

GCMSMS 法测定煤基合成轻质汽油中 4 种金属防爆剂含量

GCMSMS-170

摘要： 本文使用岛津 GCMS-TQ 8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪建立了分析煤基合成轻质汽油中四种金属防爆剂（四乙基铅、二茂铁、甲基环戊二烯三羰基锰（MMT）以及环戊二烯三羰基锰（CMT））的方法。采用己二酸二乙酯作为内标，内标法定量，四种金属防爆剂在 0.05~10 mg/L 的浓度范围内（四乙基铅浓度在 0.05~2 mg/L）线性良好，相关系数 R² 均在 0.999 以上。利用高、中、低点的不同浓度对重复性以及加标回收进行考察，其峰面积比 RSD% 均小于 3%，加标回收率均在为 98.6%~105.1% 之间。该方法不需要进行样品前处理，具有操作简单、出峰时间快、准确高效的特点，是煤基合成轻质汽油中金属防爆剂测定的理想分析方法。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 煤基合成 汽油 金属防爆剂

随着我国汽车交通迅速发展，引起大气中一氧化碳、氮氧化物等对人体有害的气体都处于超标 4~5 倍状态，特别是汽车排出的尾气中含有四乙基铅对人体健康有害。国内外为减少城市尾气的污染，一方面研制无燃料汽车，另一方面开发替代四乙基铅的汽油防爆剂。

用作防爆剂的金属有机物，包括羰基铁、羰基锰等物质。在常规汽油中加入适量四乙基铅、二茂铁、CMT 和 MMT，能起到降低或消除防震的效果，但二茂铁和四乙基铅会在发动机内部产生金属沉淀物，造成发动机磨损；CMT 和 MMT 的毒性较大，会对环境和人体造成不利影响，且金属颗粒的累积会导

致氧传感器和三元催化器中毒、花火塞失火等故障，使用时需严格限制其含量。

文献报道，一般测定金属防爆剂的含量采用 GCMS 的方法，且使用汽油专用的 PONA 毛细管色谱柱分离汽油中四种金属防爆剂，可较好的实现了轻烃和芳烃（C₃-C₁₂）组分与四种防爆剂的分离。不仅分析测试时间长，且无法实现目标物与汽油基质的完全分离。本文使用 GCMSMS 的 MRM 方式对汽油中的 4 种金属防爆剂进行测定，采用常规的 Rxi-5 MS 色谱柱可有效节省分析时间，且目标物与干扰物得到完全分离，有利于煤基合成轻质汽油中金属防爆剂的及时监控与治理。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱 1 :	Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		
柱 温 程 序 :	50°C (5 min) _10°C /min _150°C (5 min) _5°C /min _170°C _50°C /min _ 280°C (2 min)		
进 样 口 温 度 :	300°C	进 样 量 :	1 μL
流 速 控 制 方 式 :	恒线速度方式	离 子 化 方 式 :	EI
线 速 度 :	36.3 cm/sec	离 子 源 温 度 :	230°C
进 样 方 式 :	分流进样	色 谱 质 谱 接 口 温 度 :	250°C
分 流 比 :	30:1	检 测 器 电 压 :	调谐电压 +0.5 kV
采 集 模 式 :	定性采用 Scan (50-500 amu), 定量采用 MRM, 化合物出峰时间及离子碎片见表 1。		

■ 样品前处理

样品直接吸取 1 μL 经 GCMSMS 分析。

表 1 化合物名称、保留时间、CAS 号及选择离子

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (CE)	定量离子对 (CE)
1	四乙基铅	78-00-2	12.888	295>236.9(15)	237>207.9(24)
2	环戊二烯三羰基锰	12079-65-1	13.833	204>120(15)	204>148(6)
3	甲基环戊二烯三羰基锰	12108-13-3	14.565	218>134(15)	218>162(6)
4	二茂铁	102-54-5	15.629	186>121(18)	186>56(33)
5	己二酸二乙酯 (内标)	141-28-6	16.394	157>111.1(6)	157>83.1(15)

