

中华人民共和国国家标准

GB/T 40496—2021

喷气燃料中抗氧化剂含量的测定 高效液相色谱法

Determination of antioxidant content in jet fuel—
High performance liquid chromatography

2021-08-20 发布

2022-03-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

订单号: 0100211217097210 防伪编号: 2021-1217-1026-2374-8033 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本文件起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本文件主要起草人：赵丽萍、刘奕霏、常春艳、徐华玲、伏朝林、闫瑞、朱忠朋、赵杰、吴明清、陶志平。

北京中培质联 专用

订单号: 0100211217097210 防伪编号: 2021-1217-1026-2374-8033 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

喷气燃料中抗氧剂含量的测定

高效液相色谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件的使用可能涉及某些有危险的材料、设备和操作，本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了高效液相色谱法测定喷气燃料中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚含量的方法。

本文件提供了两种方法：方法 A(高效液相色谱-紫外检测法)和方法 B(液相色谱-质谱法)。方法 A 适用于加氢裂化喷气燃料中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚含量的测定，其中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)测定范围为 4.0 mg/L~40.0 mg/L, 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚含量的测定范围为 5.0 mg/L~40.0 mg/L;方法 B 适用于加氢裂化及加氢精制喷气燃料中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)含量的测定，测定范围为 3.5 mg/L~50.0 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 4756 石油液体手工取样法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法
- GB/T 27867 石油液体管线自动取样法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法概要

将喷气燃料试样经滤膜过滤，除去其中的颗粒性杂质，然后导入高效液相色谱进行分离，本文件中方法 A 通过紫外检测器或二极管阵列检测器检测，方法 B 通过质谱检测器检测。方法 A 试样中 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚(T501)含量，方法 B 试样中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)含量均通过外标法分别进行定量。

5 仪器

5.1 高效液相色谱仪(HPLC)：配置二极管阵列检测器或紫外检测器，样品阀系统最大允许进样量

200 μL 。色谱仪应满足操作条件的要求。

5.2 紫外检测器:检测器的灵敏度和稳定性应足够高,确保在特定操作条件下 0.1 mg/L 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚或 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)能被准确检测。

5.3 单四级杆质谱仪操作条件如下:

- a) 离子化方式:电喷雾电离负离子模式(ESI⁻);
- b) 质谱扫描方式:选择离子监测(SIM=219.2);
- c) 分辨率:单位分辨率;
- d) 其他质谱条件见附录 A 中的 A.2。

5.4 分析天平:精确至 0.1 mg。

5.5 色谱数据采集系统。

5.6 琥珀色玻璃瓶或具有环氧树脂内衬的金属材质带盖容器。

5.7 容量瓶:容积为 10 mL、50 mL、100 mL、1 000 mL。

5.8 自动移液器:可转移 100 μL ~1 000 μL 和 1 000 μL ~5 000 μL 溶液。

6 材料与试剂

除非另有规定,本文件方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

6.1 乙腈:色谱纯。

6.2 乙酸铵:色谱纯。

6.3 正己烷:色谱纯。

6.4 异丙醇:色谱纯,用作自动进样器洗针溶剂。

6.5 乙酸乙酯:HPLC 级。

6.6 标准物质:2,6-二叔丁基对甲酚(T501, Butylated Hydroxytoluene, CAS 号:128-37-0,含量 >99%),或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚(2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, CAS 号:1879-09-0,含量 >99%)。

6.7 氮气:纯度不小于 99.999%(体积分数)。

6.8 滤膜:材质为聚偏氟乙烯膜(有机系)或者尼龙膜(水系、有机系兼用),孔径为 0.22 μm 。

6.9 质量控制检查样品:通过选择合适的质量控制检查样品,对常规检测色谱系统和质谱系统的可靠性进行监测,并通过对质量控制检查样品的分析确定测定结果是否在方法的精度范围之内。质量控制检查样品应有与被测试样相近的组成,并保证其在储存期间组成保持不变。

