

使用 ELEM-SPOT™ 定量分析藻类生物油中的含氮化合物

Emiko Shimbo¹、Shota Hayakawa¹、Takamasa Suzuki¹、Hanamichi Miyabayashi¹、Gregory King¹、Jorge Ruiz Encinar²、Mariella Moldovan²、Montserrat Redondo-Velasco²、Pierre Giusti^{3,5}、Marco Piparo^{3,5}、Gaëtan Burnens^{3,5}、Brice Bouyssiere^{4,5}
1 Shimadzu Corporation, 2 University of Oviedo, 3 TotalEnergies, 4 Université de Pau et des Pays de l'Adour, 5 International Joint Laboratory iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization

特点描述

- ◆ 即使在复杂基质的样品中，也可对含氮化合物（N-化合物）进行选择性和高灵敏度检测，并实现等摩尔响应分析。
- ◆ 采用同一系统配置，还可作为常规 GC-MS 系统进行定性分析。
- ◆ 使用气体选择器后，在不更改系统配置的情况下还可分析含氧化合物（O-化合物）。

■ 引言

面向碳中和、低碳社会，藻类生物质作为新一代关键资源备受期待。藻类生物质不仅具有较高的 CO₂ 减排潜力，而且其培养不与粮食资源形成竞争，因此备受关注，预计可广泛应用于燃料、材料等领域。

与化石资源不同，藻类生物质含有大量源自氨基酸的含氮化合物。这些化合物可能在下游精炼过程中导致催化剂中毒，因此准确测定其含量并优化工艺至关重要。然而，使用传统技术选择性地高灵敏度检测复杂基质中含杂原子（如 N 和 O）的化合物仍具挑战性。岛津自主开发的 ELEM-SPOT 系统将 GC-MS 与燃烧催化反应器 EL-30 相结合，首次实现了对复杂样品中 N-化合物和 O-化合物的选择性、高灵敏度分析。本文介绍使用 ELEM-SPOT 分析藻类生物油中含氮化



图 1 ELEM-SPOT™

岛津已与 TotalEnergies、波城大学（UPPA）和奥维耶多大学（UO）签署全面清洁能源研究合作协议。该系统融合了 TotalEnergies、UPPA 和 UO 共同拥有的专利技术与岛津的分析技术。

* 仅在可确保公用工程条件并能提供系统支持的地区销售。

■ 检测原理

在该系统中，有机化合物经 GC 分离后，在燃烧催化反应器 EL-30 中进行氧化分解，随后在 SIM 模式下运行 MS 来检测生成物。通过监测与含氮化合物燃烧产物一氧化氮（NO）相对应的 m/z 30 信号，可选择性检测 N-化合物。

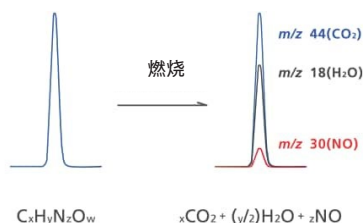


图 2 N-化合物的检测原理

■ 分析条件

各项分析条件汇总见表 1。ELEM-SPOT 除需设置 EL-30 燃烧炉温度、燃烧气流速等参数外，还包含常规 GC-MS 所没有的其他设置项目。所有这些参数均可通过 LabSolutions™ 软件轻松配置。

分析模式设置

ELEM-SPOT 提供两种分析模式：

- GC-Combustion-MS（Comb）模式：对化合物进行氧化分解，并选择性检测 N-化合物和 / 或 O-化合物。
- MS Direct（MS）模式：不经过 EL-30，以与常规 GC-MS 相同的方式进行测量。如果将高含量组分（例如溶剂峰或主要成分）导入 EL-30，可能会加速反应器降解并降低分析稳定性。因此，分析开始时采用 MS 模式，待溶剂洗脱后再切换至 Comb 模式。

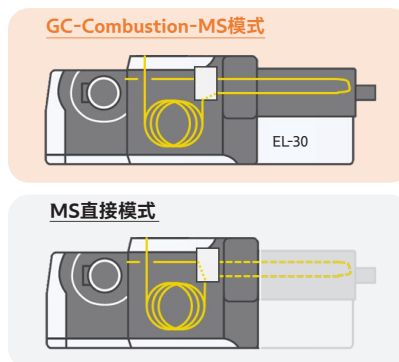


图 3 ELEM-SPOT 的两种分析模式

燃烧气体设置

氧化分解反应时使用 ¹⁶O₂/He（1% v/v）作为燃烧气体。此外，通过气体选择器连接 ¹⁸O₂/He（1% v/v）后，无需改变硬件配置即可根据需要切换至 O-化合物分析。

