



# GC-MS 方法分析 93# 汽油单体烃和族组成

**摘要** 采用本公司生产的GC-MS联用仪器,建立汽油单体烃和族组成分析的常规方法,通过对93号汽油的分析试验,取得令人满意的结果。分离得到140个组分,鉴定了130个组分,占总量的96%以上,方法操作简便,自动数据处理省时,再现性好,能满足使用要求。

**关键词** GC-MS, 93号汽油, 族组成, 单体烃

## Analysis of Hydrocarbon Group and Monomer Hydrocarbon in Gasoline 93# by GC-MS

Wang Chengjuan

(MS Lab, East & West Analytical Instruments, INC.)

**Abstract** A GC-MS instrument which is produced by east and west analytical instrument company is used to analyze the components of gasoline 93#. A conventional method is established for the hydrocarbon group analysis and monomer hydrocarbon analysis of gasoline 93#. 136 compounds which account for 96% of all are identified. This method is simple and convenient, and moreover, it has a good reproducibility and can meet the application requirements.

**Key words** GC-MS, gasoline 93#, hydrocarbon group analysis, monomer hydrocarbon

## 1 引言

随着我国汽车数量的迅速增加,由此带来的环境问题逐渐被人们所关注。烯烃和芳烃是汽油中重要的烃类,它们的辛烷值高,但汽油中过高的烯烃、芳烃含量,不但会影响汽油的安定性,而且燃烧不完全挥发到大气中也会危害环境。1999年发布新的《车用无铅汽油》国家标准,对汽油中硫、烯烃、芳烃的含量提出了限制要求。对汽油中的烯烃和芳烃含量测试的标准方法,一般都采用GC方法。有关GC方法分析汽油中烃类、非烃类组成的特点和存在问题,在杨海鹰等编著的《气相色谱在石油化工中的应用》一书有详细阐述。显然GC方法所要求的许多苛刻条件,根本原因在于GC定性只能依据保留值的局限性,而质谱是定性的有力手段,正好弥补GC定性的缺陷。由于GC-MS联用技术具有GC的高分离效率和MS定性专一性的优势,近年来成为分析复杂混合物的有效手段而被广泛使用。GC-MS联用方法在一些应用中逐渐取代GC方法将是一种趋势。

本工作的目的在于采用国产的GC-MS联用仪器,建立汽油单体烃和族组成分析的常规方法,通过对93号汽油的分析试验,取得令人满意的结果。分离得到140多个组分,鉴定了136个组分,占总量的96%以上,方法操作简便,自动数据处理省时,再现性好,能满足使用要求。是值得推广的既经济又实用的方法。

## 2 实验部分



## 2.1 实验仪器和材料

气质联用仪(北京东西分析仪器有限公司生产的 GC-MS3100 型)

93 号汽油(取自商品汽油)

## 2.2 分析条件

### 2.2.1 GC 条件

SPB-1 毛细管柱 (60m×0.25mm×0.25μm), 载气: 高纯氦气(99.999%),

柱流量:1.0 ml/min; 进样模式: 分流进样, 分流比: 50:1;

进样量: 0.2μL, 进样口温度: 230℃,

柱箱温度: 40℃保持 10min, 以 10℃/min 升至 200℃, 保持 3min。

### 2.2.2 MS 条件

离子源: EI 源, 电子能量: 70ev, 离子源温度: 220℃,

接口温度: 240℃, 扫描方式: scan, 扫描速度: 800u/s

## 3 结果与讨论

(1) 经过反复摸索条件, 比较不同升温速度对分离效果和谱图检索结果的影响, 发现在 GC-MS 联用中, 较慢的升温速度 (3℃/min、6℃/min) 对分离和鉴定结果并没有太多的改善 (TIC 面积在 0.1% 以下, 对结果影响有限), 为了缩短分析时间采用了 10℃/min 升温, 一次进样分析只需要 30 分钟。数据处理是由自动判峰和自动检索程序完成, 只需要几分钟, 可以给出所有组分的全部鉴定结果。检索的相似系数多达到 80% 以上, 命中化合物的排序也多排在第一位。最后人工审查结果的正确性, 取决于操作者的水平和熟练程度 (经过培训应该不是问题)。若在一个小时能完成一个汽油样品的全组分分析, 将大大提高分析效率。

(2) 93 号汽油总离子流色谱图见图 1; 以峰面积归一化法计算各组分的相对含量, 结果见表 1; 经 NIST 标准谱图库检索和人工分析, 共鉴定出 130 种化合物, 匹配度多数在 80% 以上。部分检索结果的质谱图见附录 1。

(3) 通过计算机软件自动识别, 由单体烃组成归类, 获得化合物类型 (PONA) 组成分析结果见表 2 和表 3; 各类型的含量是, 链烷烃: 27.01%, 烯烃: 9.52%, 一环烷: 11.67%, 芳香烃: 40.76%。该 93 号汽油中芳烃含量较高, 其中: 苯: 1.80%, 甲苯: 4.22%, 邻二甲苯: 5.47%, 乙苯: 3.05%, 1-乙基-2-甲基苯: 3.63%, 1-乙基-4-甲基苯: 2.73%, 还有萘和甲萘。

(4) 分析结果中还有 8% 左右的含氧化合物, 这是汽油中的添加剂。其中甲基叔丁基醚 (7.29%), 作为无铅汽油中的一种常用添加剂 (能够提高汽油的辛烷值, 防止汽缸中的爆震现象, 使能耗降低, 而且能够使汽油完全燃烧, 降低汽车尾气中 CO、NO<sub>x</sub> 和未燃 HC 的含量, 减少空气污染)。值得注意的是此汽油样品中还含有 0.65% 的甲醇, 由于甲醇的辛

