

## GC/MS 法测定汽油中的锰含量

赵惠菊

(中国石油化工股份有限公司九江分公司, 江西 九江 332004)

**摘要:**汽油中的锰含量是评价汽油品质的一项重要指标。本工作采用 GC/MS 联用仪, 汽油直接注射进样, 外标法定量, 开发了一种测定汽油中锰含量的新方法, 并分析了中石化九江分公司生产现场使用的甲基环戊二烯三羰基锰(MMT)助剂的组成。采用正交试验优化了仪器的分析条件, 使用无水乙醇作为溶剂, 建立了汽油中锰的定量工作曲线。该方法简便、快速、灵敏、精确, 锰的最低检出限为 0.57 pg, 锰定量的相对标准偏差小于 6%, 加标回收率在 90%~110%之间。通过与九江分公司质管中心原子吸收光谱法的分析结果进行比对, 发现油样中锰含量相对偏差的绝对值小于 8%, 具有较好的一致性。

**关键词:**GC/MS; 汽油; 甲基环戊二烯三羰基锰(MMT); 锰

**中图分类号:**O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2015)05-0474-07

**doi:**10.7538/zpxb.youxian.2015.0036

## Determination of the Manganese Content in Gasoline by GC/MS

ZHAO Hui-ju

(Technology Center of Jiujiang Subcompany, SINOPEC, Jiujiang 332004, China)

**Abstract:** Manganese content is an important index to evaluate the quality of gasoline. In this work, a new method of GC/MS was developed for determination of the manganese content in gasoline using direct injection and external standard. Methyl-cyclopentadienyl-manganese-tricarbonyl (MMT) additive composition was studied, which was used in Jiujiang subcompany production site of SINOPEC. The optimum conditions for analysis instrument were determined by orthogonal experiment. The quantitative curves of manganese in gasoline were established using ethanol as solvent. The method is simple, rapid, sensitive, accurate, and the minimum detection amount is 0.57 pg. The relative standard deviation is less than 6% and the recovery of standard addition is from 90% to 110%. By comparison with the atomic absorption spectrometry method of Jiujiang subcompany quality control center, the determination results of the two methods have good consistency, the absolute value of the relative deviation is less than 8% in the oil sample analysis.

收稿日期:2014-09-09;修回日期:2014-11-25

作者简介:赵惠菊(1963—),女(汉族),江西修水人,教授级高级工程师,从事分析测试研究工作。E-mail:zhj168@vip.sina.com

网络出版时间:2015-06-02;网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150602.0851.004.html

**Key words:** GC/MS; gasoline; methyl cyclopentadienyl manganese tricarbonyl; manganese

随着汽车工业的迅速发展,为满足环保要求及能源节约的需要,无铅汽油的需求量越来越大,因此对汽油品质提出了更高的要求。甲基环戊二烯三羰基锰(MMT)因具有显著提高汽油辛烷值、增加燃料燃烧效率、减少汽车尾气排放、节约汽油等作用,在国内被广泛用作汽油抗爆剂。现有的国家标准规定,车用汽油加入抗爆剂后,其中的锰含量不得高于8 mg/L<sup>[1]</sup>。

目前,国内测定汽油中的锰含量一般采用原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>,即汽油试样经溴-四氯化碳溶液或碘-甲苯溶液处理,甲基异丁基酮或氯化甲基三辛基铵-甲基异丁基酮溶液稀释后,用火焰原子吸收光谱仪在279.5 nm处测定试样中的锰含量。该方法的灵敏度较低,最低检测浓度仅为0.25 mg/L,且前处理过程污染环境,对操作人员有一定危害。为此,雷存喜等<sup>[3]</sup>采用微波消解法处理汽油样品,由于微波消解在密闭容器中进行,所用试剂量少,污染较少,而且微波是一种内加热方式,样品消解速度快,处理后的样品用石墨炉原子吸收光谱法测定其中的锰含量,灵敏度较高,但该方法的样品前处理比较繁琐。

采用GC/MS法分析油品中的元素含量已有较多报道<sup>[4-14]</sup>,本工作将在前人研究的基础上,采用汽油直接注射进样,外标法定量,希望能够开发一种精确测定汽油中锰含量的简便分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

