

喷气燃料中抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚的高效液相色谱分析

熊中强, 张香文, 周震寰, 米镇涛

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要 采用高效液相色谱法分析喷气燃料 HDF-1 中的抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚(简称 BHT)含量,研究了二元混合流动相中甲醇-乙酸缓冲液的比例对燃料主体和 BHT 分离效果的影响,选择了最佳分离条件(甲醇所占体积分数为 85%,流速为 1 mL/min)在此条件下,可测出质量分数为 1×10^{-5} 的 BHT。用该喷气燃料配制了 BHT 质量分数在 20×10^{-6} 到 120×10^{-6} 之间的标准溶液,考察了 BHT 质量分数与峰面积之间的关系,结果表明线性关系良好。

关键词 高效液相色谱 2,6-二叔丁基对甲酚 抗氧化剂 航空喷气燃料

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-871X(2002)04-0375-03

Determination of 2,6-Di-Tertbutyl-4-Methylphenol in an Aviation Jet Fuel by High Performance Liquid Chromatography

XIONG Zhong-qiang, ZHANG Xiang-wen, ZHOU Zhen-huan, MI Zhen-tao

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The content of antioxidant of 2,6-di-tertbutyl-4-methylphenol (BHT) in a new aviation jet fuel (HDF-1) was determined by high performance liquid chromatography. The influences of the volume ratio of methanol and acetate buffer and the flow rate for BHT separation from HDF-1 were studied and the best analysis conditions were obtained. The optimum volume ratio is 85:15 and the optimum flow rate is 1 mL/min. The relation of BHT mass fraction and its peak area has been analyzed and simulated. It was found that they had a good linear relationship.

Key words: high performance liquid chromatography; 2,6-di-tertbutyl-4-methylphenol; antioxidant; aviation jet fuel

合成高能量密度燃料是当前国际上研究的热点,许多国家均把该类燃料作为新一代喷气燃料进行重点开发。我们合成的喷气燃料 HDF-1 是一种单组分高密度燃料,使用 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)作为抗氧化剂,此抗氧化剂具有使用方便、添加量小、抗氧化效果好的特点。

在新型喷气燃料的开发过程中,研究其储存性能(其中主要是氧化安定性)是一个十分重要的内容。Bruce 等人^[1]的研究表明,只有当燃料中的抗氧化剂消耗完后,喷气燃料才生成过氧化物。因此,跟踪分析燃料中抗氧化剂的消耗程度就可预测燃料的变质情况。有了这些预测数据,就可帮助燃料使用部门决定燃料的储存年限,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。

国外分析抗氧化剂的文献有许多,如 Cunning-

ham 等^[2]用高效液相色谱(HPLC)紫外检测器分析抗氧化剂;Pearsor^[3]、Hayes 等^[4]、Mei-Hsia 等^[5]用 HPLC 方法使用电化学检测器分析酚类抗氧化剂 2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、6-叔丁基-2,4-二甲苯酚在燃料中的含量,其中 Mei-Hsia 对 2,6-二叔丁基苯酚在 JP-5 中含量的测定做了较深入的研究。国内一般采用己烷为流动相、硅胶色谱柱,应用紫外检测器检测并记录色谱图^[6]。我们用该方法测定我们的油样品时,由于油品出峰拖尾造成检测的重复性非常差。因此,我们以 C_{18} 柱为分离柱、甲醇和乙酸缓冲液为流动相及紫外检测分析合成喷气燃料 HDF-1 中的抗氧化剂 BHT。该方法可定量检测出燃料中质量分数为 1×10^{-5} 以上的 BHT,具有快捷、准确、方便的特点,在 HDF-1 燃料的贮存及氧化研究中有很高的应用价值。

收稿日期 2001-11-02

作者简介 熊中强,男,1977 年生,硕士研究生, E-mail: zqxiong@163.com.

通讯联系人 张香文,男,1964 年生,副教授,从事化工新材料方面的研究工作,电话(022)27402604.

基金项目 国家教委重点支持项目(编号 99020).

