

GC/MS 法分析喷气燃料中的酚型抗氧剂

唐成国

(巴陵石化长炼研究院 岳阳 414012)

[摘要]本文介绍了用 GC/MS, SM 法是测定喷气燃料中加入的 2, 6-二叔丁基对甲酚(T501)抗氧剂的方法, 考察了外标及内标定量分析的情况, 该方法具有简单、快速、准确、选择性高等特点, 并且不受烃类的干扰。

关键词: GC/MS 喷气燃料 酚型抗氧剂

1 前言

酚型抗氧剂, 特别是 T501 是应用范围极其广泛的一种油品添加剂, 其主要作用是阻止油品中不安定组分的氧化而造成的油品劣质化。

喷气燃料中 T501 的测定, 对喷气燃料的生产及质量评价具有重要的意义, 但目前国内还没有比较成熟的方法, 本研究建立了采用 GC/MS 测定喷气燃料中 T501 方法, 根据保留时间及质谱图对 T501 进行定性。用单离子扫描方式(SM), 选择 T501 的最强特征离子 $m/z = 205$ 定量, 此方法有效地消除了大量烃类组分的干扰, 可以大大缩短分析时间, 提高定量测定的灵敏度。

2 实验部分

2.1 仪器

质谱仪: Finnigan Voyager MS

色谱仪: CE Trace2000

2.2 试剂

T501, 分析纯

二苯并噻吩, 分析纯

2.3 GC/MS 操作条件

色谱柱: RTX-5ms, $15m \times 0.25mm \times 0.25\mu m$; 载气: He; 流速: $1.0ml/min$; 柱温: $160^\circ C$; 进样口温度: $280^\circ C$; 分流比: 100:1; 进样量: $2\mu l$

电离方式: EI; 电离能量: $70eV$; 离子源温度 $200^\circ C$, GC/MS 接口温度: $250^\circ C$; 扫描范围: $40 \sim 400 amu$; SM (m/z): 205, 184。

2.4 标准溶液配制及样品预处理

用不含抗氧化剂的空白喷气燃料作溶剂, 配制成 T501 含量为 100.00mg/l 的母液, 分别稀释成 10.00、20.00、30.00、40.00mg/l 标准溶液, 用于外标法定量。按上述四种标液加入内标物二苯并噻吩, 使每种标液的内标物浓度为 10.00mg/l, 用于内标法定量。

3 结果与讨论

3.1 GC/MS 操作条件的选择

喷气燃料通常馏程为 145~245℃, 碳数在 C₁₀~C₁₅, 单体烃组成十分复杂, 用 GC 分离十分困难^[1-4], 但本方法由于采用 SM 方式, 选择 T501 的最强峰 m/z=205 进行单离子检测, 消除了烃类离子的干扰, 因而, GC 条件的选择可以用较短的色谱柱, 较高的柱温, 从而实现快速定量分析。

图 1 为含微量 T501 的喷气燃料的总离子流色谱图(a)及 m/z=205 的 SM 色谱图(b)。可以看出, GC 对喷气燃料的分离效果并不理想, 图 1(a)中 RT=1.81min 的峰为喷气燃料中加入的微量 T501, 显然, 用它的峰面积定量会造成较大的误差。