GC-17A与QP-5000型GC/MS联用仪:日本岛津公司产品。

载气:高纯氦气,纯度为99.999%;MMT标样:沸点为232~233℃,密度(25℃)为1.38 g/mL,纯度为97%;无水乙醇:优级纯。

### 1.2 实验条件

**1.2.1 色谱条件** 色谱柱为DB-1石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱头压90 kPa,注射口温度250℃,接口温度230℃。

**1.2.2 质谱条件** 电子电离(EI)方式,电子能量70 eV,检测器电压1.5 kV,质量扫描范围 $m/z$  33~350,扫描间隔0.5 s,扫描速度1 000 u/s,阀

值1 000。

### 1.3 定性分析

MMT是有机金属液态化合物,在中国石化九江分公司生产现场使用的锰添加剂中,MMT的含量为62%,15.6℃下的相对密度为1.15。为了确定该助剂的主要成分,对其进行全扫描分析。分析条件为:载气流速41.0 cm/s,分流比6:1,初始柱温为100℃,程序升温速率为5℃/min,终温为200℃,得到的总离子流图示于图1。

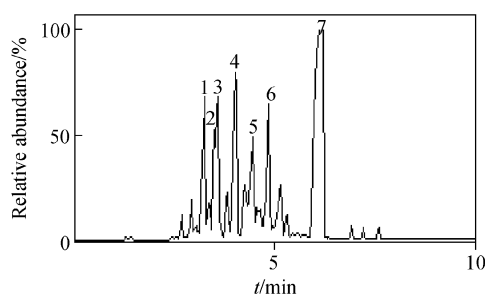


图1 生产现场所用MMT助剂的总离子谱图  
Fig. 1 Total ion chromatogram of MMT additive used in the production site

图1中7号峰对应的质谱图示于图2,MMT标准样品对应的质谱图示于图3。通过对各峰所得的质谱图进行解析,并结合质谱标准谱库检索,可知该MMT助剂所含的组分基本为芳烃,其中1~7号峰分别为1,2-二乙基苯、4-乙基-1,2-二甲基苯、1-乙基-2,3-二甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-乙基-2,4-二甲基苯、茚并芳庚、甲基环戊二烯三羰基锰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱分离条件的确定

选择MMT特有的离子碎片进行定量分析,这样MMT中锰的含量就不会受共流出的干扰。要使MMT峰的响应最高,关键因素是其出峰前的温度设置。本工作通过正交试验来确定最佳的色谱分离条件,分别对初始温度、初始时间、一阶升温速率3个因素,各取3个位级数,制定的因素位级列于表1。同时设置一阶终温为250℃,保持6.4 min,在1.2节条件下,采用不分流进样,进样量为1 μL。

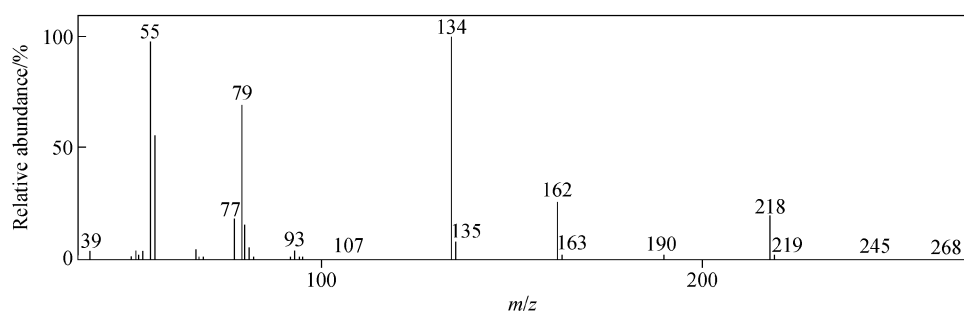


图2 甲基环戊二烯三羰基锰质谱图(图1中7号峰对应的成分)

Fig. 2 Mass spectrum of MMT (corresponding to No. 7 peak in Fig. 1)

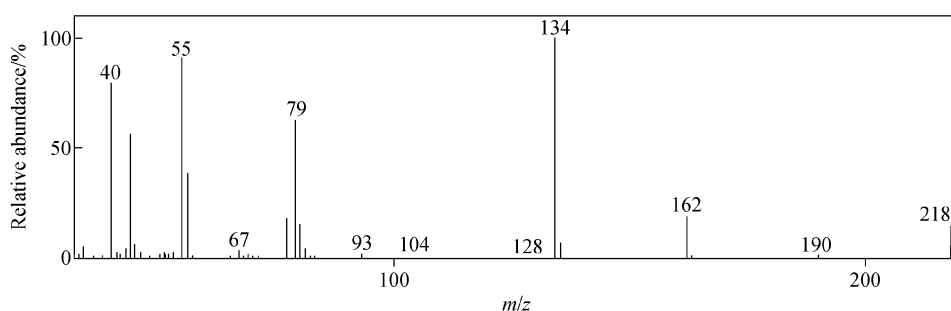


图3 MMT 标准样品的质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of MMT standard sample