7 取样

7.1 除非另有要求,取样应根据 GB/T 4756 或 GB/T 27867 要求进行,取样量至少 60 mL。

7.2 使用喷气燃料专用设备进行取样,取样设备不应与其他油品或添加剂混用。

手套在取样前应保持干净,并不应对样品造成交叉污染。

在取样前冲洗取样管线确保样品不会被前一个样品污染。

7.3 使用琥珀色玻璃瓶或具有环氧树脂内衬的金属材质带盖容器。

注:ASTM D4306—2013 在第 6 章中提供了关于受痕量污染影响的测试样品所用容器适用性判断的导则。

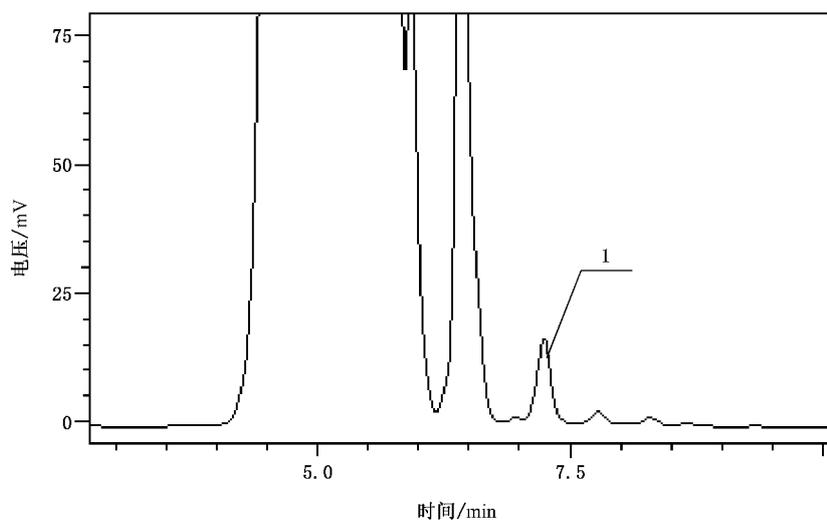
8 方法 A: 高效液相色谱-紫外检测法

8.1 仪器准备

8.1.1 将接有色谱柱和流动相的高效液相色谱开机, 色谱柱及试验条件见 A.1。

8.1.2 设置检测波长为 280 nm。

8.1.3 当基线稳定, 仪器达到操作条件, 进样 10 μL 配制好的待测物[2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚]标准物质, 记录其保留时间。调整流动相中极性化合物的浓度, 保证待测物标准物质的色谱峰能够实现基线分离, 典型的高效液相色谱-紫外检测图见图 1。



标引序号说明:

1——典型 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)色谱峰。

图 1 典型的液相色谱-紫外检测示意图

8.1.4 调整检测器的灵敏度, 保证 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚的峰高为满量程的 50% 以上。

8.2 液相色谱条件

典型液相色谱条件见表 1。

表 1 典型液相色谱条件

项目	分析条件
流动相	99% 正己烷 + 1% 乙酸乙酯
色谱柱	正相硅胶色谱柱
检测器	紫外检测器或二极管阵列检测器
进样体积	10 μL
流速	1.0 mL/min
检测波长	280 nm

8.3 试验步骤

8.3.1 称量 100 mg 标准物质[2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚],置于 100 mL 容量瓶中,使用正己烷定容至刻度,配制成质量浓度为 1 mg/mL 储备液,置于 0 °C~4 °C 冷藏。使用正己烷分别稀释储备液,形成质量浓度分别为 1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L 的系列标准溶液。

8.3.2 按照 8.1 和 8.2 中建立的试验条件,分别进样 10 μL 不同浓度的系列标准溶液。

8.3.3 积分系列标准溶液中的待测物[2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚],并确认其中待测物的浓度与峰面积呈线性关系。

8.3.4 按照 8.1 和 8.2 中建立的试验条件,进样 10 μL 喷气燃料试样,积分其中待测物[2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚]色谱峰的峰面积。

8.4 计算

试样中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚含量可通过 8.3.3 中绘制的工作曲线计算。计算方法按公式(1)。

$$\rho_x = A_x \times S_x + I_x \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ρ_x —— 试样中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚的含量,单位为毫克每升(mg/L);

A_x —— 试样中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚的峰面积;

S_x —— 工作曲线的斜率;

I_x —— 工作曲线的截距。

8.5 结果表示

报告 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)或 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚含量,结果精确至 0.1 mg/L。

