

喷气燃料中酚类抗氧剂的气相色谱-质谱分析

张健健, 胡建强, 杨士钊

(空军勤务学院 航空油料物资系, 江苏 徐州 221000)

摘要:抗氧剂对于保持喷气燃料的储存稳定性和改善替代燃料的质量至关重要. 气相色谱-质谱-选择离子联用技术(GC-MS-SIM)可以定量检测燃油中的受阻酚抗氧剂, 利用单柱法和二维中心切割法两种方法检测了燃料中不同抗氧剂的含量, 试验结果表明, 两种方法都能够有效地测定喷气燃料中酚类抗氧剂的含量, 其中中心切割法在抗氧剂检出限、定量检测限以及测定结果线性相关性方面均优于单柱法.

关键词:气相色谱-质谱联用技术; 中心切割法; 抗氧剂; 检测

中图分类号:TE624.3

文献标志码:A

目前, 检测燃料中抗氧剂采用的高效液相色谱和电化学检测方法, 虽然能够分离不同类型的醇类和酚类化合物, 但是操作比较烦琐、费时, 而且检出限也不能分离抗氧剂的同分异构体^[1-4]; 采用气相色谱质谱联用法, 虽然也能够通过气相色谱柱有效分离燃料中的酚类抗氧剂, 但受到燃料中多重组分的共洗脱效应影响, 对于低含量添加剂的定量检测难以达到要求^[5-8]. 为此, 研究学者将微流路控制的 Deans Switch 中心切割技术应用于二维气相色谱, 可以有效解决气相色谱二维柱切换难题, 现已成为分离复杂组分含量的有效手段^[9]. 本文中通过采用基于中心切割法的二维气相色谱-质谱联用分析技术, 对喷气燃料中的各种酚类抗氧剂含量进行了分析检测, 并与单柱气相色谱-质谱联用法进行了比较.

1 实验部分

1.1 油样及添加剂

实验所用模拟燃料为正十二烷(含量大于99%), 所用酚类添加剂有5种, 分别为二叔丁基苯酚(99%), 2,6-二叔丁基苯酚(99%), 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(色谱级), 2,4,6-三叔丁基苯酚(98%), 4-仲丁基-2,6-二叔丁基苯酚(99%), 抗氧添加剂包 AO-37 购自 INNOSPEC 公司; 所用化学试剂正庚烷、二氯甲烷, 均为分析纯.

制备标准校准液: 将 100 mg/L 的抗氧剂在室温下加到不含添加剂的喷气燃料中, 然后通过稀释, 得到含量分别为 50 mg/L, 25 mg/L, 12.5 mg/L, 6.25 mg/L, 3.13 mg/L, 1.56 mg/L, 0.78 mg/L, 0.39 mg/L, 0.20 mg/L, 0.1 mg/L 和 0.05 mg/L 的标准样品.

1.2 实验仪器与方法

1.2.1 单柱 GC-MS-SIM 分析方法(单柱法)

采用安捷伦公司 7890/5795C 气相色谱-质谱联用仪, 离子源温度为 300 °C, 电子轰击电压 70 eV. 色谱柱为安捷伦 DB-1MS, 60 m×250 μm×0.25 μm, 采用液体自动进样器进样,

进口温度为 260 °C, 分流比为 100:1, 载气为氦气, 流速为 1.2 mL/min. 样品升温程序设定为: 在初始温度 170 °C 下保持 5 min, 然后以 10 °C/min 的速率升至 230 °C, 为确保所有沉积样品都脱离色谱柱, 升温程

收稿日期: 2015-07-15; 修回日期: 2016-01-06.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51575525); 江苏省自然科学基金(BK20141123); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTkf14B10).

第1作者简介: 张健健(1991-), 男, 山东东营人, 空军勤务学院硕士研究生, 研究方向为航空油料应用技术.

通信作者: 胡建强(1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事油品及添加剂分析与应用技术研究, E-mail: hjq555918@sohu.com.

序结束后,样品在 300 °C 下保持 3 min. 质谱在选择离子模式(SIM)下运行,表 1 给出了 SIM 下 5 种抗氧剂的目标离子峰对应的质核比(m/z).

