

Analysis of
Petroleum Products

石油产品分析

丛玉凤 乔海燕 编

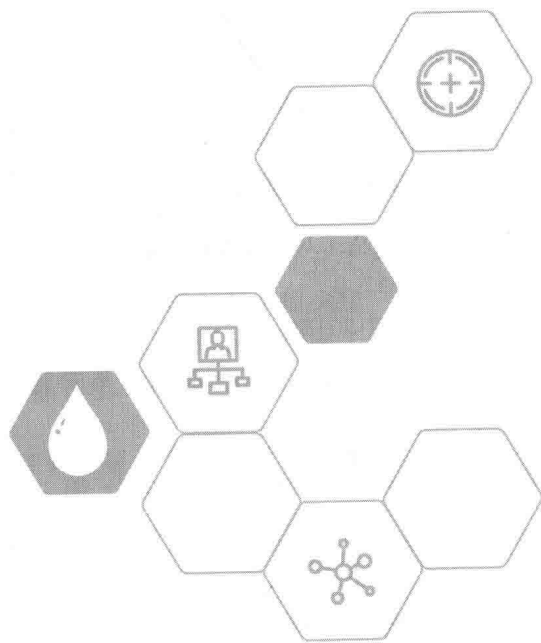


化学工业出版社

Analysis of
Petroleum Products

石油产品分析

丛玉凤 乔海燕 编



化学工业出版社

· 北京 ·

《石油产品分析》共分五章,包括分离与提纯、元素定量分析、官能团检验、石油产品理化性质的测定和原油评价及组成分析,较系统地阐述了石油化工分析所依据的原理、分析方法及影响因素,并附有大量的试验图表,同时对我国新采用的国际先进标准,试验方法及近代物理分析方法在石油化工分析中的应用给予详细的叙述。

《石油产品分析》可以作为工科院校应用化学、化工工艺、精细化工等专业学生的教材,也可以作为理科院校的化学、分析化学等专业的教材,另外也可作为石油化工企业从事分析及质量监控技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石油产品分析/丛玉凤,乔海燕编. —北京:化学工业出版社,2017.9
ISBN 978-7-122-30166-6

I. ①石… II. ①丛…②乔… III. ①石油产品-分析 IV. ①TE626

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第165419号

责任编辑:王淑燕 唐旭华
责任校对:吴 静

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张19 字数492千字 2017年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

随着我国石油化工工业的迅速发展,新产品、新标准和新分析方法不断更新,到目前为止,为石油化工工业分析专业编写的石油化工分析教材非常缺乏,即使有寥寥几本,也由于编写年代久远、数据陈旧、标准更新,而不适合现代教学的需求,或者多为高职高专所用教材,其实用性强,理论性不够,不适合本科生的教学。另外仅有的图书已满足不了飞速发展的石油化工工业的需要和当今本专业技术人员对这方面知识的需求,为满足石油化工专业教学的需要以及从事石油化工的工程技术人员和科研人员的需要,在多年教学和科研的基础上,编写了《石油产品分析》这本书,本书共分五章,包括分离与提纯、元素定量分析、官能团检验、石油产品理化性质的测定和原油评价及组成分析,较系统地阐述了石油化工分析所依据的原理、分析方法及影响因素,并附有大量的实验图表,同时对我国新采用的国际先进标准、实验方法及近代物理分析方法在石油化工分析中的应用给予了详细的叙述。本书既可作为高等工科院校工业分析专业和石油化工分析专业的教材,亦可作为大学、职业院校同类专业师生和相关石油化工企业从事分析及质量检测技术人员的参考书。本书不仅介绍了石油化工分析的一些新实验方法和新标准,而且着重介绍了石油化工产品的性能、指标与其化学组成的关系以及测定的目的和意义,这在以往的同类书中很少见,因此本书无论是对高等院校相关专业的师生,还是对从事石油化工分析以及相关领域的工程技术人员和科研人员都具有一定的阅读价值,对他们更好地理解 and 系统掌握石油化工分析方面的知识会大有帮助。

本书由丛玉凤、乔海燕编写,其中乔海燕编写第一章~第三章,丛玉凤编写第四章和第五章。

本书在编写过程中得到了化学工业出版社和辽宁石油化工大学的大力支持,在此,对他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免出现疏漏和不当之处,望广大读者不吝指出,直言批评。

编 者
2017.6

目录

CONTENTS

第一章 分离与提纯

1

第一节 半微量分离提纯技术	1
一、重结晶	1
二、蒸馏	5
三、升华	6
四、萃取	7
第二节 色谱法	7
一、柱上吸附色谱法	8
二、柱上离子交换色谱法	11
三、纸上色谱法	12
四、薄层色谱法	14
五、气相色谱法	19