8.6 质量控制

为确认色谱系统的可靠性,每次开机运行待测样品前应分析质量控制检查样品;连续开机运行时,每周应分析质量控制检查样品。质量控制检查样品的分析步骤应与喷气燃料样品分析步骤一致,两次质量控制检查样品的结果绝对差值应符合 8.7.2 规定的重复性要求,同时测定结果与质量控制检查样品已知含量值之绝对差值应在再现性范围内。如测定结果超出要求,应确定误差源,并对引起误差的因素进行必要的调整。

8.7 精密度

8.7.1 概述

本文件中 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚精密度验证是由 2 个实验室采用不同仪器,分别选取浓度范围为 5.0 mg/L~40.0 mg/L 的 8 个样品进行实验室间协作试验得到;本文件中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)精密度是由 6 个实验室,采用不同仪器,分别选取范围为 4.0mg/L~40.0 mg/L 的 8 个样品进行实验室间协作试验,并按照 GB/T 6683 的规定对试验结果进行统计得到。按照 8.7.2、8.7.3 判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

8.7.2 重复性(r)

同一实验室、同一操作者、使用同一台仪器,按照相同的方法对同一试样连续测得的两个试验结果的绝对差值应不超过公式(2)或公式(3)的计算值。其中,公式(2)适用于2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚,公式(3)适用于2,6-二叔丁基对甲酚(T501)。

$$r_A = 0.584 \sqrt{\bar{x}_A} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

r_A ——2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚试验结果的重复性。

\bar{x}_A ——连续测得的两个2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚结果的平均值,单位为毫克每升(mg/L)。

$$r_{A,T} = 0.504 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$r_{A,T}$ ——2,6-二叔丁基对甲酚(T501)试验结果的重复性。

8.7.3 再现性(R)

不同实验室、不同操作者、使用不同的仪器,按照相同方法对同一试样测得两个单一、独立的试验结果之绝对差值应不超过公式(4)或公式(5)的计算值。其中,公式(4)适用于2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚,公式(5)适用于2,6-二叔丁基对甲酚(T501)。

$$R_A = 1.467 \sqrt{\bar{X}_A} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

R_A ——2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚试验结果的再现性。

\bar{X}_A ——测得两个单一、独立的2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚结果的平均值,单位为毫克每升(mg/L)。

$$R_{A,T} = 0.20 \bar{X}_{A,T}^{0.74} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$R_{A,T}$ ——2,6-二叔丁基对甲酚(T501)试验结果的再现性。

$\bar{X}_{A,T}$ ——测得两个单一、独立的2,6-二叔丁基对甲酚(T501)结果的平均值,单位为毫克每升(mg/L)。

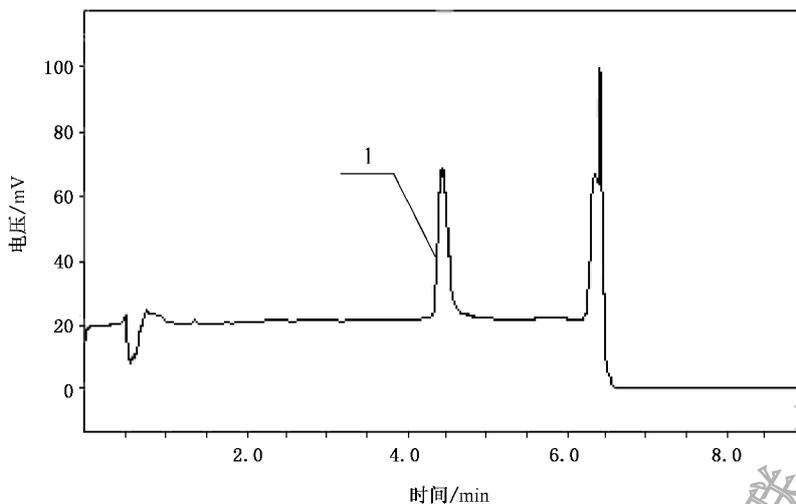
9 方法 B:液相色谱-质谱法

9.1 仪器准备

9.1.1 将接有色谱柱和流动相的液相色谱开机,色谱柱及试验条件见 A.2。

9.1.2 设置 SIM 相对分子质量为 219。

9.1.3 当基线稳定,仪器达到操作条件,进样 1 μ L 试样,记录 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)的保留时间。调整流动相中极性化合物的浓度,保证 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)的色谱峰能够实现基线分离,典型的液相色谱-质谱联用检测图见图 2。



