

## 【解决方案】GC×GC TOF MS 在石化行业柴油-催化柴油-蜡油分析的应用

### 1 前言

本文介绍了 GC×GC TOF MS 3300 全二维气相色谱-飞行时间质谱联用仪测定石化样品的检测应用，本次应用，分别测定了柴油、催化柴油、蜡油样品的成分，并对分析条件进行优化，对比了在不同分析条件下，柴油样品各组分的分离情况。

### 2 实验部分

#### 2.1 设备试剂样品

东西分析 GC×GC TOF MS 3300 型全二维气质联用仪  
全二维气质联用数据处理系统  
异辛烷（优级纯）  
柴油样品：F1，F2，F3  
催化柴油样品  
蜡油样品

#### 2.2 样品和数据的分析处理

F1、F2、F3、催化柴油取 0.2 微升进仪器分析。  
蜡油用异辛烷（优级纯）溶解，取 0.5 微升进仪器分析。  
数据用全二维气质联用数据处理系统分析，使用相同的分析参数进行数据分析。

#### 2.3 分析条件

##### 柴油样品和蜡油样品色谱分析条件：

第一维色谱柱 DB-1MS (30m×0.25mm×0.25um) 石英毛细管柱，第二维色谱柱 DB-17HT (3m×0.25mm×0.15um) 石英毛细管柱；恒流模式，柱流量 1 mL/min，分流进样，30:1，进样量：0.2 μL，进样口：300℃，吹扫流量：2mL/min。

调制周期 14 s，热调制时间为 0.3 s。

第一维柱温箱升温程序：起始温度 70℃，以 3 °C/min 升温至 100 °C，保持 3 min，以 2 °C/min 升温至 200 °C，保持 3 min，以 6 °C/min 升温至 300 °C，保持 3 min。

第二维柱温箱升温程序：起始温度 80℃，以 3 °C/min 升温至 110 °C，保持 3 min，以 2 °C/min 升温至 210 °C，保持 3 min，以 6 °C/min 升温至 310 °C，保持 3 min。

飞行时间质谱条件：EI 离子源，电压为 70 eV，离子源温度为 250 °C，传输线温度为 280℃。检测器电压为 1830 V。质量扫描范围 46 - 450 amu，采集频率为 100 spectrum/s。

##### 催化柴油色谱条件：

色谱柱，进样口，载气，进样量等条件和飞行时间质谱条件同柴油样品分析条件。  
调制周期 17 s，热调制时间为 0.3 s，热调制恒温 280℃。

第一维柱温箱升温程序：起始温度 70℃保持 1min，以 2℃/min 升温至 160 °C，以 2.5 °C/min 升温至 180 °C，以 3 °C/min 升温至 200 °C，以 4℃/min 升温至 240 °C，以 5 °C/min 升温至 300 °C。

第二维柱温箱升温程序：起始温度 85℃保持 1min，以 2℃/min 升温至 175 °C，以 2.5 °C/min 升温至 195℃，以 3 °C/min 升温至 215℃，以 4℃/min 升温至 255 °C，以 5 °C/min 升温至 315 °C。

### 3 结果分析

#### 3.1 柴油样品分析结果

三个柴油样品和催化柴油样品的全二维 TIC 图见图 1、图 2、图 3、图 4。谱图经全二维气质数据分析系统分析，样品 F1、F2、F3 峰个数都大于 1000 个，F1 样品的 TIC 图通过检索共有 1477 个组分。检索结果中主要有环烷烃、单环芳烃、单环芳烃含氧化合物、多环芳烃等。从检索结果可看知三个柴油样品全二维气质 TIC 图大致分布是相同的。碳个数 C10 到 C16 的单换芳烃从左侧到右侧成瓦片式系列分布。总离子流图的右下方是多环芳烃。F1 和 F2 化合物组成大致相同，某些组分的含量稍有不同。含量低的组分中，F2 较 F1 含氧化物化合物组分较多。F3 较 F1 多环芳烃含量明显较高，单环芳烃含量较少，单环芳烃 C12 到 C15 含量明显较少。

