

**Gas Chromatography/
Mass Spectrometry****作者:**

Adam Patkin

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT



冷EI源技术提高GC-MS 在燃料汽油中同分异构体 分布的分析能力

简介

石油化工产品中碳氢化合物同分异构体的分布直接影响着许多商业上重要的石化特征包括沸点、熔点、辛烷值、燃烧率、闪

点、粘度、润滑度、溶解度和溶解能力。这些特征与烃链的分布有很大关系。

这些对喷气式发动机燃料尤为重要。如果不规范，将发生喷气燃料冻结或引擎故障。

电子电力气相色谱-质谱 (EI GC-MS) 在石化产品混合物定性鉴定和定量分析中是一个强大的信息丰富的技术。其中一个最有价值的功能是提供化合物的分子量。然而，对于一些高分子量或多支链化合物，这些重要的离子可能非常小或根本没有。这是由于这些离子相对于其碎片离子具有能量不稳定性。在这种情况下，化合物的鉴定更加依赖于保留时间和与标准谱库的比较。

相比之下,冷EI GC-MS技术可以提高石油化工产品的同分异构体分布的分析能力。这是通过在不修改已经建立的GC方法基础上,大幅度增强化合物分子离子峰的强度,同时保留EI裂解规律,即保留谱库检索能力。

冷EI源通过分子振动冷却技术来减少碎片离子的产生从而增强分子离子峰强度。图1是冷EI电离源的示意图。分析物分子从色谱柱出来后,与辅助氦气混合,然后通过超音速喷嘴。

在超音速分子束内,绝热膨胀“冷却”分析物分子,减少了内部振动能量。分析物分子在喷嘴分离器作用下集中到截取锥的中心,冷的分析物分子($\sim 15\text{K}$ 或 -258°C)进入离子源进行电离。过量的载气经截取锥外围抽走。分析物振动能量(温度)的减少使得来自电子的过剩能量更好的电

离分析物分子而不打断其化学键。与典型的GC-MS温度($\sim 200^\circ\text{C}$)相比,这种电离方式减少了碎片离子的产生。在传统的EI源,绝对分子离子峰强度随着碳原子数的增加大大降低了,普遍降低20%每增加一个碳原子。在冷EI源,这个基本上是个常数。因此,在冷EI源中分子离子峰的相对强度随着碳原子数的增加呈指数增加,在分析 $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$ 时高至2500倍。

当采用新型的PerkinElmer AxION® iQT™ GC/MS/MS,冷EI源技术,增强的分子离子峰在分析石油化学产物中同分异构体的含量和分布时提供更高的选择性和更有价值的信息。

实验

实验条件如表1所示。在冷EI和传统EI模式下都采集质谱图。冷EI模式转换成传统EI模式可通过简单的更换一种更低流量补充气和不同的离子透镜设置的质谱方法。这两种离子源条件在自动调谐中已经建立了。

结果与讨论

一种喷气燃料样品在高的分流流量下直接进样。图2至图5比较了传统EI和冷EI的色谱图。所有图的上图是总离子流图(TIC),下图是选定烷烃的提取离子流图(EIC),用红色方框突出显示。

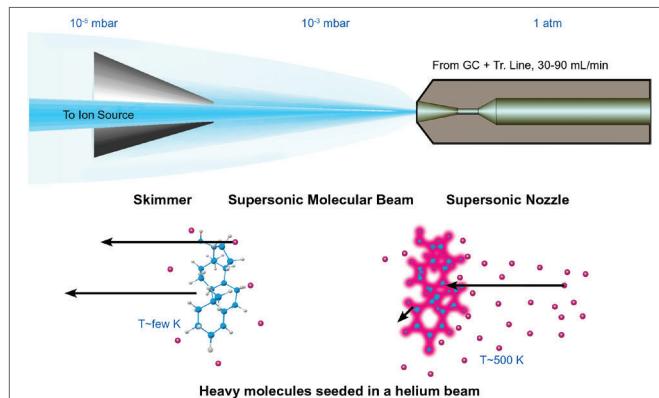


Figure 1. Cold EI GC/MS Ion Source.

