

高效液相色谱法测定喷气燃料中抗氧化剂的含量

LC-167

摘要：建立了岛津高效液相色谱 LC-20A 系统测定喷气燃料中抗氧化剂含量的方法。使用硅胶柱做色谱柱，正己烷为流动相，对喷气燃料中的抗氧化剂 2, 6- 二叔丁基对甲酚 (BHT) 进行定量分析。结果表明，抗氧化剂 2, 6- 二叔丁基对甲酚的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.29% 和 0.30%，仪器精密度良好。使用外标法绘制校准曲线，所得校准曲线的相关系数在 0.999 以上，2, 6- 二叔丁基对甲酚的加标回收率在 100.8% ~ 116.6% 之间，样品重复性测试结果良好。

关键词：高效液相色谱 喷气燃料 抗氧化剂

喷气发动机燃料，简称喷气燃料，主要由原油蒸馏的煤油馏分经精制加工制得，也可以由原油蒸馏的重质馏分油经加氢裂化生产。由于喷气燃料特殊的应用场所和环境，使得对其性能要求十分苛刻。不仅要求其具有良好的低温流动性能、较大的净热值和密度、较快的燃烧速度，燃烧完全，而且更要具有良好的安定性。喷气燃料是石油产品中控制指标最多、质量要求最严的产品之一。

在喷气燃料的储存过程中，研究其氧化安定性是一个非常重要的内容。研究结果表，当喷气燃料中的抗氧化剂消耗完后，会生成过氧化物。因此，跟踪分析喷气燃

料中抗氧化剂 2, 6- 二叔丁基对甲酚 (BHT) 的消耗程度可预测燃料的变质情况。这些数据可以帮助相关部门决定燃料的存储年限，从而避免在燃料储存过程中产生大量过氧化物可能造成的危险。

当前国内外测定油品中 2, 6- 二叔丁基对甲酚含量主要采用红外光谱法，气相色谱法和高效液相色谱法。本文参考石科院 RIPP95-90 方法，使用岛津高效液相色谱系统直接测定喷气燃料中 2, 6- 二叔丁基对甲酚含量。该方法具有简便、快速、准确的特点，可应用于石化企业生产喷气燃料中 2, 6- 二叔丁基对甲酚含量的测定。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A 系统。具体配置为 LC-20AT(输液泵)，DGU-20A_{3R}(在线脱气机)，SIL-20A(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，SPD-20A(紫外可见光检测器)，CBM-20ALite(系统控制器) 和 LabSolutions Ver.5.87 SP1(色谱工作站)。

1.2 色谱条件

液相色谱条件

流动相：正己烷

流速：1.0 mL/min

色谱柱：Platisil Silica, 4.6 mm I.D. ×250 mm L.,
5 μm

进样体积：10 μL

柱温：30℃

洗脱方式：等度洗脱

1.3 标准溶液配制

标准储备溶液配制：称量 2, 6- 二叔丁基对甲酚标准物质 (准确到 0.001 g)，置于 50 mL 容量瓶中，加正己烷至刻度，配制成 500 mg/L 标准储备液。

标准溶液配制：准确移取适量的标准储备液，用无添加抗氧化剂的喷气燃料经过序列稀释配制成 1 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 和 50 mg/L 不同浓度的标准溶液。

1.4 样品前处理

取适量待测试样于 10 mL 容量瓶中，用 0.45 μm 微孔滤膜过滤试样后直接上机分析。

结果与讨论

2.1 分离模式的选择

高效液相色谱法检测抗氧化剂 2, 6- 二叔丁基对甲酚, 可分为反相色谱法和正相色谱法。前者使用 C18 色谱柱, 然而喷气燃料组分易在柱内残留, 每次分析完成后, 必须用可与燃料互溶的溶剂冲洗色谱柱 2 h 以上, 以保证色谱柱处于良好的状态。后者分析成本低, 测定时间短, 且操作简单, 可解决喷气燃料中 2, 6- 二叔丁基对甲酚含量控制的实际问题, 是当前国内石化行业普遍采用的方法。故本文选择正相色谱分离模式, 使用 Platisil Silica 柱做色谱柱, 能够很好地将喷气燃料中其他组分与 2, 6- 二叔丁基对甲酚进行分离, 所得典型液相色谱图见图 1。

