

## 电喷雾傅立叶变换离子回旋共振质谱和气相色谱质谱 分析焦化蜡油中碱性氮化物的组成

朱小春, 张亚和, 史 权, 徐春明, 赵锁奇

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

焦化蜡油中氮化物对其加工利用存在重大影响<sup>[1]</sup>, 含氮化合物的组成与分布一直是石油化学研究的重点和难点之一。传统的分析石油中氮化物组成的主要手段是气相色谱质谱(GC-MS)<sup>[2]</sup>。近年来出现的具有高分辨和高质量准确度的电喷雾傅立叶变换离子回旋共振质谱(ESI FT-ICR MS)是一种研究石油复杂组成混合物体系的新型强有力手段<sup>[3-6]</sup>。ESI FT-ICR MS 非常适合分析焦化蜡油中的碱性氮化物<sup>[7]</sup>, 本文采用 ESI FT-ICR MS、GCMS 结合凝胶渗透色谱(GPC)分析酸萃取焦化蜡油碱性氮化物的组成, 取得了传统分析手段难以获得的重要的精细分子组成信息。

### 1 实验部分

#### 1.1 样品制备

取 20 g 独山子焦化蜡油放入烧杯, 以 10 mL 甲苯溶解稀释, 加入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液, 搅拌 1 h 后转移至分液漏斗, 静置分层, 分离出酸液, 上层油相再以 0.1 mol/L HCl 溶液多次萃取; 油相加入去离子水, 振荡, 静置分层, 所得下层水相合并至酸液; 以正己烷反萃取酸液后以 NaOH 溶液中和至弱碱性, 加入二氯甲烷多次萃取碱性氮化物, 直至水相无色, 合并有机相, 常压蒸发除去二氯甲烷, 得到碱性氮化物组分。

采用三氯甲烷为流动相和溶剂, 将独山子焦化蜡油酸萃取碱性氮组分配成 5 mg/mL 溶液, 进样量为 20  $\mu$ L, 流速为 0.6 mL/min, 柱温为 25  $^{\circ}$ C, 淋洗时间为 25 min, 将碱性氮化物切割成 F1、F2、F3 三个亚组分。

#### 1.2 仪器条件

Bruker 公司 Apex Ultra 型 FT-ICR MS, 磁场强度 9.4 T。ESI 电离源正离子模式, 极化电压 -4000 V, 进样速度 180  $\mu$ L/h, 质量范围 200 ~ 600 Da, 采样点数 4 M, 叠加 64 次以提高信噪比。Agilent 5975c 气相色谱质谱联用仪, EI 源, 70 eV; 灯丝电流: 100  $\mu$ A; 倍增器电压: 1200 V; 全扫描。Agilent 1200 高压液相色谱仪, 配备 Plgel 凝胶渗透色谱柱和示差折光检测器。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 气相色谱质谱分析

酸萃取碱性氮组分气相色谱质谱总离子流色谱图如图 1 所示。尽管毛细管色谱柱具有很高的分离效率, 仍然难以实现单体化合物的全部分离, 谱图基线隆起呈“鼓包”状。虽然仍可鉴定出带 0 ~ 3 个芳香环的碱性氮化物, 如吡啶、喹啉、苯并喹啉、二苯并喹啉等, 但是基线隆起部分大部分化合物难以鉴定。采用凝胶渗透色谱(GPC)将酸萃取碱性氮组分进一步分离成三个亚组分, 然后再用 GC-MS 分析亚组分的组成, 色谱图如图 2 所示。虽然 GPC 实现了亚组分分离, 但是 GC-MS 谱图中仍然有“鼓包”现象。

亚组分 F3 中的碱性氮化物多是含 0 ~ 3 个碳数的短侧链的母核结构, 亚组分 F2 与 F1 中碱性氮化物侧链碳数逐渐增加。从亚组分 F1 到 F3 “鼓包”逐渐变小, 表明经 GPC 切割后, 随着分子尺寸的减小, 长烷基链取代的大分子碱性氮化物含量逐渐减少, 短侧链烷基取代及母核结构碱性氮化物相对含量增加。但是仍然不能鉴定出多氮和多杂原子化合物。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2010CB226901)资助