烷值达到110，因此甲醇的加入有利于提高汽油的辛烷值，而且甲醇汽油的火焰传播速度快，分子含氧量达50%，所以甲醇汽油混合气的燃烧非常充分，排放远低于一般汽油。

(5) 为了考察分析方法的精密度和重复性，在相同条件下进行了重复性实验，5次重复进样分析误差见表3。

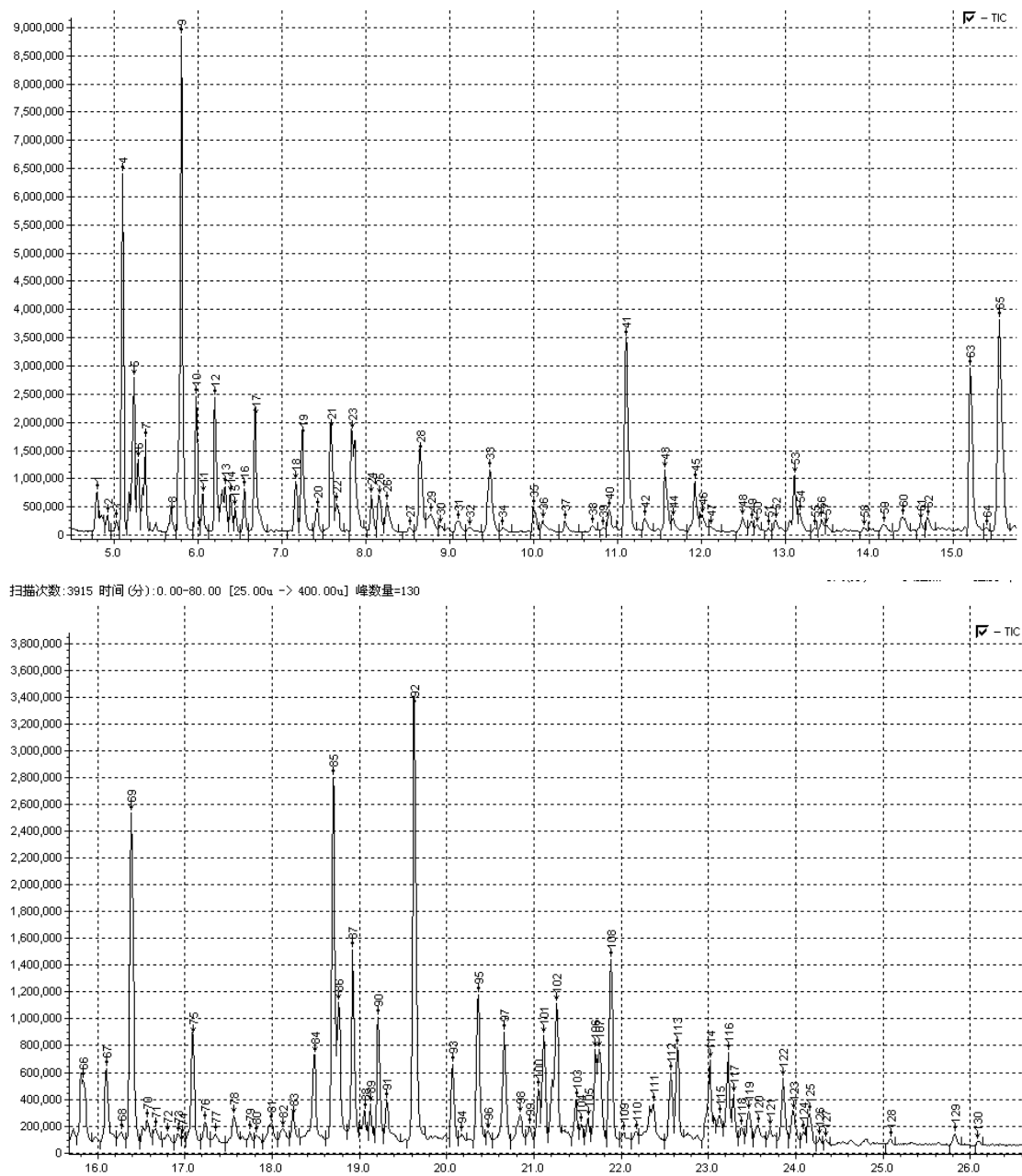


图1 93号汽油的总离子流色谱图

表1 93号汽油组分分析结果



峰序号	化合物名称	相似位		TIC 峰面积	含量
		度%	次		
1	Methyl Alcohol	93	1	2795100	0.65
2	1-Propene, 2-methyl-	84	1	888215	0.21
3	2-Methyl-1-butene	87	1	542291	0.13
4	Butane, 2-methyl-	93	1	16963269	3.92
5	Pentane	91	1	11504974	2.66
6	2-Pentene, (E)-	90	1	3911502	0.91
7	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	90	1	6583609	1.52
8	Cyclopentene	73	1	1609546	0.37
9	Propane, 2-methoxy-2-methyl-	81	1	31498839	7.29
10	Pentane, 3-methyl-	91	1	7529788	1.74
11	1-Pentene, 2-methyl-	90	1	2491228	0.58
12	Hexane	85	1	8457906	1.96
13	1-Butene, 2,3-dimethyl-	87	1	5569613	1.29
14	2-Pentene, 3-methyl-	75	1	2474694	0.57
15	3-Hexene, (Z)-	83	1	1453614	0.34
16	2-Pentene, 3-methyl-, (E)-	90	1	2460166	0.57
17	Cyclopentane, methyl-	91	1	9553057	2.21
18	Cyclopentene, 1-methyl-	89	1	3428591	0.79
19	Benzene	94	1	7762498	1.80
20	Cyclohexane	87	1	1680435	0.39
21	Hexane, 2-methyl-	84	1	7880739	1.82
22	Hexane, 2,2,4-trimethyl-	74	1	2423254	0.56
23	Hexane, 3-methyl-	90	1	12145753	2.81
24	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	85	1	2615980	0.60
25	Cyclopentane, 1,3-dimethyl-, trans-	82	2	2969371	0.69
26	1-Heptene	78	2	3132355	0.72
27	3-Methyl-3-hexene	88	1	405861	0.09
28	Heptane	80	1	7554737	1.74
29	4-Methyl-2-hexene	82	1	3018351	0.70
30	Cyclobutanone, 2,3-dimethyl-, cis-	81	1	608357	0.14
31	(E)-3-Methyl-2-hexene	70	1	1341903	0.31
32	2-Heptene	84	1	509570	0.12
33	Cyclohexane, methyl-	87	1	6821384	1.58
34	Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-	89	1	467901	0.11
35	Cyclopentane, ethyl-	76	1	2204140	0.51
36	Hexane, 2,4-dimethyl-	82	1	1416658	0.33
37	Cyclopentane, 1,2,4-trimethyl-	90	1	962905	0.22
38	4-Octene, (E)-	83	1	694662	0.16
39	Pentane, 3-ethyl-	82	1	411948	0.09



峰序号	化合物名称	相似度%	位次	TIC 峰面积	含量
40	3,5-Dimethylcyclopentene	85	1	2124852	0.49
41	Toluene	94	1	18226065	4.22
42	Hexane, 2,3-dimethyl-	68	2	1410927	0.33
43	Heptane, 2-methyl-	82	1	4980133	1.15
44	Heptane, 4-methyl-	75	1	1526808	0.35
45	Heptane, 3-methyl-	85	1	4525653	1.05
46	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	78	1	2351461	0.54
47	1,3-Dimethylcyclohexane	88	1	733959	0.17
48	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-, trans-	82	1	1562963	0.36
49	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	82	1	1056099	0.24
50	3-Octene, (E)-	78	1	763921	0.18
51	3-Heptene, 4-methyl-	76	1	352137	0.08
52	Cyclohexane, 1,2-dimethyl-	70	1	1387242	0.32
53	Octane	86	1	5179260	1.20
54	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	78	1	2017079	0.47
55	cis-1-Butyl-2-methylcyclopropane	84	1	324571	0.08
56	Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl-	85	1	1178244	0.27
57	Heptane, 3-methylene-	76	1	596683	0.14
58	1-Ethyl-2-(4-methylpentyl)cyclopentane	84	1	360863	0.08
59	1-Hexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	72	1	877955	0.20
60	Cyclohexane, ethyl-	80	1	2053241	0.47
61	Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	73	1	856074	0.20
62	Heptane, 2,5-dimethyl-	85	1	1240765	0.29
63	Ethylbenzene	90	1	13178198	3.05
64	Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-	84	1	237441	0.05
65	o-Xylene	92	1	23648984	5.47
66	Heptane, 2,3-dimethyl-	84	1	3802028	0.88
67	Heptane, 3-ethyl-	85	1	2882605	0.67
68	Styrene	81	1	570958	0.13
69	m-Xylene	91	1	11022999	2.55
70	Cyclohexane, 1-ethyl-2-methyl-, trans-	82	1	1299259	0.30
71	1-Ethyl-3-methylcyclohexane	78	1	676896	0.16
72	Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-	75	1	459767	0.11
73	cis-4-Nonene	82	1	340946	0.08
74	3-Nonene	78	1	235655	0.05
75	Nonane	83	1	3611559	0.84
76	3,5-Dimethyl-3-heptene	82	1	798761	0.18
77	1,3-Hexadiene, 3-ethyl-2-methyl-	69	1	497836	0.12
78	Benzene, (1-methylethyl)-	74	1	1329956	0.31



峰序号	化合物名称	相似位		TIC 峰面积	含量
		度%	次		
79	Heptane, 3,4,5-trimethyl-	66	1	438043	0.10
80	Bicyclo[2.2.2]octane, 2-methyl-	80	1	375269	0.09
81	1-Undecene, 5-methyl-	67	1	1263719	0.29
82	1-Octanol, 2-butyl-	73	1	887880	0.21
83	Octane, 2,6-dimethyl-	85	1	1088083	0.25
84	Benzene, propyl-	85	1	4071037	0.94
85	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	92	1	11816840	2.73
86	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	89	2	5385404	1.25
87	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	89	3	6382041	1.47
88	Nonane, 4-methyl-	77	1	1481088	0.34
89	Nonane, 2-methyl-	83	1	1041056	0.24
90	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	88	1	3935874	0.91
91	Nonane, 3-methyl-	81	1	1654076	0.38
92	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	90	1	15673998	3.63
93	Decane	81	1	2086493	0.48
94	5-Decene	74	1	239480	0.06
95	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	88	1	4787632	1.11
96	1,3,8-p-Menthatriene	56	1	298076	0.07
97	Indane	89	1	4094166	0.95
98	Indene	85	1	1333160	0.31
99	Decane, 4-methyl-	75	1	580091	0.13
100	Benzene, 1,3-diethyl-	81	1	1679799	0.39
101	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	90	1	3252093	0.75
102	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	86	1	6336253	1.47
103	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	68	1	1313890	0.30
104	Decane, 2-methyl-	77	1	495955	0.11
105	Undecane	80	1	731462	0.17
106	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	90	1	2926364	0.68
107	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	79	1	3774433	0.87
108	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	84	1	6077625	1.41
109	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	76	1	284238	0.06
110	5-Undecene	65	1	378692	0.09
111	Dodecane	76	1	2770778	0.64
112	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	90	1	2167504	0.50
113	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	88	1	3010074	0.70
114	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	85	1	3159971	0.73
115	Benzene, 1,4-dimethyl-2-(2methylpropyl)-	64	1	1142301	0.26
116	Indan, 1-methyl-	89	1	3052786	0.71
117	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	76	1	1431946	0.33



