

使用安捷伦 7200 GC/Q-TOF 分析原油中的生物标志物

应用简报

石化和环保

作者

Frank David
色谱研究所
Kennedypark 26, B-8500 Kortrijk,
比利时

Sofia Aronova
安捷伦科技有限公司
Santa Clara, CA,
美国

摘要

在油源特征分析和溢油源勘探等多种石化应用中常常需要对原油中的生物标志物如（烷基）二苯并噻吩、藿烷和甾烷等进行分析。经过复杂的样品制备和分馏后，采用 GC-MS 方法对其进行分析。

稀释后的样品无需分馏即可使用飞行时间质谱仪进行分析，感兴趣的生物指标可通过提取精确质量来实现高选择性的测定。

系统出色的灵敏度可对二苯并噻吩、烷基化二苯并噻吩和藿烷进行选择性的测定。使用安捷伦 GC/Q-TOF 的 MS/MS 模式还可对低浓度的甾烷进行选择性的测定。



Agilent Technologies

前言

生物标志物包括烷烃、多环脂肪烃、多环芳烃等一系列碳氢化合物，这些化合物均为永久性环境污染物。这些生物标志物可用于包括油源特征分析等在内的多种石化应用中，作为油品成熟度和油品老化的指标。生物标志物也可被用于勘探造成环境污染的油泄漏源 [1、2]。

典型的生物标志物多为杂环多环芳香烃类如烷基化二苯并噻吩、五环三萜类如藿烷和甾醇衍生的多环烷烃如甾烷（例如胆甾烷）。通常使用 GC-MS 法测定这些生物标志物。分析前，样品先经液液萃取、气相色谱柱和/或固相萃取，将烷烃类化合物和芳烃类化合物分离。最后，萃取液经气相色谱分离，使用质谱的选择离子监测（SIM）模式进行检测。由于监测的标志物数量庞大，经常需要采取多次运行，每次运行针对一组特定的生物标志物。

这篇应用中，使用安捷伦 7200 Q-TOF 直接对原油稀释液中的二苯并噻吩（DBTs）、藿烷和甾烷进行测定。飞行时间质谱将高灵敏度、分辨率与精确质量测定相结合，为复杂基质中的痕量组分检测提供了独一无二的选择性。GC/Q-TOF 方法不只局限于几种预选的分析物（如 SIM 和 MRM 模式分别用于单级四极杆和三重四极杆），还可以通过提取精确质量的离子色谱的模式对不同种类的生物标志物进行检测、鉴别和定量。此外，MS/MS 模式还对全扫描下低选择性的痕量组分有更高的选择性。

实验

化学试剂和样品

选择 NIST SRM 2260a (LGC, Molsheim, 法国) 二苯并噻吩参比溶液用于仪器性能测试，检测液为正己烷的 10 倍稀释液。二苯并噻吩的最终浓度为 0.38 ng/ μ L。

原油样品来自法国道达尔。称取 100 mg 原油，用 10 mL 正己烷超声提取。再将溶液离心，上清液用正己烷稀释 10 倍（原油最终浓度为 1 mg/mL）。

GC 和 MS 条件

使用配置 SSL 的安捷伦 7890A GC 和 7200 Q-TOF 的气质联用系统进行分析。

分析条件见表 1。

表 1. GC/Q-TOF 条件

进样口	进样口类型	分流/不分流
	模式	不分流
	温度	300 °C
	进样体积	1 μ L
色谱柱	DB-5MS, 30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m	
载气	1.5 mL/min, 氮气, 恒流	
GC 柱箱	50 °C (1 min) - 10 °C/min - 320 °C (8 min)	
检测器	电离模式	EI
	MS 模式	扫描范围 40–500 Da
	采集速率	5 Hz
	MS/MS 模式	扫描范围 40–500 Da CE: 10 eV
	离子源温度	280 °C
	四极杆温度	150 °C

结果和讨论

首先对二苯并噻吩浓度为 0.38 ng/ μ L 的参比液进行分析。色谱图（分析窗口范围为 5–23.5 min）如表 1 所示。DBT 在 16.3 min 出峰，其质谱图见图 1B，基峰离子为 m/z 184.0338，与精确质量的分子离子 ($C_{12}H_8S, M^+ = 184.0341$) 相比，质量误差小于 2 ppm。

