

石油分子组成分析（FT-ICR MS法）

警示：本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规的规定。

1. 范围

本文件规定了用傅立叶变换离子回旋共振质谱（FT-ICR MS）测定石油分子组成的分析方法和质量要求。

本文件适用于石油样品分子组成分析，所述方法也适用于测定煤、生物油、大气颗粒物、土壤、水等复杂有机质的分子组成分析。

2. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6041-2020 质谱分析方法通则

SY/T 6563-2003 危险化学品试剂使用与管理规定

SY 6014-2010 石油地质实验室安全规程

3. 方法原理

将一定质量的石油样品溶于有机溶剂，稀释到适当浓度，必要时加入适当电离促进剂，注射到电离源中，离子经过离子传输到达分析池，激发检测得到镜像电流，傅立叶变换后得到质谱谱图，通过对质谱图的分析处理，可以得到样品的分子组成结果。

4. 试剂和材料

4.1 试剂

甲苯（分析纯，重蒸馏）；甲醇（分析纯，重蒸馏）；二氯甲烷（分析纯，重蒸馏）。液氮或氮气（纯度不低于 99.99%（体积分数））。

甲酸（LC-MS级，98 wt%）；氨水（超纯，25 wt%以上）。

4.2 材料

玻璃注射器：10 ~ 1000 μL ；带盖色谱瓶：容量2.0 mL。

5. 仪器和设备

5.1 傅立叶变换离子回旋共振质谱

傅立叶变换离子回旋共振质谱（Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS）。

型号：ApexUltra 和 SolariX 9.4 T 以上、SolariX 2XR 和 scimaX 7 T 以上。

5.2 电离源

电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI)、大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)、大气压光电离源(atmospheric pressure photo ionization, APPI) 等。

5.3 注射泵和进样针

注射泵，可使用 100 ~ 1000 μL 注射器，流速：10 ~ 1000 $\mu\text{L/hr}$ 。

5.4 数据采集系统

可进行数据采集和处理。

6. 样品制备

称取适量样品溶于甲苯（或二氯甲烷）中，配样前超声 2 分钟后，用甲苯/甲醇（1:3, 或 1: 1, 体积比）稀释到 0.2 mg/mL，必要时加入适量电离促进剂。

7. 测定步骤

7.1 仪器准备

确保电路、气路、超导磁体状况正常，且处于打开状态。

开机至调试状态，确定质谱仪工作正常，用甲苯/甲醇（1：1，体积比）对进样管路进行冲洗。

7.2 仪器性能检查

根据电离源和模式需要，以合适比例的甲苯/甲醇为试剂，采集空白，确定常见质谱峰质量偏差，必要时校准仪器。

7.3 仪器参数调试

进样，调试仪器参数，采集数据，确认谱图质量是否满足要求。必要时再次调试、校准仪器后，再次采集数据并确认。典型仪器参数如表1所示。

表1 典型仪器参数

采集模式	全谱
采样点数/M	4
质量范围/Da	180-800
谱图平均次数	64
累积时间/s	0.001/0.1
TOF/s	0.0011
电离源	ESI
电离电压/V	3500/3000
气体控制	2.4/5.0/200
源透镜系统/V	-300/-280/-160/-25/-15/-5/-3/-30/50
射频控制	200/500/5.0
Qh透镜系统/V	70/0.6/0/0/0/-4/-45/1.5/-1.5/-15/30
四极杆	200/800
ICR传输透镜	-50/0/0/-4.5/0/4/0/10/0/-20
分析池	-10.5/6/13.5/-0.9/-0.95/2