1 实验部分

1.1 仪器

实验使用 ThermoQuest Inc. USA 生产的高效液相色谱设备(P4000 高效液相色谱专用泵及脱气装置,最大使用压力 450 MPa;UV3000 紫外检测器,检测波长 280 nm),色谱柱为 Suntek Science Inc.生产的 Kromasil C-18(5 μm 250 mm \times 4.6 mm i. d.)。全部设备由美国 Thermo Separation Products 制作的 ThermoQuest 工作站测控。

1.2 试剂

甲醇为液相色谱专用试剂(天津市康科得科技有限公司);乙酸和乙酸钠为国产分析纯;喷气燃料 HDF-1 为本研究室自制,蒸馏水为双蒸蒸馏水。

1.3 缓冲溶液的配制

将 6.0 g 三水乙酸钠和 3 mL 乙酸加入 500 mL 蒸馏水中配制成乙酸缓冲溶液,溶液 pH 值在 4.8 左右。

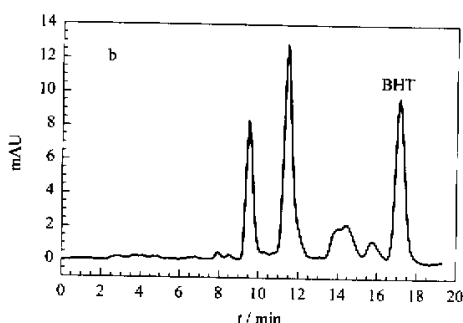
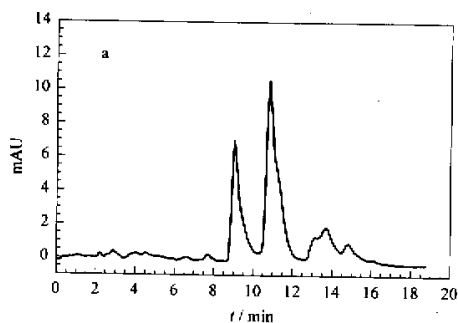


图 1 纯燃料(a)和含 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)质量分数为 4.04×10^{-5} 的燃料溶液(b)的色谱图

Fig.1 Chromatograms of pure fuel(a) and fuel containing 4.04×10^{-5} level of 2,6-di-tertbutyl-4-methylphenol(BHT)(b)

2.2 流动相比例对 BHT 峰面积的影响

我们测定了流动相中甲醇体积分数分别为 80%、82.5% 和 85.0% 时流动相对 BHT 峰面积的影响,结果见表 1。

表 1 流动相中甲醇所占体积分数对 BHT[®] 峰面积的影响

Table 1 Effect of methanol content in mobile phase on BHT area

φ (methanol) (%)	Run			RSD (%)
	1	2	3	
80.0	327 546	331 482	320 461	1.40
82.5	332 144	329 599	328 693	0.44
85.0	331 695	325 369	322 820	1.14

* The mass fraction of BHT in fuel was 4.04×10^{-5} .

从表 1 中可看出,在 BHT 与燃料峰完全分开的情况下,流动相两组分比例的改变不影响 BHT 的峰面积。

2.3 流动相流速对 BHT 分离效果的影响

流动相流速的改变对 BHT 的分离也有一定的

1.4 HPLC 分析

实验采用的流动相为甲醇与乙酸缓冲溶液的二元混合物,其中甲醇的含量为 85%(体积分数,下同)。流速为 1.0 mL/min,进样量为 1.0 μL 。

在每次分析完成后,必须用可与燃料互溶的丙酮冲洗色谱柱 2 h 以上。另外,为了防止缓冲溶液中的盐分在色谱柱中沉积,每次用丙酮冲洗完后,还应用蒸馏水冲洗 0.5 h 以上,以保证色谱柱处于良好的状态。

2 结果和讨论

2.1 流动相比例对分离效果的影响

根据研究发现,流动相中缓冲溶液含量的多少对分离有较大的影响。含量少时两相不能够分离开,含量多虽然有利于分离,但是需要较长的分析时间。当流动相中含 85% 甲醇,流速为 1.00 mL/min 时,分离效果较好,BHT 峰与燃料峰达到完全分离。色谱图见图 1。

影响。在流速为 0.5 mL/min 的情况下,物系的分离比较清晰,相邻两峰的分度增加,但较低的流速使 BHT 分离时间延长至 30 min 以上。在流速为 2.0 mL/min 的情况下,物系的分离情况和流动相为 87.5% 甲醇-12.5% 缓冲溶液时的分离结果相似,BHT 峰与燃料峰之间有少部分的重叠,同时系统压力增加到 24 139 kPa(3 500 psi)以上,系统损坏的可能性增大。因此,实验采用的流速为 1.0 mL/min,此时,色谱系统泵的使用压力在 13 794 kPa(2 000 psi)至 17 242 kPa(2 500 psi)之间,处于比较合理的范围之内。