接着，用相同方法对原油样品进行分析。图 2a 为总离子流图。谱图轮廓显示为典型的正构烷烃同系物峰。二苯并噻吩的出峰位置用箭头标出。采用单级四极杆 MS 提取 m/z 184 \pm 0.5 amu 的离子谱图，可以检出二苯并噻吩，如图 2b 所示。但同时其他几个化合物也能够被检测到，尤其在 14–18 min 的时间窗口内尤为明显。这些化合物（可能为 C4-萘, $C_{14}H_{16}$, MW = 184）可能会干扰选定生物标志物的测定。

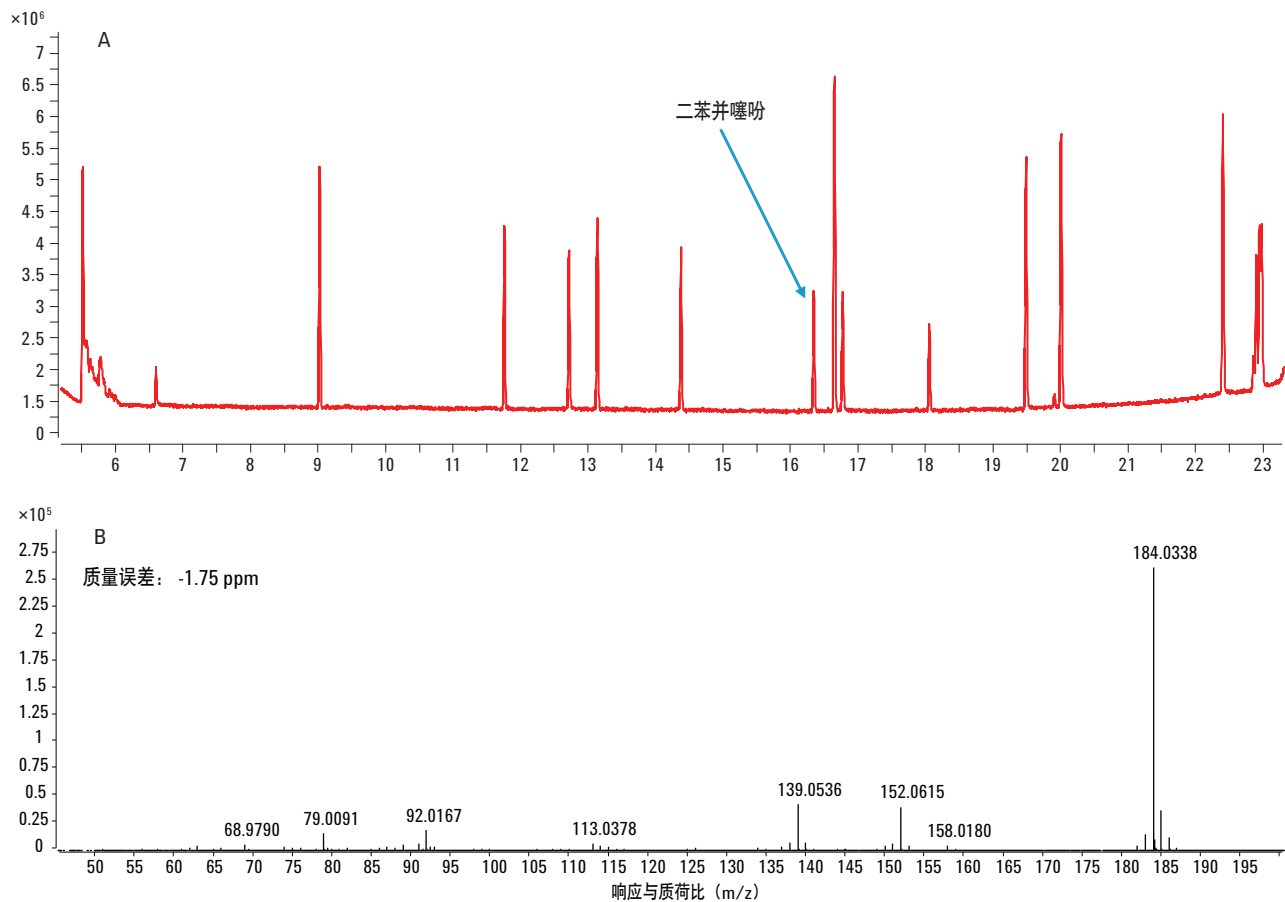


图 1. 芳香烃混标的 GC/Q-TOF 分析 (0.38 ng 二苯并噻吩 ($C_{12}H_8S$, $M^+ = 184.0341$) 的质谱图如 B 所示)