表 1 Comb 模式分析条件

仪器	: ELEM-SPOT (GCMS-QP2020 NX + EL-30)
自动进样器	: AOC-30i
色谱柱	: SH-1-MS (50 m × 0.25 mm × 0.50 μm)
[GC]	进样温度 : 250 °C
	进样模式 : 不分流
	采样时间 : 1.5 min
	载气 : He
	流量模式 : 柱流量 (1.5 mL/min)
	吹扫流量 : 3.0 mL/min
	柱箱温度 : 40 °C (3 min) - 2 °C /min - 250 °C (20 min)
[Comb]	进样进样量 : 1 μL
	接口温度 : 250 °C
	柱箱温度 : 1050 °C
	补气流量 : He 0.6 mL/min
	吹扫气流量 : He 0.6 mL/min
	燃烧气流量 : 0.4 mL/min (¹⁶ O/He, 0.3% v/v)
	模式切换时间 : 13.5 min
[MS]	接口温度 : 250 °C
	离子源温度 : 200 °C
	采集模式 : SIM (<i>m/z</i> 28、30、44)
	事件时间 : 0.3 sec
	电离电压 : 0.94 kV
	检测器启动时间 : 14 min

■ 藻类生物油分析

以藻类生物油作为实际样品进行分析。使用己烷将样品稀释至 1:300，并加入已知浓度的 N,N- 二乙基苯胺作为标准物质。ELEM-SPOT 具有等摩尔响应特性，即响应与进入检测器的原子数量成线性比例（C、H 和 N；当使用 ¹⁸O₂ 作为燃烧气体时还包括 O）。因此，无需针对每种化合物分别制备校准曲线，可使用已知浓度标准物质计算其他峰的 N 浓度。

图 4 显示了 Comb 模式下获得的 *m/z* 30 和 *m/z* 44 提取离子色谱图。*m/z* 30 信号对应 NO，表示 N 浓度，可实现 N- 化合物检测。相比之下，*m/z* 44 信号对应 CO₂，表示 C 浓度，其色谱图与 GC-FID 或 GC-MS 所得结果类似。*m/z* 44 色谱图表明该样品为复杂的多组分混合物，使用通用型检测器难以检测 N- 化合物。通过在 ELEM-SPOT Comb 模式下监测 *m/z* 30，可选择性检测 N- 化合物。

使用已知浓度标准物质计算得到的定量值为 11,140 ppmN。采用化学发光法测定同一样品的总 N 浓度为 11,000 ppm N，表明两者结果具有良好的一致性。此外，ELEM-SPOT 不仅可计算总 N 浓度，还可计算各色谱峰对应的 N 浓度。

此外，在 MS 模式下对同一样品进行了测量，并尝试通过谱库检索对 N- 化合物进行定性鉴别。在 Comb 模式下判定为 N- 化合物的峰中，共有 16 种组分被鉴定出来，如表 2 所示。

表 2 已鉴定的 N- 化合物列表 * (MS 模式)
及计算得到的 N 浓度 (Comb 模式)

峰	组分名称	ppmN
1	4,6- 二甲基嘧啶、5- 甲基 -2- 氨基吡啶等	-
2	苯胺	49
3	2,6- 二乙基吡嗪等	-
4	N- 乙基丁二酰亚胺、2- 异丁基 -3- 甲基吡嗪等	-
5	3,5- 二乙基 -2- 甲基吡嗪	34
6	2,5- 二甲基 -3- 丙基吡嗪	61
7	5H-2,5- 二甲基 -6,7- 二氢环戊并吡嗪	164
8	3- 乙基 -4- 甲基 -1H- 吡咯 -2,5- 二酮	53
9	2- 丁基 -3- 甲基吡嗪	52
10	2- 甲基 -3- 丙基吡嗪	57
11	3- 甲基噻啉	90
12	5- 甲基吡啶	86
13	1-(2'- 苯乙基) 吡咯	64
14	5,6,7- 三甲基 -1H- 吡啶	16

* 在参考文献 1 中，使用 ELEM-SPOT 对 N- 化合物峰进行筛选和定量后，采用 GC×GC-MS 进行了进一步定性鉴定。结果表明，鉴定出的化合物约占总 N 浓度的 70%。

