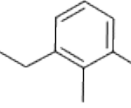
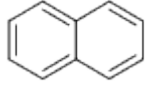
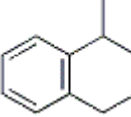
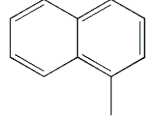
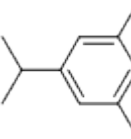
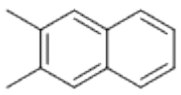
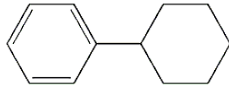
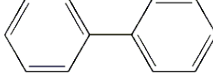
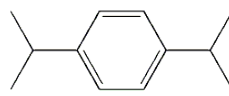
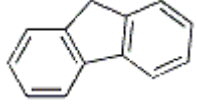
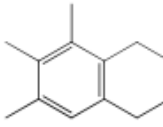
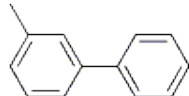
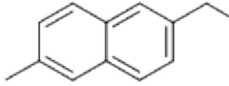
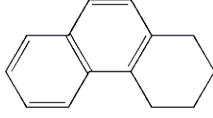
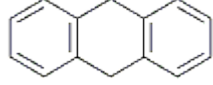
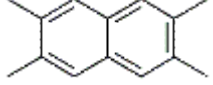
2.2 定性结果汇总

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	C ₇ H ₈		1	14	C ₁₃ H ₂₀		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

■ 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 100 Hz 的采样频率，保证了全二维色谱中宽度很窄的色谱峰的有效采集，且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。