表 1 SIM 下各抗氧剂的目标离子(P 为主离子)

抗氧剂种类	缩写代号	目标离子, m/z
2-叔丁基苯酚	TBP	135P, 107, 150
2,6-二叔丁基苯酚	DTBP	191P, 163, 206
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	DTBMP	205P, 177, 220
2,4,6-三叔丁基苯酚	TTBP	247P, 248, 262
2,6-4-仲丁基-二叔丁基苯酚	DTBSP	233P, 247, 262

1.2.2 中心切割 GC-MS-SIM 分析方法(中心切割法)

采用安捷伦公司 7890/5795C 气相色谱-质谱联用仪,离子源温度为 300 °C,电子轰击电压 70 eV. 气相色谱仪配有微流控制 Dean Switch 切换组件,Dean Switch 系统的电磁阀切换状态根据不同抗氧剂的保留时间自动控制,具体电磁阀切换状态如表 2 所示. 仪器采用火焰离子化检测器(FID),检测器温度 300 °C,燃料气(高纯氢)流量为 30 mL/min,助燃气(净化空气)流量为 400 mL/min,辅助气(高纯氮)流量为 25 mL/min. 采用液体自动进样器进样,分流比为 100 : 1. 进口温度为 285 °C,压力为 1.5 kg/cm²,流量为 3 mL/min. 该方法采用 3 个毛细管柱,其中两个毛细管柱(非极性柱和强极性柱)用于组分分离,非极性柱和强极性柱之间通过 Deans Switch 连接,切割阀管长与直径为 100 μm × 0.28 μm ,所有毛细管柱为 15 m × 250 μm × 0.25 μm ,柱 1 的压力为 1.5 kg/cm²,柱 2 和柱 3 的压力为 1.0 kg/cm²,所有分析均在恒定压力下运行.

样品升温程序设定为:初始温度为 60 °C. 然后以 20 °C/min 的速率加热到 100 °C 保持 4 min,然后以 10 °C/min 的速率升至 140 °C 保持 2 min,再以 190 °C/min 升至 300 °C 保持 5 min. 平衡时间为 0.25 min,毛细管柱最高操作温度为 320 °C,该分析方法可以在扫描模式下根据不同抗氧剂的保留时间通过切换阀门选择不同离子,按表 1 所列每种抗氧剂的目标离子选择分析.

2 结果与讨论

2.1 单柱法

AO-37 是燃料油中常用的抗氧剂,图 1 给出了含 0.4 mg/L AO-37 抗氧剂的正十二烷的总离子流色谱图. 从图中可以看出,除了抗氧剂 TBP 被正十二烷正常洗脱,剩余的 3 种抗氧剂均被正十二烷很好地溶解分离. 因此,有效分离油样中的抗氧剂须满足以下 4 个条件:(1)目标物特征峰值的保留时间应在平均保留时间 ± 0.2 min 内;(2)目标离子必须在最大扫描次数 ± 2 之内;(3)目标物离子峰的信噪比(SNR)大于 3;(4)主离子与次级离子的相对比值在校准标准 20 %之内.

表 2 抗氧剂的保留时间与 Dean Switch

分析物	电磁阀切换状态	
	t/min	电磁阀切换状态
TBP	7.9	阀门开
	8.1	阀门关
DTBP	11.2	阀门开
	11.6	阀门关
DTBMP	13.0	阀门开
	13.5	阀门关
TTBP	15.4	阀门开
	15.3	阀门关
DTBSP	16.1	阀门开
	16.4	阀门关

