

中国科学院兰州化学物理研究所 研究报告集刊

第 1 集

科学出版社

中国科学院兰州化学物理研究所研究报告集刊

第 1 集

目 录

气体色谱中固定液的分类和混合固定液的研究···俞惟乐 曾克慰 吕祖芳 楊佩仪 (1)	
汽油馏分中沸点为 100°C 以下单体烃的气液色谱定性研究·····俞惟乐 馬秀英 赵明儒 吕祖芳 (9)	
气体色谱的载体研究 I. 几种硅质载体的评价和改质·····刘天增 姬尚强 欧庆瑜 俞惟乐 (19)	
气体色谱的载体研究 II. 硅质载体的硅烷化和“釉化”···姬尚强 欧庆瑜 俞惟乐 (26)	
分子筛和气液色谱联合测定 C ₈ —C ₁₄ 单体正烷烃 ······郑文儒 金云江 江 荣 陈汝熙 (33)	
液固色谱分离单-双核芳烃的初步研究 ······徐錫汾 朱玉含 陈立仁 陈汝熙 (41)	
甲基硅酮油和甲基苯基硅酮油的结构基团分析 ······金道森 (48)	
微量 H ₂ O ₂ 的比色分析 ······吴尚惠 王熙純 (59)	
微量样品中铁、锰、锌的极谱测定·····辛本仕 陈心桂 陈士珍 (66)	
庚烯在氧化铬催化剂上的芳烃化反应速率·····王 淇 殷元麒 卢振鵬 姚靜嫻 (73)	
次甲基蓝稀水溶液的 γ 辐照效应·····焦臧德 梁国霖 傅宏祥 (83)	
以聚氯乙烯改性的酚醛树脂的研究·····黄学俭 薛維平 党鴻辛 (88)	
酚醛塑料作为农用潛水电泵密封磨块材料的研究·····黄学俭 孙守鎔 党鴻辛 (93)	
敷层酚醛塑料轴承的研究 III. 敷层轴瓦及其试验·····黄学俭 党鴻辛 (100)	
塑料硬度的研究 I. 在 A-200 型硬度计上测定塑料硬度的方法之研究 ·····党鴻辛 徐錦芬 (107)	
几种搪瓷涂层的高温摩擦特性 ······范 煜 欧阳錦林 陈紹澧 (115)	
润滑油高温粘度的测定·····尹万章 梁国霖 师培伦 (129)	
硅油的热稳定性试验·····尹万章 师培伦 (135)	
在四球机上应用电阻应变仪测量摩擦力·····梁国霖 厉庆龙 閻作相 (138)	
用高温四球机测定润滑油油膜强度的方法·····梁国霖 厉庆龙 (147)	
固体粉末粒度及粒度分布的显微测定方法·····陈紹澧 陈菊英 (153)	
用 Bowden-Leben 摩擦仪测量油料的抗粘-滑(防爬行)性 ······陈紹澧 张緒寿 丁雪加 黄擴云 赵家瑤 (158)	

50.83
144.1
=1

气体色谱中固定液的分类和混合固定液的研究

俞惟乐 曾克慰 吕祖芳 杨佩仪*

气体色谱的选择性决定于色谱柱的操作因素和固定液的性质。到目前为止固定液的选择还是停留在经验的方法。Rohrschneider^[1] 和 Maier^[2] 等以 C_2 至 C_8 的单体烃为分析对象,对固定液按极性进行了分类。利用他们的极性图能估计出 C_2 至 C_8 单体烃在各种固定液色谱柱上的滞留值。这样就大大地简化了经验工作。自从 1955 年以来,有许多工作者^[3-5]应用了混合固定液。继 Rohrschneider 和 Maier 之后三宅坦和三戸冈凭之^[6]以轻质烃类为样品对混合固定液作了较全面的研究。从他们的研究中看出,利用混合固定液可以解决许多单一固定液所不能解决的分离问题。混合固定液的应用,亦为扩大固定液的来源提供了途径。

本工作企图通过实验来考察这种固定液的极性分类图对 C_8 以上的烃类的适用性,以及通过实验验证混合固定液色谱柱与单一固定液色谱柱之间的滞留值以及分离度的关系。

实 验 部 分

采用自制的色谱装置,以铂丝热导池为指示计,用改装过的电子电位自动记录仪为记录器。色谱柱是长 1.6 米、内径 0.38—0.40 厘米的 U 形玻璃管。固体载体是中国科学院化学物理研究所制的保温砖,颗粒度为 100—120 筛孔(0.125—0.150 毫米)。载体与固定液的重量比为 100:15。以空气为载气,流速为 20 毫升/分。柱温为 $70 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。有个别实验条件改变时,文中将加以说明。