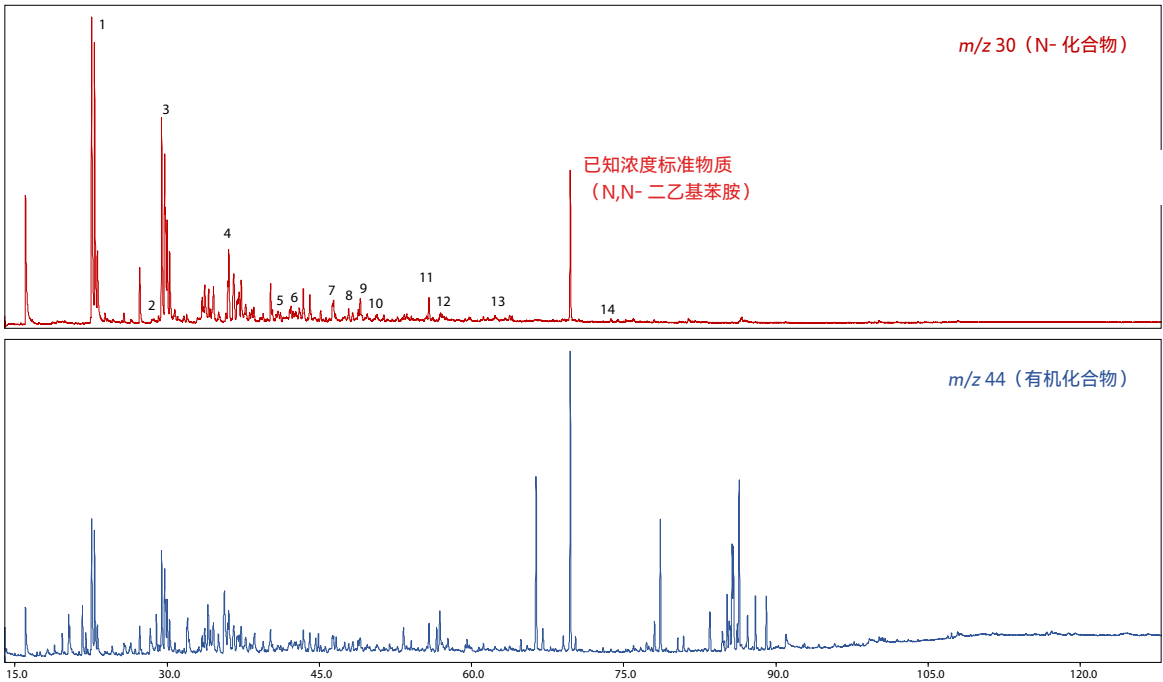


图 4 藻类生物油分析色谱图

*C¹⁸O 衍生峰的校正

在 Comb 模式获得的 m/z 30 色谱图中，即使是不含 N 的化合物，也可能观察到少量非特异性信号。主要原因是燃烧气体等中含有微量 ¹⁸O，由此生成 C¹⁸O（分子量 30）。可使用以下公式进行校正：

$$\text{校正后 } m/z\ 30 = m/z\ 30 - m/z\ 28 \times \frac{\text{C}^{16}\text{O 的分子量}}{\text{N}^{16}\text{O 和 C}^{18}\text{O 的分子量}} \times \frac{\text{Ab}^{18}\text{O}}{\text{Ab}^{16}\text{O}}$$

¹⁸O 与 ¹⁶O 的同位素丰度比 (0.2/99.76)

本次分析虽进行了上述校正，但对于来源于不含 N 化合物的峰，校正前后未观察到明显差异，因此采用未校正的 m/z 30 结果。

■ 结论

藻类来源的生物质原料含有 N- 化合物，当用于生产燃料和化学品时，去除这些化合物的工艺十分重要。本文介绍了使用 ELEM-SPOT 对藻类生物油中的 N 化合物进行选择性和定量的应用示例。使用该系统，可从数百种组分中仅对 N 化合物进行特异性检测。此外，使用已知浓度标准物质计算得到的总 N 浓度与化学发光法测定结果高度一致。

< 致谢 >

在本仪器的开发及本应用报告的编写过程中，TotalEnergies、波城大学和奥维耶多大学给予了宝贵支持，在此表示衷心感谢。

< 参考文献 >

- 1) García-Bellido, J.; Freije-Carrelo, L.; Redondo-Velasco, M.; Piparo, M.; Zoccali, M.; Mondello, L.; Moldovan, M.; Bouyssiere, B.; Giusti, P.; Encinar, J. R. "Potential of GC-Combustion-MS as a Powerful and Versatile Nitrogen-Selective Detector in Gas Chromatography" Anal. Chem., vol. 95, no. 31, pp. 11761-11768, July, 2023.

岛津应用云



Xctal 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。



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。

第一版发行日：2026 年 7 月

➤ 请填写调查问卷

相关产品

部分产品可能已更新为新型号。



➤ ELEM-SPOT

元素选择性气相色谱质谱仪...

相关解决方案



➤ 生物质燃料

➤ 清洁能源

➤ 生命科学

➤ 价格咨询

➤ 产品咨询

➤ 技术服务/支持咨询

➤ 其他咨询