

气质联用仪测定汽油中含氧化合物、苯和甲苯的含量

孙文通¹, 黄 蓁¹, 邱 焯¹, 李云辉²

(1. 云南省产品质量监督检验研究院, 云南 昆明 650223; 2. 昭通市综合技术检测中心, 云南 昭通 657000)

摘要:利用选择离子法(SIM)对汽油中含氧化合物、苯和甲苯进行定量分析,可以简化分析步骤,缩短分析时间,有效消除汽油中复杂成分对目标组分分析结果的影响,提高了分析结果的准确性。15种组分标准曲线的线性相关系数均大于0.9988,最低检测限为2~5 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,回收率为90%~103%,保留时间相对标准偏差小于0.5%,峰面积相对标准偏差小于11.05%。

关键词:气质联用;汽油;含氧化合物;苯;甲苯

中图分类号:O 657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2010)01-0059-06

Determination of Oxygenates, Benzene and Toluene in Gasoline by GC/MS

SUN Wen-tong¹, HUANG Zhen¹, QIU Ye¹, LI Yun-hui²

(1. Yunnan Institute of Supervision and Inspection for Product Quality, Kunming 650223, China;

2. Zhaotong Products Testing Center, Zhaotong 657000, China)

Abstract: A method for the simultaneous quantitative analysis of oxygenates, benzene and toluene in gasoline was developed by gas chromatography-mass chromatogram (GC/MS). The GC separation was performed on a quartz capillary (0.25 $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 60 \text{ m}$) column with Ar at the flow rate of 0.65 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Selected ion monitoring mode and mass chromatogram were used for the quantitative detection of oxygenates, benzene and toluene in gasoline. An internal standard method was used for the quantification with butanone (MEK) and ethylene glycol dimethyl ether (DME) as the double internal standard. For 15 components, the correlation coefficients of the calibration curve are greater than 0.9988, the detection limits are 2–5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the value of recoveries are larger than 90%. Relative standard deviation of retention time is less than 0.5%. The area relative standard deviation is less than 11.05%.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); gasoline; oxygenates; benzene; toluene

苯和甲苯为有毒物质,确定它们的浓度有助于判断在处理及使用汽油时可能对人体健康造成的危害。在汽油调合过程中,对有机含氧化合物的测定很重要。醇、醚和其他含氧化合物加入到汽油中用以提高辛烷值,并且减少尾气中一氧化碳排放量^[1]。含氧化合物的加入量必须适当,以符合规定的限制要求,并避免相分离以及由此带来的发动机性能和效率问题^[2]。国家标准 GB 17930—2006《车用汽油》对氧、苯、甲醇和芳烃含量都做了明确的限量规定;GB 18351—2004《车用乙醇汽油》也做了相应的规定,作为评价汽油品质的重要参数。

汽油中氧、苯、甲醇和芳烃含量的测定方法主要有 SH/T 0693—2000《汽油中芳烃含量测定法》、SH/T 0663—1998《汽油中某些醇类和醚类测定法》、SH/T 0713—2002《车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定法》、SH/T 0720—2002《汽油中含氧化合物测定法》等,芳烃和含氧化合物因测定方法的不同不能同时测定。在前 3 个标准方法中,把分析组分导入一个有串联双柱的气相色谱仪中,利用阀切换和反吹装置进行分析。分析步骤比较复杂,常规的气相色谱仪需要改装,失去了仪器的通用性,使质量技术检测部门提高了检测成本。SH/T 0720—2002 标准中采用有机氧选择性检测系统(OFID),使汽油中含氧化合物的测定基本不受大量烃类的干扰,这个方法不能同时测定苯和甲苯的含量。

本研究采用气相色谱-质谱联用仪,以丁酮和乙二醇二甲基醚作为双内标,通过优化的选择性离子作为定量离子和参考离子,有效地排除了非目标组分的干扰,同时也解决了目标组分之间色谱峰分离不完全对检测结果产生的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC/MS 2010 型气质联用仪;日本岛津公司产品;GC-2010VX 气相色谱仪;日本岛津公司产品;漩涡振荡器 Reax;德国 Heidolph 公司产品。