标引序号说明:

1——典型 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)色谱峰。

图 2 典型的液相色谱-质谱联用检测示意图

9.2 液相色谱条件

9.2.1 典型液相色谱条件见表 2。

表 2 典型液相色谱条件

项目	分析条件
色谱柱	Shim-packXR-ODSII(2.0mm I.D.×75mm L., 2.2 μm)
流动相	A相:水,B相:乙腈梯度洗脱
流速	0.4 mL/min
柱温	40 °C
进样体积	1 μL

9.2.2 典型流动相梯度洗脱程序见表 3。

表 3 典型梯度洗脱程序

时间 min	A相 %	B相 %
0.01	30	70
5.00	5	95
7.00	30	70
13.00	停止	停止

9.3 试验步骤

9.3.1 称量 100 mg 标准物质[2,6-二叔丁基对甲酚(T501)],置于 100 mL 容量瓶中,使用正己烷定容至刻度,配制成质量浓度为 1 mg/mL 的储备液,置于 0 °C~4 °C 冷藏。使用正己烷分别稀释储备液,形成质量浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L、50.0 mg/L 的系列标准溶液。

9.3.2 按照 9.1 和 9.2 建立的试验条件,分别进样 1 μL 不同浓度的标准溶液。

9.3.3 积分每个峰的峰面积,并确认标准溶液的浓度与其峰面积呈线性关系。以峰面积为横坐标,浓度为纵坐标,绘制工作曲线。

9.3.4 使用滤膜(6.9)对喷气燃料试样进行过滤,然后进样 1 μL,积分其中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)色谱峰的峰面积。

9.4 计算

试样中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)含量可通过 9.3.3 中绘制的工作曲线计算。计算方法按公式(6)。

$$\rho_y = A_y \times S_y + I_y \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

ρ_y ——试样中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)的含量,单位为毫克每升(mg/L);

A_y ——试样中 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)的峰面积;

S_y ——工作曲线的斜率;

I_y ——工作曲线的截距。

9.5 结果表示

报告 2,6-二叔丁基对甲酚(T501)的含量,结果精确至 0.1 mg/L。

9.6 质量控制

为确认色谱及质谱系统的可靠性,每次开机运行待测样品前应分析质量控制检查样品;连续开机运行时,每周应分析质量控制检查样品。质量控制检查样品的分析步骤应与喷气燃料样品分析步骤一致,两次质量控制检查样品的结果绝对差值应符合 9.7.2 规定的重复性要求,同时测定结果与质量控制检查样品已知含量值之绝对差值应在再现性范围内。如测定结果超出要求,应确定误差源,并对引起误差的因素进行必要的调整。

9.7 精密度

9.7.1 概述

本文件的精密度是通过 6 家实验室,采用不同仪器,对质量浓度范围为 3.5 mg/L~50.0 mg/L 的 20 个样品(包括配制样品 5 个,实际喷气燃料样品 15 个)进行实验室间协作试验,并按照 GB/T 6683 进行统计分析得到的。按照 9.7.2、9.7.3 判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

9.7.2 重复性(r)

同一实验室、同一操作者、使用同一台仪器、按照相同的方法、对同一试样连续测得的两个试验结果之绝对差值应不超过公式(7)中的计算值。

$$r_{B,T} = 0.494 \sqrt{7\overline{x_{B,T}}^{0.1884}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中：

$r_{B,T}$ ——2,6-二叔丁基对甲酚(T501)试验结果的重复性。

$\bar{x}_{B,T}$ ——连续测得的两个试验结果的平均值,单位为毫克每升(mg/L)。

9.7.3 再现性(R)

不同实验室、不同操作者、使用不同的仪器,按照相同方法对同一试样测得两个单一、独立的试验结果之绝对差值应不超过公式(8)的计算值。

$$R_{B,T} = 0.784 \ 3 \bar{X}_{B,T}^{0.376 \ 8} \dots\dots\dots(8)$$

式中：

$R_{B,T}$ ——2,6-二叔丁基对甲酚(T501)试验结果的再现性。

$\bar{X}_{B,T}$ ——测得两个单一、独立的试验结果的平均值,单位为毫克每升(mg/L)。

订单号: 0100211217097210 防伪编号: 2021-1217-1026-2374-8033 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