表1 正交试验因素位级表

Table 1 Factor level table of orthogonal experiment

位级	因素		
	A 初始	B 初始	C 一阶升温
	温度/°C	时间/min	速率/(°C/min)
1	60	0	25
2	70	1	20
3	80	2	15

以无水乙醇为溶剂,使用 MMT 标样配制 10 mg/L 的锰标准溶液,在选择离子监测 (SIM) 模式下进行正交试验,以分子离子  $m/z$  218 的峰高为衡量标准。根据因素位级表,用  $L_9(3^4)$  正交表来确定试验方案,各次试验测得的分子离子  $m/z$  218 峰高的结果列于表 2。

表2 正交试验方案及试验结果

Table 2 Schemes and results of orthogonal experiment

试验号	因素			$m/z$ 218 峰高/ $10^5$
	A 初始温度/°C	B 初始时间/min	C 一阶升温速率/(°C/min)	
1	60	0	25	9.60
2	70	0	20	6.35
3	80	0	15	4.20
4	60	1	20	10.92
5	70	1	15	7.93
6	80	1	25	5.96
7	60	2	15	8.79
8	70	2	25	7.91
9	80	2	20	4.55
I (位级 1 三次试验之和)	29.31	20.15	23.47	$T = I + II + III = 66.21$
II (位级 2 三次试验之和)	22.19	24.81	21.82	
III (位级 3 三次试验之和)	14.71	21.25	20.92	
极差 R	14.60	4.66	2.55	

从表2可以看出,9次试验中4号 $A_1B_2C_2$ 的结果最好,而从 $T$ 值来看,结果较优的是 $A_1B_2C_1$ ,通过试验发现,其 $m/z$  218峰高接近于4号 $A_1B_2C_2$ ,但分析时间较短。对整个试验的结果进行方差分析,结果列于表3,得到因素的显著性次序为: $A>B>C$ 。若显著性

水平均取0.05,则A因素显著,B、C因素不显著。显著的因素选取最好的位级,其余因素可综合色谱峰分离、分析时间等具体状况选取,据此得到最优位级组合为: $A_1B_2C_1$ ,即初温为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持1 min,一阶升温速率为 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

表3 方差分析结果

Table 3 Results of variance analysis

因素	偏差平方和 $S$	自由度 $\nu$	均方差 $V$	$F$ 值	显著性
A	35.54	2	17.77	58.26	很高
B	3.96	2	1.98	6.49	较高
C	1.12	2	0.56	1.84	
残差值 $E$	0.61	2	0.31		
总计	41.23	8			

## 2.2 汽油中锰定量工作曲线的建立

在2.1节条件下,用外标法对汽油中的锰含量进行定量测定。样品采用高纯MMT标样,锰含量为24.43%。将0.0410 g MMT标样溶于100 mL无水乙醇溶液中,制成100 mg/L的锰标准溶液,并将该溶液分别稀释成0.001、0.01、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mg/L的锰标准溶液系列,进行选择离子监测(SIM)定量分析,定量离子选择分子离子 $m/z$  218。将每个稀释的标准溶液分别测定3次,取平均值。经试验考察,采用峰高或峰面积进行定量时,所得结果基本没有区别,因此本试验采用峰高进行定量。0.10 mg/L锰标准溶液的SIM分析谱图示于图4,其中MMT的保留时间为5.621 min,可见该条件下对标准溶液

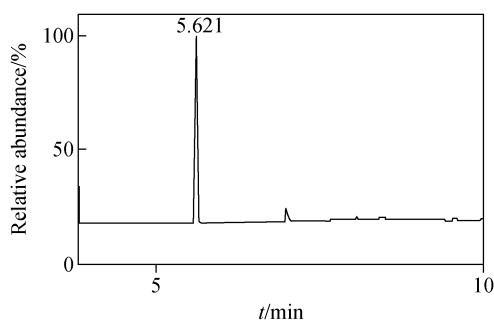


图4 0.10 mg/L 锰标准溶液的SIM分析谱图  
Fig. 4 SIM spectrum of 0.10 mg/L manganese standard solution