第二章 元素定量分析

34

第一节 碳、氢的测定	35
一、燃烧分解	36
二、干扰元素的排除	37
三、燃烧产物的测定	38
第二节 氮的测定	39
一、杜马燃烧法	39
二、凯（克）达尔法	40
三、镍还原法	42
四、微库仑法	42
五、化学发光法	44
第三节 氧的测定	45
一、样品分解还原	45
二、干扰物的排除	45
三、定量方法	46
第四节 硫的测定	47
一、燃灯法	47

二、管式炉法	48
三、氧弹法	48
四、镍还原法	49
五、微库仑法	50
六、氢解-比色法	53
七、X射线法	54
第五节 碳、氢、氮（氧或硫）的热导法测定	55
一、热导检测气相色谱法	55
二、自积分热导法	57
第六节 微量元素的测定	59
一、砷的测定	59
二、氯的测定	62
三、铅的测定	64
四、其他微量金属的测定	65

◎ 第三章 官能团检验

68

第一节 烃类的检验	69
一、烷烃的检验	69
二、烯烃的检验	69
三、共轭烯烃的检验	71
四、炔烃的检验	71
五、芳烃的检验	72
第二节 卤代物的检验	73
一、硝酸银-乙醇溶液实验	74
二、碘化钠-丙酮溶液实验	75
第三节 羟基化合物的检验	76
一、一般醇羟基的检验	76
二、酚类的检验	79
第四节 醚类的检验	81
第五节 醛与酮的一般检验	83
第六节 羧酸及羧酸衍生物的检验	87
一、羧酸的检验	87
二、酰卤的检验	89
三、酯的检验	89
四、酸酐的检验	89
五、酰胺的检验	89
第七节 腈的检验	90
第八节 硝基及亚硝基化合物的检验	91
一、一般硝基化合物的检验	91
二、亚硝基化合物的检验	92

第九节	胺类的一般检验	93
第十节	硫化物的检验	94
	一、巯基化合物的检验	94
	二、硫醚及二硫醚的检验	95
	三、磺酸的检验	96
	四、磺酰氯与磺酰胺的检验	96

◎ 第四章 石油产品理化性质的测定

97

第一节	概述	97
	一、石油产品理化性质测定目的和意义	97
	二、石油产品标准和实验方法标准	98
	三、石油产品理化性质测定前的准备和数据处理	99
第二节	基本理化性质的测定	100
	一、密度和相对密度	100
	二、平均分子量	108
	三、苯胺点	114
	四、黏度	116
	五、闪点、燃点与自燃点	127
	六、残炭	131
第三节	蒸发性能的测定	132
	一、沸程和馏程	132
	二、饱和蒸气压	136
	三、汽油的气液比	139
第四节	燃烧性能的测定	140
	一、爆震现象的产生及危害	141
	二、产生爆震的主要原因	142
	三、燃料的抗爆性	144
	四、抗爆性测定方法	150
	五、喷气燃料的燃烧性	155
第五节	安定性的测定	160
	一、汽油的安定性	160
	二、喷气燃料的安定性	167
	三、柴油的安定性	169
	四、润滑油的安定性	170
第六节	低温性能的测定	172
	一、浊点、结晶点和冰点	173
	二、凝点和倾点	175
	三、冷滤点	178
第七节	腐蚀性的测定	178
	一、硫和硫化物腐蚀性的测定	179

	二、有机酸含量的测定	181
	三、水溶性酸、碱的测定	183
第八节	电性能的测定	184
	一、绝缘强度和击穿电压	184
	二、电容率	185
	三、介质损耗因数	186
	四、容积电阻系数	186
第九节	油品中杂质的测定	187
	一、石油产品的色度	187
	二、水分	188
	三、机械杂质	191
	四、灰分	192
第十节	其他石油产品性质的测定	193
	一、石蜡与地蜡	193
	二、润滑脂	197
	三、石油沥青	200

◎ 第五章 原油评价及组成分析

205

第一节	原油评价	205
	一、石油的成因	205
	二、原油的分类	206
	三、原油评价的内容	210
	四、原油一般性质的测定	212
	五、原油的汉柏蒸馏及简易蒸馏	219
	六、原油的实沸点蒸馏	223
	七、重油馏分的短程蒸馏	233
	八、气相色谱法模拟实沸点蒸馏	235
	九、原油的一次汽化（闪蒸或平衡蒸发）	238
第二节	烃类组成的测定	240
	一、汽油馏分组成的测定	240
	二、煤、柴油馏分组成的测定	251
	三、石油馏分和蜡中单体正构烷烃组成的测定	262
	四、减压重油馏分组成的测定	264
	五、渣油组成的测定	269
第三节	非烃组成的测定	280
	一、重油馏分中非烃组成的测定	281
	二、焦化汽油中非烃组成的测定	283
	三、石油馏分中硫化物的测定	283
	四、石油馏分中氮化物的测定	284
	五、石油馏分中氧化物的测定	286