标准样品(甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、正丙醇、苯、甲苯、丁酮);由国药集团化学试剂有限公司提供;甲基叔丁基醚、仲丁醇、二异丙基醚、异丁醇、乙基叔丁基醚、叔戊醇、乙二醇二甲基醚、正丁醇、叔戊基甲基醚;由美国 Supelco 公司提供;稀释剂为正十一烷;由美国 Aldrich 公司提

供;汽油样品:由中国石化加油站提供。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件 DB-01 石英毛细管柱(0.25 $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 60 \text{ m}$);恒流模式,氦气流速 0.65 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;升温程序:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 7 min,以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;分流比 1:50;进样量 1 μL 。

1.2.2 质谱条件 EI 电离方式;电子能量 70 eV;离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$;GC/MS 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;溶剂截除时间 0~5.0 min 和 9.4~11.0 min;质量扫描模式(SCAN)定性,选择离子检测模式(SIM)定量。

1.2.3 标准溶液配制 在样品瓶中定量称取约 0.500 g 正十一烷,按照沸点从高到低的顺序,依次准确量取各标准样品和内标,最后,准确称取正十一烷,定量至一定浓度以振荡器混匀后,密封保存于冰箱中。

1.2.4 样品制备 准确称取 0.050 g 汽油样品,0.950 g 正十一烷稀释剂,加入 16 μL 丁酮和 16 μL 乙二醇二甲基醚作为双内标,以振荡器混匀后,密封保存于冰箱中。

1.2.5 测定方法 国家标准 GB 17930—2006《车用汽油》中规定的稀释剂为异辛烷,异辛烷色谱峰的保留时间为 9.90 min,异辛烷(色谱纯)在保留时间 8~10 min 之间有 8 个杂质小峰,易干扰该保留时间段内组分的测定。正十一烷(色谱纯)色谱峰的保留时间为 20.20 min,在 18.00~21.80 min 之内出现 25 个杂质小峰,在 18 min 之前没有出现影响测定的干扰峰,因此,选用正十一烷代替异辛烷作为样品的稀释剂。在保留时间 12.5 min 后关闭离子源,可以有效地排除溶剂成分的影响,不会干扰汽油中各目标组分的测定,定量更加准确。含氧化合物以乙二醇二甲基醚作为内标物进行定量分析,芳烃以丁酮作为内标物进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱和质谱条件的优化

汽油成分复杂,各成分含量相差悬殊,如不稀释,很容易使质谱检测器饱和,仪器自动保护,关闭检测器,影响检测过程。为减少质谱检测器饱和现象的发生,可以减少进样量、加大分流比或对汽油进行适当稀释。进样量也不宜过小,分

流比不宜过大, 否则气相色谱的歧视效应就会凸显出来, 影响分析结果的准确性。为减小汽油中大组分的峰高, 又要使目标组分具有一定的峰面积, 可以将汽油样品用正十一烷稀释 20 倍, 获得比较满意的结果。

苯和甲苯是汽油中固有的, 醇和醚是外加的, 在检测这些组分含量时, 先对样品进行质谱分析(SIM 模式), 根据各组分峰面积值推测其大致含量, 根据汽油中各组分浓度的比例关系配制标准溶液, 确保各组分的测定值在标准曲线之内, 提高测定结果的准确性。采用扫描模式, 在分流比 1:50 的条件下, 对标准溶液进行分析, 其总离子流图(TIC)示于图 1。