催化柴油主要成分有饱和烷烃、不饱和烷烃、单环芳烃、多环芳烃以及一些含氧含氮的化合物。

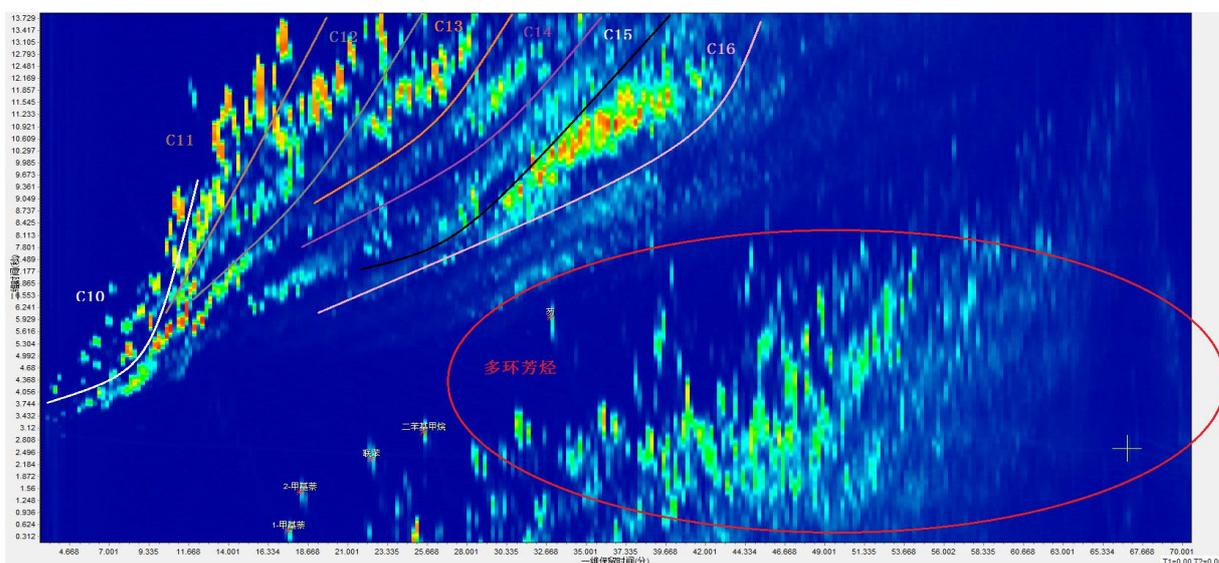


图 1 样品 F1 全二维色谱 TIC 等高图

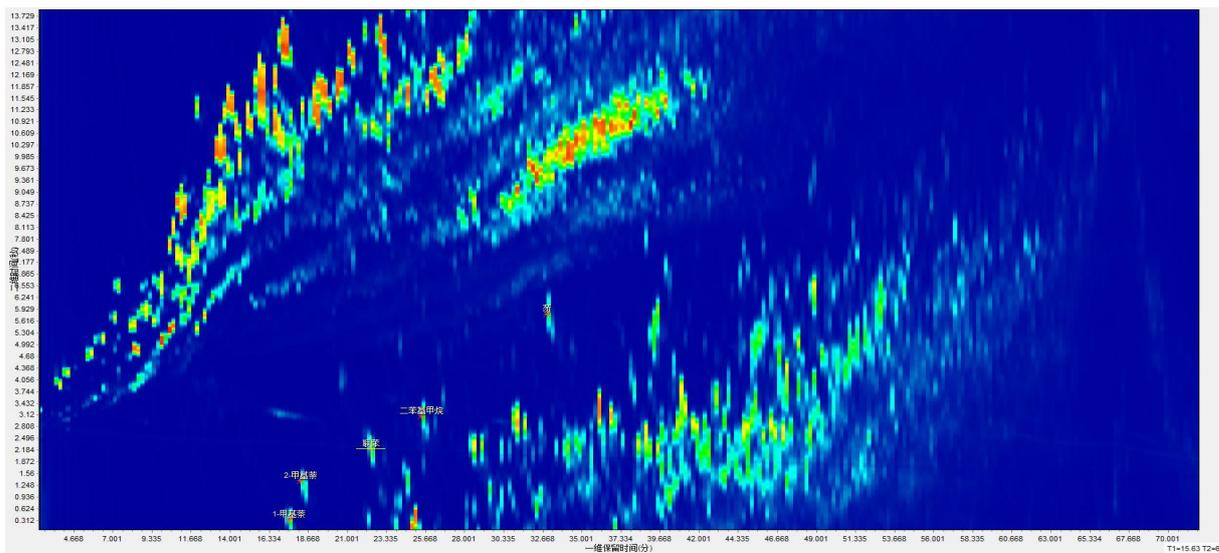


图 2 样品 F2 全二维色谱 TIC 等高图

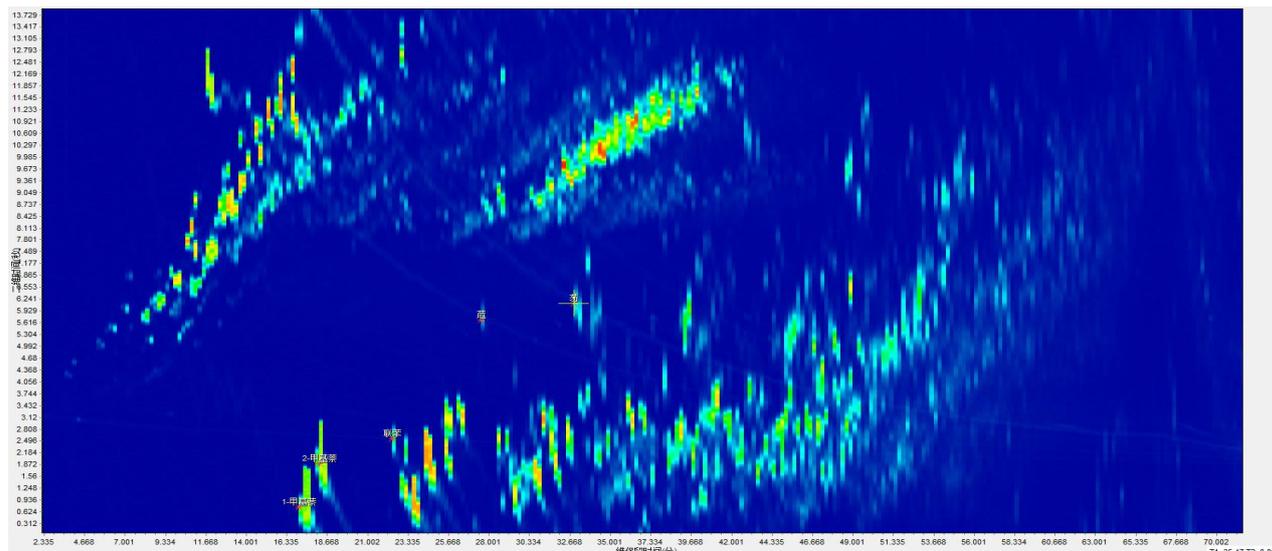


图3 样品 F3 全二维色谱 TIC 等高图

通过柴油 F1、F2、F3 样品 TIC 图局部对比，F2 特有含氧化合物，F3 特有多环芳烃，其组分见表 1。

表 1 F2、F3 样品中独有的组分列表

	T1 (min)	T2 (s)	名称	匹配度	分子式	CAS
样品F2特有	26.6	1	5H-Benzocyclohepten-5-ol, 6,7,8,9-tetrahydro-	72	C11H14O	35550948
	20.53	1.4	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-	90	C10H12O	529339
	24.03	2.34	1(2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro-3-methyl-	88	C11H12O	14944231
	26.37	2.09	1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol	79	C11H14O	14944286
	30.1	1.87	2,2-Dimethylindane-1,3-dione	72	C11H10O2	17190771
	30.8	2.03	1(2H)-Naphthalenone, 5-ethyl-3,4-dihydro-	67	C12H14O	51015317
	28	2.75	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahydro-3-methyl-	69	C11H14O	3344454
	25.43	3.31	1(2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro-8-methyl-	80	C11H12O	51015282
	24.97	3.9	1(2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro-4-methyl-	79	C11H12O	19832985
	27.07	2.28	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	81	C11H12O	5037605
样品F3特有	27.53	3	Acenaphthene	94	C12H10	83329
	25.43	0.25	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	89	C12H12	581420
	27.3	1.47	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	88	C12H12	569415
	29.4	1.28	1-Isopropenylnaphthalene	86	C13H12	1855476
	34.07	2.84	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	91	C13H12	643583
	35.93	1.97	2,2'-Dimethylbiphenyl	87	C14H14	605390
	36.87	3.46	4-Ethylbiphenyl	86	C14H14	5707448