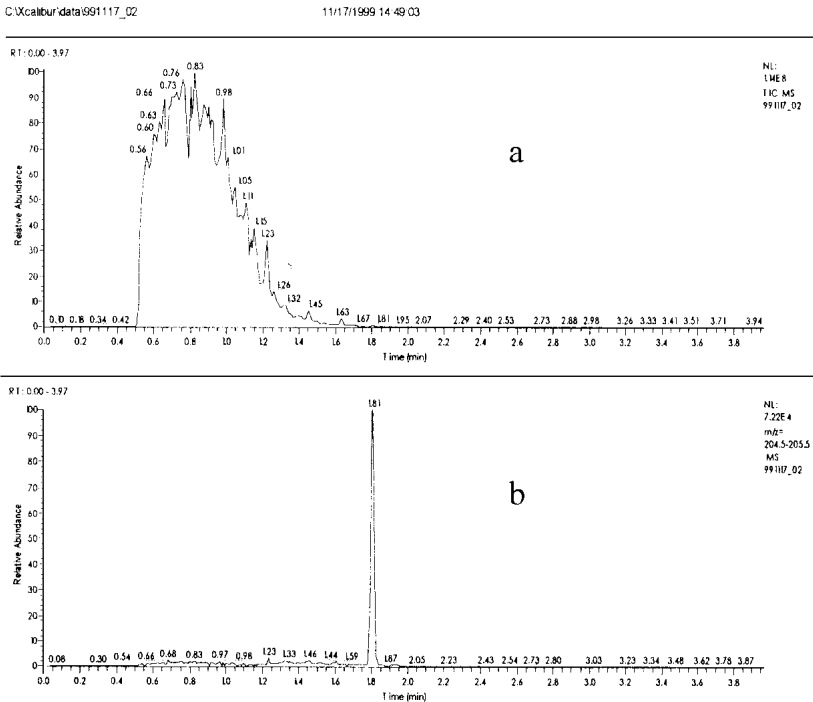


图 1 喷气燃料 TIC 和 SM 谱图

SM 方式是选择目标化合物的一个或几个特征离子进行检测, 具有灵敏度高, 选择性好的特点。图 2、3 是目标化合物 T501 和内标物二苯并噻吩的质谱图。它们的最强离子分别是 m/z205 和 184, 因此在采用内标法定量时, 选择检测这两个离子。图 4 是喷气燃料加入内标物的 SM (m/z205 和 184) 谱图。

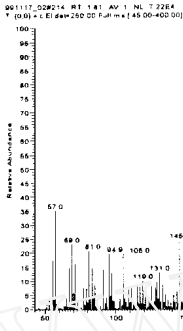


图2 2,6-二叔丁基对甲酚质谱图

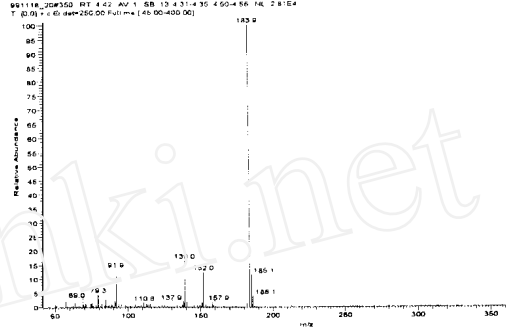


图3 二苯并噻吩质谱图

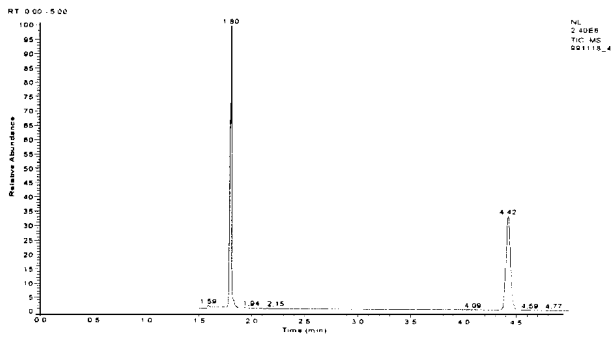


图4 T501 和内标物的SM 谱图

3.2 外标法和内标法定量

外标法定量是用不加 T501 的喷气燃料作溶剂, 配制成一系列浓度的标准溶液, 以浓度和绝对峰面积作校正曲线(图 5a)。

内标法定量是用含 T501 的喷气燃料作溶剂, 配制成含 T501 和内标物二苯并噻吩标准浓度的一系列标液, 每种标液和样品中内标物的浓度均是 10.00mg/l。以 T501 与内标物 SM 峰面积比值和 T501 浓度作标准曲线(图 5b)。