峰序号	化合物名称	相似 度%	位 次	TIC 峰面积	含量
118	7-Methyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalene	71	1	418733	0.10
119	Benzene, 1,3-diethyl-5-methyl-	73	1	1029488	0.24
120	Benzene, 1,3-diethyl-5-methyl-	73	1	724921	0.17
121	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	84	1	473774	0.11
122	Naphthalene	88	1	2295324	0.53
123	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	82	1	1350695	0.31
124	1H-Indene,2,3-dihydro-2,2-dimethyl-	72	1	358880	0.08
125	Benzene, 1,3-dimethyl-5-(1-methylethyl)-	69	1	1166571	0.27
126	Nonadecane	67	1	151640	0.03
127	Benzene, pentamethyl-	78	1	123748	0.03
128	1H-Indene,2,3-dihydro-2,2-dimethyl-	80	1	175029	0.04
129	Naphthalene, 2-methyl-	83	1	336157	0.08
130	1H-Indene, 1-ethylidene-	81	1	80960	0.02



表 2 族组成分析结果

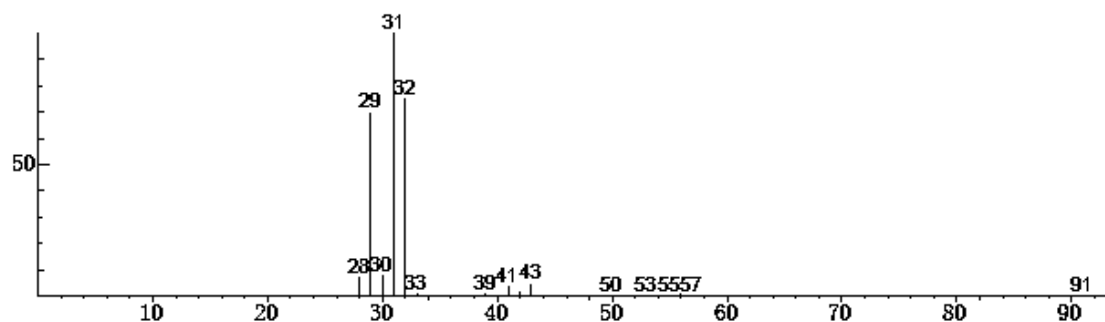
化合物类型	分析日期	TIC 峰个数	TIC 峰面积之和	% 含量
链烷烃	090310 (1)	30	117967529	27.22
	090310 (2)	30	111021901	27.37
	090310(3)	28	117422854	26.63
	090309 (4)	30	116267589	26.91
	090309 (5)	29	121103236	26.91
烯炔	090310 (1)	30	43419897	10.02
	090310 (2)	28	40730068	10.04
	090310(3)	28	40020396	9.07
	090309 (4)	27	39862359	9.23
	090309 (5)	28	41233696	9.23
一环烷	090310 (1)	24	49610966	11.45
	090310 (2)	25	48108160	11.86
	090310 (3)	24	50281527	11.40
	090309 (4)	26	51000168	11.81
	090309 (5)	24	49008976	11.81
芳香烃	090310 (1)	41	180944634	41.74
	090310 (2)	41	158170681	39.00
	090310 (3)	42	177250528	40.19
	090309 (4)	42	178968662	41.43
	090309 (5)	42	168795392	41.43
其它	090310 (1)	5	36668131	8.46
	090310 (2)	7	35936762	9.12
	090310(3)	6	37058121	8.40
	090309 (4)	5	35592196	8.24
	090309 (5)	6	37114425	8.24
TIC 峰总数	090310 (1)	137 (鉴定 130)	(TIC 总面积) 433461242	98.89
	090310 (2)	138 (鉴定 131)	(TIC 总面积) 405568165	97.39
	090310 (3)	139 (鉴定 128)	(TIC 总面积).441002163	95.69
	090309 (4)	140 (鉴定 130)	(TIC 总面积) 432013562	97.62
	090309 (5)	139 (鉴定 129)	(TIC 总面积) 436996896	95.48

表 3 方法误差

	1	2	3	4	5	Average	STD	RSD/%
链烷烃	27.22	27.37	26.63	26.91	26.91	27.01	0.291	1.08
烯炔	10.02	10.04	9.07	9.23	9.23	9.52	0.472	4.96
一环烷	11.45	11.86	11.4	11.81	11.81	11.67	0.222	1.90
芳香烃	41.74	39	40.19	41.43	41.43	40.76	1.149	2.82
其它	8.46	9.12	8.4	8.24	8.24	8.49	0.364	4.29

## 附录 1

未知物1: 时间(分):4.79->4.81-4.73->4.75 基峰:m/z 31.1(220560) Peak:1 扫描点:460->462-454->456



Methyl Alcohol  
LibID:-1 分子式:CH<sub>4</sub>O 分子量:32 离子数:16  
SI%:93 CAS#:67561 NIST#:229809

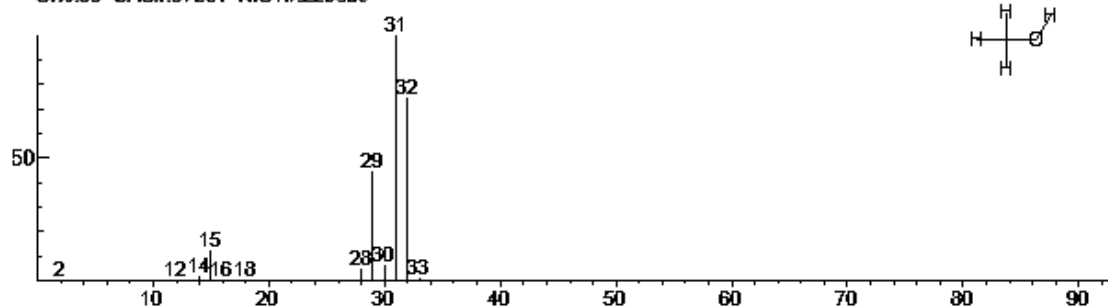
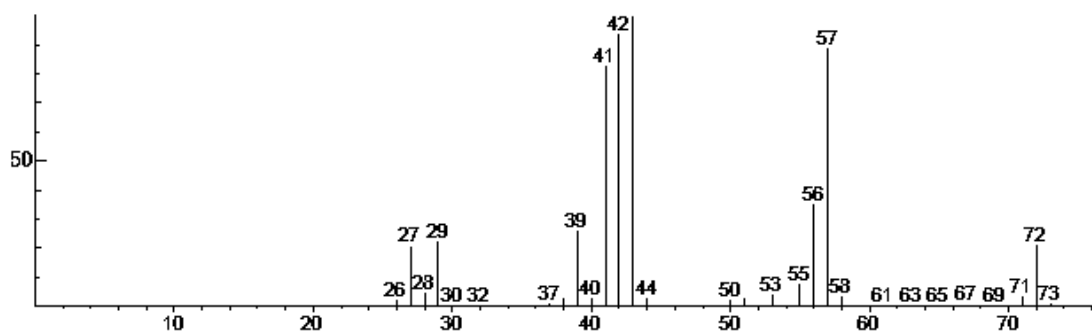


图 1 1号峰质谱图和检索结果

未知物4: 时间(分):5.03->5.11-5.06 基峰:m/z 43.1(699766) Peak:4 扫描点:488->491-486



Butane, 2-methyl-  
LibID:-1 分子式:C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 分子量:72 离子数:31  
SI%:93 CAS#:78784 NIST#:291251