中锰的定量分析无干扰。

采用最小二乘法的线性回归绘制工作曲线,以锰含量为横坐标,其定量离子的峰高为纵坐标, $R$ 为线性相关系数,得到的两条定量工作曲线分别示于图5、图6。

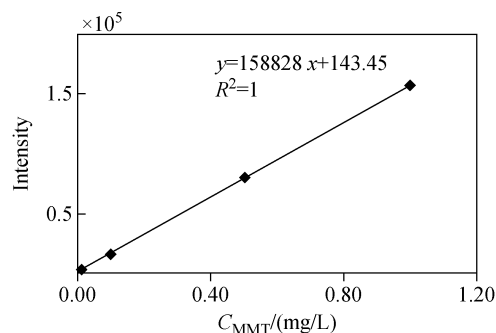


图5 0.001~1.00 mg/L 锰定量工作曲线  
Fig. 5 Working curve for determination of 0.001-1.00 mg/L manganese

## 2.3 分析仪器的最低检测限

在2.2节条件下,采用SIM方式分析6次锰含量为0.001 mg/L的标准溶液,MMT的保留时间为5.639 min,该标准溶液在6.9 min之前的SIM分析谱图示于图7。图中能明显地观察到锰的定量离子峰 $m/z$  218,变异系数为5.8%,锰的最低检测限(MDQ)为 $0.57 \times 10^{-12}$  g (信噪比为3)。

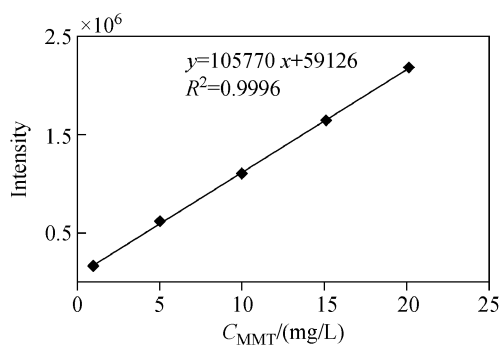


图6 1.00~20.00 mg/L 锰定量工作曲线  
Fig. 6 Working curve for determination of 1.00-20.00 mg/L manganese

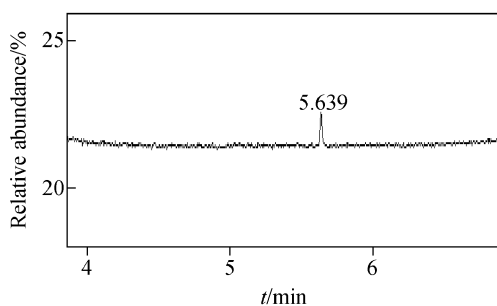


图7 6.9 min 之前, 0.001 mg/L 锰标准溶液的 SIM 分析谱图

Fig. 7 SIM spectrum of 0.001 mg/L manganese standard solution before 6.9 min

## 2.4 分析方法的精确度

采用生产现场馏出口不含锰的催化裂化汽油作为溶剂, 配制锰含量分别为 0.40 mg/L 和 12.00 mg/L 的样品。将锰含量为 0.40 mg/L 的样品测定 6 次, 测定的标准偏差为 0.02 mg/L, 相对标准偏差为 5.0%, 加标回收率在 92%~109% 之间; 将锰含量为 12.00 mg/L 的样品测定 6 次, 测定的标准偏差为 0.66 mg/L, 相对标准偏差为 5.5%, 加标回收率在 91%~109% 之间。

在 2 个 10 mL 容量瓶中, 分别加入 0.2 mL 和 0.7 mL 第 2.2 节中配制的 100 mg/L 锰标准溶液, 然后再分别加入 9.8 mL 和 9.3 mL 2013 年 1 月 11 日的 302 # 罐(上)油样配制成 A 样和 B 样。302 # 罐(上)油样的锰含量为 2.01 mg/L, 则 A 样和 B 样的锰含量分别为 3.97 mg/L 和 8.87 mg/L。将 A 样和 B 样分别测定 6 次, 对这 2 个容量瓶中所含的锰进行加标回收试验, 所得结果列于表 4。结果显示, 锰含量的相对标准偏差小于 5%, 回收率在 90%~110% 之间。使用该方法对九江分公司成品汽油进行分析, 302 # 罐(上)油样的 SIM 分析谱图示于图 8。将该结果与九江分公司质管中心的原子吸收光谱法(AA)的分析结果进行对比, 结果列于表 5。从加标回收试验和对比试验可见, 该分析方法有较好的精密度和准确度。