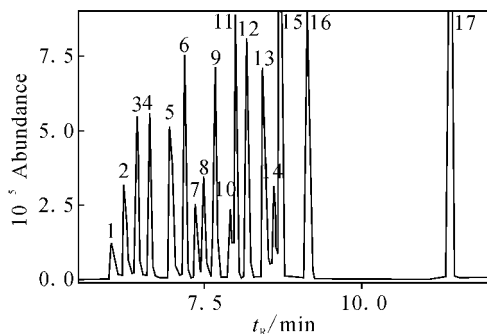


图 1 目标组分及内标总离子流图

Fig. 1 TIC of the gasoline target components and the internal standards

2.2 选择离子的确定

汽油组分十分复杂, 为有效地消除汽油中其他组分对测定结果的影响, 每一目标组分必须选择合适的质量数(质荷比, m/z)作为定量离子和参考离子。为此, 在良好的色谱分析条件基础上, 对汽油样品进行全质量扫描分析, 比较标准溶液和汽油样品的总离子流图, 在每个目标组分色谱峰内对目标组分和其他组分的碎片离子质量数进行分析, 选择目标组分中响应值尽量大、其他组分中响应值尽量小的质量数作为目标组分的定量离子; 选择目标组分中有一定响应值, 而在其他组分中响应值相对较小的质量数作为参考离子, 这样, 在 SIM 模式下进行定量分析, 可以有效地消除汽油中其他组分对目标组分的影响, 从而提高测定结果的准确性。

为确定定量离子和参考离子, 分别对标样+内标、汽油、汽油+标样+内标 3 种物质进行全质量扫描分析。其中, 标样+内标、汽油 2 个样

品主要研究汽油中成分对目标组分的影响, 确定定量离子和参考离子; 汽油+标样+内标主要是通过各质量数相对丰度的比较, 研究汽油中干扰离子对标样和内标的目标组分各离子的影响程度。总结多种 90 号、93 号、97 号汽油的分析, 苯、甲苯、正丁醇、乙二醇二甲基醚、丁酮无影响; 乙醇、正丙醇、异丁醇、乙基叔丁基醚、叔戊醇基苯不受汽油组分的影响。但因汽油产地的不同, 有时异丁醇会受到 3-甲基-2-戊烯的影响, 选择 m/z 74 作为定量离子就可以消除其影响; 乙基叔丁基醚有时与相邻的正庚烷色谱峰较难分离, 选择定量离子 m/z 59 或 m/z 87 就可以消除影响; 叔戊醇有时会受到三甲基丁烷的影响, 选择离子 m/z 73 可以消除影响; 乙醇与异戊烯的保留时间很接近, 易误判, 当乙醇含量稍大时, 二者难以分离, 选择 m/z 31 作为定量离子, 就可以准确定量。其余目标组分均与汽油中其他组分同时出峰, 而且其他组分的含量远大于目标组分的含量, 很难对目标组分准确定量。甲醇色谱峰被仲丁烷色谱峰所覆盖, 异丙醇在异戊烷的峰尾出峰, 叔丁醇在 2-戊烯的峰尾出峰, 甲基叔丁基醚与二甲基丁烷同时出峰, 仲丁醇色谱峰被 3-甲基戊烷色谱峰所覆盖, 二异丙基醚色谱峰被正己烷色谱峰所覆盖, 甲基叔戊基醚与异庚烷同时出峰。把 m/z 31 作为甲醇的定量离子、 m/z 45 作为异丙醇的定量离子、 m/z 59 作为叔丁醇的定量离子、 m/z 73 作为甲基叔丁基醚的定量离子、 m/z 45 作为仲丁醇的定量离子、 m/z 45 作为二异丙基醚的定量离子、 m/z 73 或 m/z 87 作为甲基叔戊基醚的定量离子, 均可以消除汽油中其他组分的影响。在汽油中测定部分含氧化合物、苯和甲苯含量, 其选择定量离子和参考离子质量数及保留时间列于表 1。在此条件下进行分析, 得到各目标组分和内标物的色谱图, 示于图 2。可见, 目标组分之间分离完全, 不会相互影响检测结果。

2.3 实验方法的评价

2.3.1 标准曲线和检测限

在上述优化条件下, 通过双内标校正, 各目标组分的峰面积对其相应的质量浓度作图, 得到各目标组分的标准曲线和线性回归方程, 线性相关系数在 0.998 8~0.999 9 之间, 线性关系良好。按照 3 倍信噪比原则计算的检测限, 均能满足 SH/T 0720—2002 和 SH/T 0713—2002 标准规定的要求。

当组分的含量较大时,质谱检测器就会处于饱和状态,仪器自动保护,检测器停止工作,对检测结果造成影响。通过测试,气质联用仪检测汽油中醇、醚、芳烃的线性范围是 10^2 ,当汽油中醇、醚、芳烃的含量较大时,应进行定量稀释。各目标组分的定量参数,线性关系和检测限列于表 1。