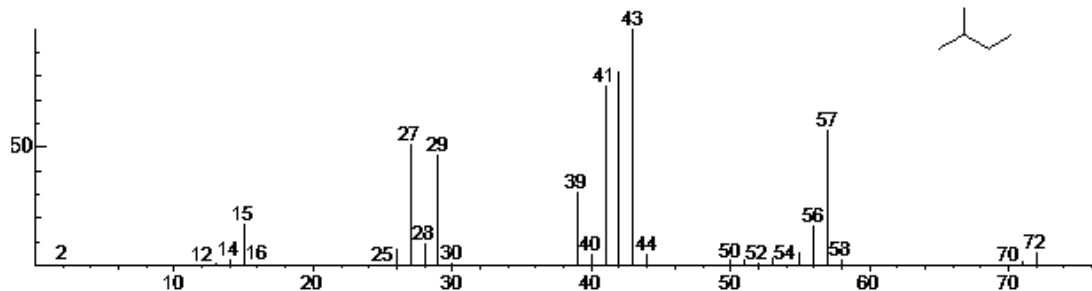
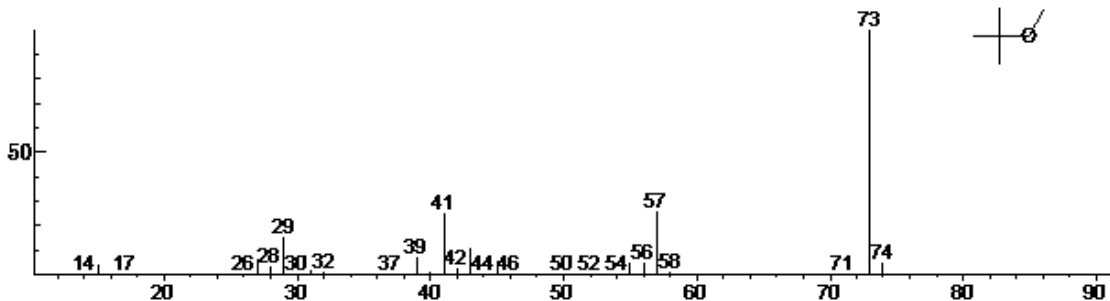
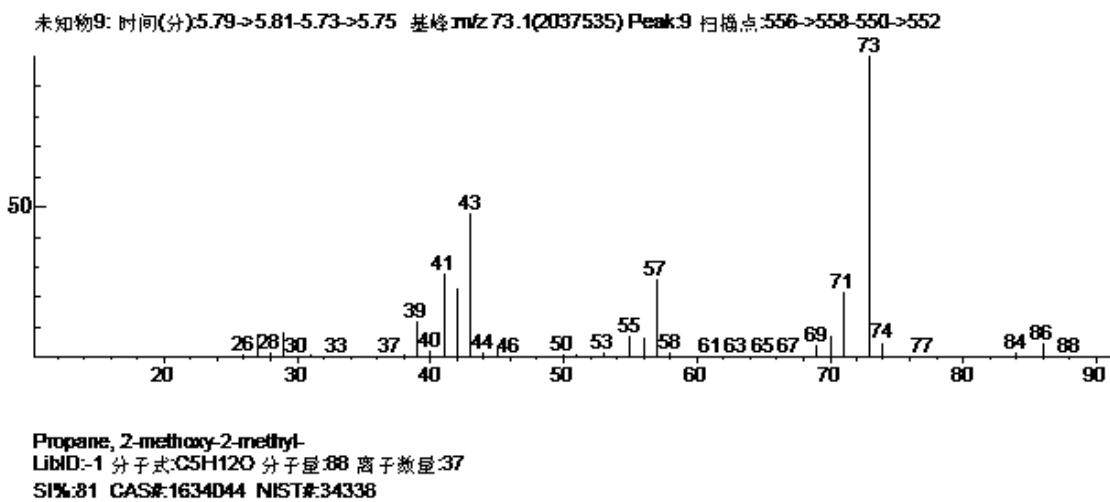
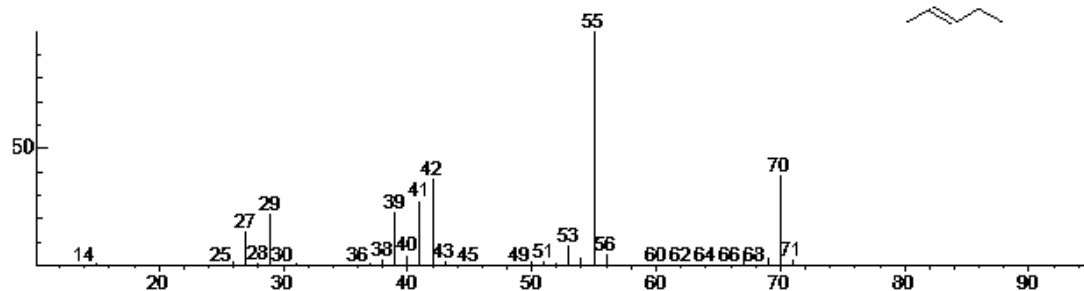
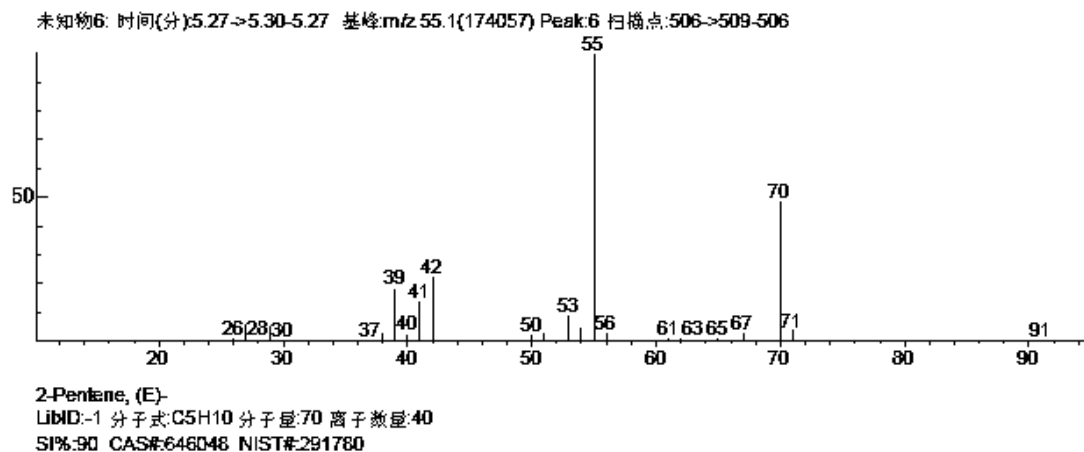
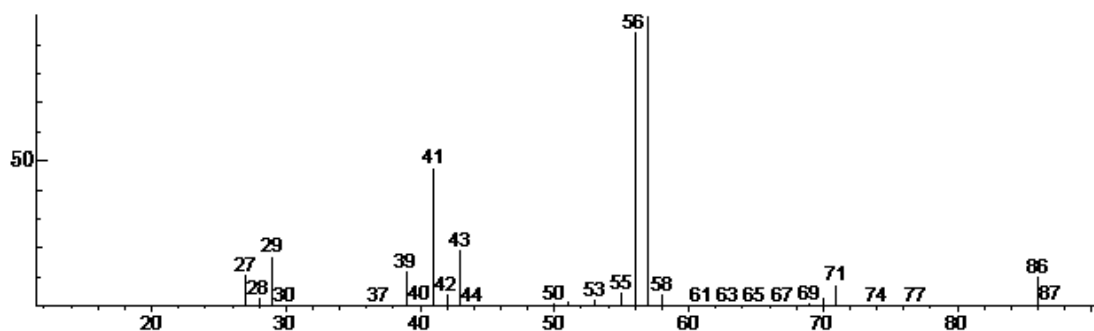


图 2 4号峰质谱图和检索结果



未知物10: 时间(分):5.95->5.99-5.93->5.95 基峰:m/z 57.1(401091) Peak:10 扫描点:572->575-570->572



Pentane, 3-methyl-  
LibID:-1 分子式:C6H14 分子量:86 离子数:33  
SI%:91 CAS#:96140 NIST#:19375

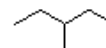
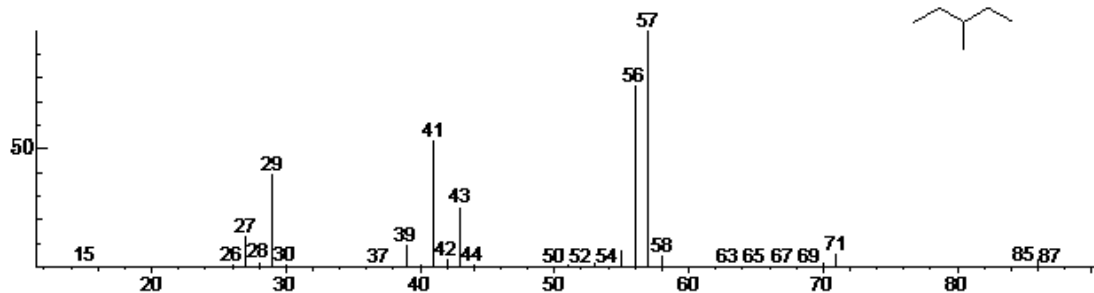
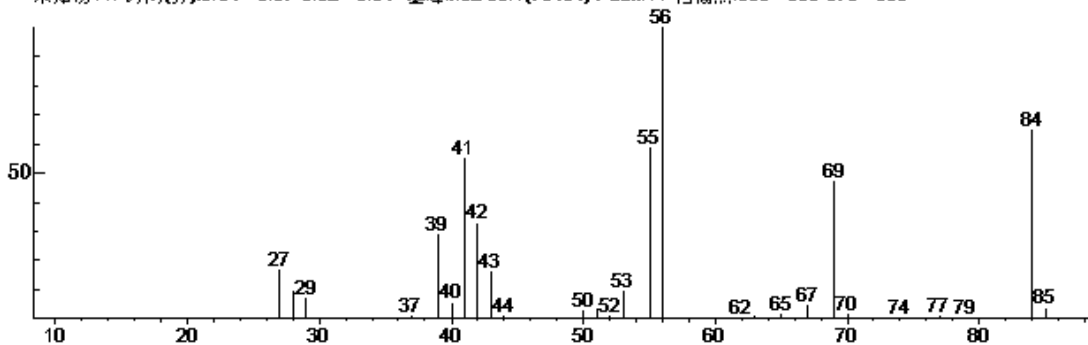