表 4 分析方法的精密度与回收率

Table 4 Precision and recovery of analysis method

本底值	锰质量/ $\mu\text{g}$				标准偏差/ $\mu\text{g}$	相对标准偏差/%	回收率/%
	添加值	配制值	实测值	平均值			
19.7	20.0	39.7	41.7	39.9	1.5	3.8	110
			41.3				108
			38.1				92
			39.1				97
			38.5				94
			40.7				105
18.7	70.0	88.7	88.4	90.1	3.8	4.2	100
			87.5				98
			95.0				109
			91.2				104
			93.6				107
			85.1				95

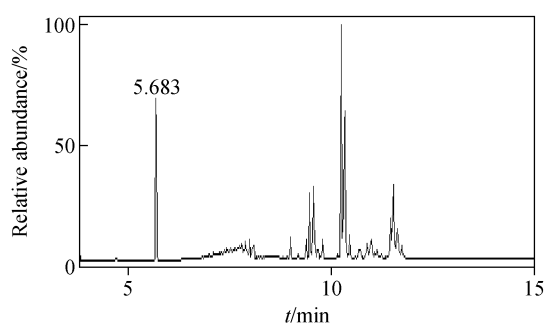


图8 302#罐(上)油样的SIM分析谱图

Fig. 8 SIM spectrum of 302 # tank (upper) oil sample

### 3 结论

在GC/MS联用仪上,对九江分公司生产现场所使用的MMT助剂组分进行分析,根据各峰所得质谱图的解析,并结合质谱标准谱库

检索,可知该MMT助剂所含组分基本为芳烃。

在同一台GC/MS联用仪上,采用正交试验确定了仪器的最佳分析条件,用SIM扫描方式,外标法定量,对汽油中锰含量进行测定。该方法灵敏度高,最低检出限为0.57 pg;方法简便快速,单次运行时间为15 min;样品用量少,进样量为1  $\mu$ L,且样品直接注射进样,对环境无污染。以优级纯无水乙醇作为溶剂,采用高纯MMT标样,其锰含量为24.43%,配制一系列不同浓度的锰标准溶液。采用线性回归方程建立汽油中锰的定量工作曲线。试验结果表明,该方法测定汽油中的锰含量有较好的精密度和准确度,相对标准偏差小于6%,加标回收率在90%~110%之间;通过与九江分公司质管中心AA法进行比对试验,油样分析的相对偏差绝对值小于8%。

表5 九江分公司成品汽油中锰含量的分析

Table 5 Manganese content of gasoline in Jiujiang subcompany

序号	样品名称	采样时间	锰含量/(mg/L)		偏差/(mg/L)	相对偏差/%
			GC/MS法	AA法		
1	302#罐(上)	2013.1.11	2.01	1.9	0.11	5.8
2	302#罐(中)	2013.1.11	2.14	2.0	0.14	7.0
3	302#罐(下)	2013.1.11	5.89	5.5	0.39	7.1
4	303#罐(混)	2013.1.12	5.03	4.8	0.23	4.8
5	304#罐(上)	2013.4.28	5.71	6.0	-0.29	-4.8
6	304#罐(中)	2013.4.28	6.29	6.6	-0.31	-4.7
7	304#罐(下)	2013.4.28	6.89	7.1	-0.21	-3.0
8	317#罐(混)	2013.5.12	5.82	6.2	-0.38	-6.1

汽油中锰的来源除MMT外,可能还有环戊二烯三羰基锰(CMT),可配制CMT标准溶液,以其分子离子 $m/z$  204的峰高建立锰定量工作曲线,在市场商品汽油锰含量检测时,同时采用 $m/z$  218和 $m/z$  204两个定量离子进行分析,可提高方法的普适性和准确性。

#### 参考文献:

- [1] 孟庆珍,胡鼎文,程泉寿. 无机化学(下册)[M]. 北京:北京师范大学出版社,1988:863-864.
- [2] 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院. SH/T 0711—2002 汽油中锰含量测定法(原子吸收光谱法)[S]. 北京:中国标准出版社,

2002.