2.4 BHT 含量与峰面积的关系

在“1.4”给定的分析条件下,测定了不同 BHT 含量的燃料样品,研究了 BHT 含量与峰面积之间的关系。实验配制了 6 种 BHT 的标准燃料溶液,分别进行重复实验,结果如表 2 所示。

表 2 BHT 含量与峰面积的关系($n=4$)Table 2 The relation of peak area and the content of BHT($n=4$)

Content of BHT ($\times 10^{-6}$)	Peak area	RSR (%)
19.5	158 421.0	1.55
40.4	319 675.5	1.15
57.1	457 796.5	0.72
76.6	609 712.8	1.84
96.5	794 260.5	0.76
121.0	991 364.0	0.98

从表 2 中的结果发现,使用上述的分析条件对燃料中的 BHT 进行定量,准确度较高。

根据表 2 数据,对 BHT 含量与对应的峰面积进行了最小二乘法回归,得到峰面积与 BHT 含量的关系式为: $A = 8\,258.9 \times 10^{-6} C_{\text{BHT}} - 10\,667$ (A :峰面积; C_{BHT} :BHT 的质量分数), $r^2 = 0.999\,4$,可以认为 BHT 含量在给定的分析条件下与其峰面积成很

好的线性关系。这也说明用这种外标方法进行燃料中 BHT 的定量具有较高的准确性。

参考文献:

- [1] Bruce H B, Dennis R H, Erna J B. American Chem Soc Div of Fuel Chem, 1990, 35: 1 277
- [2] Cunningham A F, Hillman D E. J Chromatogr, 1978, 148: 528
- [3] Pearson C D. J Chromatogr, 1988, 449: 440
- [4] Hayes G E, Hillman D E. J Chromatogr, 1985, 322: 376
- [5] Mei-Hsia A H, Lynda M T. American Chem Soc Div of Fuel Chem, 1990, 35: 1 255
- [6] YANG Cui-ding, GU Kan-ying, WU Wen-hui. Petrochemical Analysis. Beijing: Science Press, 1990. 274
杨翠定, 顾侃英, 吴文辉. 石油化工分析方法. 北京: 科学出版社, 1990. 274

《色谱》(2003 年)

欢迎向各地邮政局报刊发行局订阅 邮发代号 8-43

本刊承办广告业务

《色谱》国际标准刊号 ISSN 1000-8713, 国际期刊 CODEN 编码 SEPUER, 国内统一刊号 CN 21-1185/O6 是中国化学会主办、中国科学院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版的专业性学术期刊, 于 1984 年创刊, 国内外公开发行。主要报道我国色谱学科的最新科研成果, 反映国内外色谱学科的前沿与进展, 介绍色谱基础理论及其相关技术在石油、煤炭、化工、能源、冶金、轻工、食品、制药、化学、生化、医疗、环保、防疫、公安、农业、商检等部门的应用情况。设有研究报告、研究快报、文献综述、研究简报等多种栏目, 并载有色谱方面的书评与书讯、国内学术活动简讯(包括会议征文及报道)等内容。适于广大化学分析工作者及大专院校师生阅读, 也是图书和情报部门、色谱仪器开发及经营单位的必备资料。

《色谱》是 ● 全国中文核心期刊 ● 《中国科技论文统计与分析》统计源期刊 ● 《中国科学引文数据库》来源期刊 ● 《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊 ● 《中国学术期刊文摘》收录的期刊 ● 《中国学术期刊(光盘版)》收录的期刊 ● 《中国期刊网》、《万方数据——数字化期刊群》全文收录的期刊 ● 美国《化学文摘》(CA)连续十几年收录的期刊 ● 俄罗斯《文摘杂志》(AJ)收录的期刊 ● 美国《剑桥科学文摘》(CSA)收录的期刊 ● 美国《医学索引》(IM)收录的期刊 ● 获“2000 年中国科学院优秀期刊二等奖”的期刊。

《色谱》为双月刊, 每期 96 页, 大 16 开本, 国内单价 15.00 元, 全年定价 90.00 元。广告经营许可证: 大临广审字(2001)第 014 号。国内邮发代号 8-43, 可通过全国各地邮政局订购。国外发行代号 DK21010, 可通过中国出版对外贸易总公司(北京 782 信箱)订购。漏订的读者可直接与《色谱》编辑部联系补订。

地址: 大连市中山路 457 号 邮编: 116023 电话/传真: (0411) 4379021 E-mail: sepu@dicp.ac.cn