在 12 个单一固定液色谱柱和 7 个混合固定液色谱柱上(见表 1)研究了约 20 个 C_2 至 C_8 的单体烃(其中有直链、支链的饱和烃和不饱和烃,环烷烃和环烯烃以及苯)的滞留值。这些化合物的名称见表 2,文中所有图表的代号所代表的化合物都与表 2 相同。

各个化合物在每根色谱柱上的滞留值都是三次实验值的平均值,个别的是二次平均值。

为了验证载体是否有吸附作用,曾对比了两根色谱柱,其一用六甲基二硅胶处理过的载体涂上十八碳烷,另一用不经过表面处理的载体涂上十八碳烷。对比实验指明,在作者所用的色谱柱上用 15% 的固定液,分离烃类和苯时都没有呈现出载体的吸附作用。

结 果 与 讨 论

固定液的极性测定

根据 Rohrschneider 计算相对极性的方程式(1)计算表 1 中所列各固定液的相对极性,

* 参加工作者还有:薛舜卿、李春华;谭常龙(中国科学院西北化学研究所宁夏分所);刘欣之(兰州化学工业公司设计研究院)。

表1 以不同物质对求得的固定液相对极性

编 号	固 定 液 名 称	代 号	相 对 极 性	
			丁二烯/正丁烷	苯/环己烷
1	异三十碳烷	SQ	0	0
2	十八碳烷	OD	1	3.1
3	十八碳烯	OD(烯)	0.3	2.9
4	真空润滑脂(Apiezon M)	AP-M	4.8	6.1
5	AP-M:TX-100=80:20	K-5*	8.2	10.4
6	PEG-400:OD=50:50	K-1**	9.7	11.3
7	油酸乙酯	EO	20.4	
8	AP-M:TX-100=48:52	K-4*	20.5	23.7
9	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	22.4	26.8
10	AP-M:TX-100=21.7:78.3	K-3*	32.4	36.9
11	OD(烯):BP=18.8:81.2	K-7*	33.7	37.1
12	OD(烯):BP=18.8:81.2	K-8**	34.4	36.6
13	二苯醚	DPE	34.8	36.3
14	PEG-400:DNP=50:50	K-2**	35.9	40.9
15	山梨糖醇单硬脂酸酯的聚氧烯烃 衍生物(Tween-60)	T-60	45.5	51.8
16	二苯酮	BP	46.0	47.6
17	聚乙二醇烷基芳基醚 (Triton X-100)	TX-100	47.8	50.6
18	聚乙烯乙二醇-400	PEG-400	72.3	78.0
19	β,β -氧二丙腈	ODPN	100	100

* 混合填料法制备的色谱柱。

** 混合固定液法制备的色谱柱。

$$P = 100(q_x - q_2)/(q_1 - q_2) \quad (1)$$

式中 P ——相对极性; q_1 ——丁二烯和正丁烷在氧二丙腈柱上的相对调整保留值(即扣除了柱死体积)的对数值; q_2 ——丁二烯和正丁烷在异三十碳烷柱上的相对调整保留值的对数值; q_x ——在所测定柱上的上述值。

设氧二丙腈的极性为 100, 异三十碳烷的极性为零, 求出各个固定液的相对极性。以表 1 中的相对极性为横坐标, 以各个化合物对标准物(正戊烷)的相对保留值对数值为纵坐标, 将同一物质在异三十碳烷和氧二丙腈柱上的两个相应实验点连成一保留谱线 (retention spectra), 如此作成图 1。Rohrschneider 认为同一化合物在不同极性柱上的实验点都应落在同一根保留谱线上, 即实验点应落在保留谱线和极性谱线的交点上, 由交点所求得的保留值即所谓的预测值。

从图 1 看出, 只有保留值接近正戊烷的烃类的实验值与预测点的偏离较小。估计一方面在求相对保留值时, 沸点与正戊烷相差较大的化合物用正戊烷求相对保留值时会有测量上的偏差; 另一方面, 在计算相对极性时, Rohrschneider 所采用的丁二烯和正丁烷在作

表2 分析化合物一览表

化 合 物 名 称	各图中所用的代号
乙烷	<i>a</i>
丙烷	<i>b</i>
丙烯	<i>c</i>
丁烯-1	<i>d</i>
丁烯-1,3	<i>e</i>
正丁烷	<i>f</i>
异戊烷	<i>g</i>
正戊烷	<i>h</i>
环戊烯	<i>i</i>
环戊烷	<i>j</i>
2,2-二甲基丁烷	<i>k</i>
2,3-二甲基丁烷	<i>l</i>
3-甲基戊烷	<i>m</i>
己烯-1	<i>n</i>
正己烷	<i>o</i>
甲基环戊烷	<i>p</i>
2,4-二甲基戊烷	<i>q</i>
苯	<i>r</i>
环己烷	<i>s</i>
环己烯	<i>t</i>