### 3.2 催化柴油样品分析结果

采集数据经数据分析系统分析通过 NIST 谱库检索，催化柴油主要成分有饱和烷烃、不饱和烷烃、单环芳烃、多环芳烃以及一些含氧含氮的化合物。TIC 等高图和三维立体图见图 4。

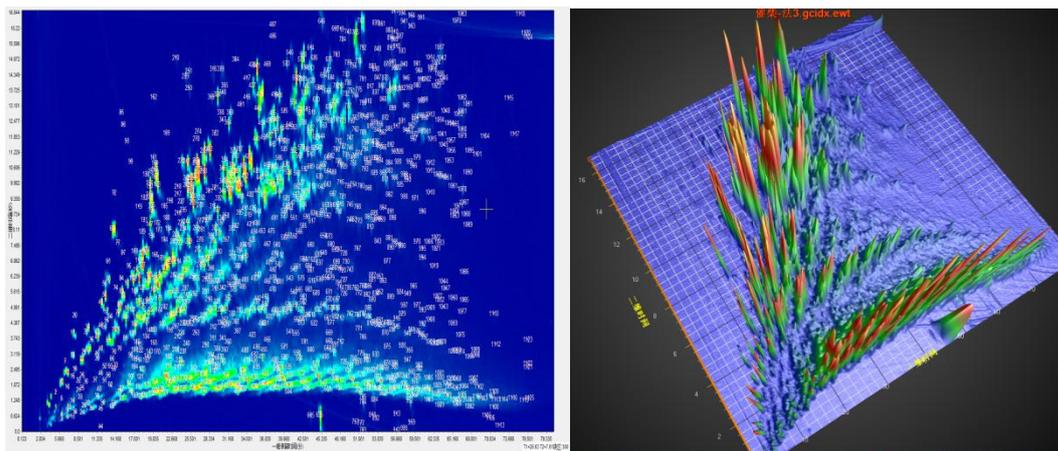


图4 催柴全二维色谱 TIC 等高图和三维立体图

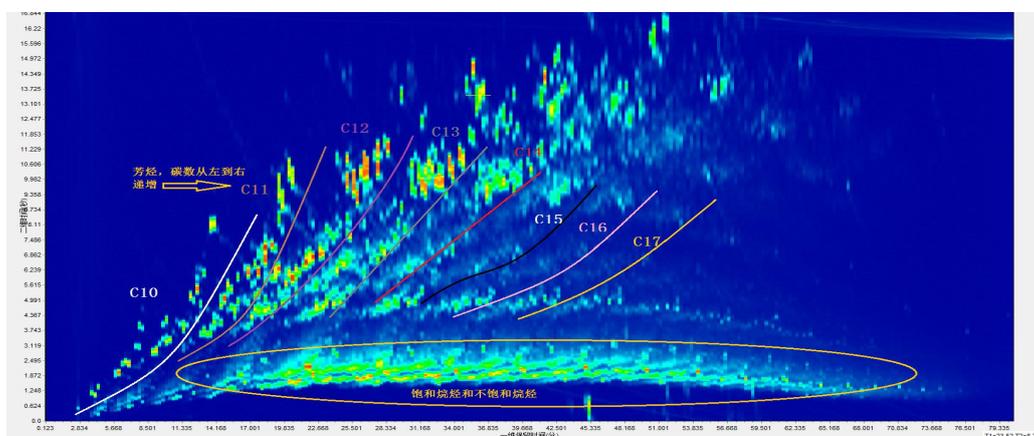


图5 催化柴油 TIC 等高图 (各族组分成瓦片式系列分布)