- [3] 雷存喜,刘长辉,董萌. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定汽油中的锰[J]. 光谱实验室,2009,26(6):1 609-1 612.
- LEI Cunxi, LIU Changhui, DONG Meng. Determination of manganese in gasoline by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(6): 1 609-1 612(in Chinese).
- [4] 赵惠菊. 气相色谱/质谱测定汽油中的元素硫[J]. 色谱,2003,21(3):210-213.
- ZHAO Huiju. Determination of elemental sulfur in gasoline by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatogra-

- phy, 2003, 21(3): 210-213(in Chinese).
- [5] 赵惠菊. 气相色谱/质谱测定汽油中元素硫含量及不确定度的评定[J]. 现代科学仪器, 2008, (3):43-47.  
ZHAO Huiju. Evaluation of the uncertainty of elemental sulfur determination in gasoline and naphtha by GC/MS[J]. Modern Scientific Instruments, 2008, (3): 43-47(in Chinese).
- [6] 赵惠菊, 王忠. 气相色谱/质谱测定芳烃抽提环丁酮贫剂中烃含量[J]. 质谱学报, 2012, 33(6): 363-369.  
ZHAO Huiju, WANG Zhong. Determination of the hydrocarbon content in sulfolane lean agent of aromatics extraction by GC/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(6): 363-369(in Chinese).
- [7] 祝馨怡, 刘泽龙, 徐延勤, 等. 气相色谱-场电离飞行时间质谱测定柴油馏分中含硫化化合物的形态分布[J]. 石油学报:石油加工, 2011, 27(5):797-800.  
ZHU Xinyi, LIU Zelong, XU Yanqin, et al. Determination of the distribution of sulfur compounds in diesel distillate by Gas Chromatography-field ionization time of flight mass spectrometry[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2011, 27(5): 797-800(in Chinese).
- [8] 李贵强. 四极质谱法测定重馏分油的烃类组成[J]. 山东科学, 1999, 12(2):23-27.  
LI Guiqiang. Determination of hydrocarbon composition in heavy fraction oil by the quadrupole mass spectrometry method[J]. Shandong Science, 1999, 12(2): 23-27(in Chinese).
- [9] 刘泽龙, 李云龙, 高红, 等. 四极杆 GC/MS 测定石油馏分烃类组成的研究及其分析软件的开发[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(3):44-48.  
LIU Zelong, LI Yunlong, GAO Hong, et al. The research on determination of the hydrocarbon composition of petroleum fractions by quadrupole GC/MS and the development of the analysis software[J]. Oil Refining and Chemical Industry, 2001, 32(3): 44-48(in Chinese).
- [10] 赵惠菊. 轻质油品中元素硫的结构变化对其定量分析的影响[J]. 质谱学报, 2008, 29(1): 46-50.  
ZHAO Huiju. Effect of elemental sulfur structure change in light oils on its quantity analysis[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2008, 29(1): 46-50(in Chinese).
- [11] 黄慕斌, 张渡溪, 阎长泰, 等. 气相色谱和气相色谱/质谱方法用于枳壳挥发油的定性鉴定和定量分析[J]. 色谱, 1990, 8(5):321-325.  
HUANG Mubin, ZHANG Duxi, YAN Changtai, et al. Qualitative and quantitative analysis of volatile oil from fructus aurantii by GC and GC/MS[J]. Chinese Journal of Chromatography, 1990, 8(5): 321-325.
- [12] 赵惠菊. 汽油中元素硫含量的分析[J]. 石油学报:石油加工, 2004, 20(3):67-71.  
ZHAO Huiju. Analysis of elemental sulfur in naphtha and gasoline[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2004, 20(3): 67-71(in Chinese).
- [13] CHEN Y W, JOLY H A, BELZILE N. Determination of elemental sulfur in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 1997, 137: 195-200.
- [14] 李前荣, 张国升, 尹浩, 等. 气相色谱-飞行时间质谱法测定芦根中脂肪酸和酯的含量和结构[J]. 中国科学技术大学学报, 2004, 34(4):504-510.  
LI Qianrong, ZHANG Guosheng, YIN Hao, et al. Determination of the content and structure of fatty acids and esters in Rhizoma Phragmitis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry[J]. Journal of University of China Science & Technology, 2004, 34(4): 504-510(in Chinese).