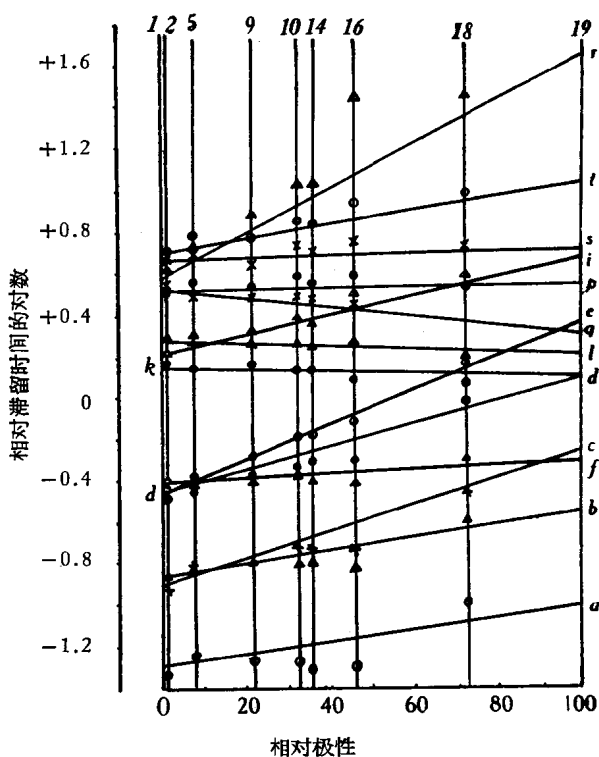


图1 固定液的相对极性图

计算极性的物质对为丁二烯/正丁烷； 计算相对滞留值的标准物为正戊烷。 图中垂直线上的编号见表1。

者所采用的色谱柱上的馏出时间都较短(都在1分钟以内)，这样对相对极性的计算也会带来测量上的误差。

重复柱的极性误差为2极性单位。

为了消除上述两个误差的来源，作者对 C_2 至 C_4 烃类用正丁烷为标准物计算其相对滞留值，相对极性的计算仍然采用丁二烯和正丁烷。如此制得的相对极性图见图2。由图2可见除乙烷外，其它的实验值都较图1下部的点更接近于预测值。对 C_5 以上的烃类，计算相对极性时改用苯和环己烷，计算相对滞留值的标准物改用正己烷。如此制得的相对极性图见图3。由图3可看出各物质的实验值与预测值的相符程度要比图1所示的情况好。用此法求各柱的极性时，重复极性误差小于1极性单位。但是图2上的 C_2 和 C_3 的偏差仍然较大，这可能主要是由于测量误差所引起的。Chovin 和 Lebbe^[7] 曾对测量极性用的物质对和标准物进行过讨论。他们认为选用丁二烯和正丁烷计算相对极性时，必须在较低柱温下操

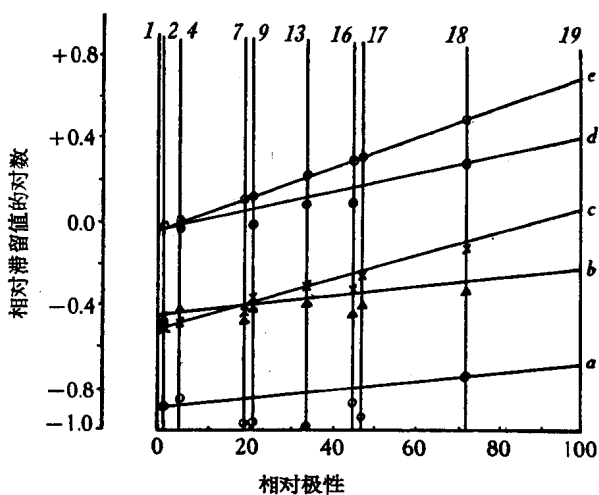


图2 固定液的相对极性图

物质对为丁二烯/正丁烷； 标准物为正丁烷。图中垂直线上的编号见表1。

作,而丁烷馏出时间又十分接近空气或氢气的馏出时间,因此选用丁二烯和丁烷作为物质

对时,测量准确度就较差。

混合固定液的极性

混合固定液色谱柱的配制方法一般有以下三种:(1)串联两根固定液不同的色谱柱;(2)先混合两种固定液,然后把混合固定液涂在固体载体上;(3)混合涂有不同固定液的两种填料。McFadden^[8]认为这三种方法的分离效果基本上相同。但是, Singliar^[9], Hildebrand 和 Reilly^[10]等人认为配制方法不同,分离效果会不同。串联方法既会增加连接处的死体积,而且串联的次序不同,组分的馏出次序也会不同,不易找出串联柱与单一色谱柱之间的简单关系。因此他们不主张用此方法。后两种方法的分离结果较相近,我们的初步实验结果也证明了这一点。