图5 10号峰的质谱图和检索结果

未知物11: 时间(分):6.04->6.07-6.02->6.04 基峰:m/z 56.1(75131) Peak:11 扫描点:580->583-578->580



1-Pentene, 2-methyl-  
LibID:-1 分子式:C6H12 分子量:84 离子数:46  
SI%:90 CAS#:763291 NIST#:19326

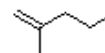
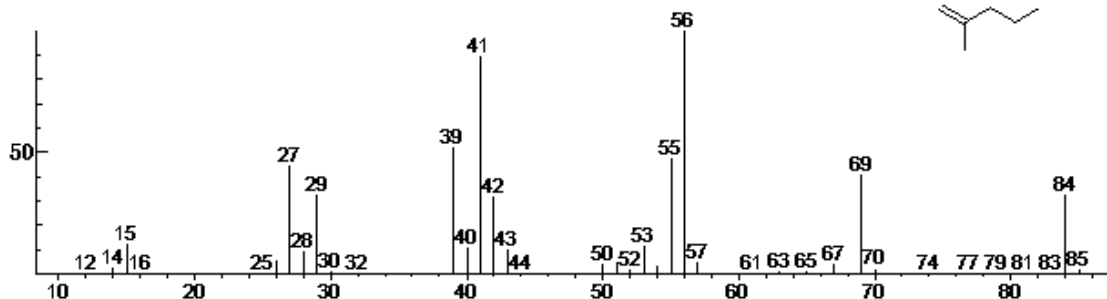