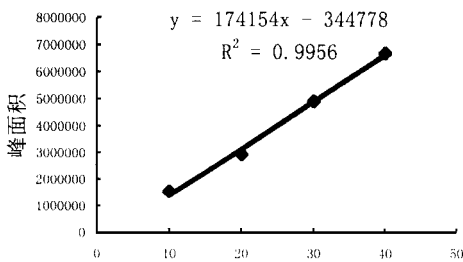


图 5a 外标校正曲线

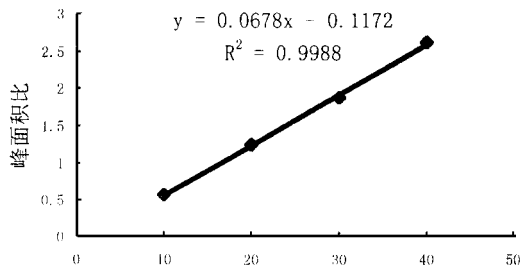


图 5b 内标校正曲线

表 1 为外标法和内标法校正曲线表。表 2 为外标法和内标法重复性测定结果。

表 1 外标法和内标法校正曲线表

样品编号	标准含量 mg/l	外标法		内标法	
		计算含量 mg/l	相对偏差 %	计算含量 mg/l	相对偏差 %
1	10.00	10.789	7.89	10.150	1.50
2	20.00	18.790	- 6.05	20.092	0.46
3	30.00	30.054	0.18	29.366	- 2.11
4	40.00	40.367	0.92	40.392	0.98

表 2 外标法和内标法重复性测定结果

进样序号	外标法 计算含量 mg/l	内标法 计算含量 mg/l
1	22.68	21.27
2	22.42	21.40
3	21.49	22.70
4	21.09	21.88
5	23.39	21.77
6	21.75	21.68
7	22.29	21.42
平均值	22.11	21.73
RSD	3.8%	2.2%

从外标和内标定量分析来看,校正曲线都有很好的线性关系,根据线性方程计算出样品中 T501 含量,多次重复性数据较好,相对标准偏差均在 5% 以下。内标法的精度和重复性要优于外标法。

一般石化产品标准抗氧剂的加入量控制在 $17.2 \sim 24 \text{ mg/l}^{[5]}$,因此本方法完全能满足要求。

4 结论

本文用 GC/MS 定性及定量分析喷气燃料油中的 T501,是一种选择性和准确性都很高的方法,远远优于单纯色谱法,可实现快速定量测定。

本文对外标和内标定量方法进行了研究,两种方法各有优缺点,外标法操作简单、快速,误差与进样量及仪器波动有关,因而误差较大。内标法需选择合适的内标物,操作较复

杂,但分析误差较小。从本文可以看出,两种方法均适合喷气燃料中 T501 的质量控制分析。

参 考 文 献

- 1 杨玉国 色谱, 1994, 12(5): 375
- 2 武杰, 陆惋珍 分析化学, 1984, 12(7): 574
- 3 刘嘉敏, 刘志明 色谱, 1989, 7(4): 237
- 4 徐毓琰, 官译文译“玻璃毛细柱气相色谱”, 北京大学出版社, 1982, 21
- 5 石油和石油化工产品用户手册, 中国石化出版社, 1997, 22

Analysis of Antioxidant in Jet fuel by Gas Chromatograph-Mass Spectrometry

Tang Chengguo

(Institute of Changling Refining and Petrochemical Plant
of Baling Petrochemical Corporation, SINOPEC, Yueyang 414012, China)

Received 1999-12-27

Abstract

The antioxidant-T501 in jet fuel is determined by GC/MS, SM. The internal standard method and external standard method are investigated. The results indicate that the methods used in this work are rapid, reliable and adaptive for the antioxidant-T501 in jet fuel.

Key Words: jet fuel, antioxidant, GC/MS