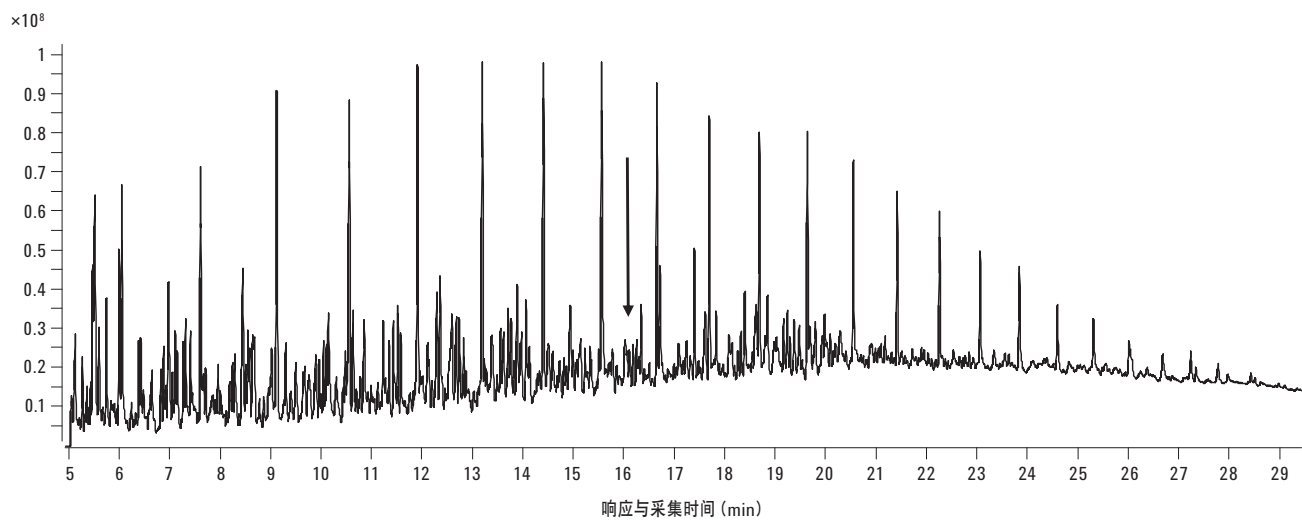


图 2a. 原油的总离子流图 (DBT 的流出时间用箭头标出)