■ 结果与讨论

3.1 标样色谱图

标准溶液色谱图见图 1，各物质出峰时间详见表 1。

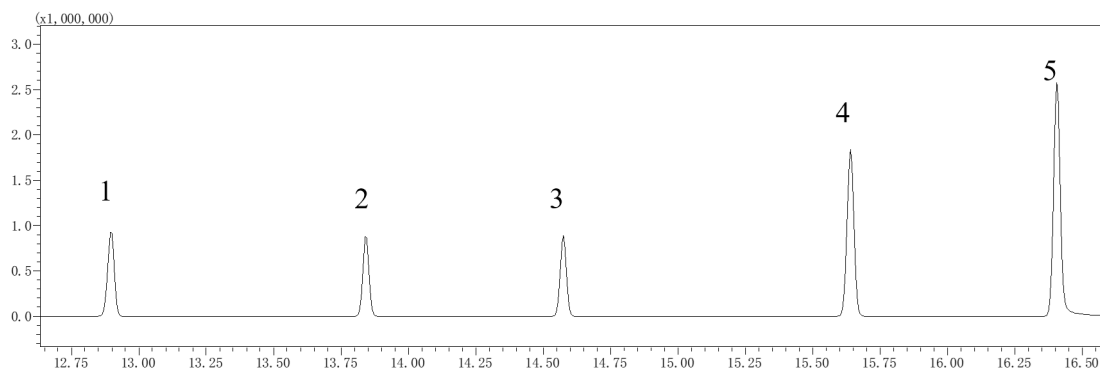
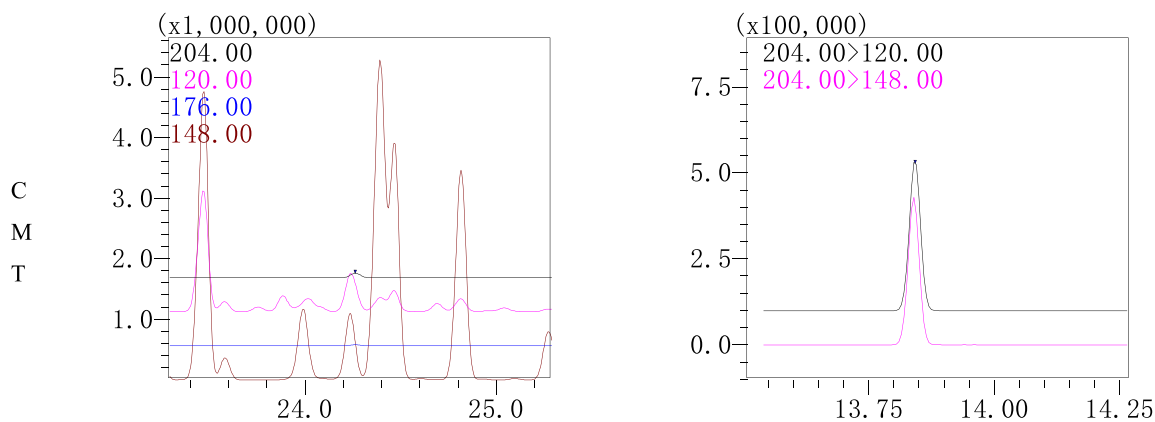


图 1 4 种金属防爆剂标准溶液色谱图 (2 mg/L)

3.2 SIM 与 MRM 的比较

文献报道汽油样品中的防爆剂一般采用 SIM 方式采集，需使用 PONA 色谱柱且采用 50 m 长度的柱子，使得汽油样品中轻烃和芳烃组分能尽可能与目标物分离，不仅分析时间延长，同时即使采用 SIM 方式离子也有干扰。

而采用 MRM 的方式，离子经过两次筛选不仅可以去除掉汽油基质中对目标物的影响，同时分析时间也大大缩短，有利于对于汽油样品中防爆剂的快速、准确筛查及定量。图 2 比较了两种采集模式对 CMT 及 MMT 两种目标物的结果，可以看出，MRM 的采集方式完全不受汽油基质样品的干扰。