第四节 我国原油的特点 287

 一、我国原油的密度及直馏馏分的分布 287

 二、汽油的组成 288

 三、煤、柴油馏分的组成 288

 四、减压馏分油的组成 289

 五、渣油的组成 290

 六、非碳、氢元素的含量 291

第一章

分离与提纯

有机分析的研究对象是有机化合物。而在实际工作中，常遇到的是有机混合物，为了避免分析时的相互干扰，应该先进行混合物的分离、纯化，再做分析。如：有机物结构测定时，首先必须进行分离提纯。

分离是根据有机混合物中各组分彼此之间化学性质或物理性质的差别（如有机物质之间极性的差别及挥发性的高低），将其各组分逐一分离的过程。

纯化是从不纯的有机物质中除去杂质，对固体有机物质的纯化，通常采用重结晶、升华、萃取、色谱等单元操作，但对液体有机物质，一般利用蒸馏、分馏、减压蒸馏等方法来使其纯化。

有机分析根据试样的用量及操作规模不同，分为常量、半微量、微量和超微量分析，分类的大致标准如表 1-1 所示。

表 1-1 常量、半微量、微量和超微量分析的试样用量标准

方法	固体样品约略质量	液体样品约略体积	方法	固体样品约略质量	液体样品约略体积
常量分析	$>0.1\text{g}$	$>10\text{mL}$	微量分析	$0.1\sim 10\text{mg}$	$20\sim 500\mu\text{L}$
半微量分析	$0.01\sim 0.1\text{g}$	$0.5\sim 10\text{mL}$	超微量分析	$0.1\sim 100\mu\text{g}$	$0.2\sim 20\mu\text{L}$

第一节 半微量分离提纯技术

半微量分离提纯技术法操作接近常量法，技术比微量法易于掌握，设备也易获得，分析速度较常量法快，并且可节约试剂药品。特别适用于从事有机合成等研究却必须兼顾解决所遇到的有机分析问题的人员。

一、重结晶

从有机合成反应分离出来的固体粗产物往往含有未反应的原料、副产物及杂质，必须对它加以分离纯化，重结晶是分离提纯固体化合物的一种重要的、常用的分离方法之一。固体

有机物在溶剂中的溶解度与温度有密切关系，通常温度升高，溶解度增大；反之，则溶解度降低。利用溶剂对被提纯物质和杂质溶解度的不同而使它们相互分离，滤掉杂质，冷却，使被提纯物质重新结晶析出，从而达到提纯目的，这种方法称为重结晶。

重结晶实验操作一般在试管中进行，用图 1-1 所示的微量烧杯（ $\phi 15\text{mm} \times 50\text{mm}$ ）尤为合适，也可用梨形瓶或小锥形瓶（瓶容积 5mL 或 10mL）。把被提纯物质及溶剂加入，溶液总量不超过容器容量的 2/3。加热时，用试管夹夹住试管在半微量或微量煤气灯下加热，也可以用水浴或油浴来加热（根据溶剂的沸点和易燃性，选择适当的热浴加热）以控制加热温度。水浴或油浴可在 150mL 烧杯中进行。

有时为了避免溶剂挥发及可燃溶剂着火或有毒溶剂中毒，需要采用回流装置。半微量回流加热装置常采用在试管口插入指形冷凝管的方式，如图 1-2(a) 所示，也可以用一般冷凝管插在磨口梨形瓶上（瓶容积 5mL、10mL 或 25mL），如图 1-2(b)、(c) 所示。



