

紫外光谱法测定火箭煤油中抗氧化剂含量

王留云, 黄丹, 王煊军, 姚旭

(第二炮兵工程大学 603 室, 陕西 西安 710025)

摘要:通过测定火箭煤油中抗氧化剂的含量考察火箭煤油在实际储存过程中抗氧化剂的变化规律,采用 KOH-甲醇溶液萃取出火箭煤油中的抗氧化剂 T501(2,6-二叔丁基对甲酚),紫外波长范围 200~400 nm;在 280 nm 附近有最大吸收,其测定范围在 0~30 mg/L,相对标准偏差 <4.5%,回收率在 95.93%~106.74%。

关键词:火箭煤油;抗氧化剂;紫外光谱

中图分类号:TH117

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0178-03

Determination of antioxidant content in rocket kerosene by UV spectrum

WANG Liu-yun, HUANG Dan, WANG Xuan-jun, YAO Xu

(Staff Room of 603, The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The change rule of the antioxidants during the storage of rocket kerosene is studied by detecting the antioxidant content in rocket kerosene. The antioxidant T501 (2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol) which has a maximum absorption around 280 nm is extracted by KOH-ethanol and is detected in the range of 200-400 nm. The detection limit is 0-30 mg/L with the relative standard deviation less than 4.5%. The recovery rate is 95.93% - 106.74%.

Key words: rocket kerosene; antioxidant; UV spectrum

大多数工业有机材料(如塑料、黏合剂、橡胶、燃料油以及食品等)都容易发生氧化反应,从而失去原有的属性。为保持煤油良好的氧化安定性,油料中通常添加一定量的抗氧化剂。油中剩余的抗氧化剂含量可以反映油品的氧化衰变程度^[1]。火箭煤油是一种在火箭发动机中广泛使用的燃料。煤油的能量特性通常用其与某一氧化剂组合的比冲或密度比冲表示。在原苏联,为了抑制加氢燃料的氧化,使用质量分数为 0.003%~0.004%的 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)^[2]。目前,检测火箭煤油中抗氧化剂的方法有高效液相色谱法,熊中强等^[3]用该法测定油品时,发现因样品组分极性的变化,使色谱柱的分离能力下降;由于火箭煤油出峰拖尾,造成检测的重复性差;GC/MS 法超强的定性和定量分析能力使其在测定煤油中的 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)上体现出独特的优势,但是昂贵的设备无法使这种技术广泛地用于测定燃料中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)的分析^[4];红外光谱法测定抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)时检出限较高,并且对测定的油膜厚度有较高的要求;一般的红外光谱测定方法不能用于测定抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)含量较低的油品,需要配备专门的装置才能对抗氧化剂含量较低的油品进行测定。另外,红外

光谱法测试时对油膜厚度的较高要求,也限制了其应用^[5]。而紫外分光光度法测定火箭煤油中抗氧化剂在国内少有报道。笔者采用紫外光谱法,用 KOH-甲醇溶液萃取出火箭煤油中的抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)含量,该方法大大缩短了分析时间,提高了定量测定的灵敏度。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料及仪器如表 1 所示。

表 1 实验主要仪器与试剂

名称	规格	生产厂家
紫外-可见分光光度仪	UV-1800 型	日本岛津公司
磁力加热搅拌器	CJJ78-1 型	金坛市晨阳电子仪器厂
2,6-二叔丁基对甲酚(T501)	分析纯	天津市福晨化学仪器厂
火箭煤油		
KOH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
石英砂	160 目	青岛石英精砂加工厂

1.2 实验过程

油样处理的具体步骤:①称取 5 g 油样于烧杯

中,加入 50 mL KOH 甲醇溶液,运用磁力搅拌器搅拌 5 min,静置 40 min,倒入分液漏斗中,取上层液;②将上层清液放入装有 10 g 石英砂的小试管内,用离心机离心 5 min,而后静置 10 min;③用滤纸过滤清液,取 1 mL 稀释至 20 倍即可作为扫描紫外光谱的测试样品。