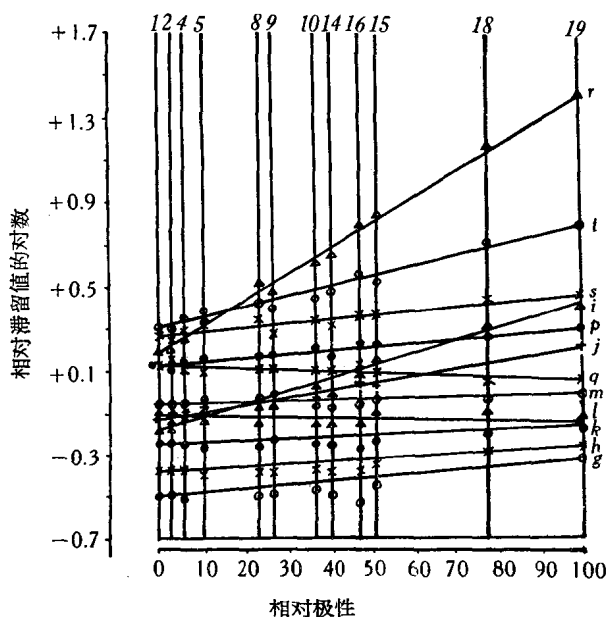


图3 固定液的相对极性

物质对为苯/环己烷; 标准物为正己烷。
图中垂直线上的编号所代表的化合物见表1。

但是为了避免不同极性的固定液用第二种方法配制时,在载体表面可能产生的“竞争吸附”,也为了配制方便起见,作者最后采用了后一种方法——混合填料法。下面所有提到的混合固定液色谱柱,除特别标明外,都是指用此法配制的柱。混合固定液色谱柱柱长等所有操作条件均和单一固定液色谱柱相同。

作者用TX-100和AP-M, OD(烯)和BP分别配制成极性与二苯醚相当的K-3, K-7和K-8混合色谱柱,结果发现混合柱上各物质在极性图上的实验值与滞留谱线的偏离程度和单一固定液色谱柱上的相似。由图3可以看到,混合固定液色谱柱在分离次序方面完全相当于具有相应极性的单一固定液色谱柱。

上述结果与文献所述相符。作者应用 Dal Nogare^[11]的关系式(2-5)可得到计算极性用的物质对的预测调整滞留时间,然后用(1)式求预测极性。结果见表3。

表3 混合固定液的预测和实测极性

混 合 柱	AP-M: TX-100			OD(烯): BP
	K-3	K-4	K-5	K-7
混合比例(重量)	21.7:78.3	48:52	80:20	18.8:81.2
预测极性*	38.6	26.3	13.6	35.2
实测极性	36.9	23.7	10.4	37.1
差 数	1.7	2.6	3.2	1.9

* 以苯/环己烷为物质对计算相对极性。

Dal Nogare 的关系式介绍如下：

$$t'_{R,K} = (t'_{R,1}/w_1)w'_1 + (t'_{R,2}/w_2)w'_2 \quad (2)$$

式中 $t'_{R,K}$ ——混合固定液色谱柱上的调整滞留时间；

$t'_{R,1}$ ——含 w_1 克固定液 1 的柱上的调整滞留时间；

$t'_{R,2}$ ——含 w_2 克固定液 2 的柱上的调整滞留时间；

w'_1, w'_2 ——分别为混合柱中所含有的固定液 1 和 2 的重量(克)。

$$w_T = w'_1 + w'_2 \quad (3)$$

式中 w_T ——混合柱所需的总的固定液用量。

联立(2)和(3)可求得 w'_1 和 w'_2 ：

$$w'_1 = w_1(w_2 \times t'_{R,K} - w_T \times t'_{R,2}) / (w_2 \times t'_{R,1} - w_1 \times t'_{R,2}) \quad (4)$$

$$w'_2 = w_T - w'_1 = w_2(w_1 \times t'_{R,K} - w_T \times t'_{R,1}) / (w_1 \times t'_{R,2} - w_2 \times t'_{R,1}) \quad (5)$$