表1. 实验条件

气相色谱仪	PerkinElmer Clarus 680
进样口类型:	程序升温分流不分流进样口PSS
进样口温度:	250°C
进样量:	0.4 μL
分流比	200:1
升温程序	50°C, 以20°C/min 升至240°C
色谱柱	Elite-5MS 30m*0.25mm ID*0.25um
载气:	1 ml/min He, 纯度99.999%
样品:	喷气式飞机燃料

质谱仪	PerkinElmer AxION iQT MS/MS
GC传输线温度	250°C
离子源温度:	200°C
采集质量范围:	m/z 40~400
扫描时间:	0.2 s
溶剂延迟:	无
离子源类型:	冷EI
离子源工作模式:	冷EI
背景噪音去除:	开
冷EI源补充气流量:	50 ml/min
离子源工作类型:	传统EI
冷EI源补充气流量:	2 ml/min
灯丝电流:	5 μA

图2显示的是采用传统EI源分析烷烃混合物的总离子流图 (TIC) 及 $C_8 \sim C_{14}$ 正构烷烃的提取离子流图 (EIC)。用这种方式电离，除了检测到正构烷烃 (在所有同分异构体中最后流出)，并没有观察到其它强度高的同分异构体物质。这与使用普通EI源分析得到的结果是一致的。

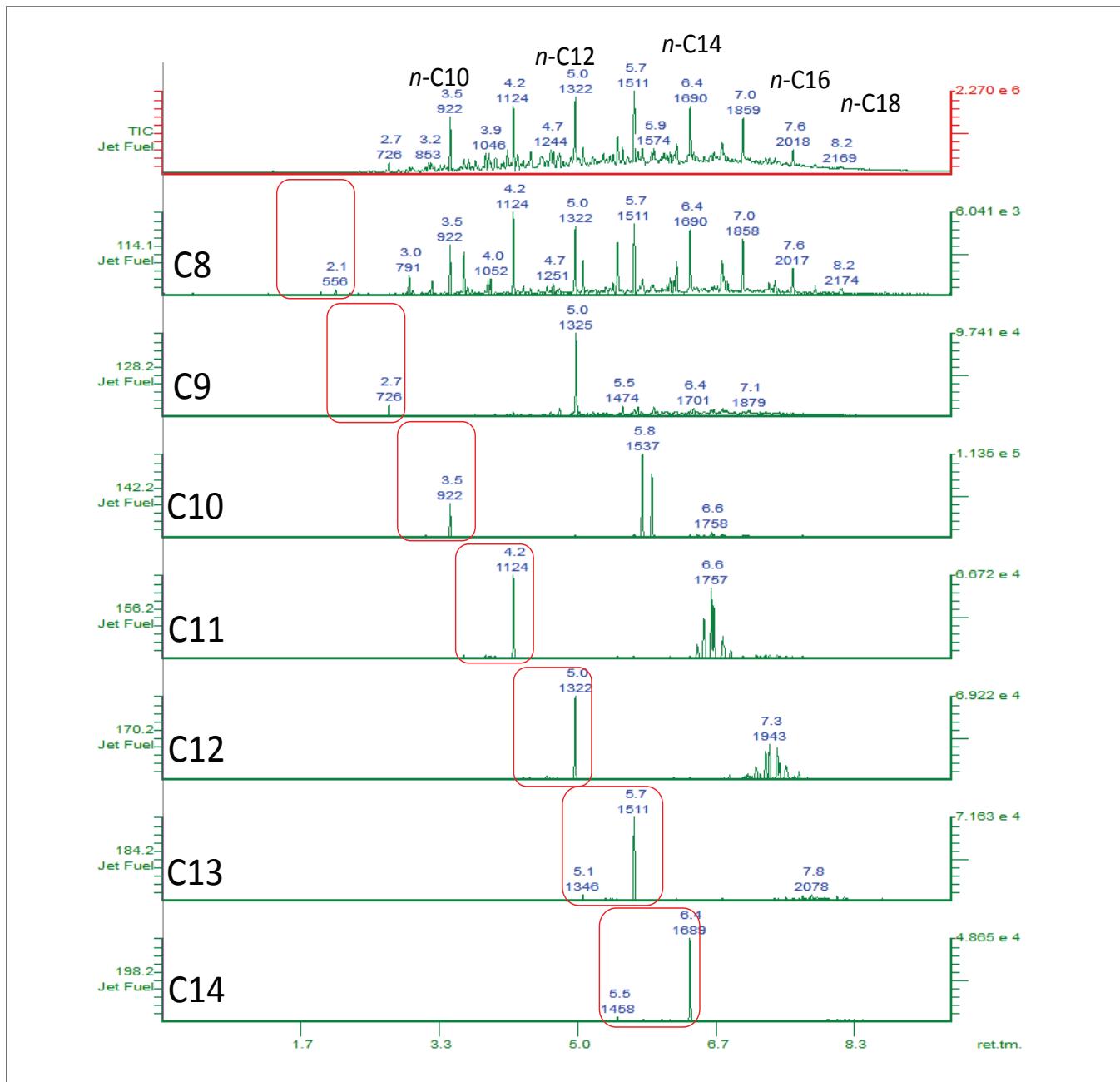


Figure 2. "Jet A" Jet Fuel, $C_8 - C_{14}$ by EI GC/MS.