根据第一维弱极性色谱柱 DB-1MS, 各组分按照沸点分离, 在第一维坐标轴从左到右碳数递增排列。图 5 展示了各族组分成瓦片式系列分布。

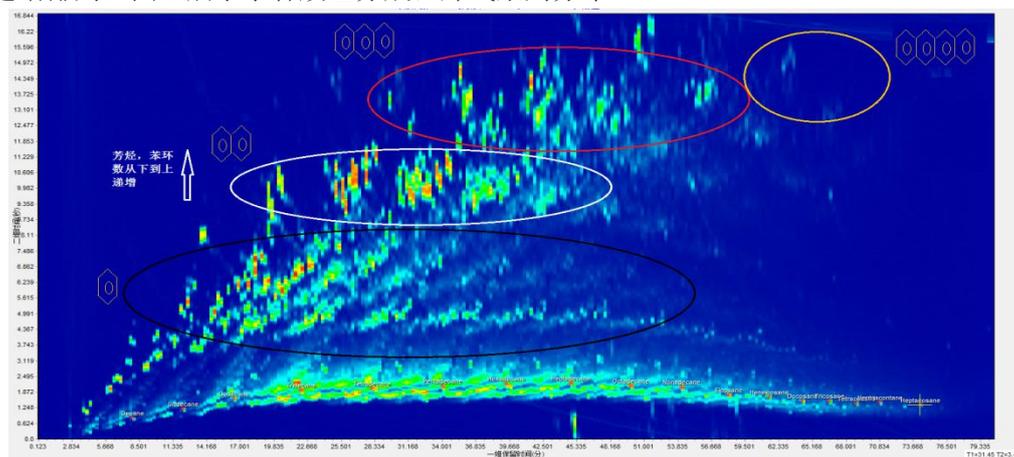


图6 催柴 TIC 等高图 (极性从小到大规律分布)

根据第二维极性色谱柱 DB-17HT, 各组分按照极性分离, 在第二维坐标轴从下到上芳烃苯环数呈递增排列。图 6 展示了极性从小到大规律分布。

### 3.3 蜡油样品分析结果

采集数据经数据分析系统分析, 通过 NIST 谱库检索, 蜡油 (异辛烷稀释液) 主要成分有烷烃类、芳香族、甾族、萜类以及一些含氧含氮的化合物。蜡油 (异辛烷稀释液) 中, 芳