滞留值与混合分数的关系也可用图解法表示出来，图 4 是调整滞留时间与混合分数的关系，图 5 是分配比例与混合分数的关系。

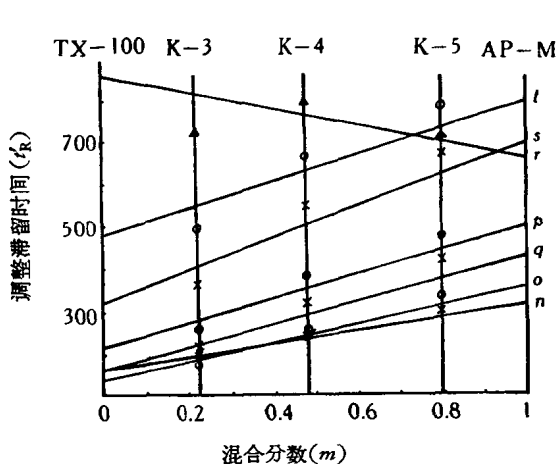


图 4 混合柱上的调整滞留值与混合分数的关系

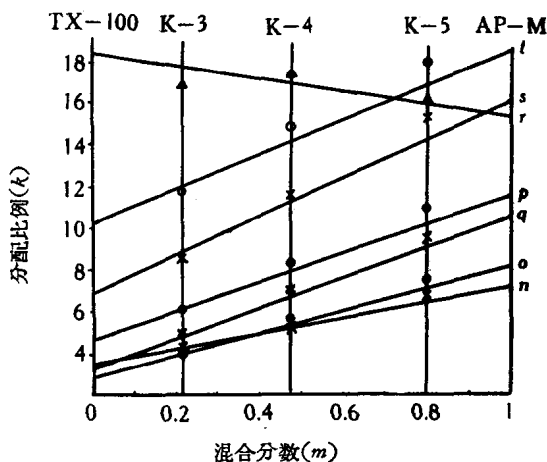


图 5 混合柱上的分配比例与混合分数的关系

将图 4 和图 5 作比较，图 5 上的实验值与预测值(图上的连结线与垂直线的交点)较为符合，这是因为图 4 要求两根单一固定液色谱柱和混合柱的长度和柱压降完全一样，在实际操作上要满足这个要求是比较困难的，因此往往容易产生一定的实验偏差。

图 5 中分配比例， $k = t'_R/t_a$ ，其中 t_a 为氦气馏出时间，当其他操作条件不变时，不因固定液而变， t'_R 为调整滞留时间。由此可见，用分配比例可消除柱长、流速及柱压降等的影响。虽然用分配比例比用调整滞留值所作的图较好，但在图 5 中仍存在一定的偏差，这偏差包括实验误差在内。

混合固定液的分离度

仅由图 5 或极性图上两个化合物的 k 值或滞留值之间差别的大小不能确定两物是否能完全分离。此外，从混合固定液色谱柱的分离情况来看，混合固定液色谱柱(K-3, K-7 和 K-8 柱)和相应的单一柱(二苯醚柱)不完全一样。现列举图 6 和 7 以及表 4 加以说明。

作者认为固定液的相对极性只能代表溶质与溶剂之间的相互作用力,但色谱柱的分离度还与固定液的其他性质如固定液在载体上的分布情况、固定液的吸附作用以及界面传质阻力等影响柱效的因素有关,而 Rohrschneider 的相对极性没有把所有这些因素考虑进去。

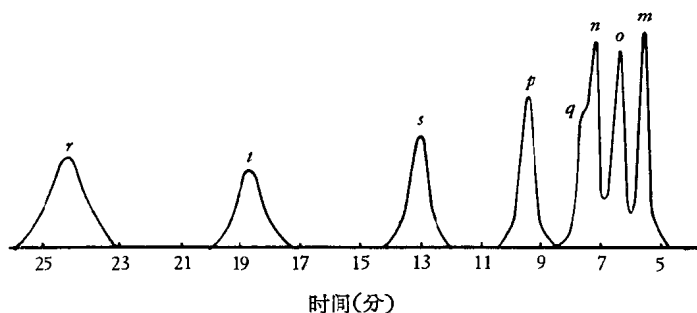


图6 二苯醚柱上八元混合物的色谱图

表4 二苯醚柱与K-3柱的色谱性能比较

比较项目		二苯醚柱	K-3柱
实测相对极性		36.3	36.9
理论板数	以正戊烷计算	1300	400
	以环己烷计算	1700	500
色谱峰数		7	5
(正己烷/己烯-1)的分离度		1.0	0.3

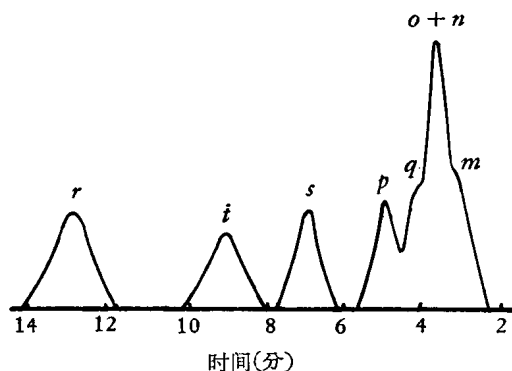


图7 K-3混合柱上八元混合物的色谱图

Hildebrand^[10]作了某些假设之后,推导出方程式(6),用式(6)可以表达混合柱上的分离度($R_{x,y}$)与混合分数(m)、单一固定液色谱柱上的分配比例(k)和峰宽度(σ)的关系:

$$R = t_a [a(1 - m) + b(m)] / 2[c(1 - m) + d \times m] \quad (6)$$

式中 t_a 为氦气的滞留时间;