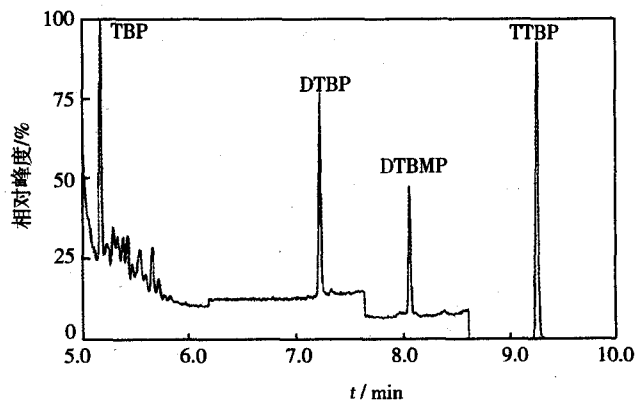


图 1 含 0.4 mg/L AO-37 抗氧剂的正十二烷总离子流色谱图

单柱分析法的定性检出限(MDL),定量检测限(MQL)可通过7种标准样品来确定,其中标准样品中抗氧剂的质量浓度为40 $\mu\text{g/L}$,表3列出了单柱法测定的4种抗氧剂的 ρ_{MDL} 和 ρ_{MQL} ,所有样品分析的SNR范围为3~7,所有结果的精密度均在95%的置信区间内.另外,表3中列出的抗氧剂含量检测限还可以通过修改方法增大样品浓度两个数量级,并在不分流进样的情况下得到降低,如果将这种方法应用于预期浓度范围达到标准MIL-DTL-83133G所列的24 mg/L,那么校准曲线需要涵盖三个数量级的浓度范围.然而对于气相色谱质谱分析法,在较宽的浓度范围内保持线性是比较困难的,需要同时建立一个浓度大于1 mg/L和一个浓度小于1 mg/L的校准曲线.

表3 单柱法中4种抗氧剂的MDL和MQL

抗氧剂	$\rho_{\text{MDL}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{MQL}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
TBP	36.3	121
DTBP	39.3	131
DTBMP	29.9	100
TTBP	31.4	109

为了有效地弄清AO-37中的主要组分和校准的代表化合物,采用单柱法检测含有24 mg/L AO-37抗氧剂的正十二烷,实验得到的组分和含量的分析结果如表4.从中可以看出,该添加剂中含有6种化合物2,6-二叔丁基苯酚(2,6-DTBP),2,4,6-三叔丁基苯酚(TTBP),2-叔丁基苯酚(2-TBP),2,4-二叔丁基苯酚(2,4-DTBP),2,5-二叔丁基苯酚(2,5-DTBP),4-叔丁基苯酚(4-TBP),其中的主要组分是DTBP和TTBP,含量最高的化合物是DTBP.

表4 含24 mg/L AO-37抗氧剂正十二烷的单柱法测定结果

抗氧剂	t/min	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
2,6-DTBP	9.68	18.0
TTBP	11.78	4.2
2-TBP	7.22	0.9
2,4-DTBP	10.41	0.2
2,5-DTBP	11.02	0.2
4-TBP	8.77	0.2

采用单柱法检测喷气燃料中的抗氧剂含量时,由于燃料中的组分复杂多样,通过色谱柱洗脱燃料组分会对目标分析物产生干扰,如果有太多的离子同时进入质量分析器,就会使目标分析物的信号覆盖.图2给出了表3中含有4种酚类抗氧化剂的喷气燃料(含有24 mg/L AO-37抗氧剂)的总离子流色谱图,从中可以看出,大部分酚类抗氧化剂的信号峰都会受到燃料组分的影响,只有TTBP洗脱分离的效果好,可以通过单柱法定量测定燃料中TTBP含量.并且在喷气燃料储存稳定性试验当中,单柱法能够有效测定喷气燃料中TTBP的含量变化.然而,在热氧化条件下,抗氧剂包中的各个组分氧化消耗的速率是不同的,仅从其中一种抗氧剂的变化规律,并不能推测其他抗氧剂的变化规律.因此,有必要开发一种能够有效检测燃料中所有抗氧剂含量的方法.

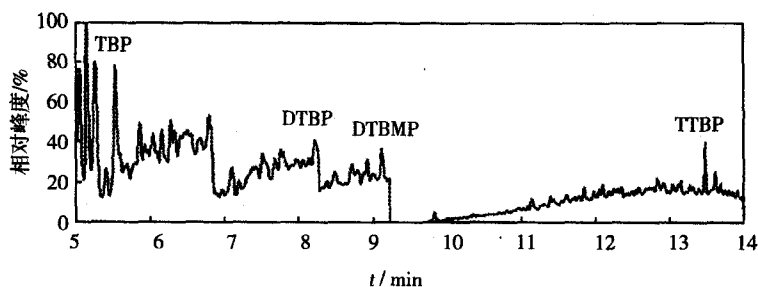


图2 含24 mg/L AO-37抗氧剂的喷气燃料总离子流色谱图

2.2 中心切割法

图3给出了采用中心切割法检测含6.25 mg/L AO-37抗氧剂的正十二烷的总离子流色谱图.从中可以

看出,单柱法不能有效检测的 TBP、DTBP 和 DTBMP 都被中心切割法有效分离,同时另一种常用的抗氧化剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(DTBSBP)也能被有效分离出来,该方法在检测喷气燃料中的抗氧化剂表现出较好的效果。