图6 11号峰的质谱图和检索结果

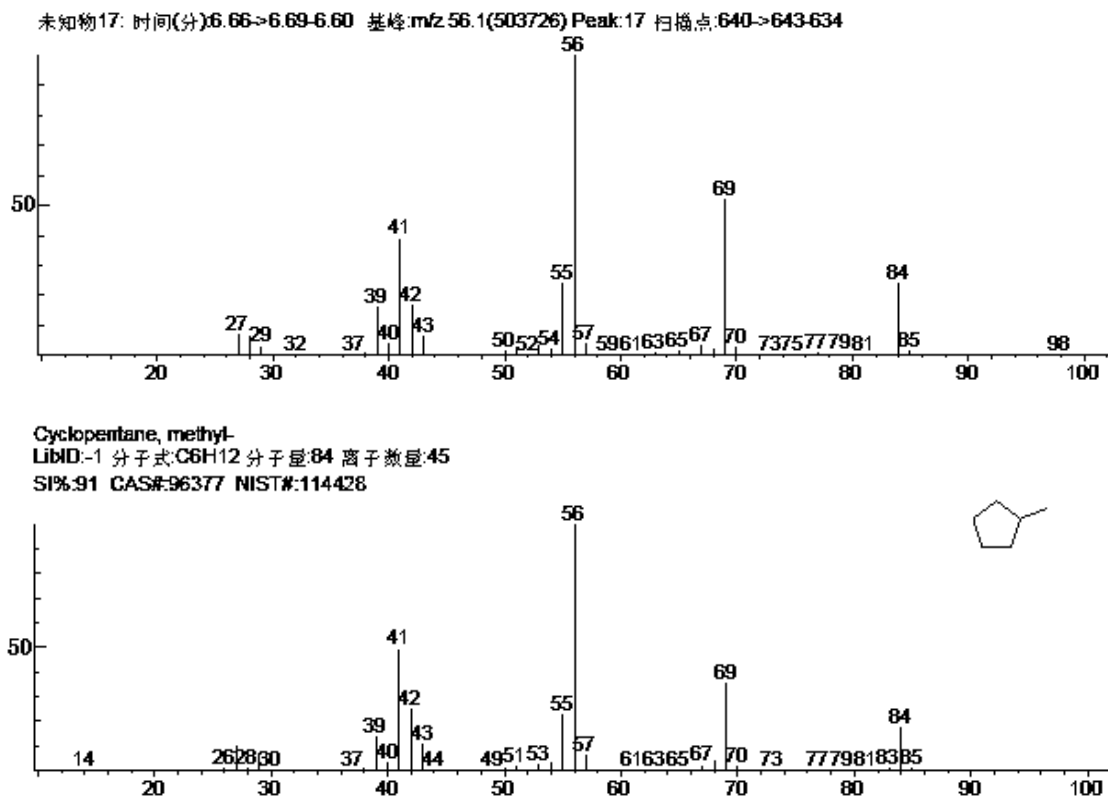


图7 17号峰的质谱图和检索结果

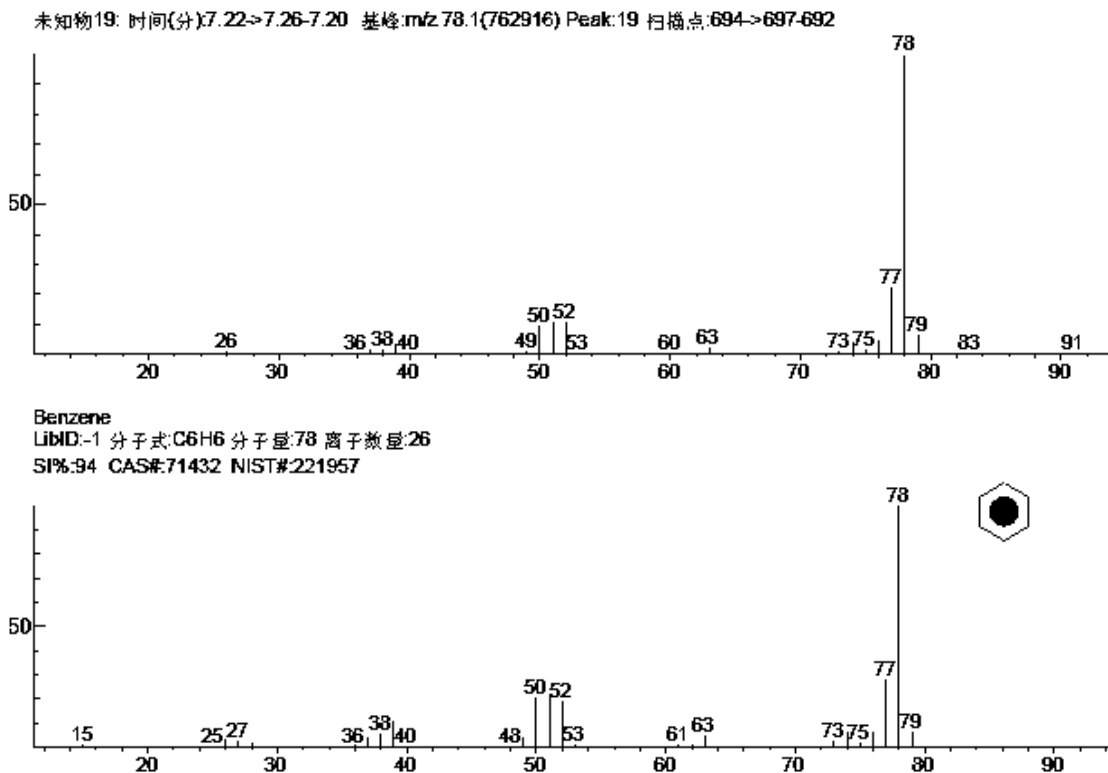


图8 19号峰的质谱图和检索结果

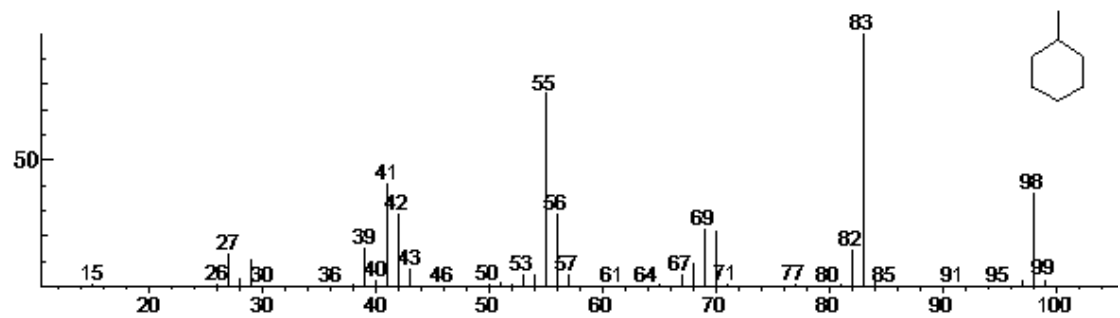
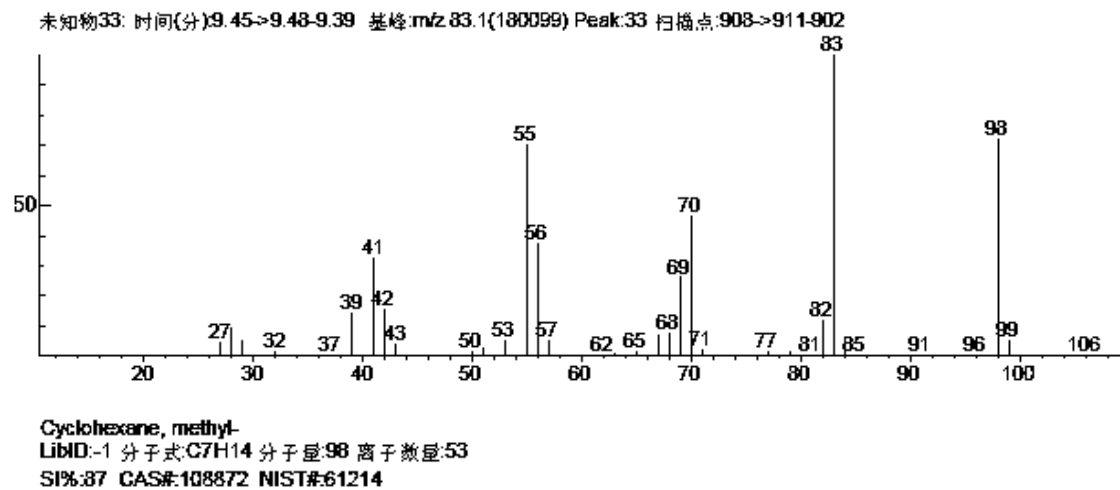


图9 33号峰的质谱图和检索结果

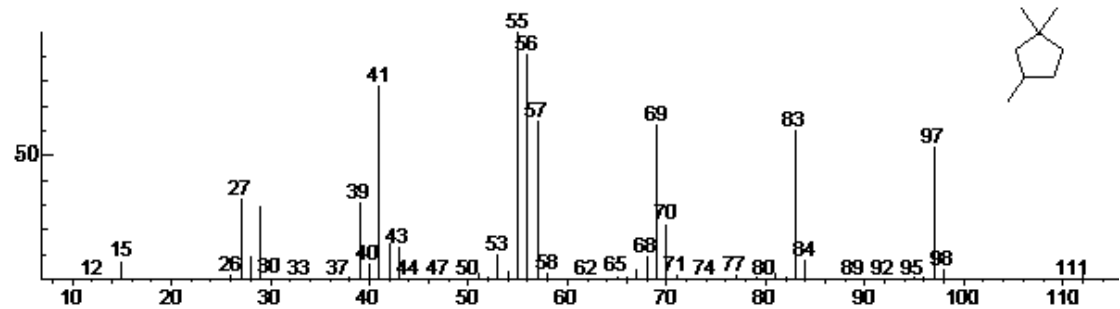
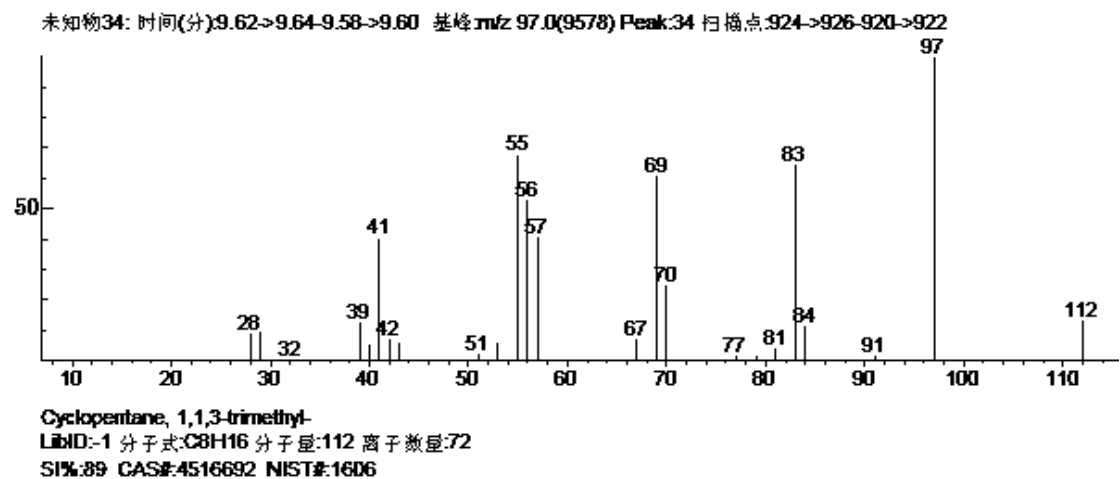