图3显示的是使用冷EI源分析烷烃混合物的总离子流图 (TIC)。此时就可以明显的看到支链烷烃。

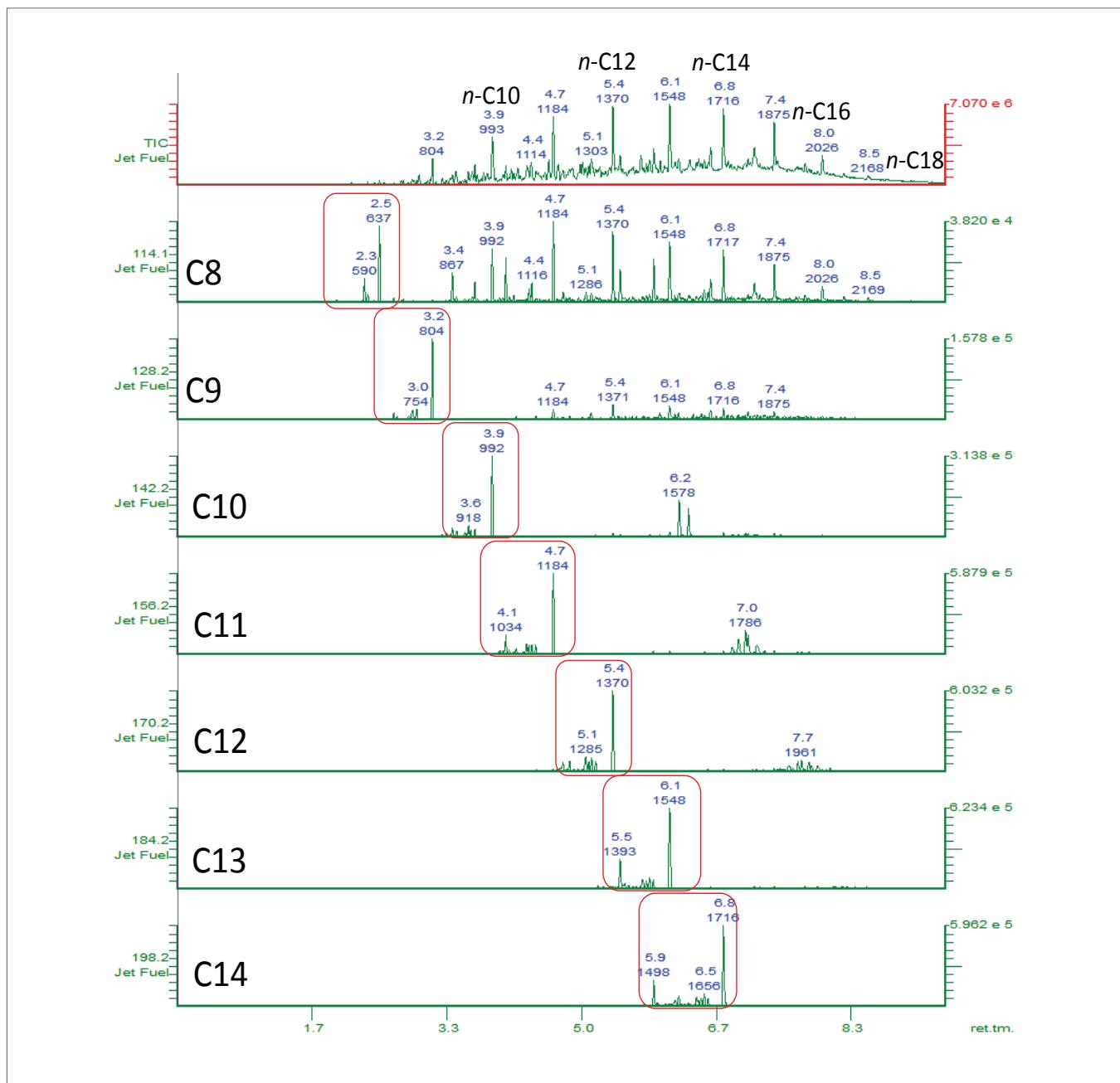


Figure 3. "Jet A" Jet Fuel, C₈ - C₁₄ by Cold EI GC/MS.

