

汽油中甲缩醛的 GC-MS 分析

1 前言

央视 3.15 晚会曝光汽油中添加甲缩醛的事件，甲缩醛为无色澄清易挥发液体，有氯仿气味和刺激味，对粘膜、眼睛有刺激性，有麻醉作用；高浓度吸入会出现头晕等危害；为了降低汽油成本将其作为甲基叔丁基醚的替代品加入汽油中，长期使用此种劣质汽油不仅会对车辆的三元催化器、发动机等设备带来损害，还会使人体慢性中毒，造成呼吸系统和中枢神经系统的逐步病变，同时还会造成环境污染。甲缩醛作为非常规汽油添加物，目前尚无相关检测标准，针对此事件，北京东西分析成功开发了相关的检测方法。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

GC-MS3100 型气质联用仪。

试剂：甲缩醛标准品（纯度 99%），2-丁酮（分析纯），常规车用汽油（不含 2-丁酮，甲缩醛）

2.2 分析条件

色谱条件：Equity-5 (30m×0.25mm×0.25μm) 石英毛细管柱，柱流量：1 mL/min，高纯氦气 (99.999%)，分流进样，分流比：90:1，进样量：0.2μL，进样口：200℃，柱压：50KPa，柱温：30℃保持 5min，以 25℃/min 升至 200℃保持 5min。

质谱条件：EI 源，离子源：200℃，电子能量：70eV，接口：220℃，扫描方式：选择离子扫描定量，监测离子：m/z 45, 72, 75；电子倍增器高压：1100V。

2.3 样品制备

2.3.1 标准试样制备

用移液枪移取 5mL 汽油于 10mL 容量瓶中，称量，然后分别加入一定量的甲缩醛和

2-丁酮(内标物),记录其质量,计算甲缩醛和2-丁酮的百分含量。

2.3.2 汽油试样制备

移取 5mL 93# 汽油于 10mL 容量瓶中,称量,再加入含量 1.7%左右的内标物 2-丁酮,称量,摇匀,记录其质量,计算 2-丁酮的百分含量;待上机检测。

3 实验结果

3.1 定性分析

由于汽油的组成非常复杂,即使在优化的色谱分析条件下,采用全扫描方式仍然存在干扰目标物质的组分峰,从图 1 来看,在甲缩醛和 2-丁酮出峰位置处都有其他组分共流出,但是可以通过提取特征离子色谱图来解决共流出问题,由于甲缩醛和 2-丁酮属于含氧化合物,离子碎片和烃类组分存在较大差异,因此甲缩醛可以选用 $m/z75$ 特征离子,2-丁酮选用 $m/z72$ 特征离子进行测定而不受干扰。

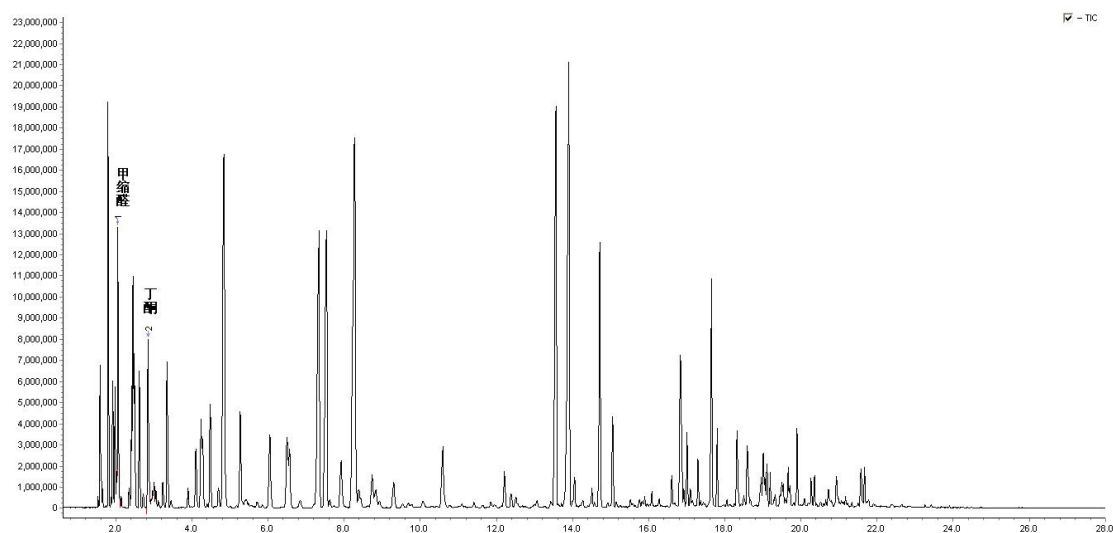


图 1 标准试样全扫描总离子流图

表 1 甲缩醛和丁酮相关信息

化合物名称	保留时间/min	CAS 号	英文名称	分子式	监测离子	定量离子
甲缩醛	2.06	109-87-5	Methane, dimethoxy-	C ₃ H ₈ O ₂	45,75	75
2-丁酮	2.85	78-93-3	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	72	72