图 1-1 半微量烧杯及搅拌棒

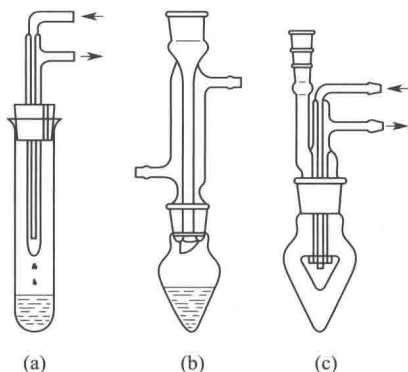


图 1-2 半微量回流加热装置

(a) 试管口插入指形冷凝管；

(b) 和 (c) 冷凝管插在磨口梨形瓶上

在溶解过程中应不停振荡或搅拌，以防暴沸。为了避免晶体析出太快，致使下一步过滤发生困难，可以适当多加一些溶剂，使大约比溶剂沸点低 10°C 时形成饱和溶液。

当物质全部溶解后，即可趁热过滤（若溶液中含有色杂质，则加活性炭脱色。这时应移去火源，使溶液稍冷，然后加入活性炭，继续煮沸 1~2min，再趁热过滤）。可用多折滤纸及普通玻璃漏斗过滤，也可用吸滤法。①当用多折滤纸及普通玻璃漏斗过滤时，先将漏斗（口径 20~30mm，颈长 10mm）烘热，铺上滤纸；再用预热过的溶剂淋洗滤纸，立即倒入热溶液。滤毕，用少量预热溶剂淋洗滤纸。②吸滤时用 $\phi 25\text{mm} \times 150\text{mm}$ 带有侧管的吸滤管，漏斗用口径 20~30mm、柄长 35mm 的普通玻璃漏斗，漏斗中安放一块细孔磁漏板或玻璃钉作承滤板，如图 1-3 所示。也可以用如图 1-4 所示的过滤器直接将滤液收集于锥形瓶中。这种吸滤器高 100mm，内径 45mm。用各种不同高度的软木塞作底座，可随意安放 5mL、10mL 或 25mL 锥形瓶接收滤液。

过滤完毕，将盛滤液的锥形瓶松开，塞上瓶塞，在室温或冰箱中冷却。为了促使结晶析出，必要时可用玻棒（或不锈钢刮匙）摩擦器壁以形成粗糙面（使溶质分子呈定向排列而形成结晶的过程较在平滑面上迅速和容易），或加入几颗“晶种”（同一物质的晶体，供给定型的晶核，使晶体迅速形成）。若溶剂太多，结晶不易析出时，可在热浴上加热蒸发以除去一部分溶剂（注意防止暴沸！）。结晶析出后，用上述吸滤装置过滤收集。待母液吸干后，停止抽气，用滴管滴几滴溶剂于结晶上，用不锈钢刮匙（ $\phi 3\text{mm} \times 150\text{mm}$ 不锈钢丝制成，如图 1-5 所示）将结晶轻微搅动（注意勿刮破滤纸！），使全部晶体均受润湿，再吸滤。如此拌洗

两三遍，最后用平头玻棒将晶体挤压干得到晶体饼。取下漏斗，用持着漏斗的手的小指轻轻顶一下玻璃钉末端即可将整块压紧的晶体饼块顶出，然后用刮匙拨入表面皿中，如图 1-6 所示。

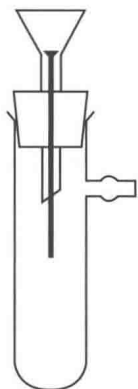


图 1-3 半微量吸滤装置之一

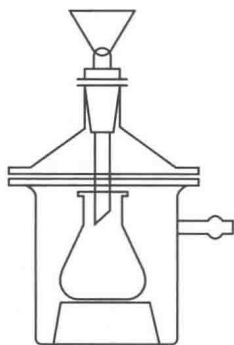


图 1-4 半微量吸滤装置之二

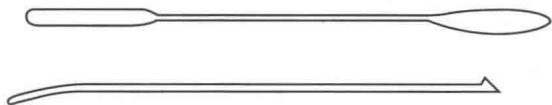


图 1-5 刮匙

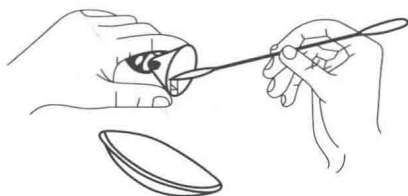


图 1-6 自漏斗取出结晶的操作

抽滤和洗涤后的结晶，表面上还吸附有少量溶剂，因此尚需用适当的方法进行干燥。固体的干燥方法很多，可根据重结晶所用的溶剂及结晶的性质来选择。常用的方法有如下几种。

① 空气晾干：将抽干的固体物质转移到表面皿上铺成薄薄的一层，再用一张滤纸覆盖以免沾染灰尘，然后在室温下放置，一般要放几天后才能彻底干燥。

② 烘干：一些对热稳定的化合物可以在低于该化合物熔点的温度下进行烘干。实验室中常用红外线灯或用烘箱、蒸气浴等进行干燥。

③ 用滤纸吸干：有时晶体吸附的溶液在过滤时很难抽干，这时可将晶体放在两三层滤纸上，上面再用滤纸挤压以吸出溶剂，然后置干燥器中干燥。此法的缺点是晶体上易沾上一些滤纸纤维。