图4显示的是采用传统EI源, C₁₅至C₂₀烷烃的提取离子流图(EIC)。C₁₅和C₁₆除了有正构烷烃的离子, 还观察到一个小小的异构体离子峰。C₁₇至C₂₀, 由于离子强度较低, 其分子离子峰消失于背景噪音中。

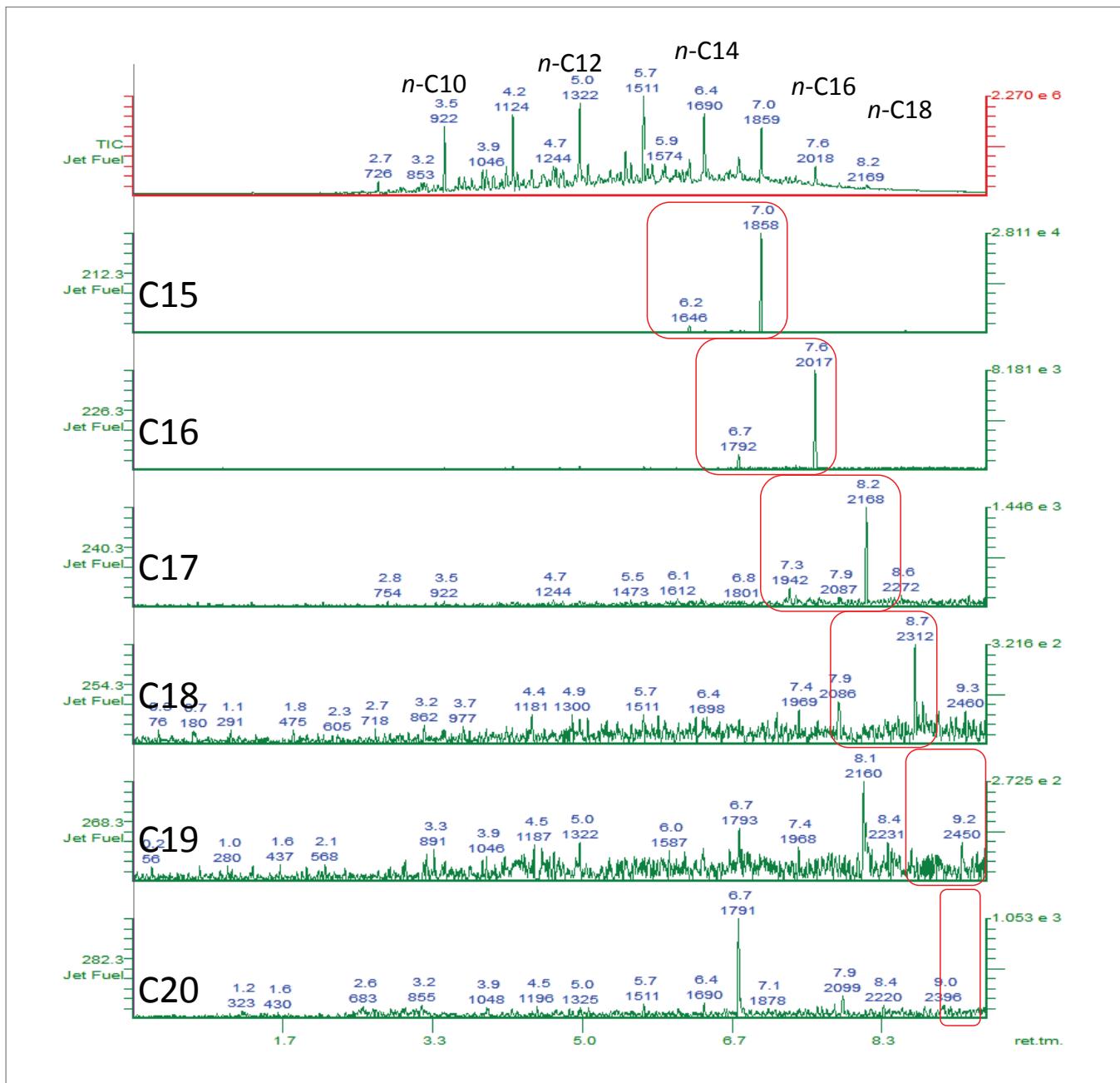


Figure 4. "Jet A" Jet Fuel, C₁₅ – C₂₀ by EI GC/MS.