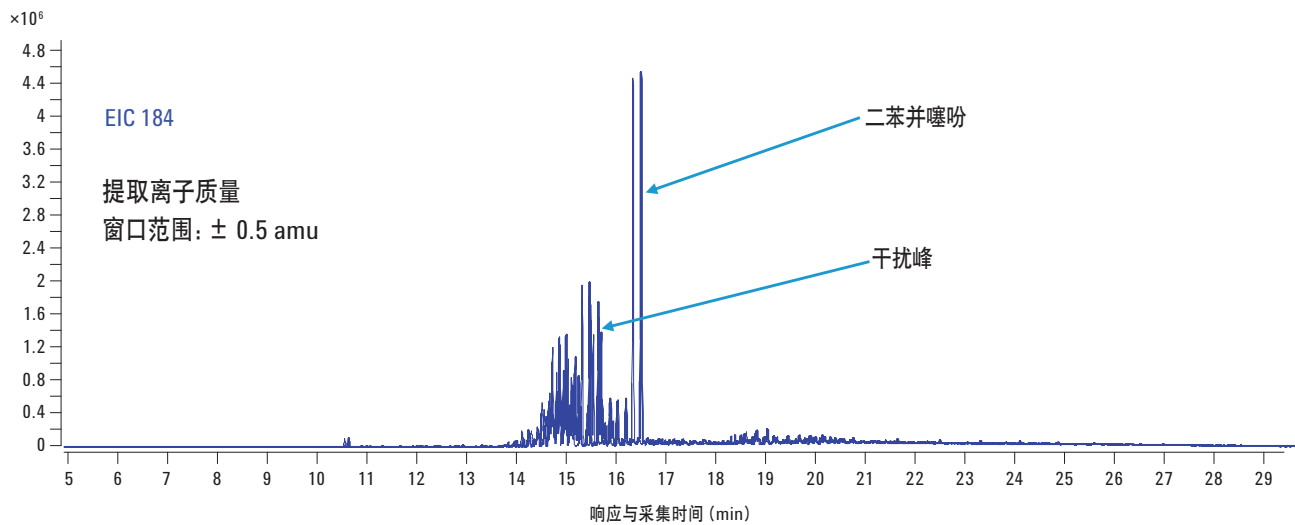


图 2b. $184 \pm 0.5 \text{ amu}$ 的提取离子谱图

通过提取精确质量离子 ($184.0341 \pm 5 \text{ ppm}$) 的离子谱图, 可有效消除所有干扰, 大大提高分析的选择性, 如图 2c 所示。16.32 min 的质谱图如图 2d 所示。复杂基质中 DBT 的精确质量 (m/z 184.0339) 未受到明显影响, 质量误差小于 2 ppm。