少量结晶样品的干燥可以在如图 1-7 所示的简易干燥器中进行，这种干燥器是用 20mm 口径的硬质试管或玻璃管改装制成的。

在进行重结晶时，选择理想的溶剂是一个关键，理想的溶剂必须具备下列条件：

① 在较高温度时（溶剂沸点附近），试样在溶剂中溶解度比在室温或较低温度下的溶解度大许多（至少大 3 倍）。

② 杂质与样品在这个溶剂中的溶解度相差很大。比如，在较高温度时，杂质在溶剂中的溶解度很小，趁热过滤可以将它除去；或者在较低温度时，杂质在该溶剂中溶解度很大，溶液冷却后它不至于随样品一同结晶析出。

③ 它与待纯化的样品不发生化学反应。

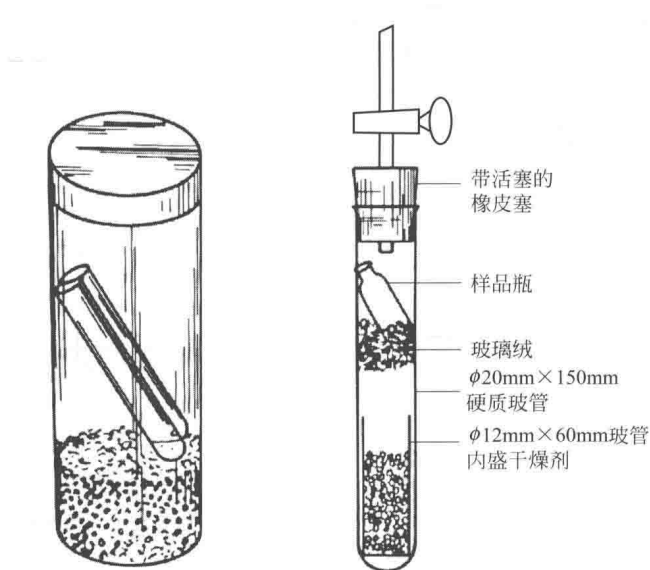


图 1-7 简易半微量干燥器

④ 试样在其中能形成良好的晶体析出。

⑤ 沸点在 30~150℃ 之间。沸点过低溶剂易挥发逸失，造成过滤等操作时的麻烦；沸点太高不易将结晶表面附着的溶剂除去。

⑥ 廉价，无剧毒。

常用的溶剂见表 1-2。

表 1-2 常用的重结晶溶剂

溶剂	沸点/℃	冰点/℃	相对密度/(g/cm ³)	与水的混溶性	易燃性
水	100	0	1.0	+	0
甲醇	64.96	<0	0.7914	+	+
95%乙醇	78.1	<0	0.804	+	++
冰醋酸	117.9	16.7	1.05	+	+
丙酮	56.2	<0	0.79	+	+++
乙醚	34.51	<0	0.71	-	++++
石油醚	30~60	<0	0.64	-	++++
乙酸乙酯	77.06	<0	0.90	-	++
苯	80.1	5	0.88	-	++++
氯仿	61.7	<0	1.48	-	0
四氯化碳	76.54	<0	1.59	-	0

溶剂的选择全凭经验。大致说来，物质易溶在结构相似的溶剂中。当找不到符合上述条件的单纯溶剂时，可以考虑混合使用一种“良溶剂”（即样品在其中溶解度较大的溶剂）和一种“劣溶剂”（即样品在其中溶解度较小的溶剂），这两种溶剂本身应该是互溶的。操作方法是：先将样品溶解在少量良溶剂中，加热，再向这个热溶液中，逐滴加入已预热的劣溶剂，直到溶液刚好出现混浊时为止。再滴入一滴良溶剂使混浊消失，然后执行前面操作，冷却，待结晶析出。常用的混合溶剂有乙醇-水，乙醚-甲醇，醋酸-水，乙醚-丙酮，丙酮-水，

乙醚-石油醚，吡啶-水，苯-石油醚等。

二、蒸馏

蒸馏是提纯物质和分离混合物的一种方法，通过蒸馏还可以测出化合物的沸点，因此它对鉴定纯粹的液体有机化合物也具有一定的意义。

液体的分子由于分子运动有从表面逸出而在液面上部形成蒸气的倾向，这种倾向随着温度的升高而增大。当分子由液体逸出的速度与分子从蒸气中回到液体中的速度相等时，即形成饱和蒸气，饱和蒸气对液面所施的压力，称为饱和蒸气压。当液体的蒸气压增大到与外界施于液面的总压力（通常是大气压力）相等时，就有大量气泡从液体内部逸出，即液体沸腾，这时的温度称为液体的沸点。将液体加热至沸，使液体变为蒸气，然后使蒸气冷却再凝结为液体，这两个过程的联合操作称为蒸馏。利用半微量蒸馏装置，当被提纯物质与杂质沸点不同时，通过蒸馏的方法可以进行液体混合物分离提纯。