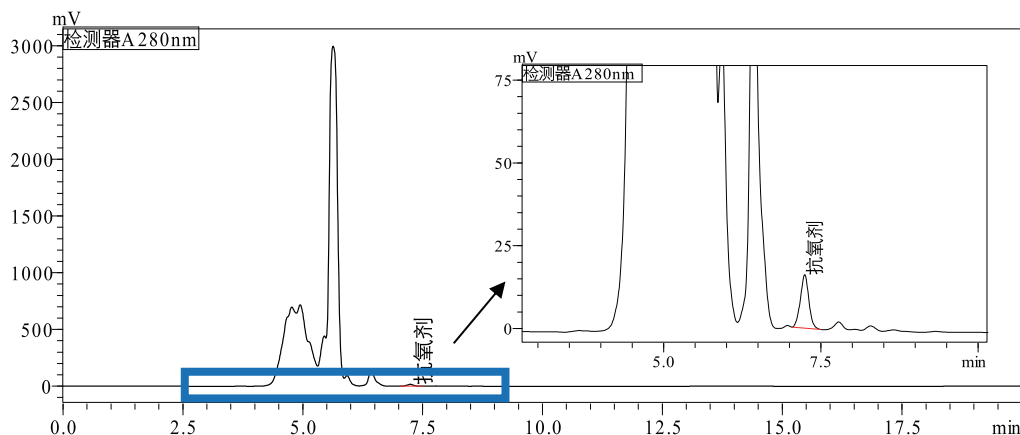


图1 喷气燃料中抗氧化剂的典型液相色谱图

2.2 系统精密度考察

根据技术指标要求, 喷气燃料中抗氧化剂 2, 6- 二叔丁基对甲酚 (BHT) 的含量控制在 17.0~24.0 mg/L。因此, 配制 20 mg/L 2, 6- 二叔丁基对甲酚的喷气燃料, 连续测定 5 次, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 1 所示。结果显示: 2, 6- 二叔丁基对甲酚的保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.29% 和 0.30%, 仪器精密度良好。

表1 系统精密度测试结果

No.	BHT	
	保留时间	峰面积
1	7.263	150820
2	7.272	150017
3	7.286	150868
4	7.303	151173
5	7.313	151013
Average	7.287	150778
RSD%	0.29	0.30

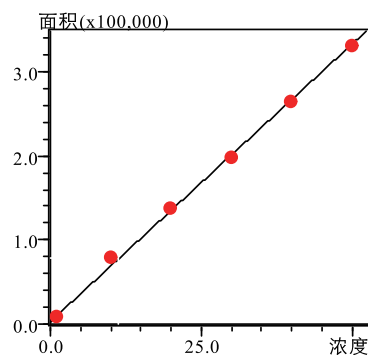


图2 BHT的校准曲线

2.3 线性范围与检出限

配制不同 2, 6- 二叔丁基对甲酚 (BHT) 含量的喷气燃料样品溶液, 按上述分析条件进行测定, 使用外标法定量。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线如图 2 所示。所得校准曲线线性关系良好, 线性方程、相关系数、检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 见表 2。

表2 校准曲线参数和检出限及定量限信息

名称	线性方程	相关系数 R	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Accuracy (%)
BHT	$Y = (6600.27)X + (2950.62)$	0.999	0.26	0.8	89.7~113.1

2.4 加标回收率实验

称取适量喷气燃料样品, 分别添加 10 mg/L、20 mg/L 和 30 mg/L 三水平浓度的 2, 6- 二叔丁基对甲酚标准品, 按上述分析条件进行测定, 考察回收率。三水平加标回收率结果见表 3, 由结果可知, 2, 6- 二叔丁基对甲酚的回收率在 100.8% ~ 116.6% 之间。

表3 样品加标回收率考察结果

No.	BHT 添加浓度		
	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L
1	109.6	108.6	101.0
2	116.6	108.7	100.8
3	110.6	109.3	101.8
平均回收率/%	112.3	108.9	101.2

2.5 喷气燃料样品分析

将来自于生产部门的喷气燃料样品, 按照本文中分析条件测定其中抗氧剂 2, 6- 二叔丁基对甲酚含量, 并对该喷气燃料样品重复测定 2 次, 计算测定结果见表 4。通过表 4 的数据分析, 可以看出两次喷气燃料样品测定结果满足重复性测定要求。

表4 柴油样品分析结果

No.	测定结果(mg/L)			
	I	II	平均值	误差
样品 1	20.7	20.8	20.75	0.1
样品 2	22.4	22.3	22.35	0.1

结论

使用岛津 Prominence LC-20A 高效液相色谱系统建立了测定喷气燃料中抗氧剂 2, 6- 二叔丁基对甲酚 (BHT) 含量的方法。结果表明, 使用外标法绘制校准曲线, 所得校准曲线的相关系数在 0.999 以上, 2, 6- 二叔丁基对甲酚的加标回收率和样品重复性测试结果良好。本方法具有简便、快速、准确的特点, 能够满足于石化企业生产喷气燃料中 2, 6- 二叔丁基对甲酚的含量测定要求。