2.3.2 精密度和回收率 为观察低沸点组分重复性与样品密封程度之间的关系,采用 2 种取样方式进行研究。首先对同一个样品瓶中的每个目标组分重复取样,测定 10 次;其次对浓度相同、密封良好的 10 个样品瓶的目标组分测定 1 次。2 种不同方式的峰面积重复性列于表 2,二者的相对标准偏差(RSD)有明显的差别。这是因为在同一瓶中连续取样时,经多次洗针、取样,自动取样针扎破了密封垫,密封性能逐渐变差,低沸点组分容易挥发逃逸,随着时间的推移,低沸点组分含量逐渐减少,各组分的浓度产生变化,导致相对标准偏差较大。当每一瓶只取 1 次样品,对 10 瓶完全相同的样品进行重复性分析时,结果就好得多,峰面积相对标准偏差均小于 11.1%,所以,标样必须随配随用,密封垫必须具

有良好的密封性。在计算结果时,因为峰面积相对标准偏差较大,以内标进行校正。

重复进样 10 次后,研究目标组分保留时间的重复性,相对标准偏差均小于 0.5%,说明气相色谱仪的稳定性良好,可以满足计算机对各个色谱峰进行自动识别的要求,对所采集的数据进行自动分析。

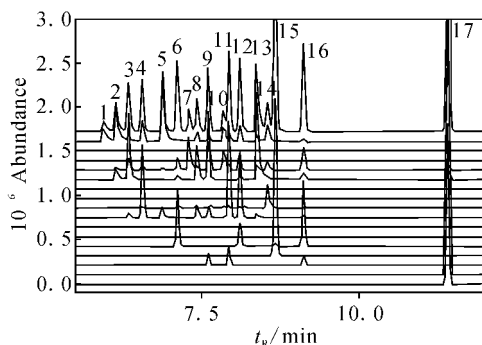


图 2 目标组分及内标的色谱图

Fig. 2 MC of the gasoline target components and the internal standards

表 1 汽油中 15 种目标组分的线性关系和检测限

Table 1 Calibration lines and detection limits of 15 gasoline target components

峰号	组分名称	保留时间	定量离子/ (m/z)	参考离子 (m/z)/ 相关系数	线性方程	线性范围/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关 系数/ r^2	检测限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	甲醇	6.049	31	29/98.86	$Y=1.4007 \times 10^{-3} X - 6.6803 \times 10^{-5}$	15~2 500	0.998 8	4
2	乙醇	6.239	31	29/40.79	$Y=2.3699 \times 10^{-3} X - 1.0433 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 9	4
3	异丙醇	6.44	45	29/30.05	$Y=2.8083 \times 10^{-3} X - 1.2159 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 8	4
4	叔丁醇	6.653	59	31/52.43	$Y=4.8588 \times 10^{-3} X - 3.6706 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 8	2
5	正丙醇	6.967	31	29/25.14	$Y=4.4270 \times 10^{-3} X - 5.9011 \times 10^{-5}$	15~2 500	0.999 9	4
6	甲基叔丁基醚	7.206	73	57/42.51	$Y=2.8644 \times 10^{-3} X - 2.2324 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 7	2
7	丁酮	7.376	43	29/38.08	—	—	—	—
8	仲丁醇	7.506	45	43/64.93	$Y=3.7563 \times 10^{-3} X - 2.2874 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 6	4
9	二异丙基醚	7.689	45	43/99.84	$Y=3.5604 \times 10^{-3} X - 3.5593 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 6	5
10	异丁醇	7.928	74	87/40.37	$Y=1.4462 \times 10^{-3} X - 2.1873 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 7	4
11	乙基叔丁基醚	8.008	59	43/59.77	$Y=5.4647 \times 10^{-3} X - 5.3951 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 7	3
12	叔戊醇	8.177	73	29/42.78	$Y=3.5289 \times 10^{-3} X - 2.8845 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 7	4
13	乙二醇二甲基醚	8.439	45	60/35.28	—	—	—	—
14	正丁醇	8.61	78	77/34.73	$Y=2.0342 \times 10^{-3} X - 3.0497 \times 10^{-4}$	15~2 500	0.999 8	3
15	苯	8.734	73	43/66.47	$Y=5.8089 \times 10^{-3} X - 3.0562 \times 10^{-2}$	15~5 000	0.999 5	3
16	叔戊基甲基醚	9.175	73	92/65.05	$Y=5.3385 \times 10^{-3} X - 4.2815 \times 10^{-3}$	15~2 500	0.999 7	2
17	甲苯	11.433	31	29/98.86	$Y=5.0613 \times 10^{-3} X - 3.6984 \times 10^{-2}$	15~5 000	0.999 2	4