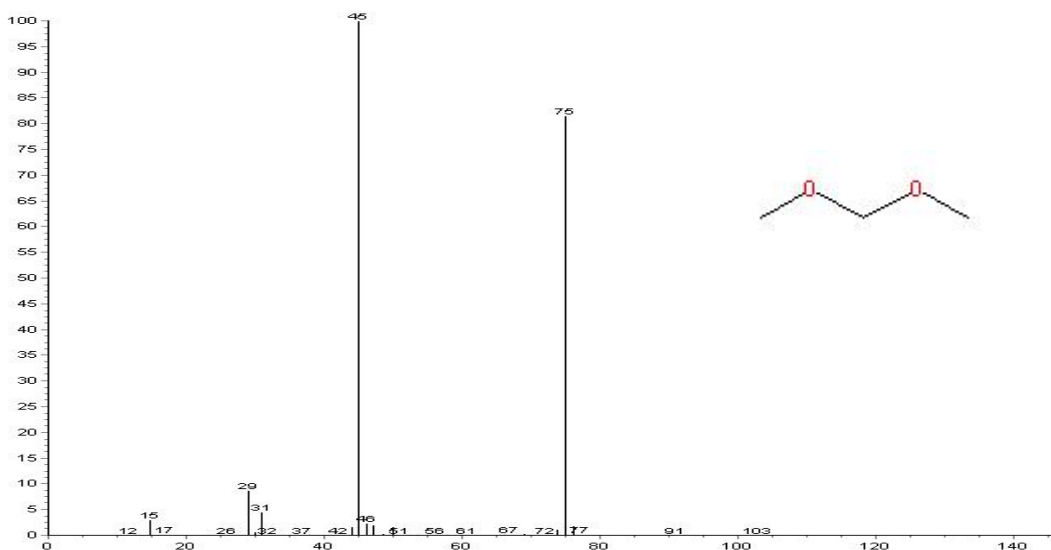


图 2 甲缩醛全扫描质谱图

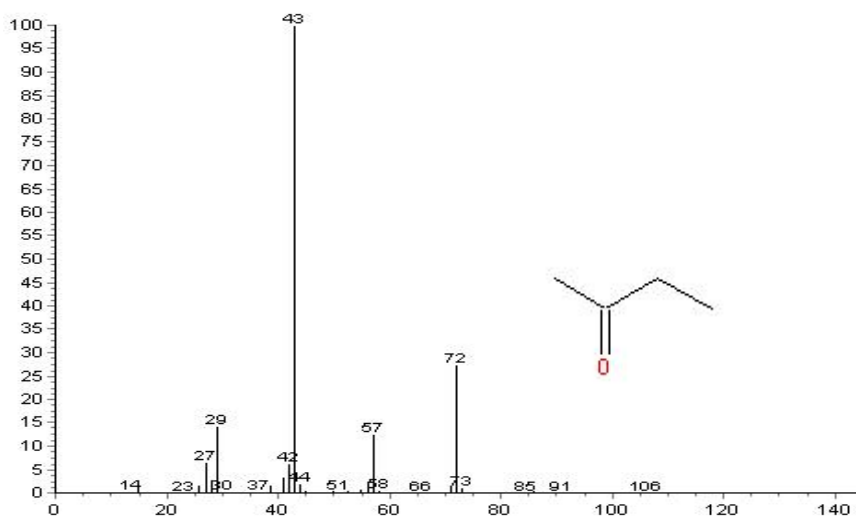


图 3 2-丁酮全扫描质谱图

3.2 定量分析

采用选择离子监测模式并结合内标法对汽油中的甲缩醛进行定量检测，甲缩醛选用 $m/z45$ 和 $m/z75$ 进行监测，2-丁酮选用 $m/z72$ 特征离子进行监测。从图 4 与图 5 进行对比可以看出，甲缩醛和丁酮的检测不受汽油中其他组分的干扰。