$a = (k_{0,x} - k_{0,y})$, $k_{0,x}$ 和 $k_{0,y}$ 分别为化合物 x , y 在单一固定液色谱柱上的分配比例,此固定液在混合色谱柱上的混合分数为 $(1 - m)$;

$b = (k_{1,x} - k_{1,y})$, $k_{1,x}$ 和 $k_{1,y}$ 分别为化合物 x , y 在另一个单一固定液色谱柱上的分配比例,此固定液在混合柱上的混合分数为 m ;

$c = (\sigma_{0,x} + \sigma_{0,y})$, $\sigma_{0,x}$ 和 $\sigma_{0,y}$ 分别为化合物 x , y 与 $k_{0,x}$, $k_{0,y}$ 相应的标准偏差(对称峰的宽度为 4σ);

$d = (\sigma_{1,x} + \sigma_{1,y})$, $\sigma_{1,x}$ 和 $\sigma_{1,y}$ 分别为化合物 x , y 与 $k_{1,x}$, $k_{1,y}$ 相应的标准偏差。

作者利用这一公式预测了K-3, K-4 和 K-5 柱上的分离度,并与实测的分离度进行了比较,结果列于表5。

表5 烃类在不同配比混合柱上预测和实测分离度(R 值)

色 谱 柱 物 质 对	TX-100 ($m=0$)*	K-3 ($m=0.22$)		K-4 ($m=0.48$)		K-5 ($m=0.80$)		AP-M ($m=1.0$)
	实测 R	预测 R	实测 R	预测 R	实测 R	预测 R	实测 R	预测 R
苯/环己烯	4.3	2.5	2.5	1.1	1.1	-0.4	-0.4	-1.0
环己烯/环己烷	2.5	1.9	1.8	1.4	1.5	1.1	0.9	1.0
环己烷/甲基环戊烷	1.8	1.7	1.7	1.7	1.9	1.7	1.8	1.1
甲基环戊烷/2,4-二甲基戊烷	1.4	1.0	1.0	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6
2,4-二甲基戊烷/正己烷	0.8	0.9	0.5**	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2
正己烷/3-甲基戊烷	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.7	0.5	0.6

* m 为混合分数,即非极性固定液在混合固定液中所占的分数(重量)。

** 由于重迭过多而造成的测量误差。

由表5看出,预测的分离度与实测的分离度是比较符合的。由表5中的数据可作出分离度对混合分数的关系图,由此可找到要达到一定分离度时所需采用的混合分数(见图8)。

从图8可看出,如果柱子保持在1.6米的长度,用AP-M和TX-100按任何比例配制混合色谱柱都无法分开表4中所列的两对物质对:甲基环戊烷/2,4-二甲基戊烷和正己烷/3-甲基戊烷,因为它们的整个分离度曲线都是在 $R = \pm 1.5$ 的区域內。

由作者的初步实验结果(表5和图8)可看出,式(6)对预测混合固定液的分离度有很大的实际意义。式(6)的适用范围有待于进一步的工作来说明。

分离度(R)与柱长度(L)的关系

已知

$$R = \sqrt{n}(\alpha - 1)/2(\alpha + 1) \quad (7)$$

和

$$n = L/H \quad (8)$$

式中 n 为理论板数; α 为相对滞留值; H 为等板高度。

把式(8)代入(7)得

$$R_1/R_2 = \sqrt{L_1/L_2} \quad (9)$$

式中 R_1, R_2 分别是长度为 L_1, L_2 的二根柱上的同一物质对的分离度,此两根柱仅仅是长度不同,其余如所用固定液等都完全一样。

从应用的角度,当一定柱长度不能达到所需的分离度时,可以应用式(9)来推算出所

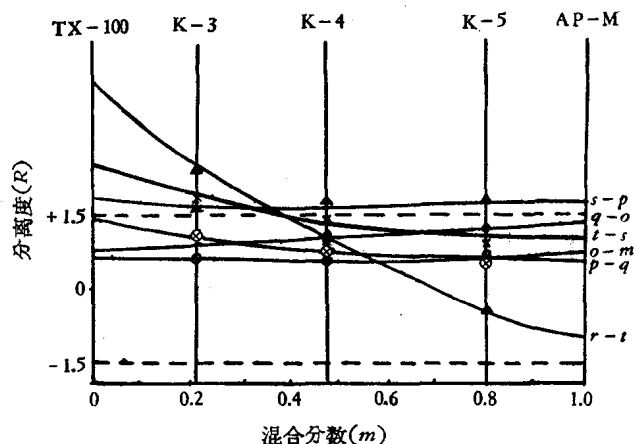


图8 混合柱上分离度与混合分数的关系图

▲为 $s-p$ 的实验值; ●为 $q-o$ 的实验值; ×为 $t-s$ 的实验值;
○为 $o-m$ 的实验值; ⊙为 $p-q$ 的实验值; △为 $r-t$ 的实验值。