应用分馏柱使几种沸点相近的混合物分离的方法称为分馏，实际上分馏就是多次的蒸馏。

水蒸气蒸馏是分离和纯化有机物质的常用方法。当与水不相混溶的物质和水一起存在时，整个体系的蒸气压应为各组分蒸气压之和。当混合物中各组分蒸气压的总和等于外界大气压时，这时的温度即为它们的沸点。这时的沸点必定较任一个组分的沸点都低。因此，在常压下应用水蒸气蒸馏，就能在低于 100°C 的情况下将高沸点组分与水一起蒸发出来。此法特别适用于分离那些在其沸点附近易分解的物质，也适用于从不挥发物质或不需要的树脂状物质中分离出所需的组分。

图 1-8 所示为各种半微量蒸馏仪器。用这些仪器可蒸馏 $5\sim 25\text{mL}$ 的液体。如果操作细致小心，也可以处理 $2\sim 5\text{mL}$ 的液体。

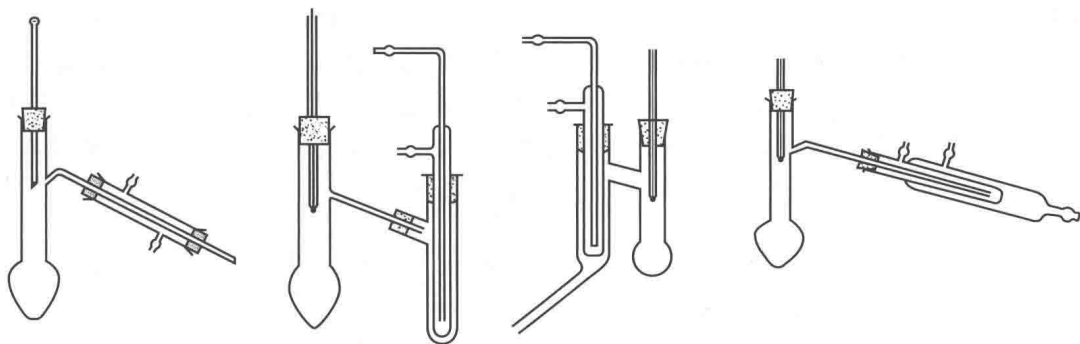


图 1-8 不同类型半微量蒸馏装置

进行较精密的分馏时，液样取量要多一些。容积在 2mL 以下的液体的分馏操作，对于初学者是较困难的，因为滞留量小，分馏效率高的分馏仪器很难做到。图 1-9 所示的是一般的半微量分馏装置。对那些在常压蒸馏时未达沸点即已受热分解、氧化或聚合的物质，宜采用减压蒸馏。图 1-10 所示为半微量减压分馏装置。常用的半微量水蒸气蒸馏装置如图 1-11 所示。其特点在于蒸馏瓶插在水蒸气发生器中，这样可以防止水汽凝结在管中。

进行蒸馏前，需要准备两个接收器，因为在达到需要物质的沸点之前，常有沸点较低的液体先蒸出。这部分馏液称为“前馏分”或“馏头”。前馏分蒸完，温度趋于稳定

后，蒸出的就是较纯的馏出物质，这时应更换一个洁净干燥的接收器进行接收。记下这部分液体开始馏出时和最后一滴馏出时的温度读数，即是该馏分的沸程。一般液体中或多或少会有一些高沸点杂质，在所需要的馏分蒸出后，若再继续升高加热温度，温度计读数会显著升高；若维持原来加热温度，就不会再有馏液蒸出，而且温度会突然下降，这时就应停止蒸馏。即使杂质含量极少，也不要蒸干，以免蒸馏瓶破裂造成其他意外事故。