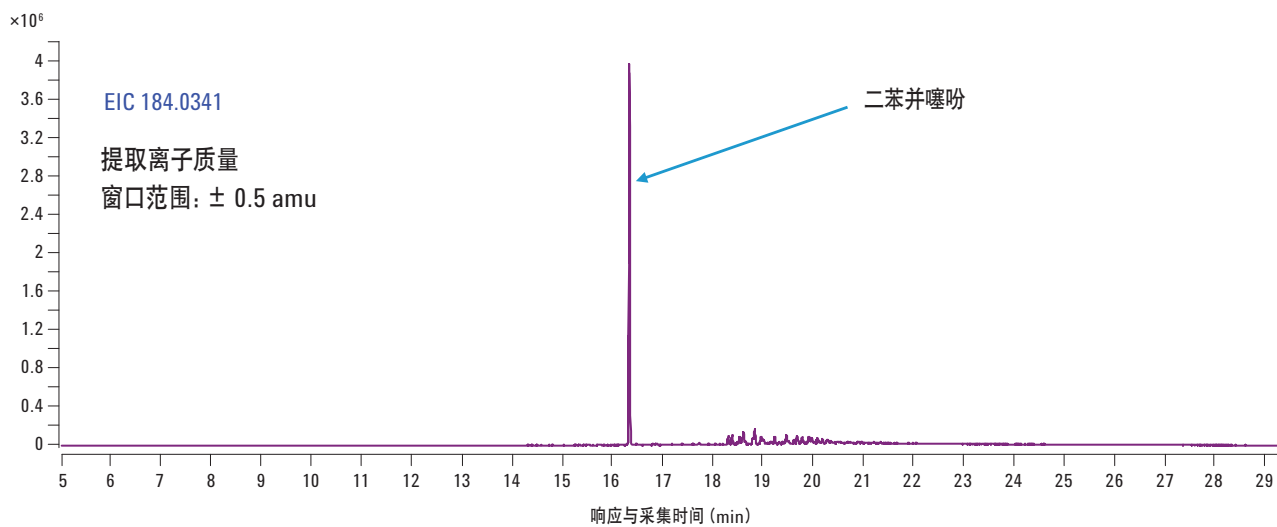


图 2c. $184.0341 \pm 5 \text{ ppm}$ 的离子提取谱图

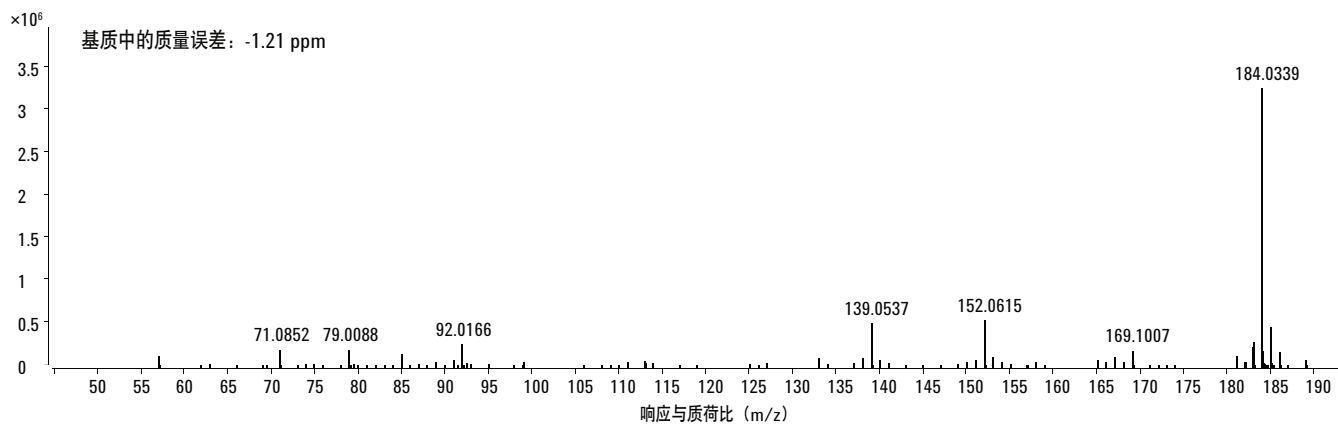


图 2d. 原油中二苯并噻吩的质谱图

同样原理，可对甲基-二苯并噻吩（C₁-DBT，4 个同分异构体，只得到了 3 个异构体的谱图）提取 m/z 198.0498 的离子谱图，对 C₂-二苯并噻吩提取 m/z 212.0645 的离子谱图。这些 DBT 标志物可轻松检出，如图 3 所示。

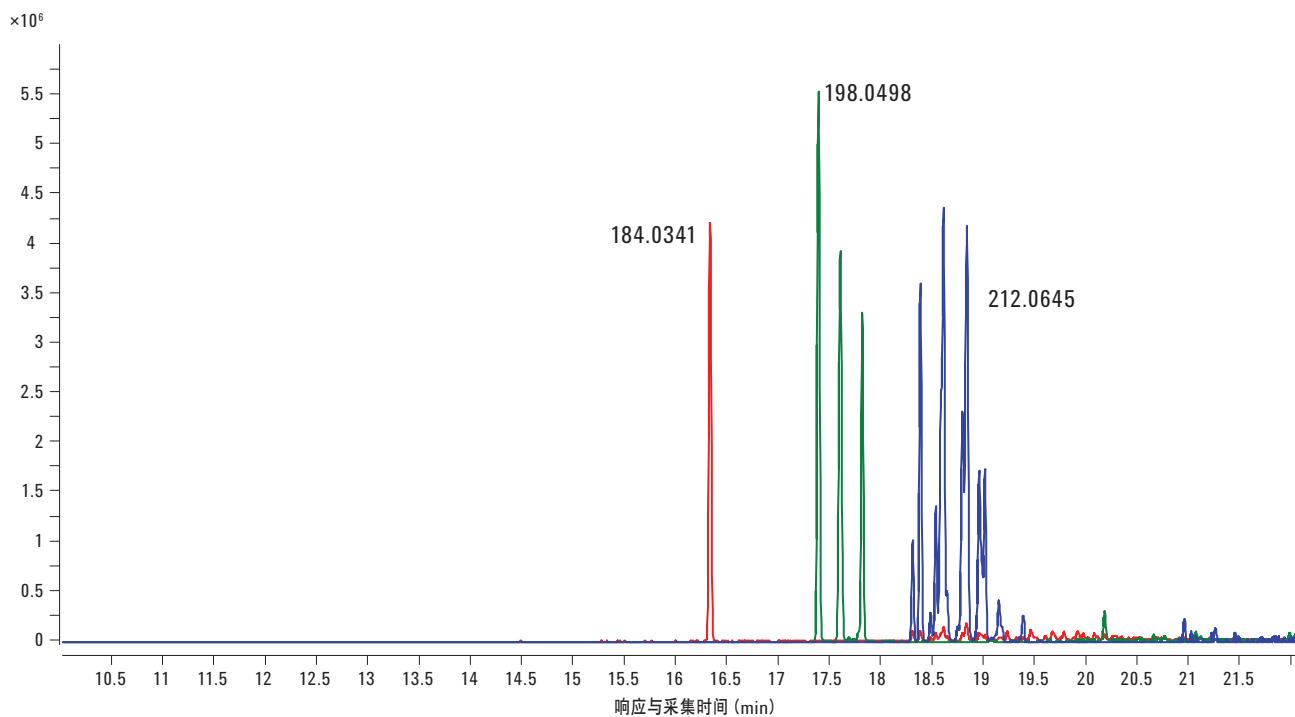


图 3. 检测 DBT (m/z 184.0341)、甲基-二苯并噻吩 (m/z 198.0498) 和 C₂-二苯并噻吩 (m/z 212.0645) 所得到的精确质量 (± 5 ppm) 提取离子谱图