需的柱长度。表6是作者利用式(9)推算 K-3 柱由原来的 1.6 米加长至 2.96 米所应具有的分度与在 2.96 米的 K-3 柱上所实测的分度的比较。从比较结果可看到预测值和实测值是相当符合的。应用分度与柱长度的关系式,在实验条件允许的情况下可以弥补给定固定液的不足而达到一定的分析要求。

表6 长柱*的预测及实测 R 值

物 质 对	预 测 R	实 测 R
苯/环己烯	3.4	3.1
环己烯/环己烷	2.4	2.2
环己烷/甲基环戊烷	2.3	2.2
甲基环戊烷/2,4-二甲基戊烷	1.3	1.3
2,4-二甲基戊烷/正己烷	0.7	0.8
正己烷/3-甲基戊烷	0.8	0.7

* 此长柱为 2.96 米长的 K-3 柱。

结 论

将计算极性的物质对改为苯和环己烷,并改用正己烷求相对滞留值之后, Rohrschneider 的极性分类图可用于 C_5 以上至沸点为 83°C 的烃类。

可以制备与某单一固定液有相同极性的混合固定液,可得到相同的色谱馏出次序,但分离度不能完全一致,有时还会相差较大。利用 Hildebrand 提出的分离度与混合分数的关系,由单一固定液色谱柱的实验数据预测具有最佳分离度的混合色谱柱,可以解决实际的分离问题。

参 考 文 献

- [1] L. Rohrschneider, *Z. anal. Chem.*, **170**, 256 (1959).
- [2] H. J. Maier, and O. C. Karpthy, *J. Chromatog.*, **8**, 308 (1962).
- [3] J. H. Purnell and M. S. Spencer, *Nature*, **175**, 988 (1955).
- [4] 俞惟乐,气体色谱中混合固定液的应用,中国科学院兰州化学物理研究所,1963 年 3 月(未发表资料).
- [5] 俞惟乐等,气体色谱法,中国科学院兰州化学物理研究所,1964 年 3 月,122—127 页(未发表资料).
- [6] 三宅坦和三戸岡宽之,日本化学杂志, **84**, 593, 923 (1963).
- [7] P. Chovin, et J. Lebbe, *Separation Immediate et Chromatographie* (ed., G.A.M.S.), 1, rue Gaston-Boissier, 1961, p. 90.
- [8] W. H. McFadden, *Anal. Chem.*, **30**, 479 (1958).
- [9] M. Singliar, A. Bobak, J. Brida und L. Lukacovic, *Z. anal. Chem.*, **177**, 161 (1960).
- [10] G. P. Hildebrand and C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **36**, 47 (1964).
- [11] S. Dal Nogare and R. S. Juvet, *Gas-Liquid Chromatography, Theory and Practice*, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 123.

汽油馏分中沸点为 100°C 以下单体烃的气液 色谱定性研究

俞惟乐 馬秀英 赵明儒 呂祖芳

在前一篇报告^[1]中,我们叙述了分析 100°C 以下单体烃的简易气液色谱方法,但是对一些色谱峰的定性鉴定没有作深入的探讨,也没有考察使用这方法分析其他油样时可能还存在什么困难。为此,本报告通过分析另一个 50—100°C 天然油样,对色谱馏出峰进行了较深入的鉴定研究。

关于色谱峰的定性鉴定,我们是通过下述四个方法进行的:

- (1) 用已知碳氢化合物来核对有关色谱峰的馏出时间;
- (2) 把 50—105°C 的天然油样用精密分馏柱(约 50 理论层)切割为 13 个窄馏分。用联合散射光谱、红外光谱和气液色谱分别对 13 个馏分进行了分析,然后对比光谱和色谱的结果;
- (3) 借助于文献所记载的数据;
- (4) 用制备型色谱柱对一些不能用上述三种方法鉴定的馏分进行分离,冷凝和收集,然后用红外光谱鉴定所收集馏分的组成。

本报告着重采用了上述方法(2)和方法(4),以弥补方法(1)和方法(3)的不足。

实 验 部 分

本实验所采用的分析色谱仪^[1]和制备型的色谱仪都是自制的,二者的构造基本上相似。在制备型色谱中,为了减少样品从指示计到收集系统的滞后现象,指示计的构造不同于分析色谱仪所用的指示计。制备型色谱柱的馏出物只有一小部分是流进指示计,大部分的馏出物是流进收集系统。制备型色谱仪的进料系统也不同于分析色谱仪所用的进料系统,进料头的外管绕有电炉丝,内管绕有白金丝(易与玻璃焊接),并且内外管之间和内管中填有玻璃球或不锈钢片,目的是要增加热容和使样品汽化完全。制备型色谱仪的进料,指示和收集系统见图 1。