相反，在采用冷EI源的总离子流图就可以观察到很强的正构烷烃及许多同分异构体。

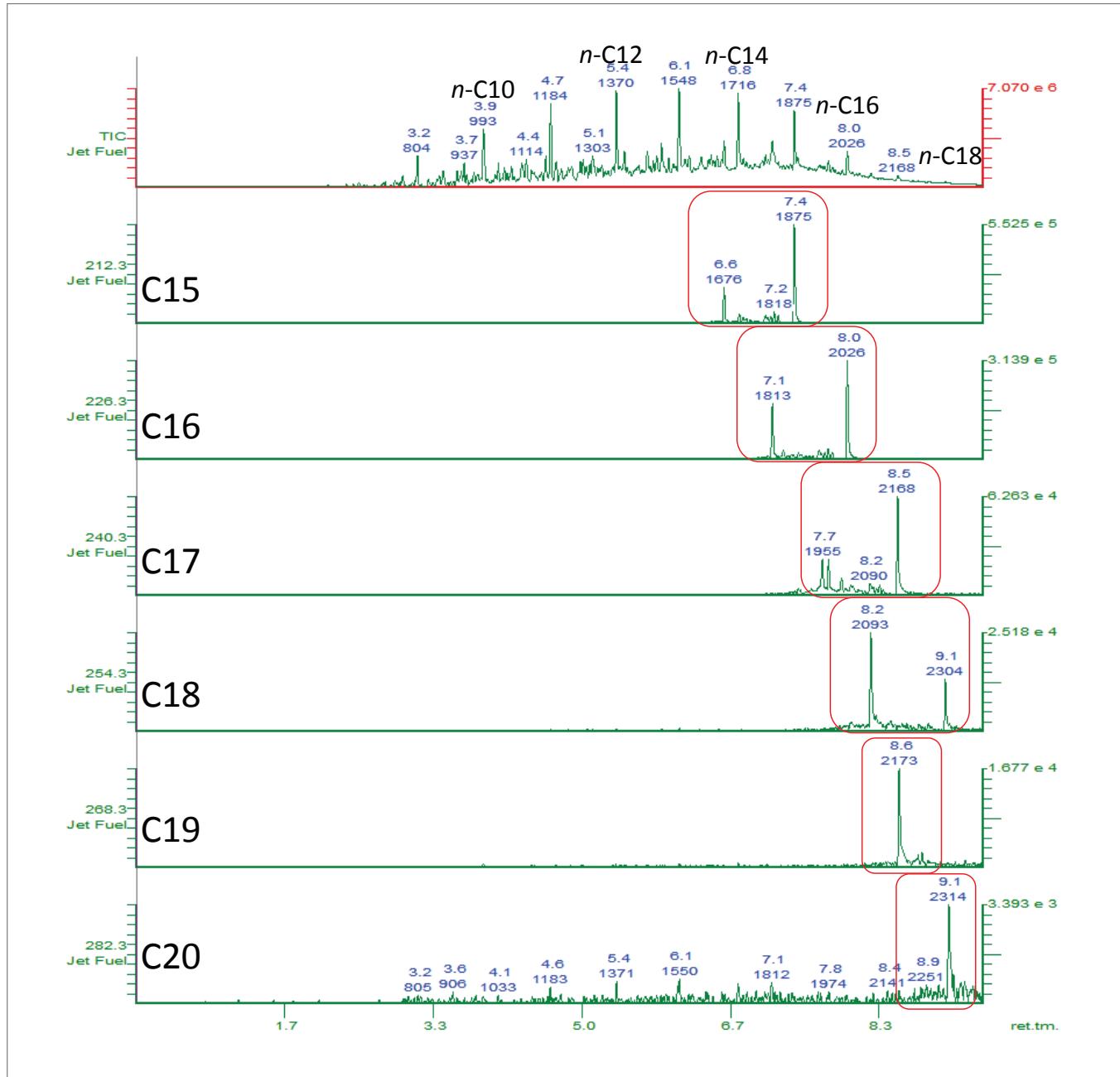
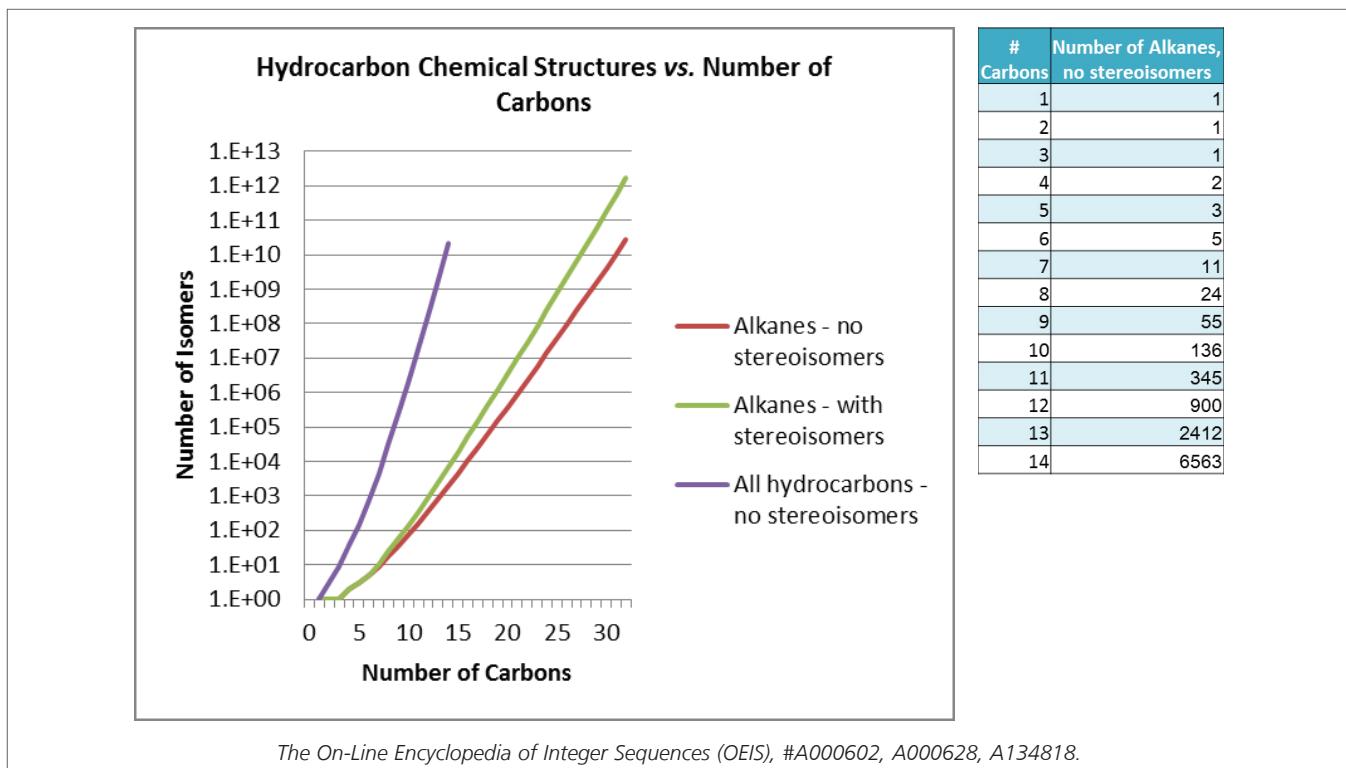