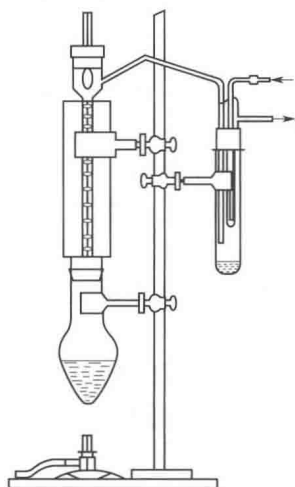


图 1-9 半微量分馏装置

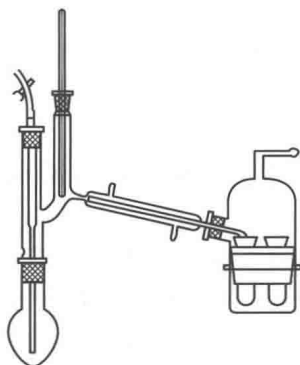


图 1-10 半微量减压分馏装置

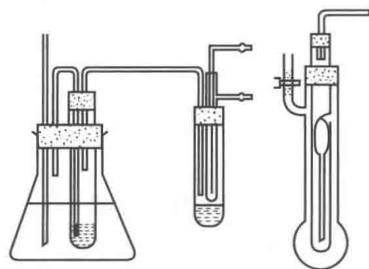


图 1-11 半微量水蒸气蒸馏装置

三、升华

在某些情况下，升华纯化法比重结晶纯化法更有效，尤其当处理少量样品时更是如此。升华是纯化固体有机化合物的一个方法，严格来说，升华是指物质自固态不经过液态而直接转变成蒸气的现象。然而对有机化合物的提纯来说，是利用有机物在高温下升华，通过各组分升华温度不同，再重新结晶达到分离提纯目的。从理论上来说，任何固体有机化合物凡能够在常压或减压下进行蒸馏而不分解的都可以进行升华；但是实际上，如果一个固体样品在它的熔点 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 以下，减压至数微米汞柱，加热数小时仍不升华时，则不能借升华法来纯化它。

图 1-12 是一种常用的少量物质的半微量升华仪器，它是由一截 $\phi 25\text{mm}\times 100\text{mm}$ 玻璃管制成，底部呈圆球形，球直径是 30mm ；冷凝管长约 120mm ，中部外径 8mm ，底部呈蘑菇形，其头最宽部分外径 24mm ，末端距管底 $8\sim 10\text{mm}$ 。升华出来的晶体落在蘑菇边沿浅沟中。

可以借分级升华来分离混合物样品。操作步骤是：将底部铺有约 10mg 样品的升华管插入加热溶液中 $5\sim 6\text{mm}$ 深，减压至 $5\sim 20\text{mm}$ 汞柱 ($0.67\sim 2.67\text{kPa}$)。首先在 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下加热 30min ，如果无升华现象发生，再升高 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 温度加热 $0.5\sim 1\text{h}$ 。如此逐步进行加热，一直到有升华物凝聚在冷凝管末端为止。当约有 1mg 升华物形成后，缓缓放入空气，将冷凝管小心取出，刮下其上的晶体，进行显微镜鉴定或熔点测定。用溶剂淋洗冷凝管，并将洗液收集在一表面皿上，以便待溶剂挥发后再回收一部分晶体。将洗净并擦干的冷凝管插回升华管中，继续升高温度进行第二级分的升华。如此反复进行，可收得 $6\sim 8$ 个级分，根据熔点测定，可以了解分级情况。

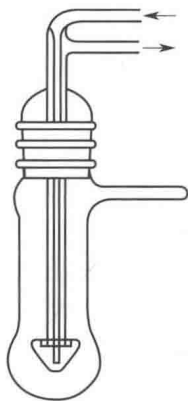


图 1-12 半微量升华仪器

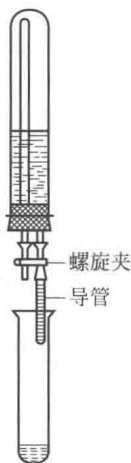


图 1-13 半微量分液管装置

四、萃取

萃取是利用物质在两种不互溶（或微溶）溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化目的的一种操作。有机分析中常用与水不混溶的有机溶剂自水溶液中萃取有机物。使用的最简易的仪器是 10~30mL 的分液漏斗。用 2~5mL 溶剂在试管中萃取少量物质时，可以用如图 1-13 所示的半微量分液管装置。

第二节 色 谱 法

1906 年俄国植物学家茨维特（Tswett M）所创立的色谱法，是近代有机分析中应用最广泛的方法之一，既可用于有效地分离复杂混合物，又可以用来纯化、鉴定物质，尤其适合于少量物质的分离鉴定。

色谱法是利用混合物中各组分在某一物质中的吸附或溶解性能（即分配）的不同，或其他亲和作用性能的差异，使混合物的溶液流经该种物质，进行反复的吸附或分配等作用，从而将各组分分开。流动的混合物溶液称为流动相；固定的物质称为固定相（可以是固体或液体）。色谱法从不同的角度分为不同的类型。