1.3 测试条件的选择

1.3.1 紫外光谱法测定原理

紫外光谱法测定原理是利用芳香烃及其杂环化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。紫外光谱图中,若在 250 ~ 300 nm 波长范围内有中等强度的吸收峰则可能含有苯环。煤油中抗氧化剂 T501 分子中的苯环结构使其在紫外光谱区形成 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, E 带(苯环上 3 个双键共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁)和 B 带(苯环上 3 个双键共轭体系中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和苯环的振动相重叠引起的)的吸收峰^[6]。B 带由于受到助色团的影响,最大吸收波长红移到 280 nm 附近,吸光度与抗氧化剂 T501 的浓度成正比,可用于煤油中抗氧化剂 T501 含量的计算。笔者采用萃取的方式将油样中的抗氧化剂 T501 萃取出来,以差减方式扣除了背景干扰,从而得出了军用煤油中抗氧化剂 T501 含量的测定。

1.3.2 萃取溶液的选择

参照文献[7]发现,在碱性甲醇体系中有很好的溶解性和分析能力,故选取 KOH 甲醇溶液作萃取剂。KOH 乙醇溶液会在紫外光谱测定时有干扰(乙醇溶液中含有苯),故确定了以 0.1 mol/L KOH 甲醇溶液为萃取剂,以最佳的油样质量(g)与萃取剂体积(mL)稀释比例为萃取条件。尝试标准样品的选取比例为 1:5、1:10、1:20。经反复试验得到,油样质量(g)与萃取剂体积(mL)比为 1:10;萃取后抗氧化剂质量(g)与萃取剂体积(mL)比为 1:20 时扫描的紫外谱图最佳。油样按照比例经 KOH 甲醇溶液萃取处理后得到的紫外谱图如图 1 所示。

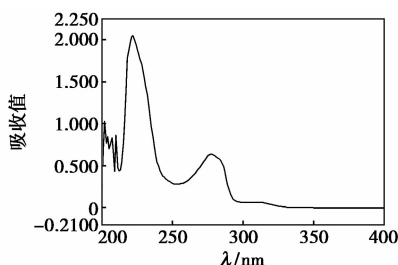
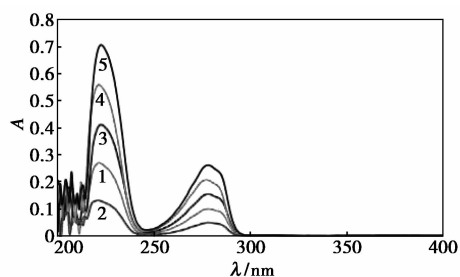


图 1 火箭煤油经 KOH 甲醇溶液萃取处理后的紫外谱图

1.4 抗氧化剂含量的测定

笔者尝试使用变压器油、汽轮机油中 T501 抗氧化剂含量测定法^[8],但按照上述方法无法制备出基础油。如在浓硫酸酸化后用活性炭吸附或白土和活性炭以不同比例混合后吸附脱色的方法,均无法制备出基础油。因此,只能用萃取剂 0.1 mol/L KOH 甲醇溶液直接稀释 T501 的方法来得到紫外光谱标准曲线。用 KOH 甲醇溶液分别配制 T501 质量浓度为 6、12、18、24 mg/L 和 30 mg/L 的标准样品,扫描其紫外谱图,如图 2 所示。



1—6 mg/L; 2—12 mg/L; 3—18 mg/L; 4—24 mg/L; 5—30 mg/L

图 2 标准溶液紫外谱图

选取波长 280 nm 附近的最大吸光度作为抗氧化剂 T501 的特征吸收,作吸光度与 T501 质量浓度间的拟合曲线,如图 3 所示。

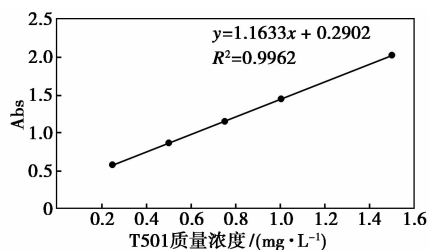


图 3 紫外光谱标准曲线

由图 3 拟合得到的紫外光谱标准曲线方程为:

$$A_{UV} = 1.1633x + 0.2902 \quad (1)$$

式中, A_{UV} 为 280 nm 附近最大吸光度, Abs; X 为标准样品中 T501 的质量浓度, mg/L。

1.5 准确性和重复性考察

1.5.1 准确性

分别配置外加 0.00%、0.25%、0.5%、1%、1.5% 抗氧化剂 T501 的标准火箭煤油样品,经过预处理后扫描各样品紫外光谱图,得到各样品在 280 nm 附近的最大吸光度,利用式(1)计算得到原始油样的抗氧化剂质量分数及各样品的回收率,如表 2 所示。