除了含硫的多环芳烃外，藿烷和甾烷同样为重要的生物标志物。同样可以提取精确质量离子的离子谱图，对复杂原油基质中的这些化合物进行选择性检测。图 4 为 $191 \pm 0.5 \text{ amu}$ （顶部）和 $191.1794 \pm 10 \text{ ppm}$ （底部）条件下提取离子的谱图对比。使用精确质量检测无疑可获得更高的选择性和更高的信噪比。在时间窗口 26 min 到 30 min 的范围内可检测出几种藿烷。27-28 min 的大峰可能为降-藿烷 ($\text{C}_{29}\text{H}_{50}$, MW = 398)。

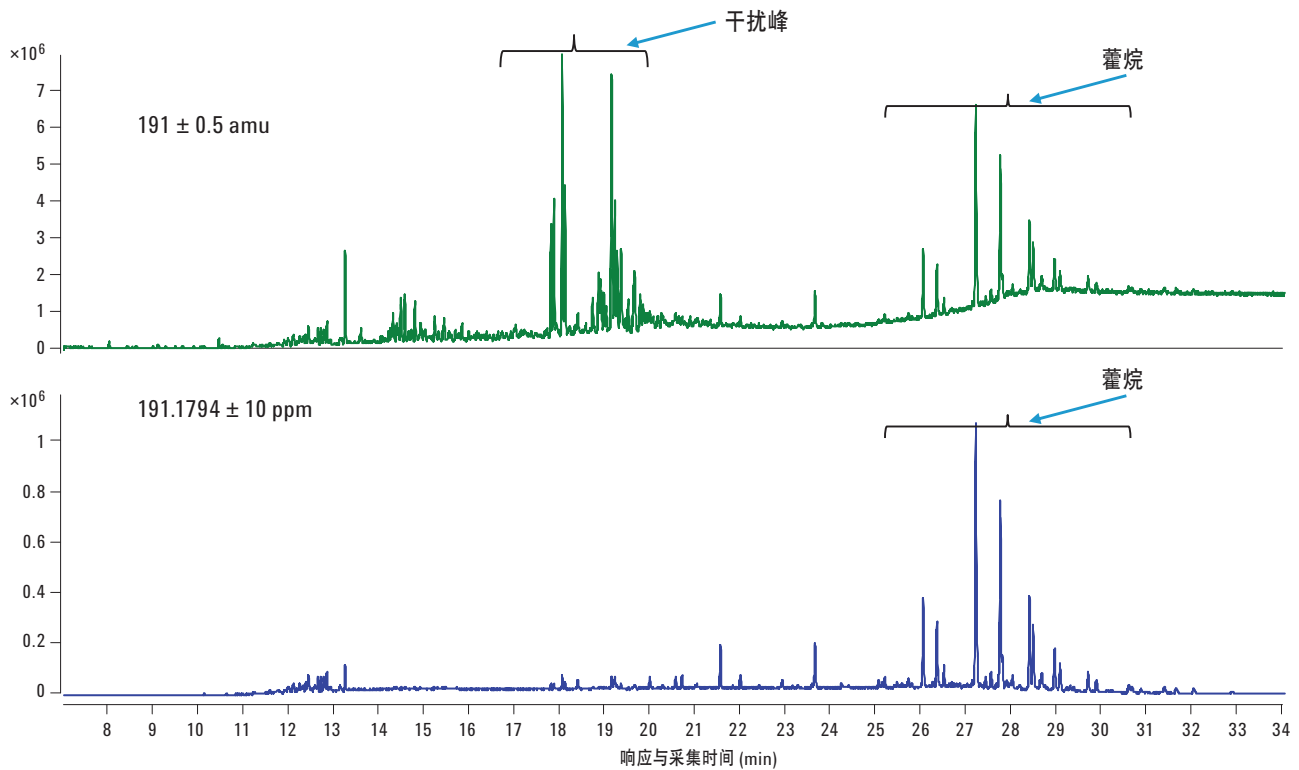


图 4. 检测藿烷在 $191 \pm 0.5 \text{ amu}$ （顶部）和 $191.1794 \pm 10 \text{ ppm}$ （底部）条件下的提取离子精确质量谱图

最后进行甾烷特征离子的提取。因为这些分析物在样品中的浓度很低，如图 5 所示，即便使用精确质量提取离子图谱，依然容易受到基质离子的干扰。而 GC/Q-TOF 还可以采用 MS/MS 模式，可以以离子 400 为母离子 ($C_{29}H_{52}$, M^{++} = 乙基胆甾烷) 再次提取子离子谱图。子离子在 217.1951 时的提取离子谱图表明，乙基胆甾烷测定的选择性有了显著提高，如图 6 所示。