（1）按流动相和固定相所处的状态分类：用气体作流动相的称为“气相色谱”，用液体作流动相的称为“液相色谱”。由于固定相也可以是液体和固体，因此可按表 1-3 分类。

表 1-3 色谱法分类

流动相	气 体		液 体	
方法名称	气相色谱(GC)		液相色谱(LC)	
固定相	固体吸附剂	液体	固体吸附剂	液体
分离依据	吸附	分配	吸附	分配
方法名称	气-固色谱(GSC)	气-液色谱(GLC)， 气-液分配色谱(GLPC)	液-固色谱(LSC)	液-液色谱 ^① (LLC)

① 液-液（分配）色谱也包括用化学方法把固定液键合在载体表面上的技术。

（2）按固定相的固定方式不同，又可分为柱色谱法（固定相装在色谱柱中）、纸色谱法

(用滤纸上的水分子作固定相)和薄层色谱法(将吸附剂粉末制成薄层作固定相)等。

(3) 根据组分在分离过程的作用性质不同,可分为四种类型:吸附色谱法(利用吸附剂表面对不同组分的物理吸附性能的差异进行分离),分配色谱法(利用不同组分在两相中有不同的分配系数来进行分离),离子交换色谱法(利用离子交换原理进行分离)和排阻色谱法(利用多孔性物质对不同大小分子的排阻作用进行分离)。

本节将扼要叙述柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法和气相色谱法。

一、柱上吸附色谱法

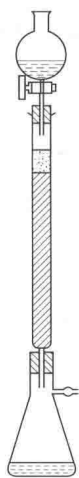
柱上吸附色谱法的作用原理是:利用混合物中各组分在吸附剂和洗脱剂之间吸附和解吸附能力的差异,将各组分分离。当组分分子到达吸附剂表面时,由于吸附剂表面与组分分子的相互作用,使组分分子在吸附剂表面的浓度增大,这种现象称为吸附。当洗脱剂连续通过吸附剂表面时,组分分子会被洗脱剂解吸附下来(洗脱剂对组分分子有作用力),在一定温度下,吸附和解吸附达到平衡。但由于洗脱剂不断地移动,致使这种吸附与解吸附的过程会反复发生并建立新的平衡,组分分子就随洗脱剂移动,移动的速度与组分分子的平衡常数(或称吸附系数)和洗脱剂的流速有关。通过控制流动相(洗脱剂)的流速,各组分就依据其平衡常数的不同而得到分离。方法是将混合物溶于适当溶剂中,使溶液经由填装有吸附剂的吸附柱中流过,前者称为流动相,后者称为固定相。由于各组分被吸附的强弱程度不同,形成一系列色层带。吸附强的组分留在吸附柱上端,吸附弱的留在下端。在色谱法中常将流动溶液称为显层剂或展开剂,溶质移动速率与显层剂移动速率的比值成为比移值,用 R_f 来表示:

$$R_f = \frac{\text{溶质移动速率}}{\text{显层溶剂移动速率}} \quad (1-1)$$

如果溶质与显层剂在柱上同时出发移动,那么这个比值也可用在一定时间内两者移动的距离来表示:

$$R_f = \frac{\text{溶质移动的距离}}{\text{显层剂移动的距离}} \quad (1-2)$$

在给定的实验条件下, R_f 值对于某一溶质是一个特征值,因此可借色谱法鉴定物质。被吸附分子与吸附剂间的作用力可能是一种范德华作用力,有时也可能是氢键作用。溶质被



吸附的强度与它的分子结构有密切关系。一般来说,随着分子中双键、叁键尤其是共轭键的增加(如果用的是极性吸附剂),以及分子量的增加,极性增加,吸附能力也将增加。极性官能团的极性按下列次序降低:



芳香烃的吸附能力大于脂肪烃,不饱和烃的吸附能力大于饱和烃。脂肪族化合物被吸附的能力随碳链的增长而增大。在芳香族化合物中,多环芳烃易被吸附,稠环个数愈多,愈易被吸附。

溶质在吸附剂上的吸附与溶剂在吸附剂上的吸附常相竞争。如果显层剂与吸附剂间的吸附力大于溶质与吸附剂间的吸附力,溶质就不能被吸附而随溶剂冲下,这就是“洗提”或“洗脱”。如果情况相反,溶质就被牢固地吸附着而显出较低的 R_f 值。溶质、溶剂与吸附剂三者的介电常数、偶

图 1-14 吸附色谱分离装置

柱上吸附色谱法所用的仪器很简单,只需要一只适当长度、适当口径