表 2 紫外光谱法准确性考察结果

外加 T501 质量分数/%	A_{UV}	T501 实际质量 分数 R/%	理论质量 分数/%	回收率/ %
0.25	0.620	0.50	0.533749	106.74
0.50	0.865	0.75	0.744411	99.25
0.75	1.115	1.00	0.959372	95.93
1.00	1.441	1.25	1.239682	99.17
1.50	2.063	1.75	1.774506	101.40

分析结果表明该方法具有较高的准确性。

1.5.2 重复性

选取同一外加抗氧化剂(1%)的标准火箭煤油样品进行 4 次平行测定,结果如表 3 所示。

表 3 紫外光谱法重复性考察结果

测定次数	T501 质量分数/%	平均值	标准偏差	相对标准偏差
1	1.0806	1.6804	0.0525	0.0455
2	1.1115			
3	1.0058			
4	1.0995			

从表 3 可以看出,4 次平行测定的标准偏差和相对标准偏差都很小,说明紫外光谱法的重复性较好,能够满足测定要求。

2 结论

建立紫外光谱法测定抗氧化剂 T501 的含量时,根据拟合得到的标准曲线说明此法具有足够的准确性。为今后军用煤油的生产质量监控及储存性能评定,研究储存火箭煤油中抗氧剂反应历程,探索喷气燃料中老化衰变规律,提供了十分重要的检测方法。另外,此法测试步骤相对简单,能够排除背景干扰,是一种可靠、有效的煤油抗氧化剂 T501 含量测定方法。

参考文献

- [1] 杨翠定,顾佩英,吴文辉. 石油化工分析方法(RIPP 试验方法)[M]. 北京:科学出版社,1990:274-276.
- [2] 杰尼索夫 E T,科瓦列夫 T H,常汝楫. 喷气燃料的氧化及其抑制[M]. 北京:烃加工出版社,1987.
- [3] 熊中强,张香文,周震寰,等. 喷气燃料中抗氧剂 2,6-二叔丁基对甲酚的高效液相色谱分析[J]. 色谱,2002,20(4):375-377.
- [4] 唐成国. GS/MS 法分析喷气燃料中的酚型抗氧剂[J]. 质谱学报,1999,21(1):40-44.
- [5] 张杏梅,陈秋玲. 红外光谱法测定油中 T501 含量技术的应用[J]. 山东电力技术,2002,(4):63-69.
- [6] 刘密斯,罗国安,等. 仪器分析[M]. 北京:清华大学出版社,2002:8.
- [7] 史永刚. 一种喷气燃料中抗氧化剂含量的测定方法:中国,200510091236.1[P]. 2006-03-22.
- [8] GB/T 7602—2008. 变压器油、汽轮机油中 T501 抗氧化剂含量测定法[S]. 北京:中国标准出版社,2008. ■

农业重金属和新型污染物检测取得突破

重金属、农药、化肥以及不断出现的新型污染物,侵蚀着我国农业资源环境。2012 年,国家“863”计划启动了由西北农林科技大学牵头的“农业生境检测与修复技术研究”项目。目前,项目已在农业生境中重金属和新型等污染物检测技术上取得突破性进展。

该项目开发出无固定化点靶标的核酸适配体筛选技术与信号表达技术,结合分子探和无固定化点靶标 SELEX 技术,开发出基于纳米金粒子聚集的共振散射信号表达技术等。该方法快速、灵敏度高、选择性好、操作简便。对铅离子最低检测限远低于美国 EPA 和 WHO 对饮用水中铅最高含量标准,对汞离子、四环素、三价砷的最低检测限均低于美国标准,检测限低于国际食品最高标准检测浓度的 2~50 倍。

结合纳米金烧制、金标抗体制备、试纸条组装以及

免疫试纸条检测技术,项目组研制出快速检测各种农药的免疫金标试纸条产品,建立了吡虫啉、甲基毒死蜱、杀螟硫磷、水胺硫磷 4 个单通道农药金标试纸条检测体系,检测时间为 5 min。(张力)

纯生物过程制备丁二烯取得进展

全球生物能源公司日前宣布,已通过直接发酵成功生产出生物来源的丁二烯。这是首次通过一个纯生物生产过程,即没有任何化学步骤生产出最重要的石化原料丁二烯。

全球生物能源公司表示,它们已经创造了一种专有生产菌株,将这种菌株放置在一个实验室规模的发酵设施内,并添加葡萄糖,就可在排气中检测出丁二烯的存在。直接发酵生产丁二烯具有更好的经济性。预计该过程在未来几年内将在工业装置中得到验证。(张力)