作者简介: 朱小春, 博士研究生; E-mail: sq@cup.edu.cn

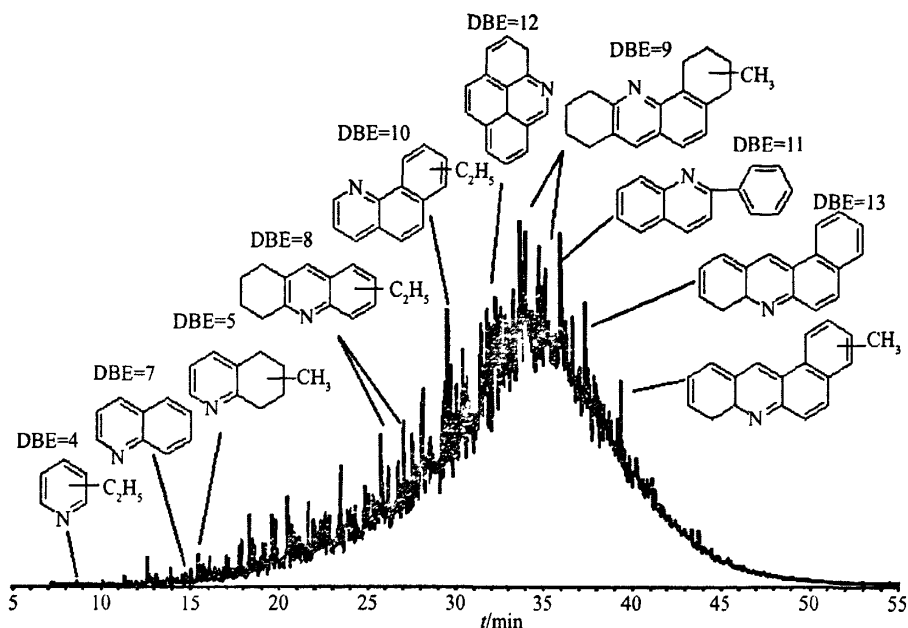


图1 酸萃取焦化蜡油碱性氮组分气相色谱质谱谱图

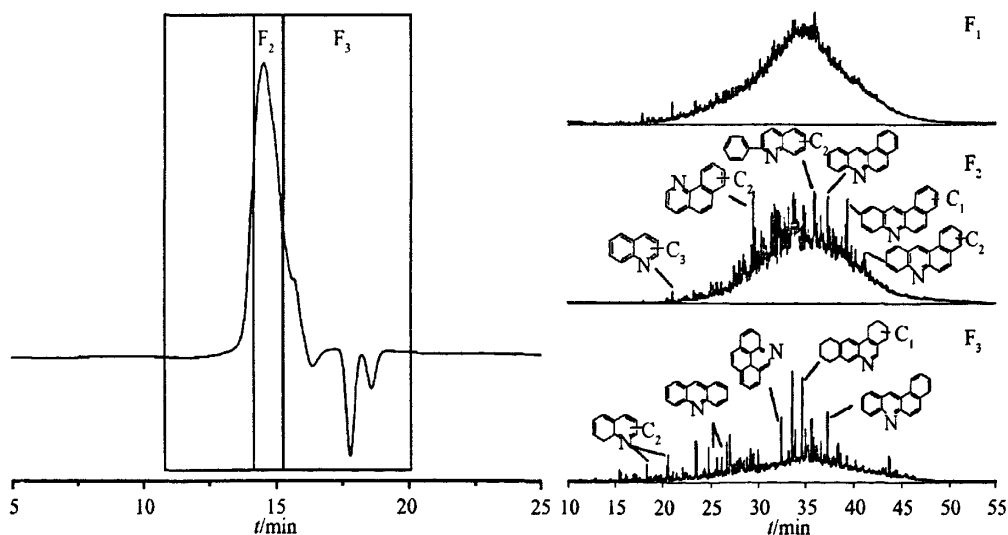


图2 GPC 切割碱性氮化物亚组分及其气相色谱质谱谱图

## 2.2 正离子 ESI FT-ICR MS 分析

酸萃取焦化蜡油碱性氮组分的正离子 ESI FT-ICR MS 结果如图 3(上)所示,质量范围分布在  $m/z$  150 ~ 350 之间,鉴定出  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1S_1$  和  $N_2O_1$  共 5 种杂原子类型化合物。主要化合物类型的 DBE-碳数分布如图 3(下)所示。

## 3 结论

焦化蜡油碱性氮化物组成十分复杂,采用极高柱效的毛细管气相色谱也无法实现单体化合物的完全分离。ESI FT-ICR MS 非常适合分析焦化蜡油中的碱性氮化物,ESI 选择性地电离碱性氮化物,FT-ICR MS 高分辨率和高质量精确度保证化