附录 A
(资料性)
色谱柱和试验条件

A.1 方法 A 精密度建立的试验条件

表 A.1 列出了方法 A 色谱柱及试验条件,该分析的准确性经过联合工作验证。本表以外的色谱柱及条件,若能满足灵敏度、分离效率及试验精密度的要求,也可使用。

表 A.1 方法 A 精密度建立的试验条件

固定相	硅胶	Spherisorb	硅胶	硅胶	硅胶	
填料粒径/ μm	5	5	10	5	5	
柱长/mm	250	200	250	200	200	
柱直径/mm	4.6	4.6	4.6	5.0	5.0	
流动相(体积分数)	20%二氯甲烷, 80%环己烷	100%环己烷	1%乙酸乙酯, 99%正庚烷	1%乙腈, 99%正己烷	20%二氯甲烷,80%正己烷	
流速/(mL/min)	1.0	6.0	1.0	1.0	1.0	
固定相	Cyano-Sil-X	硅胶	硅胶 PAC	LiChrosorb SI60	LiChrosorb SI60	LiChrosorb SI60
填料粒径/ μm	13	10	10	5	5	10
柱长/mm	500	250	250	250	150	125
柱直径/mm	2.6	4.6	4.6	4.6	5.0	5.0
流动相(体积分数)	0.3%异丙醇, 99.7%异辛烷	20%二氯甲烷, 80%正己烷	20%二氯甲烷, 80%正己烷	0.5%乙酸乙酯, 99.5%正庚烷	10%二氯甲烷, 90%异辛烷	0.1%乙醇, 99.9%异辛烷
流速/(mL/min)	1.5	2.0	3.0	1.1	1.0	1.1

A.2 方法 B 精密度建立的试验条件

表 A.2 列出了方法 B 色谱柱及试验条件,该分析的准确性经过联合工作验证。本表以外的色谱柱及条件,若能满足灵敏度、分离效率及试验精密度的要求,也可使用。

表 A.2 方法 B 精密度建立的试验条件

固定相	Shim-pack XR-ODS II	Poroshell EC-C18	Poroshell EC-C18	BEH C18
填料粒径/ μm	2.2	2.7	2.7	1.7
柱长/mm	75	50	50	50
柱直径/mm	2.0	3.0	3.0	2.1
流动相	水/乙腈	水/乙腈	水/乙腈	水/乙腈
流速/(mL/min)	0.4	0.4	0.4	0.3
离子源参数	雾化气:氮气 1.5 L/min	雾化气压力: 241 kPA(35 psi)	雾化气压力: 241 kPA(35 psi)	雾化气压力: 241 kPA(35 psi)
	干燥气:氮气 15 L/min	干燥气温度:350 °C	干燥气温度:350 °C	干燥气温度:350 °C
	碰撞气:氩气	干燥气流速:10 L/min	干燥气流速:12 L/min	干燥气流速:10 L/min
	脱溶剂管温度:250 °C	碎裂电压:150 V	碎裂电压:150 V	碎裂电压:150 V
	加热模块温度:400 °C	峰宽:0.1 min	峰宽:0.1 min	峰宽:0.1 min
	接口电压:-3 kV	毛细管电压:3 000 V	毛细管电压:3 000 V	毛细管电压:3 000 V

参 考 文 献

- [1] ASTM D4306:2013 Standard practice for aviation fuel sample containers for tests affected by trace contamination
-

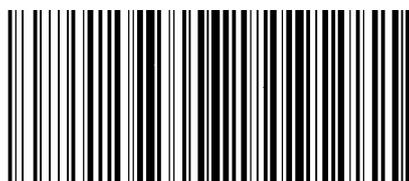
北京中培质联 专用

 **版权声明**

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 40496-2021
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100211217097210
防伪号: 2021-1217-1026-2374-8033
时 间: 2021-12-17
定 价: 24元



GB/T 40496-2021



码上扫一扫 正版服务到

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
喷气燃料中抗氧化剂含量的测定
高效液相色谱法

GB/T 40496—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.spc.org.cn

服务热线:400-168-0010

2021年8月第一版

*

书号: 155066·1-68215

版权专有 侵权必究