表 2 精密度和回收率的测定 ($n=10$)Table 2 Precision and recovery ($n=10$)

组分名称	保留时间 RSD/%	峰面积 RSD/%		实际样品浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
		同一瓶取样	不同瓶取样				
甲醇	0.451 48	38.81	11.05	44	63	97	90.6
乙醇	0.430 898	26.75	10.1	57	66	111	90.2
异丙醇	0.211 287	26.66	7.91	15	66	74	91.6
叔丁醇	0.178 716	19.78	5.74	33	69	95	93.5
正丙醇	0.321 197	68.31	6.88	16	68	77	91.1
甲基叔丁基醚	0.202 287	23.99	6.76	212	67	262	94
仲丁醇	0.171 469	25.23	6.66	60	73	128	96.3
二异丙基醚	0.194 269	17.88	8.37	43	60	99	96.1
异丁醇	0.159 885	26.02	6.76	195	79	253	92.3
乙基叔丁基醚	0.171 179	27.75	9.37	0	55	51	93.4
叔戊醇	0.153 028	20.53	8.74	27	65	86	93.3
正丁醇	0.146 945	29.93	10.25	316	56	337	90.6
苯*	0.283 09	17.33	5.59	13 134	1 790	15 401	103.2
叔戊基甲基醚	0.150 113	20.99	7.38	110	58	160	95.5
甲苯*	0.128 491	25.27	5.31	42 615	1 783	42 755	96.3

注: * 为样品稀释 10~50 倍后进行检测

2.4 实际样品的测定

汽油样品成分复杂,至少含有数百种组分^[3-5],仅以色谱柱分离十分困难,有些组分相互重叠,甚至被覆盖,很难达到定量分析的要求^[6]。由中国石化提供的添加含氧化合物的 93 号汽油的气相色谱图示于图 3。测定 90 号、93 号、97 号汽油中含氧化合物,苯和甲苯的浓度列于表 3。

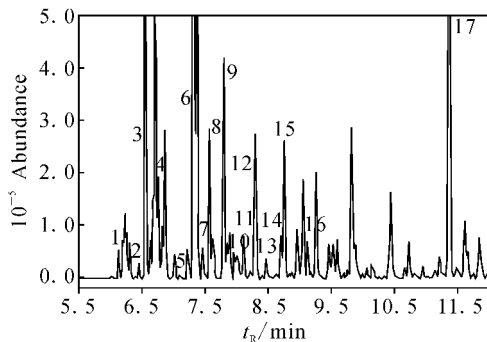


图 3 93 号汽油气相色谱图

Fig. 3 The chromatogram of 93# gasoline

气质联用仪检测汽油中含氧化合物和芳烃具有优越性,在质量色谱图上以定量离子、参考

离子和相关系数 3 个因子自动识别色谱峰,定量计算各组分含量。因为目标组分中甲醇和乙醇随着成分含量的逐渐增大,保留时间逐步前移,所以,以各组分标样保留时间的 3% 作为该组分定性的偏差范围。以乙二醇二甲基醚和丁酮作为内标,根据色谱谱图,用 LCMSsolution 工作站自动定量计算各组分的含量。每个样品重复测定 2 次,求平均值,与气相色谱法相同的汽油样品分析结果列于表 3。比较 2 组数据,气相色谱法的测定值比质谱法的大,这是因为气相色谱法分析汽油成分时,有些组分不能与邻近的成分实现定量分离,影响了这些组分的定量分析^[6]。气质联用仪测定汽油中含氧化合物、苯和甲苯,通过选择离子的方法可以有效地排除邻近成分的干扰,从而获得更为准确的结果。采用气相色谱仪分析汽油中含氧化合物时,甲醇、异丙醇、叔丁醇、甲基叔丁基醚、仲丁醇、二异丙基醚、叔戊基甲基醚等被烷烃及其他含量较大成分的色谱峰所覆盖,很难达到定量分离的要求。乙醇峰与邻近异戊烯峰的峰形相似,保留时间接近,很容易被误认,尤其当乙醇含量较大时,二者难以分离。采用内加法,并以气质联用仪分析,可以取得很好的效果。