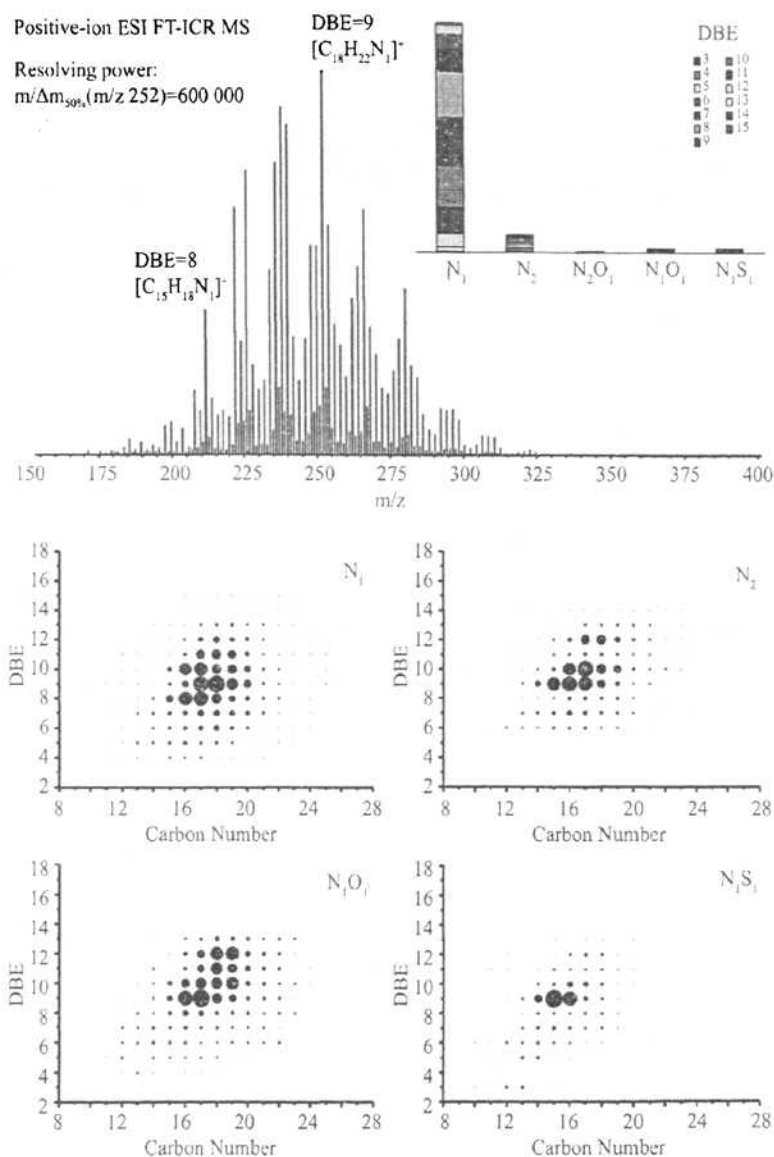


图 3 碱性氮组分的正离子 ESI FT-ICR MS 质谱图和不同杂原子类型化合物  
相对丰度图与 DBE-碳数分布图

物的完全分辨和准确鉴定,在焦化蜡油样品中鉴定出  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1S_1$  和  $N_2O_1$  多种杂原子类型化合物,得到传统分析手段难以获得的重要的精细分子组成信息。

采用凝胶渗透色谱对酸萃取焦化蜡油碱性氮组分进行亚组分分离,随着分子尺寸的减小,长烷基链取代的相对大分子碱性氮化物含量逐渐减少,短侧链烷基取代及母核结构碱性氮化物相对含量

增加。无论使用四氢呋喃还是三氯甲烷作溶剂,GPC 并不能按照分子量大小实现混合碱性氮化物的分离,表面效应导致不同结构类型的碱性氮在 GPC 柱上的分离。

#### 参考文献

- [1] Schmitter JM, Ignatiadis I, Dorbon M, *et al.* Fuel, 1984, 63(4): 557

- 
- |   |   |
|---|---|
| [2] Laredo GC, Leyva S, Alvarez R, <i>et al.</i> Fuel, 2002, 81(10): 1341               | [5] Rodgers RP, Schaub TM, Marshall AG. Anal Chem, 2005, 77(1): 20 A    |
| [3] Marshall AG, Blakney GT, Beu SC, <i>et al.</i> Eur J Mass Spectro, 2010, 16(3): 367 | [6] Marshall AG, Rodgers RP. Acc. Chem. Res., 2004, 37(1): 53           |
| [4] Marshall AG, Rodgers RP. PNAS, 2008, 105(47): 18090                                 | [7] Shi Q, Xu C, Zhao S, <i>et al.</i> Energy & Fuels, 2010, 24(1): 563 |

### Characterization of Basic Nitrogen Compounds Extracted from Coker Gas Oil by ESI FT - ICR MS and GCMS

ZHU Xiao-chun, ZHANG Ya-he, SHI Quan, XU Chun-ming and ZHAO Suo - qi (State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249), Fenxi Shiyanshi, 2010, 29(S): 352 ~ 355

**Abstract:** Previous studies shown that electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FT - ICR MS) was a powerful analytical technique for identifying basic nitrogen compounds of coker gas oil (CGO). In this paper, basic nitrogen fraction extracted by 0.1M HCl was separated into three subfractions by gel permeation chromatography (GPC) and characterized by gas chromatographic mass spectrometry (GC - MS) and ESI FT - ICR MS. The detailed significant molecular composition was derived by ESI FT - ICR MS than traditional GCMS analytical technique.

**Keywords:** Basic nitrogen compounds; ESI FT - ICR MS; GCMS; Coke gas oil

---