Figure 5. "Jet A" Jet Fuel, C₁₅ – C₂₀ by Cold EI GC/MS.

图6显示的是随着碳原子数的增加, 其同分异构体的数目成指数形式增长。就连C₁₄, 不考虑立体, 其可能的烷烃同分异构体数目可高达6500种。



The On-Line Encyclopedia of Integer Sequences (OEIS), #A000602, A000628, A134818.

Figure 6. Exponential increase in possible isomers with carbon number.

图7至图9比较了传统EI和冷EI源的质谱图, 箭头指示的是分子离子峰的强度。

图7显示的是采用冷EI源分析C₁₇四种同分异构体的质谱图。此时, 可以明显的观察到分子离子峰。

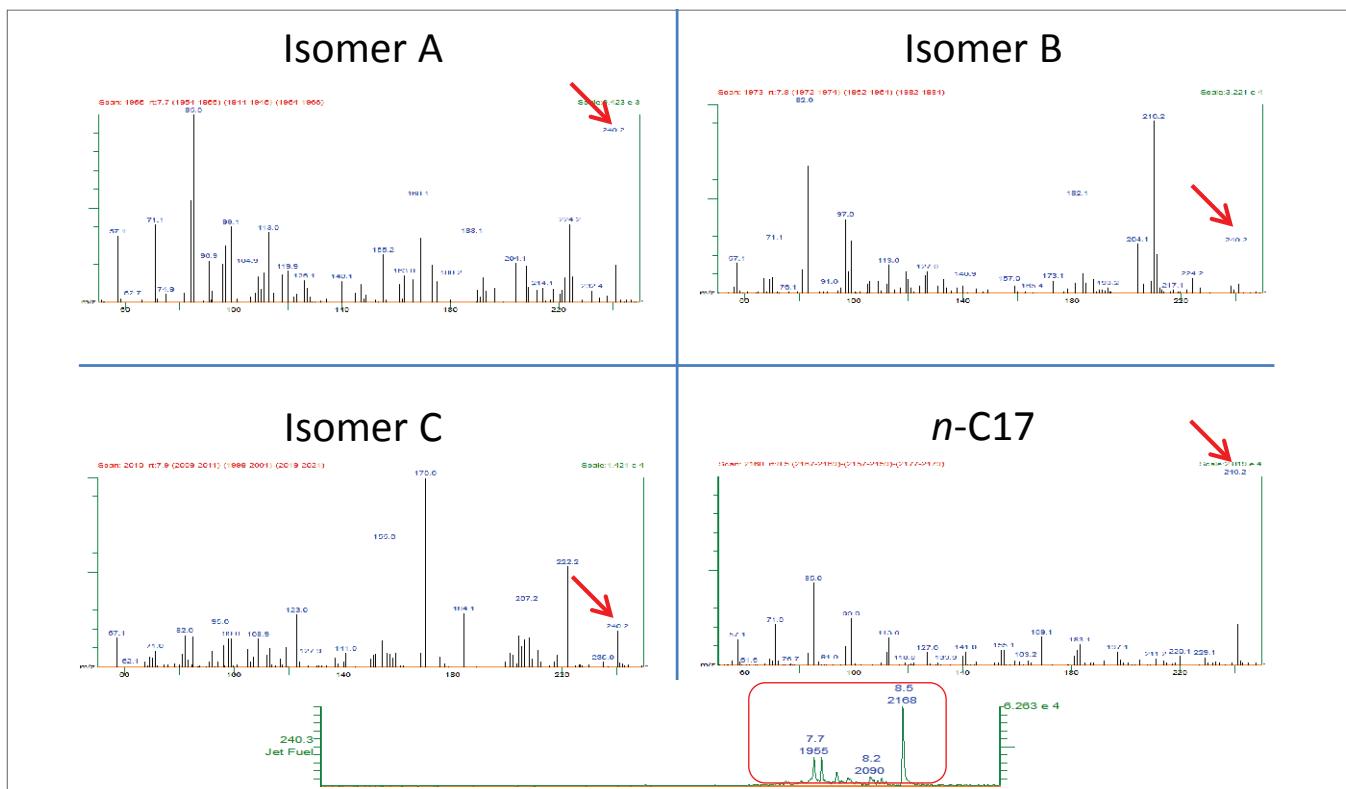


Figure 7. "Jet A" Jet Fuel, C₁₇ isomers all show Molecular Ion in Cold EI

与之相比, 图8显示了采用EI源分析这些相同物质得到的质谱图。除正构烷烃, 其它同分异构体几乎没有分子离子峰。

这将使得C₁₇异构体的鉴定非常困难。其中, 有一种异构体未检测到, 这是由于共流出物以及采用EI源时缺乏特征离子。

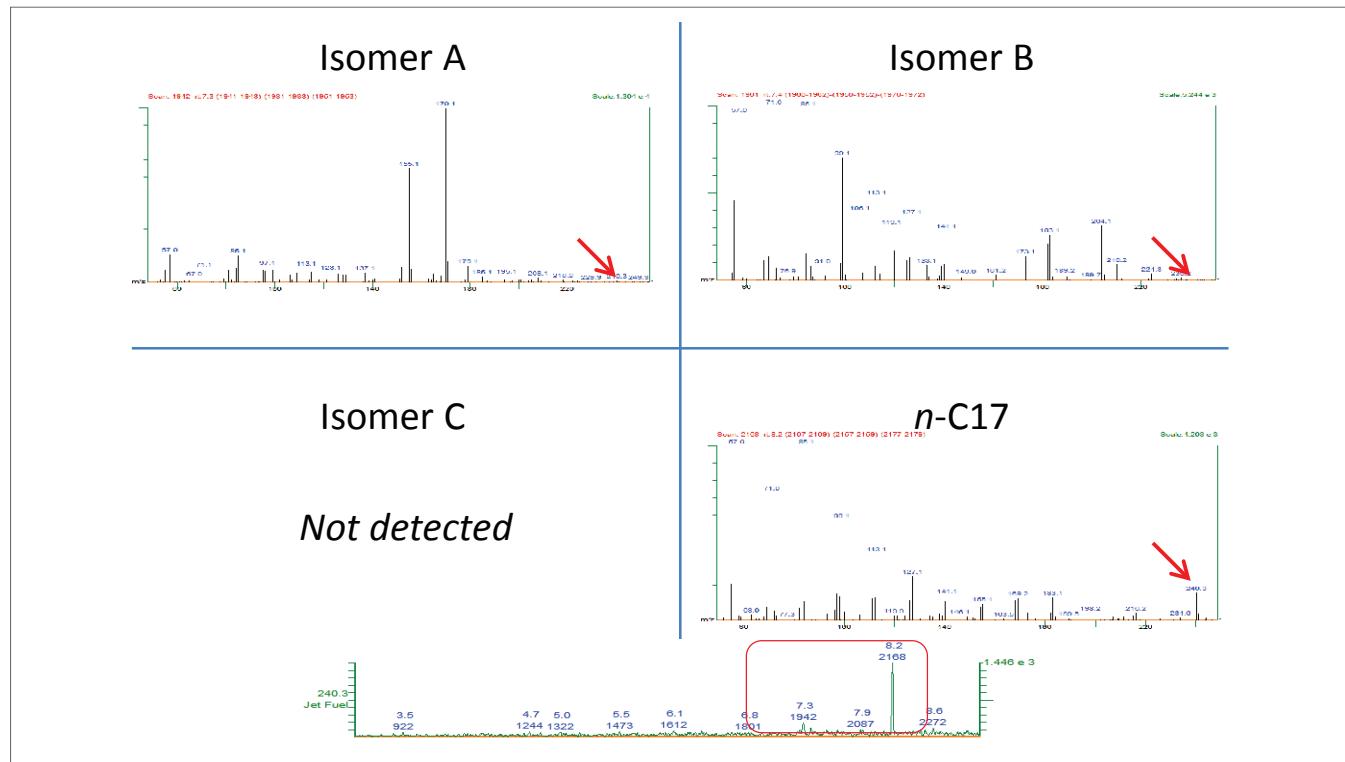


Figure 8. “Jet A” Jet Fuel, C₁₇ isomers show small or no Molecular Ion with EI.