表 3 两种分析方法检测结果比较

Table 3 Comparison of the results from two testing methods

编号	组分名称	90 号汽油样品		93 号汽油样品		97 号汽油样品	
		色谱法/ (mg · kg ⁻¹)	质谱法/ (mg · kg ⁻¹)	色谱法/ (mg · kg ⁻¹)	质谱法/ (mg · kg ⁻¹)	色谱法/ (mg · kg ⁻¹)	质谱法/ (mg · kg ⁻¹)
1	甲醇	730	193	1 770	0	368	72
2	乙醇	106	125	102	68	217	50
3	异丙醇	1 202	9	2 420	7	2 879	5
4	叔丁醇	2 566	35	2 480	38	2 653	4
5	正丙醇	20	17	20	18	35	30
6	甲基叔丁基醚	2 308	163	3 350	280	3 230	172
7	仲丁醇	2 030	50	1 900	80	1 602	9
8	二异丙基醚	982	22	1 360	45	465	0
9	异丁醇	879	165	790	108	580	370
10	乙基叔丁基醚	0	0	0	0	18	5
11	叔戊醇	25	0	40	39	0	0
12	正丁醇	438	451	280	296	1 215	1 247
13	苯	5 065	4 920	11 580	11 135	610	578
14	叔戊基甲基醚	165	155	260	270	28	7
15	甲苯	30 787	25 816	32 907	33 082	1 783	1 711

3 结 论

以气质联用法测定汽油中含氧化合物和芳烃化合物,用选择离子的方法选择合适的质量数作为定量离子和参考离子,可以有效地消除汽油中其他复杂成分的影响。与 SH/T 0693—2000《汽油中芳烃含量测定法》、SH/T 0663—1998《汽油中某些醇类和醚类测定法》、SH/T 0713—2002《车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定法》、SH/T 0720—2002《汽油中含氧化合物测定法》等测定方法相比,气质联用法可以同时测定含氧化合物、苯和甲苯,不需进行阀切换和反吹,操作步骤简单,分析周期短,样品分析准确性高。检出限和重复性不低于上述相关标准的要求,能够满足相关国家标准 GB 17930—2006《车用汽油》、GB 18351—2004《车用乙醇汽油》的要求。此项目已经通过中国合格评定国家认可委员会的项目评审,可以作为汽油中含氧化合物和芳烃化合物的定量检验。

参考文献:

- [1] NISHIOKA M, CAMPBELL R M, et al. Isolation of sulphur heterocycles from petroleum-and coal-derived materials by ligand exchange chromatography[J]. Fuel, 1986, 65(2): 270-273.
- [2] AMIRAV A, FIALKOV A. Improved electron ionization ion source for the detection of supersonic molecular beams[J]. Review of Scientific Instruments, 2002, 83(8): 2 872-876.
- [3] DURAND J P, BODCHER Y, PETROFF N. Automatic gas chromatographic determination of gasoline components. application to octane number determination[J]. Journal of Chromatography, 1987, 395: 229-240.
- [4] 肖 涵, 张承聪, 孙文通, 等. 高分辨毛细管色谱法测定汽油辛烷值的方法改进[J]. 云南化工, 2005, 32(2): 20-23.
- [5] 胡华北, 王 青. 气相色谱柱切换-反吹技术分析汽油中醚醇类含氧化合物[J]. 光谱实验室, 2008, 25(3): 421-424.
- [6] 陈志凌, 胡家祥, 曹 磊, 等. 多维气相色谱-质谱法高灵敏度测定汽油中的含氧化合物[J]. 中国仪器仪表, 2008, 9: 79-81.