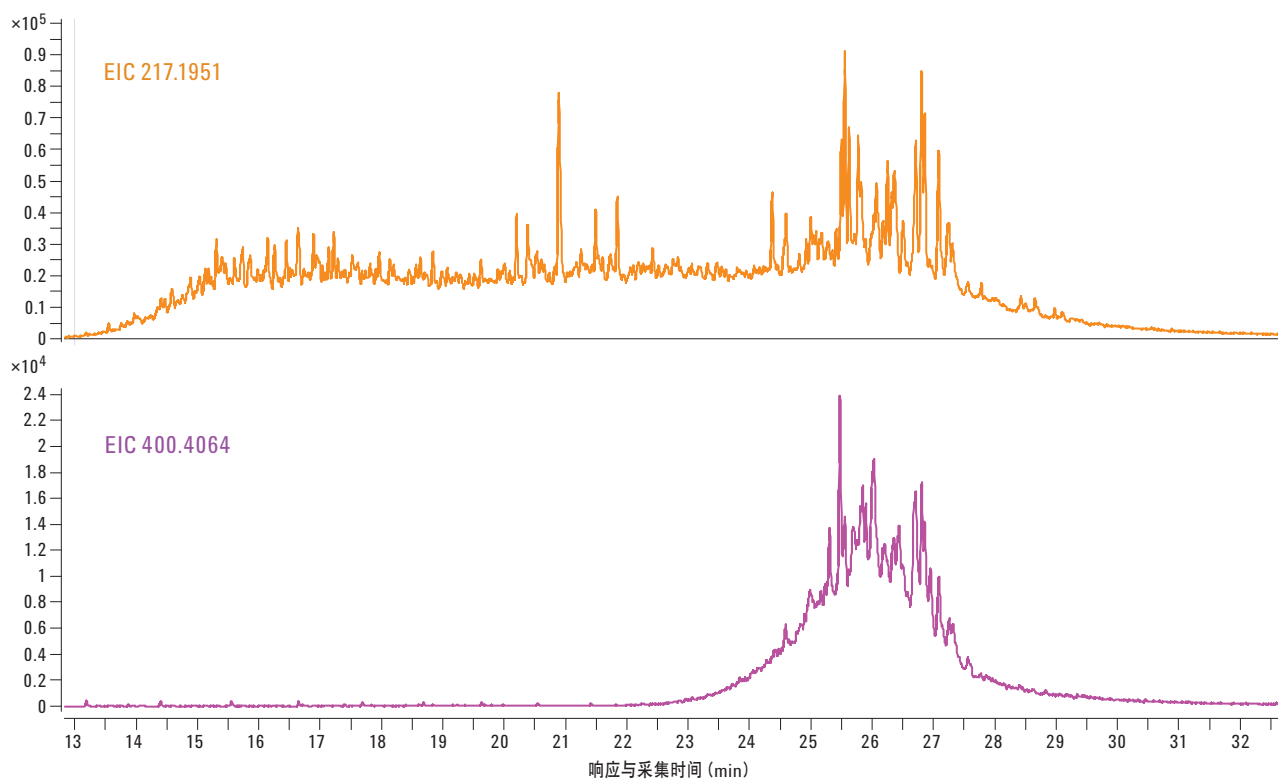


图 5. 甾烷的精确质量提取离子谱图 ($217.1951 \pm 10 \text{ ppm}$ 和 $400.4064 \pm 10 \text{ ppm}$)