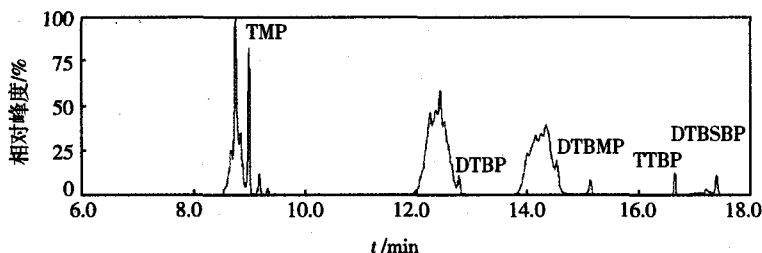


图 3 含有 6.25 mg/L AO-37 添加剂的喷气燃料总离子色谱图

中心切割法的 MDL 通过把抗氧化剂溶解在标准正庚烷中并稀释至 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ($n=10$) 来确定,该方法 MQL 通过在燃料样品中添加标准含量的抗氧化剂来确定,如表 5 所示酚类抗氧化剂 TBP、DTBP、DTBMP 和 TTBP 的检测限均在 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下,并且检测 SNR 大于 10;并且所有抗氧化剂 ρ_{MQL} 的 ρ_{SNR} 均大于 7. 由此可以看出,中心切割法在检测正庚烷中抗氧化剂的 ρ_{MDL} 和 ρ_{MQL} 方面均优于单柱法。

表 5 中心切割法的 MDL 和 MQL

抗氧化剂	$\rho_{\text{MDL}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{MQL}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
2-TBP	<10	97
2,6-DTBP	<10	190
DTBMP	<10	395
TTBP	<10	17
DTBSBP	190	395

另外,用正庚烷作为油样,中心切割法检测各种抗氧化剂含量在较大范围内的线性相关性优于单柱法. 其中,TBP,DTBP 和 TTBP 含量在 0.2~50 mg/L 范围内,其线性相关系数 R 为 0.966;DTBMP 和 DTBSBP 含量在 0.8~50 mg/L 范围内,其线性相关系数 R 为 0.942. 如果使用二氯甲烷作为油样,能够得到更好重复性和线性关系的校准曲线,以上 5 种抗氧化剂含量在 0.375~50 mg/L 范围内,其线性相关系数 R 可以达到 0.99 以上,TBP 的检测结果如图 4、图 5 所示. 这可能由于正庚烷的极性较弱,使得它与部分极性较强或含芳香结构的酚类物质极性匹配性不如二氯甲烷,导致其检测抗氧化剂含量的线性相关性降低。

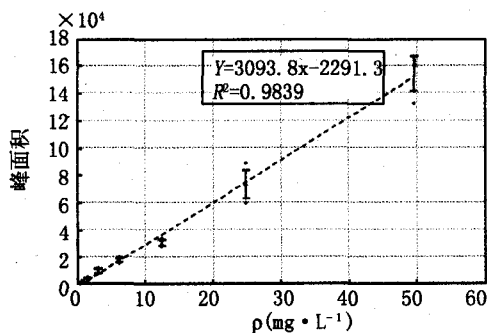


图 4 正庚烷中 TBP 在 0.388~49.7 mg/L 范围的线性相关性

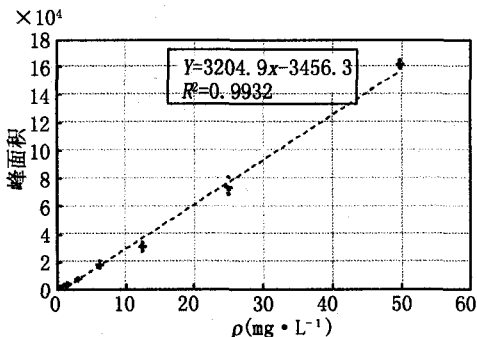


图 5 二氯甲烷中 TBP 在 0.388~49.7 mg/L 范围的线性相关性

表 6 列出了采用中心切割法检测喷气燃料中 5 种抗氧化剂含量从 0.09~100 mg/L 的线性相关性结果. 从表中可以看出,中心切割法检测燃料油中各种抗氧化剂含量的相关系数 R 都在 0.999 以上,说明通过中心切割法测定未知油样特定保留时间的吸收峰值,可以直接确定出待测油样中抗氧化剂含量. 但是抗氧化剂的校准曲线会随气相色谱柱和质谱分析源的变化而改变,因此在油样抗氧化剂含量测定之前,需要建立校准曲线,以确保抗氧化剂的校准曲线与实际分析结果相一致。