香族含量较低，甾族和萜类较高。蜡油（异辛烷稀释液）的 TIC 等高图见下图 7，图中画出了大致分类。

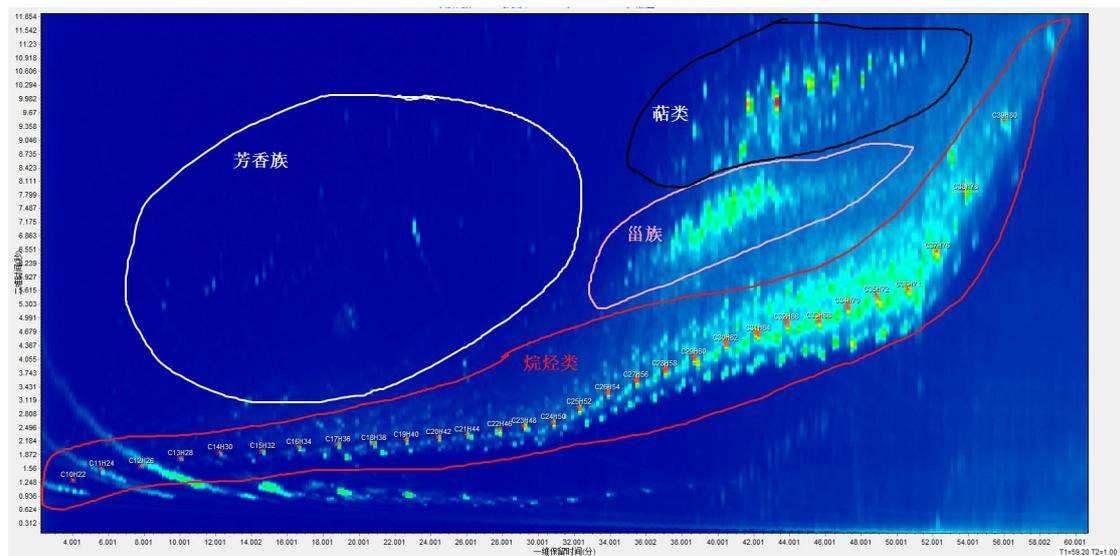


图 7 蜡油（异辛烷稀释液）的 TIC 等高图

图 8 为蜡油（异辛烷稀释液）进样量大时的 TIC 等高图。从图中可看到，芳香族化合物峰强度有所增高，但沸点高的组分峰强度达到饱和，并且沸点高的组分比较复杂。程序升温约在 240℃ 以上时，组分分离度有所下降，流出组分的含量也相对较高。可以再尝试优化色谱条件，例如第一维色谱柱可以换成 60 米的弱极性或中等极性色谱柱，程序升温条件可以再优化。

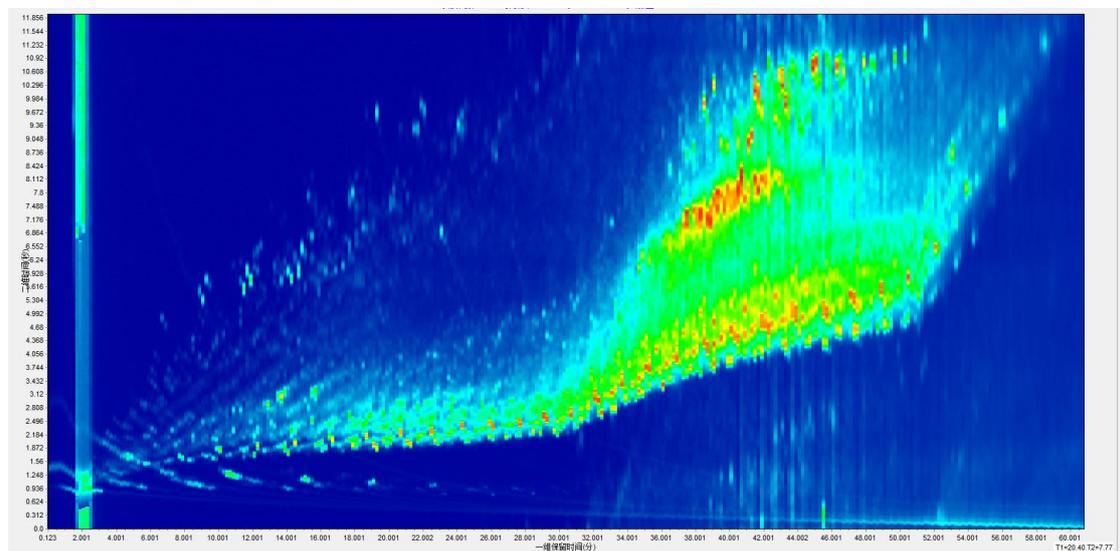


图 8 蜡油（异辛烷稀释液）进样量大时的 TIC 等高图

#### 4 结果与讨论

通过柴油样品和蜡油样品的测试及分析条件的对比，不仅说明了石化行业石化产品组分复杂，还说明了通过技术的进步，全二维气相色谱飞行时间质谱仪可以对复杂样品进行有效分析分离并定性定量，针对复杂样品的性质，还可以针对样品的不同，对仪器的分析条件进行优化，例如：尝试其他长度或者其他类型的色谱柱，色谱程序升温条件也可以再优化等。

催化柴油中各族组分按照沸点和极性规律分布，其中含量低的组分也被分离，包括一些

含氧化物、含氮化合物。样品 F1、F2、F3 包含的主要化合物组成是相同的，有含量低的一些组分有差异，这需要进一步仔细分析数据。F3 化合物类别和含量与 F1、F2 差异较大，多环芳烃含量较高。

综上所述，东西分析的全二维气相色谱飞行时间质谱仪应用于柴油、催化柴油和蜡油分析，显示了全二维气质仪强大的峰容量信息以及分离功能，具有其他仪器无法替代的优势。

注意事项：蜡油在二硫化碳不易溶解，加热有所溶解，但恢复室温，蜡油二硫化碳迅速分离。本实验采用了异辛烷溶解蜡油进样。可尝试其他溶剂溶解进样分析。