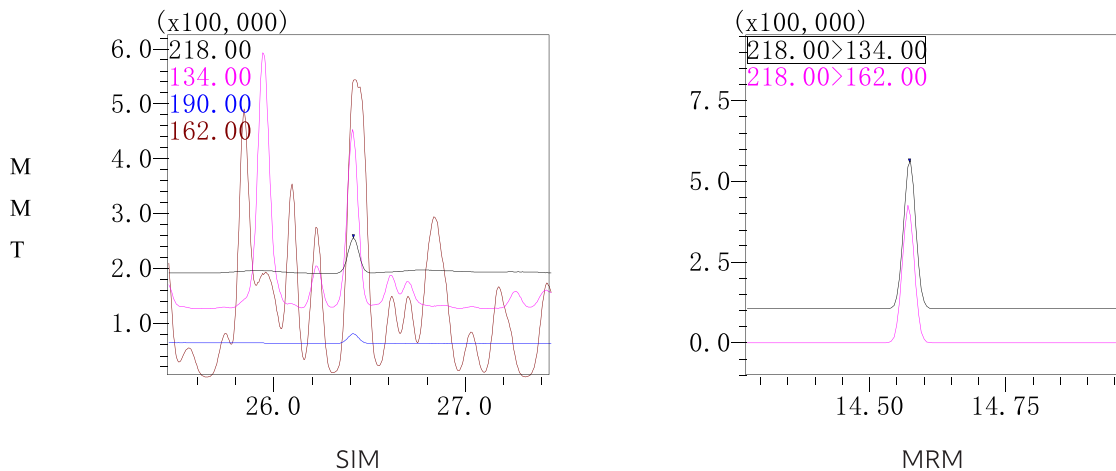
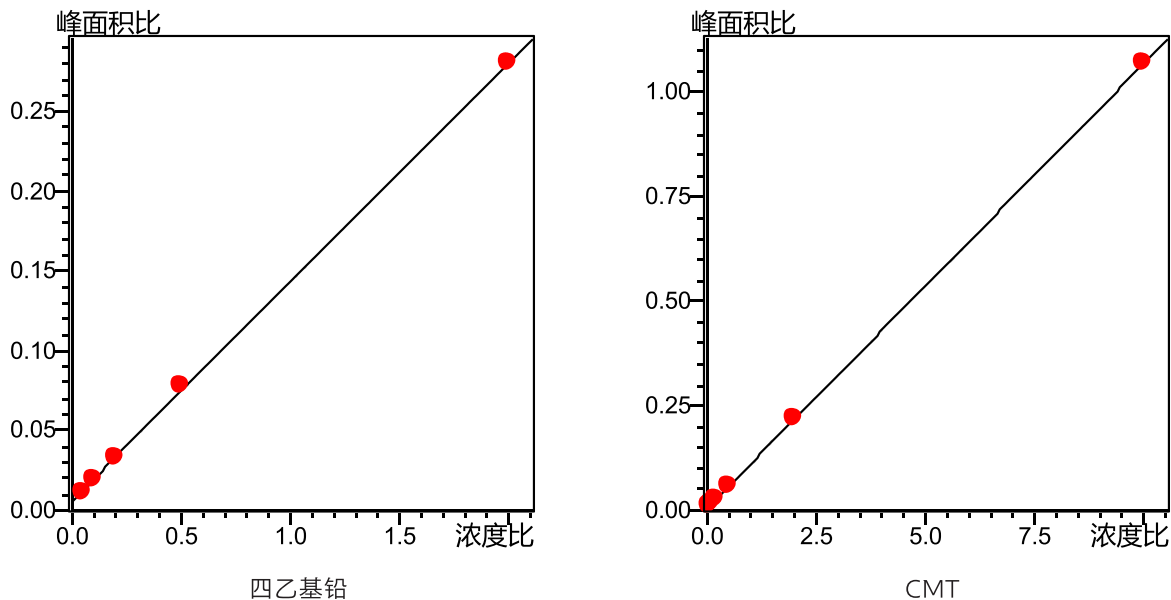


图 2 4 种金属防爆剂标准溶液色谱图 (2 mg/L)

3.3 标准曲线及检出限

采用空白汽油 (不含 4 种金属防爆剂) 做为溶剂, 分别配制浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、2、10 mg/L 的混合标准溶液 (四乙基铅浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、2 mg/L), 加入一定量的己二酸二乙酯作为内标, 取 1 μ L 进样, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标绘制标准曲线, 4 种防爆剂的标准曲线如图 2 所示, 线性方程及相关系数见表 2。