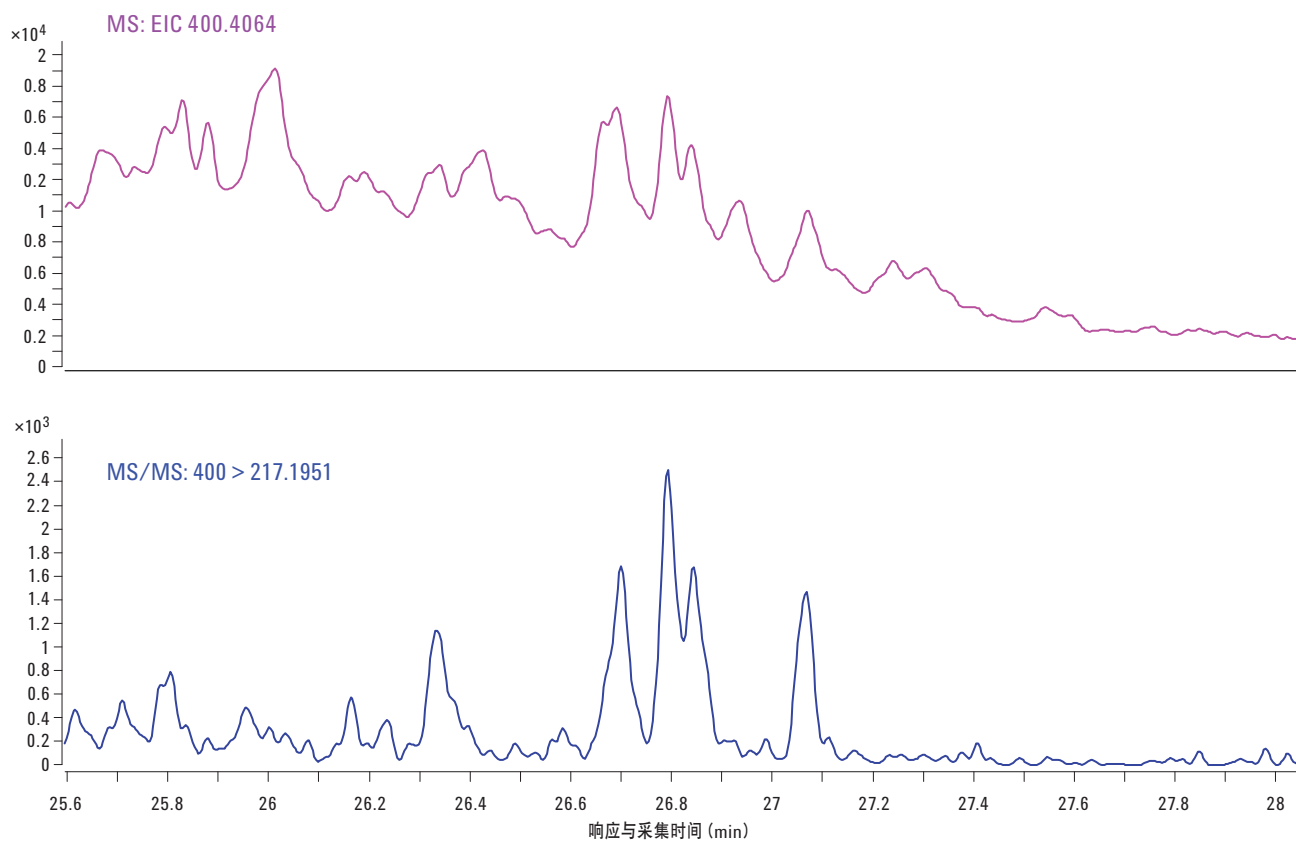


图 6. 检测甾烷在全扫描模式下精确质量 ($400.4064 \pm 10 \text{ ppm}$) 离子的提取离子谱图 (顶部) 和 MS/MS 模式下精确质量 ($400 > 217.1951 \pm 10 \text{ ppm}$) 产物离子的提取离子谱图 (底部) 的对比

结论

安捷伦 7200 Q-TOF 可对原油中的各种生物标志物进行分析，无需进行预分馏。稀释后的原油可直接用于测定，利用精确质量的提取离子谱图和窄化的提取窗口可对二苯并噻吩和藿烷等生物标志物进行高选择性监测。

7200 Q-TOF 在 MS/MS 模式下同样可对痕量甾烷进行选择性的检测。

总之，安捷伦 7200 GC/Q-TOF 系统可应用在石油特征勘察中，对目标和非目标生物标志物均可进行有效的分析。

参考文献

1. Z. Wang and M. Fingas, Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 774 (1997) 51-78.
2. Z. Wang, M. Fingas, C. Yang and B. Hollebone, Biomarker Fingerprinting: Application and Limitation for Correlation and Source Identification of Oils and Petroleum Products, *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49 (1) (2004) 331-334.

更多信息

有关我们产品和服务的更多信息，请访问 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem:cn

安捷伦科技公司对本资料中所包含的错误，以及由于使用本资料所引起的相关损失不承担任何责任。

本书中的信息、说明和性能指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012
2011 年 12 月 2 日，中国印刷
5990-9477CHCN



Agilent Technologies