图9比较了使用EI和冷EI源分析“异构体A”的质谱图。在采用EI源时, 即使使用了背景扣除, 由于共流出物的影响使其

无法识别这种化合物是否是C₁₇烷烃。然而, 在采用冷EI源时, 可以看到很强的分子离子峰, 便于化合物的鉴定。

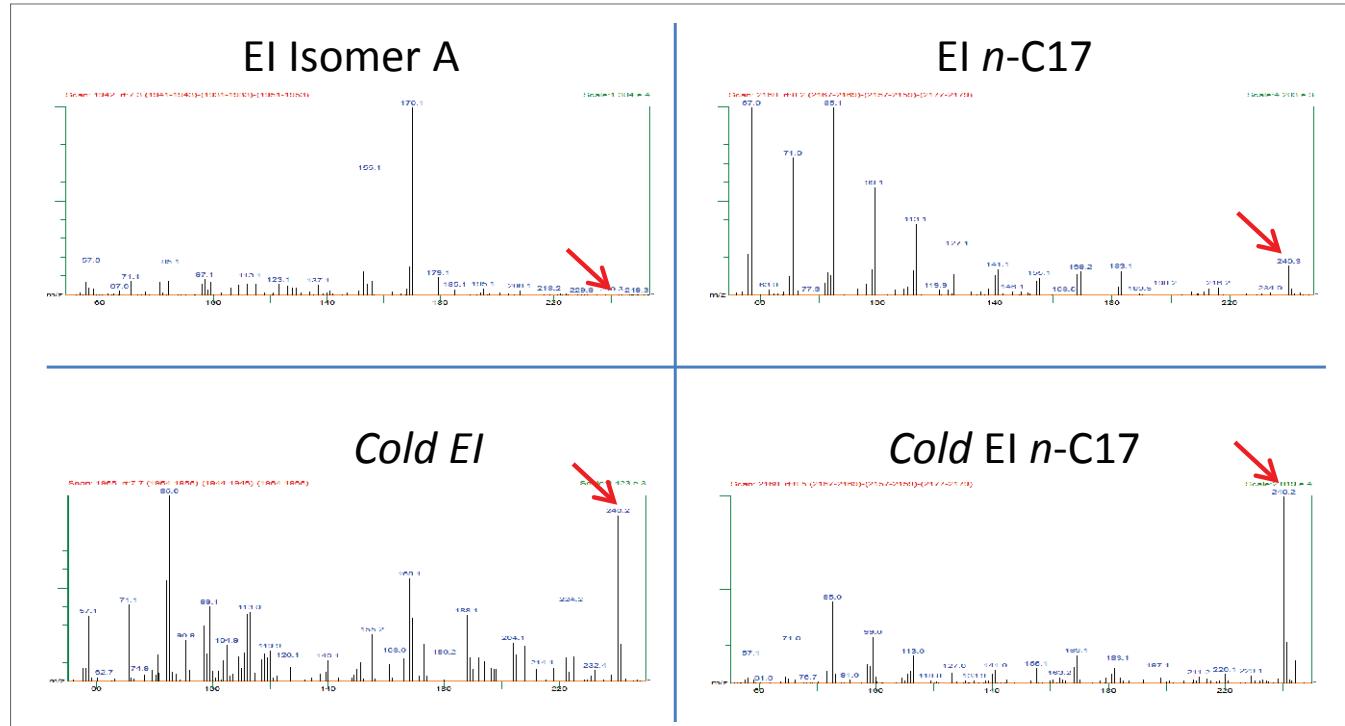


Figure 9. “Jet A” Jet Fuel, EI vs. Cold EI.

总结

实验结果显示冷EI源在喷气燃料分析中可以显著提高烷烃同分异构体分子离子峰的强度。使其可以用于同分异构体的鉴定。不同的异构体决定了燃料的性能特征。碳氢化合物异构体分布情况的研究有助于精炼过程中监控催化剂性能和加工工艺的发展，以获得最大的产率。

References

1. James G. Speight, *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 2nd Ed., p. 22, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2015.
2. Solash, J., Hazlett, R.N., Hall, J.M. and Nowack, C.J., *Fuel*, 57, 521 (1978).
3. Aviv Amirav, <http://blog.avivanalytical.com/2012/09/how-much-is-molecular-ion-enhanced-in.html>

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn

要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。