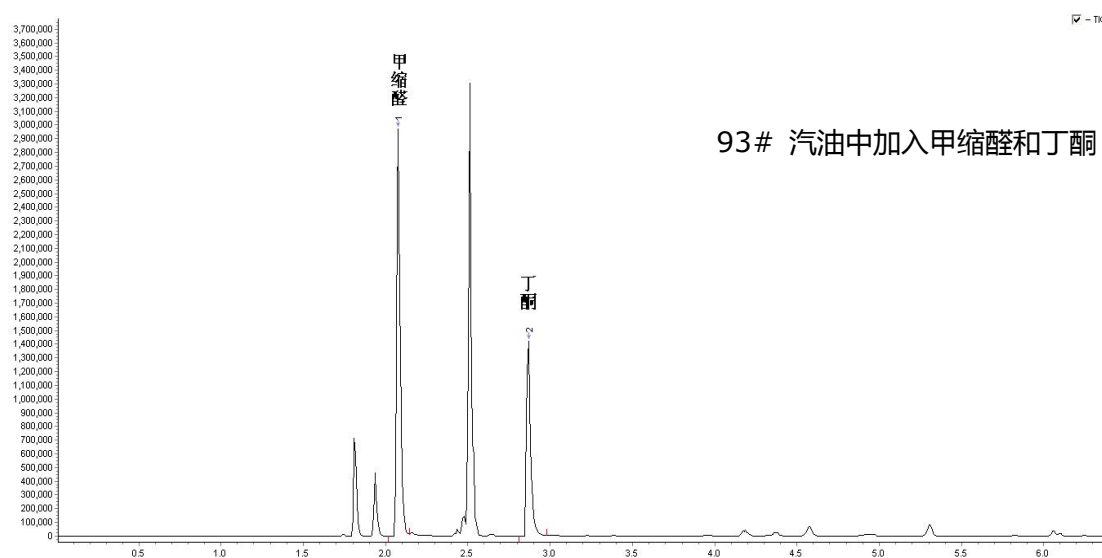


图 4 标准试样选择离子扫描色谱图

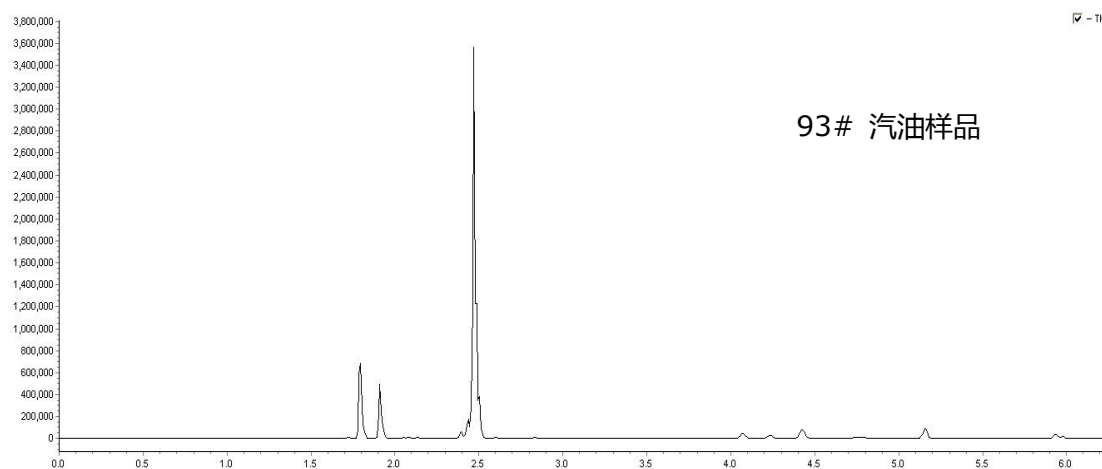


图 5 93# 汽油样品选择离子扫描色谱图

3.3 相对校正因子的测定

配制含有一定量 2-丁酮和甲缩醛的标准试样按照 2.2 分析条件上机进行测定,依据公式(1)计算甲缩醛的相对校正因子。

$$f_i = \frac{m_i A_s}{m_s A_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中, f_i 为甲缩醛的相对质量校正因子, m_i 为标准试样中甲缩醛的质量, m_s 为标准试样中内标物 2-丁酮的质量, A_i 为甲缩醛定量离子的峰面积, A_s 为 2-丁酮的定量离子的峰面积。

4 结论

利用国产 GC-MS3100 型气质联用仪对 93# 汽油中的甲缩醛进行了检测,采用 Equity-5 毛细管柱对汽油中的组分进行分离,全扫描方式进行定性初步筛查,选择离子监测模式结合内标法进行定量分析,方法简单、快速,是值得推广的既经济又实用的检测方法。