图10 34号峰的质谱图和检索结果

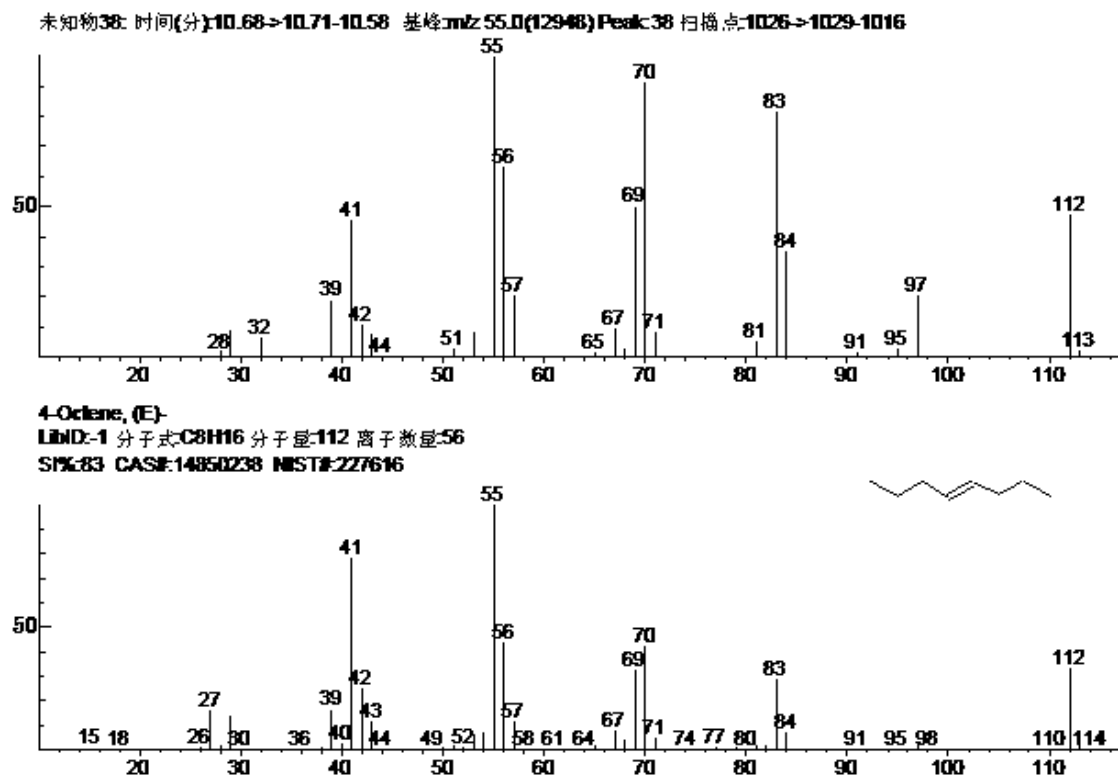


图 11 38 号峰的质谱图和检索结果

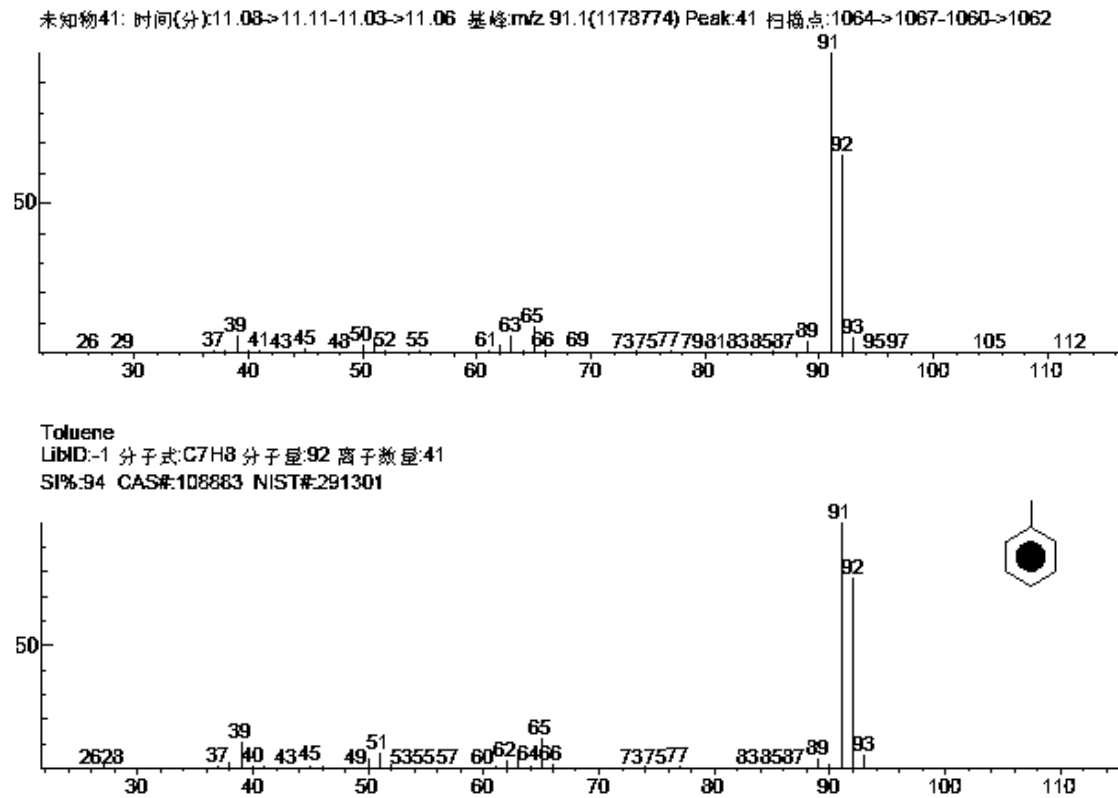


图 12 41 号峰的质谱图和检索结果

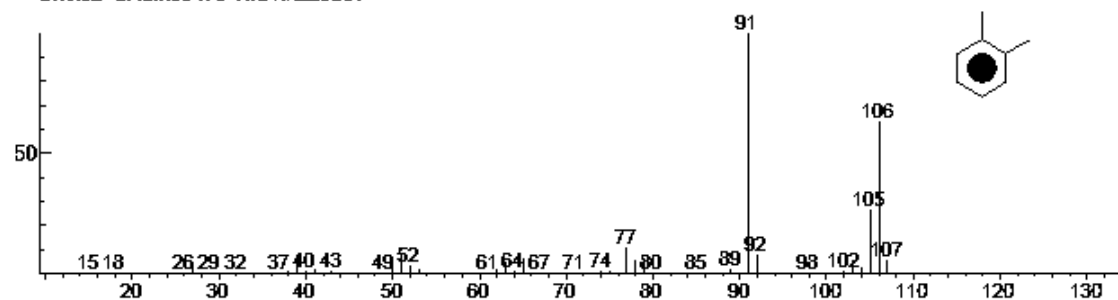
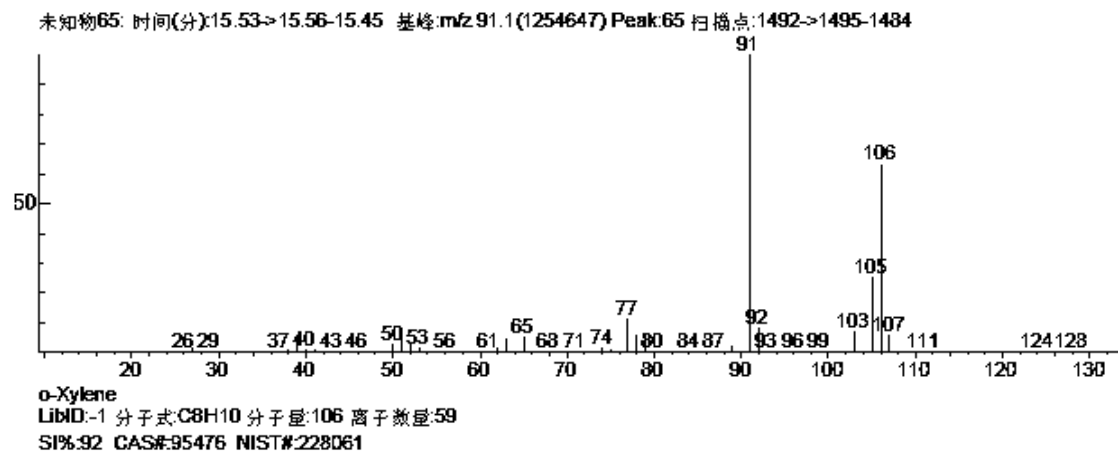


图 13 65 号峰的质谱图和检索结果

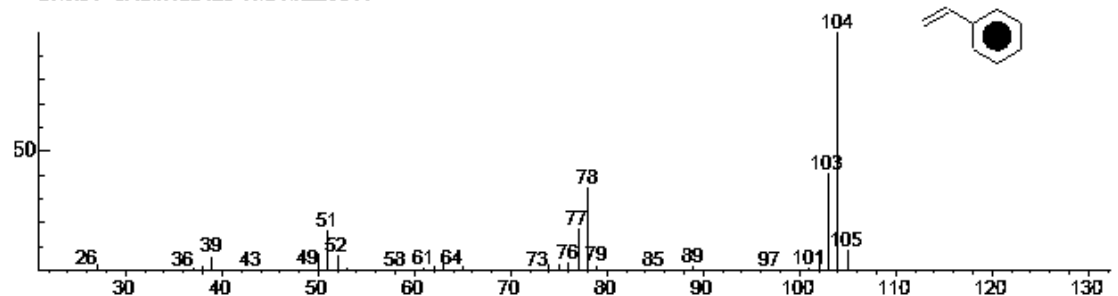
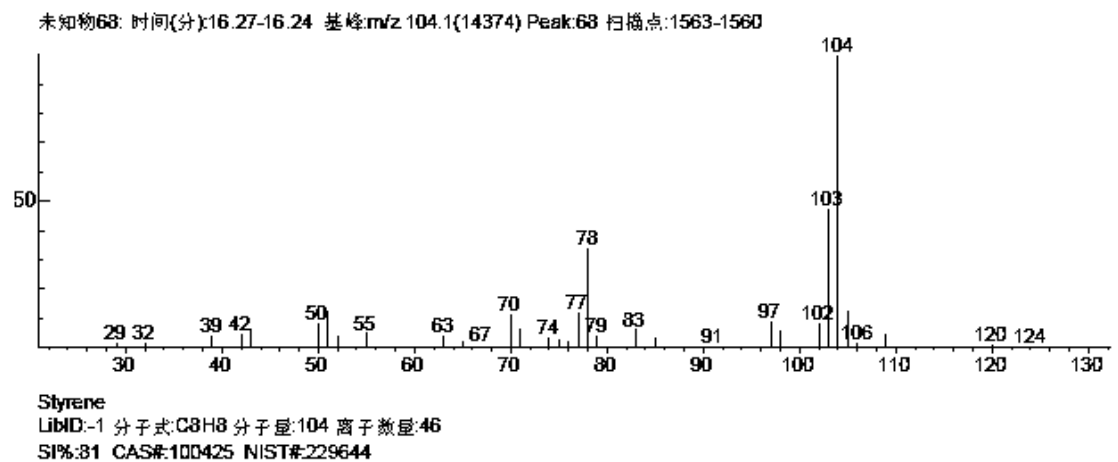