表6 中心切割法检测燃料油中抗氧化剂含量的线性相关性

抗氧化剂	线性关系式	R
TBP	$y=2883.6x-1060.8$	0.9997
DTBP	$y=4506.8x+1131.5$	0.9998
DTBMP	$y=4504.7x+6714.4$	0.9996
TTBP	$y=5731.8x-3651.9$	0.9995
DTBSBP	$y=5581.4x-954.15$	0.9999

3 结 论

借助单柱法可以有效检测油样中的多种酚类抗氧化剂含量,该方法不需要改变气相色谱-质谱联用仪参数,但由于存在燃料组分共洗脱的问题,只能准确测定燃料油中 TTBP 抗氧化剂的含量.中心切割法通过在气相色谱仪上安装一个流路控制阀和二维色谱柱,通过相应软件的控制,可以消除燃料组分洗脱对抗氧化剂分离的影响,能够有效定量检测燃料中各种酚类抗氧化剂的含量,其内标法 MQL 可以达到 0.05 mg/L,优于单柱法和高效液相色谱-电化学检测方法,是一种检测喷气燃料中酚类抗氧化剂的有效方法.

参 考 文 献

- [1] Commodo M, Wong O, Fabris I, et al. Spectroscopic study of aviation Jet Fuel thermal oxidative stability[J]. Energy Fuels, 2010, 24, 6437-6441.
- [2] Gernigon S, Sicard M, Ser F, et al. Hydr carbon liquid fuels thermal stability, anti-oxidant influence and behavior[C]. IASH 2009 International Conference, 2009.
- [3] 何文绚,刘昌明,张昌财. 高效液相色谱法测定生物柴油中游离甘油含量[J]. 闽江学院学报, 2011, 32(2): 97-100.
- [4] 史永刚,刘绍璞,李子存,等. 基于微分脉冲伏安特性的喷气燃料抗氧化剂含量测定法[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(7): 54-57.
- [5] 薛 艳,史永刚,赵升红,等. 电化学方法检测喷气燃料中抗氧化剂的研究[J]. 分析实验室, 2008, 27(S5): 264-268.
- [6] 李 坚,谢路斯,柯琼贤,等. 测定煤油中抗氧化剂的不确定度评定[J]. 化工管理, 2013, 8: 201-202.
- [7] Mohamed H, Raoudha J, Imen L, et al. GC/MS and LC/MS analysis, and antioxidant and antimicrobial activities of various solvent extracts from *Mirabilis jalapa* tubers[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(9): 1486-1493.
- [8] 唐成国. GC-MS 法分析喷气燃料中的酚型抗氧化剂[J]. 质谱学报, 2000, 21(1): 40-44
- [9] Morris R E, Loegel T N, Myers K M, et al. Analysis of Phenolic Antioxidants in Navy Mobility Fuels by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[R]. Naval Research Laboratory, 2013.

Analysis of Phenolic Antioxidants in Fuels by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Jianjian, HU Jianqiang, YANG Shizhao

(Department of Aviation Oil and Material, Air Force Logistics College, Xuzhou 221000, China)

Abstract: Antioxidant additives are important to keep the storage stability in fuels and improve the quality of alternative fuel. Hindered phenolic antioxidant additives in fuels can be quantified by GC-MS-SIM. This paper uses single column and two column heart-cutting method to detect different antioxidant additives in fuels. It was demonstrated that both methods can effectively quantify hindered phenolic antioxidant additives in fuels. Heart-cutting method offers significant advantages over the single column in detection limits, quantitation limits and the linear correlation.

Keywords: Gas Chromatography-Mass Spectrometry; heart-cutting method; antioxidant additives; detection