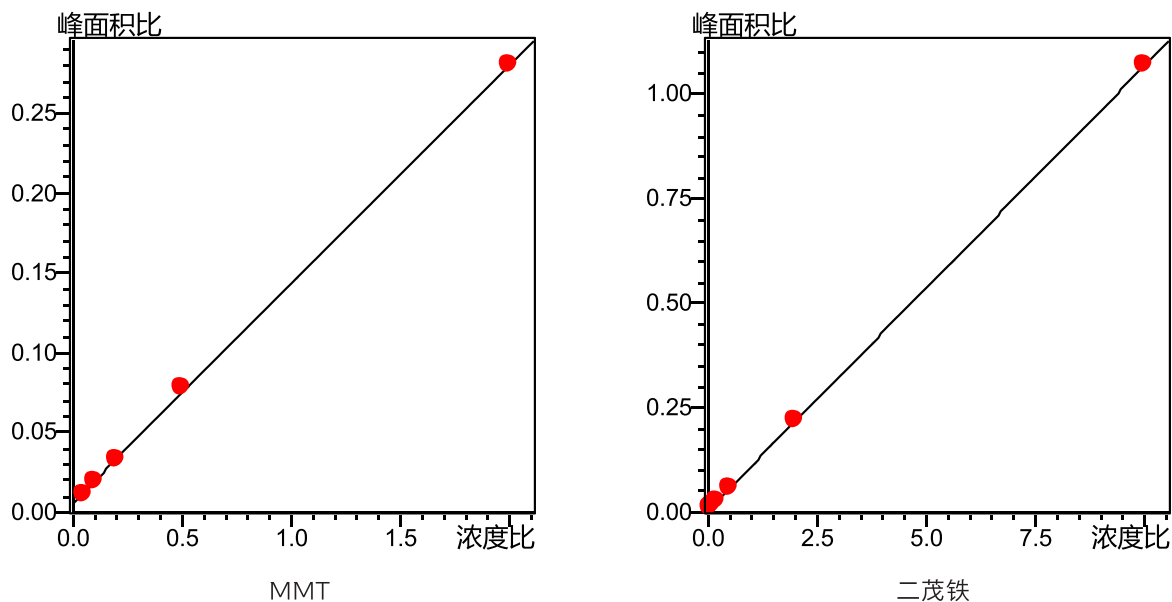


图 2 4 种金属防爆剂的标准曲线

表 2 4 种防爆剂的线性方程及相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 (R ²)
四乙基铅	Y=0.1376X+0.0061	0.9998
环戊二烯三羰基锰	Y=0.1066X+0.0055	0.99999
甲基环戊二烯三羰基锰	Y=0.1121X+0.0060	0.99999
二茂铁	Y=0.3211X+0.0137	0.99999

3.4 方法检出限、测定下限

按照《HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》检出限及测定下限（4 倍检出限）的计算方法，对 0.05 和 0.1 mg/L 的标准样品重复进行 8 次，其方法检出限和测定下限结果见表 3 所示。

表 3 4 种防爆剂的检出限及最低测定下限计算

平行次数	四乙基铅		CMT		MMT		二茂铁	
	0.05 mg/L	0.1 mg/L	0.05 mg/L	0.1 mg/L	0.05 mg/L	0.1 mg/L	0.05 mg/L	0.1 mg/L
1	0.0364	0.0977	0.0473	0.1033	0.0466	0.0989	0.0517	0.1010
2	0.0394	0.0981	0.0480	0.1016	0.0470	0.1027	0.0509	0.1015
3	0.0364	0.0984	0.0483	0.0976	0.0500	0.1007	0.0506	0.0975
4	0.0363	0.0977	0.0488	0.1016	0.0497	0.0992	0.0513	0.1009
5	0.0376	0.0985	0.0491	0.1011	0.0476	0.0983	0.0527	0.0999
6	0.0371	0.0975	0.0486	0.1012	0.0473	0.1015	0.0520	0.1019
7	0.0372	0.0987	0.0482	0.1023	0.0476	0.1003	0.0524	0.1009
8	0.0361	0.0991	0.0474	0.0989	0.0484	0.0982	0.0514	0.1016
平均值	0.0370	0.0982	0.0482	0.1009	0.0480	0.1000	0.0516	0.1006

MDL (mg/L)	0.0026	0.0042	0.0043	0.0034
测定下限 (mg/L)	0.0104	0.0166	0.0173	0.0135

从表 3 可以得出：四乙基铅的最低检出限为 0.0026 mg/L，其测定下限根据 4 倍检出限计算为 0.0104 mg/L；CMT 的最低检出限为 0.0042 mg/L，测定下限为 0.0166 mg/L；MMT 的最低检出限为 0.0043 mg/L，测定下限为 0.0173 mg/L；二茂铁的最低检出限为 0.0034 mg/L，测定下限为 0.0135 mg/L。