7.4 谱图质量确认

确认电离模式、质量范围、峰形、质谱分辨率、质量偏差，是否满足分析谱图质量要求。

8. 谱图质量要求

8.1 质量范围：150-800 Da 左右，一般整体峰形近似呈正态分布，如图 1 所示。

8.2 谱图信噪比大于 20 的质谱峰峰形不分叉。

8.3 自由感应衰减信号（Free Induction Decay, FID）图：在傅立叶变换时长内，FID 处于持续衰减状态，如图 2 所示。

8.4 质谱分辨率：分辨率@ m/z 400 大于 30 万。

8.5 质量偏差：高峰质荷比偏差不大于 1 ppm。

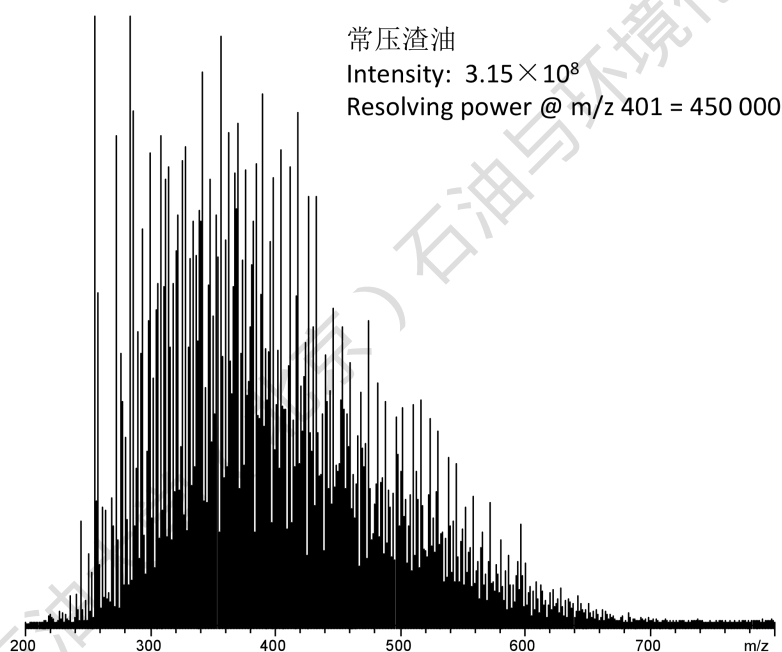


图 1 常压渣油标样-ESI FT-ICR MS 谱图

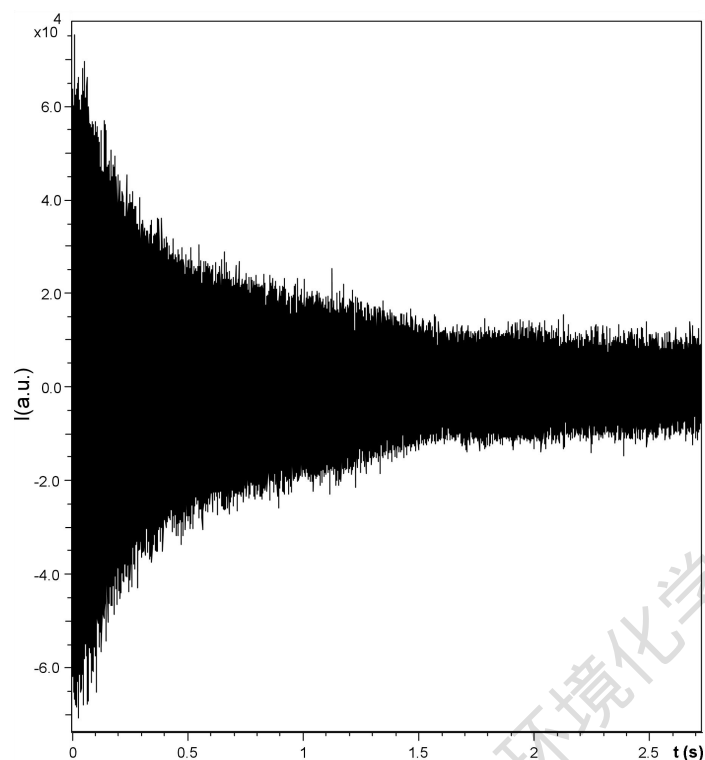


图 2 常压渣油标样-ESI FT-ICR MS 谱图 FID 图

9. 结果计算

根据测得的精确质量，计算石油分子元素组成，得到分子式、CHNOS 原子个数、DBE、丰度等信息。

10. 安全防护与环境保护

10.1 甲苯、甲醇、二氯甲烷为有毒物质，相关操作要在通风橱中进行或使用通风罩。

10.2 液氮有窒息和冻伤风险，请注意防护。

10.3 所有废弃试剂均应按SY/T 6563-2003和SY 6014-2010中的规定进行处理。