图 14 68 号峰的质谱图和检索结果

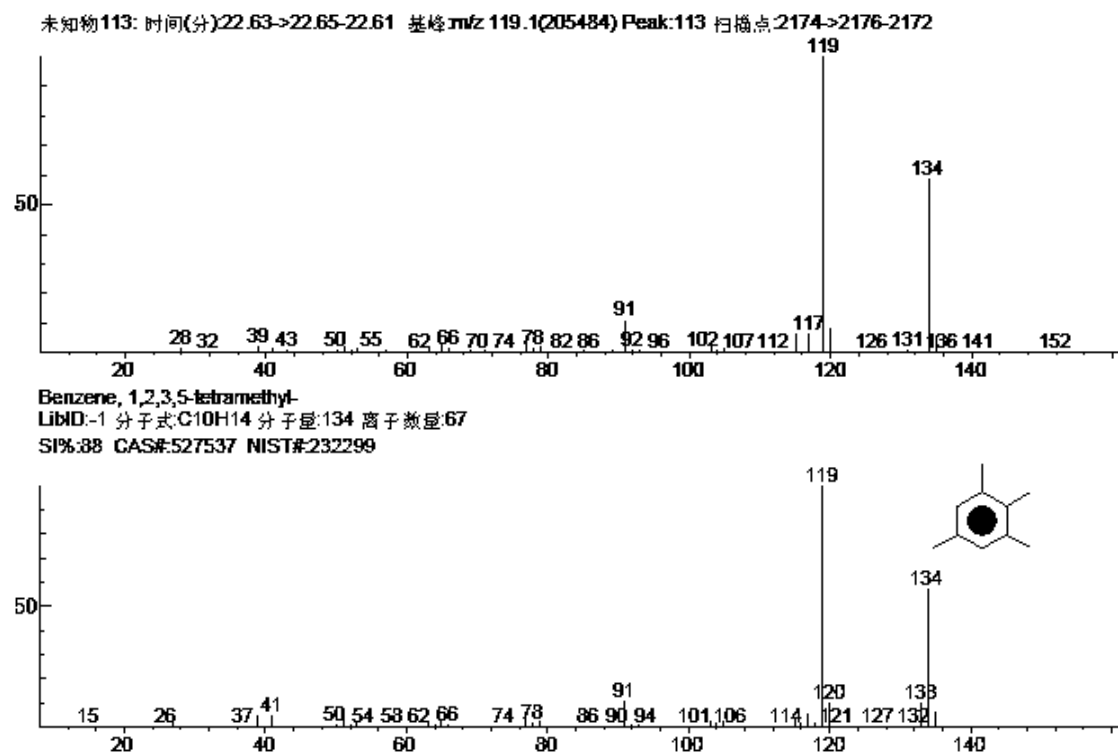


图 15 113 号峰的质谱图和检索结果

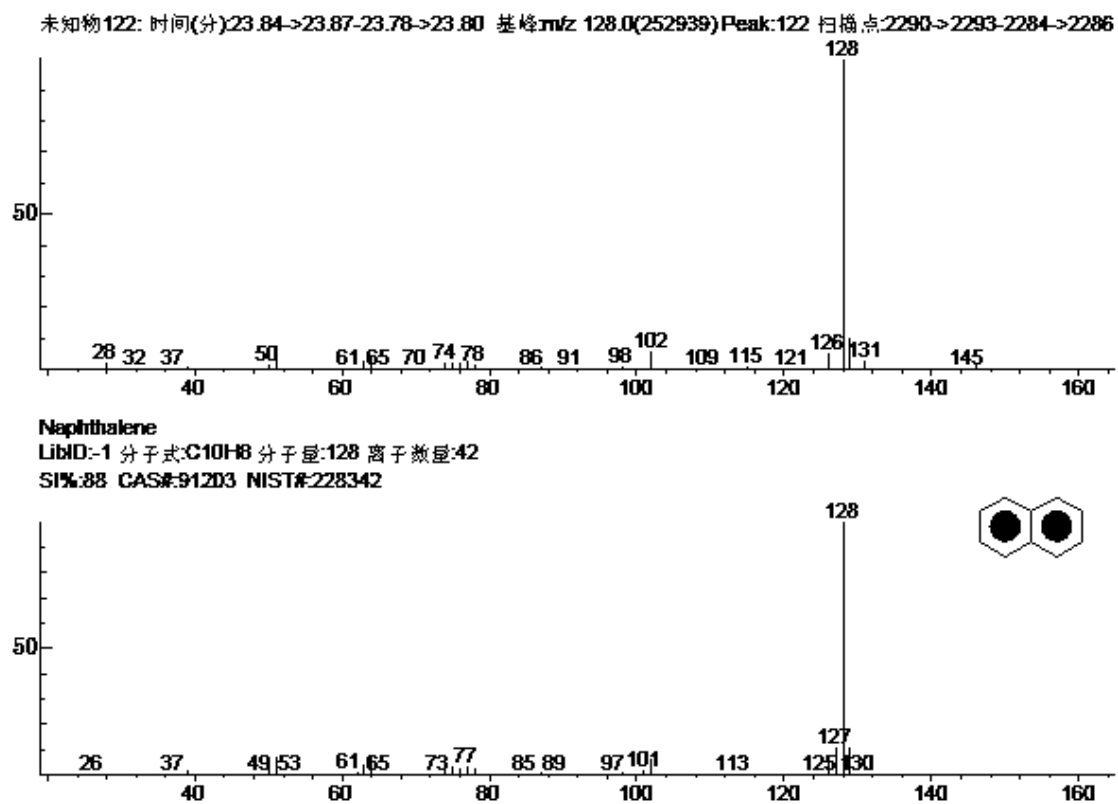


图 16 122 号峰的质谱图和检索结果

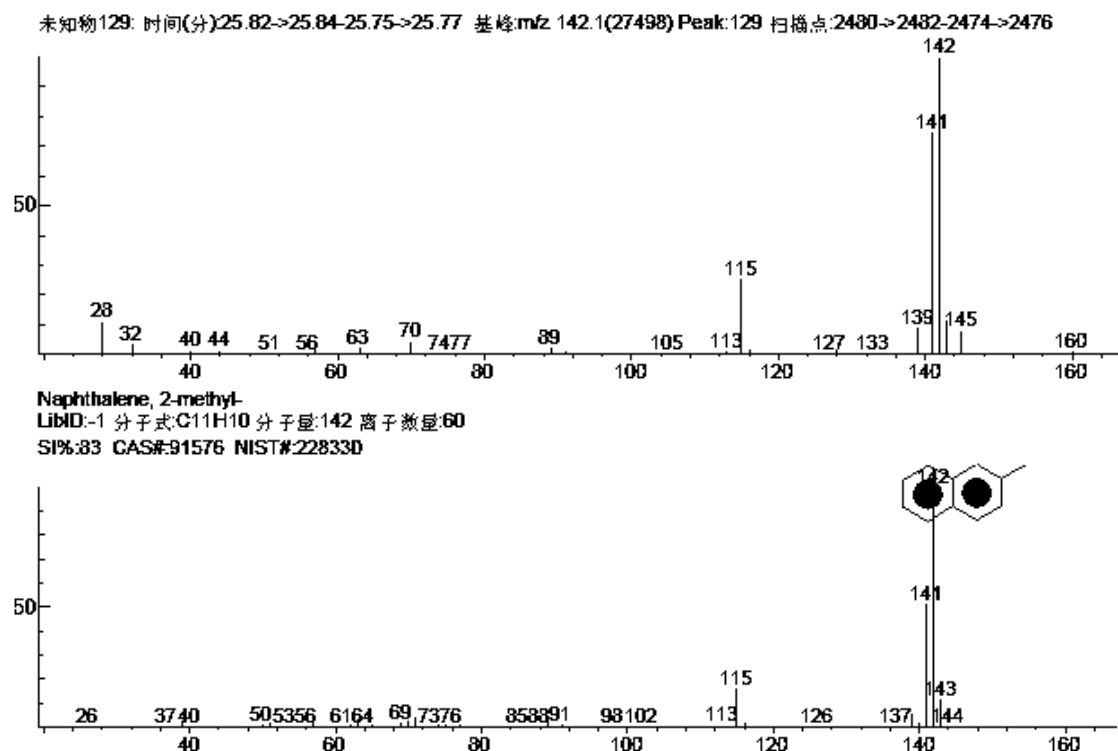


图 17 129 号峰的质谱图和检索结果

## 4 结论

(1) 采用GC-MS联用方法分析93号汽油, 一次进样分析, 除了给出汽油的单体烃组成和类型组成外, 还给出了汽油中的添加剂(含氧化合物成分)的定性、定量(峰面积归一化法)结果。在相同条件下进样五次, 试验结果比较令人满意。由单体组成归类, 获得族(类型)组成的分析结果相对标准偏差小于5%, 精密度良好, 满足应用需求。

(2) GC-MS联用方法用于分析汽油的化学组成分析, 与GC方法比较, 操作简便, 缩短样品分析周期, 自动数据处理省时, 再现性好, 能满足使用要求。分析结果表明, GC-MS联用方法在一些应用中取代某些需要多气路、多阀、多柱, 操作条件要求苛刻, 而且成本较高的GC方法将是可行的。是值得推广的既经济又实用的方法。

(3) 使用国产的GC-MS 3100型仪器, 可以根据不同需求, 自行开发分析方法和应用软件, 具有一定优势。本方法在定量分析方面的工作尚未完成, 有待进一步完善。

## 参考文献

- [1] 杨海鹰. 气相色谱在石油化工中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2005, 91—173
- [2] 廖克俭, 戴跃玲, 丛玉凤. 石油化工分析. 北京: 化学工业出版社, 2005, 315—326
- [3] GB/T 17930 - 2006, 车用无铅汽油国家标准.
- [4] 朱秀华. 判别分析用于烃类化合物的分类及汽油样品的族组成分析[J]. 分析化学, 2002