3.5 方法精密度、准确度测定

对四种金属防爆剂的精密度和准确度进行测定，精密度用相对标准偏差表示，准确度用相对误差表示，依次重复测定高、中、低三个含不同浓度的样品 8 次，结果见表 4 所示。

表 4 4 种金属防爆剂精密度及准确度结果

平行 编号	四乙基铅			CMT			MMT			二茂铁		
	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L
1	0.098	0.523	1.989	0.103	0.501	2.005	0.099	0.502	1.986	0.101	0.499	1.991
2	0.098	0.526	1.991	0.102	0.507	1.954	0.103	0.500	2.006	0.101	0.496	2.011
3	0.098	0.523	2.004	0.098	0.506	2.103	0.101	0.506	1.938	0.097	0.497	2.007
4	0.098	0.528	1.993	0.102	0.506	1.974	0.099	0.502	1.964	0.101	0.498	1.970
5	0.098	0.524	1.978	0.101	0.506	1.975	0.098	0.506	1.960	0.100	0.485	1.970
6	0.097	0.523	1.992	0.101	0.499	1.961	0.101	0.493	1.960	0.102	0.502	1.960
7	0.099	0.524	1.995	0.102	0.505	1.973	0.100	0.495	1.961	0.101	0.490	1.955
8	0.099	0.525	2.008	0.099	0.499	2.014	0.098	0.495	1.994	0.102	0.492	1.994
平均值	0.098	0.525	1.994	0.101	0.504	1.995	0.100	0.500	1.971	0.101	0.495	1.982
相对误差 (%)	-1.79	4.91	-0.31	0.95	0.74	-0.26	-0.03	-0.03	-1.44	0.63	-1.03	-0.89
相对标准 偏差(%)	0.58	0.32	0.46	1.83	0.65	2.43	1.62	0.99	1.13	1.41	1.07	1.08

从表 4 可以看出，4 种金属防爆剂的相对误差在各浓度内均小于 4.91%，相对标准偏差均小于 2.43%，表明方法有很好地精密度和准确度。

3.5 实际样品加标回收

分别在空白汽油中加入一定量的标准品，平行测定 8 次，其加标回收率如表 5 所示。从表 5 可以看出，各物质的回收率均在 98.56%~104.91%。

表 5 4 种金属防爆剂样品加标回收结果

平行 编号	四乙基铅			CMT			MMT			二茂铁		
	0.2 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.2 mg/L	2 mg/L	10 mg/L	0.2 mg/L	2 mg/L	10 mg/L	0.2 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
1	0.194	0.523	1.989	0.205	2.005	10.038	0.200	1.986	10.043	0.201	1.991	10.061
2	0.199	0.526	1.991	0.201	1.954	9.933	0.200	2.006	10.059	0.194	2.011	10.067
3	0.197	0.523	2.004	0.201	2.103	9.937	0.202	1.938	9.937	0.200	2.007	9.989

4	0.197	0.528	1.993	0.205	1.974	9.997	0.205	1.964	10.008	0.198	1.970	10.078
5	0.197	0.524	1.978	0.205	1.975	10.074	0.204	1.960	10.077	0.202	1.970	10.133
6	0.198	0.523	1.992	0.205	1.961	10.138	0.203	1.960	10.136	0.199	1.960	10.135
7	0.200	0.524	1.995	0.204	1.973	10.147	0.203	1.961	10.149	0.202	1.955	10.037
8	0.200	0.525	2.008	0.204	2.014	10.053	0.204	1.994	10.035	0.201	1.994	10.126
平均值	0.198	0.525	1.994	0.204	1.995	10.040	0.203	1.971	10.055	0.200	1.982	10.078
回收率 (%)	98.85	104.91	99.69	101.94	99.74	100.40	101.32	98.56	100.55	99.79	99.11	100.78

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 采用直接进样分析煤基合成轻质汽油中的 4 种金属防爆剂含量的方法，在 0.05~10 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。在高、中、低不同浓度下，4 种金属防爆剂的相对误差在各浓度内均小于 4.91%，相对标准偏差均小于 2.43%，表明该方法的精密度和准确度良好。对样品进行加标回收测定，在不同加标浓度下，4 种金属防爆剂的回收率在 98.56%~104.91% 之间。该方法无需对样品进行前处理，操作简单，定量数据准确可靠，分析周期短，是煤基合成轻质汽油中 4 种金属防爆剂含量测定的快速方法。

岛津应用云