制备色谱仪的操作方法基本上与分析色谱仪的操作方法相似,所不同的是进料方式和指示部分。在制备型色谱中,样品的汽化很重要,汽化不完全会影响分离效率。当对制备色谱仪进样品时,先使载气停止流入柱内,等进料完毕后 5 分钟再通入载气^[2],这样有利于色谱柱效率的提高。收集时用的冷却剂为液体空气。

分析色谱的实验条件如下:

分析色谱柱 I 为邻苯二甲酸二壬酯柱。柱长为 2 米,柱内径为 4 毫米,固定液用量为 15% (载体:固定液 = 100:15, 重量)。载体粒度: 0.105—0.125 毫米。柱温: 76°C。载气(空气)流速: 20 毫升/分。指示计的工作电流: 70 毫安。

分析色谱柱 II 为 α -氯萘柱。柱长为 2 米,柱内径为 4 毫米。固定液用量为 3%,载体

粒度: 0.105—0.125 毫米。柱温: 30℃。载气(空气)流速: 20 毫升/分。指示计的工作电流: 70 毫安。

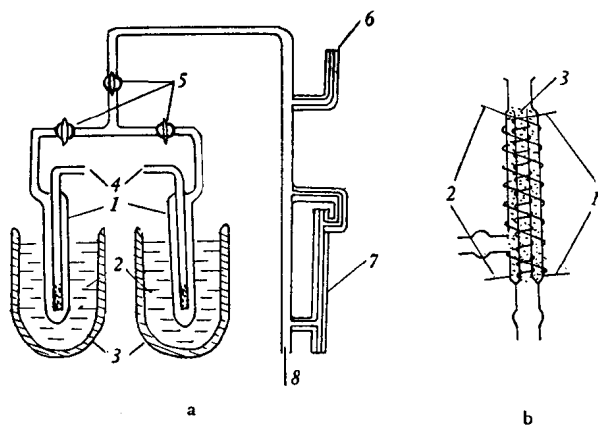


图1 制备色谱仪的部件简图

- a. 指示和冷凝系统: 1. 收集器; 2. 液态空气; 3. 保温瓶; 4. 放空管; 5. 活塞;
6. 接流速计; 7. 毛细管热传导池; 8. 接色谱柱出口。
b. 色谱柱的进料头: 1. 内管加热段; 2. 外管加热段; 3. 玻璃球。

所使用的制备型的色谱柱有三根。制备色谱柱 I 为二苯醚柱。柱长为 3 米, 柱内径为 6—7 毫米。固定液用量为 17%。载体粒度: 0.125—0.150 毫米, 柱温: 42℃。载气(空气)流速: 45 毫升/分。指示计工作电流: 80 毫安。

制备柱 II 为氯萘柱。柱长为 4 米, 柱内径为 12.5 毫米。固定液用量为 3%。载体粒度: 0.125—0.150 毫米。柱温: 30℃。载气(空气)流速: 150 毫升/分。指示计的工作电流: 80 毫安。

制备柱 III 为氯萘柱。柱长为 4 米, 柱内径为 6—7 毫米。固定液用量为 3%。载体粒度: 0.125—0.150 毫米。柱温: 26℃。载气(空气)流速: 45 毫升/分。指示计的工作电流: 80 毫安。

实验结果和讨论

(1) 经精密分馏切割 50—105℃ 天然油样为 13 个窄馏分的光谱和色谱的定性结果和色谱图, 分别见表 1 和图 2。各色谱图中峰号所代表的化合物见表 1。

由表 1 结果可看出, 通过光谱和色谱分析结果的对比, 使一些较复杂的未知色谱峰得到了鉴定。例如, 馏分 6, 7 和 8 中的 2, 3-二甲基戊烷, 2-甲基己烷, 3-甲基己烷, 顺 1, 3-二甲基环戊烷, 反 1, 2-二甲环戊烷, 反 1, 3-二甲基环戊烷等等没有已知的纯烃来核对, 但对比光谱和色谱的结果后, 可以比较可靠地估计出各个色谱峰的组成。

从表 1 结果还可以看出, 用色谱法可以分析馏分中含量较少的组成。例如, 用光谱分析馏分 1, 5, 6 和 9 时, 不能鉴定出含量较少的组成, 而用色谱时可以分离出各馏分中所含有的组成。

在馏分 6 中, 色谱分析有 3-甲基己烷的色谱峰, 但光谱没有鉴定出 3-甲基己烷, 这个矛盾有待于今后进一步验证。

(2) 天然油样宽馏分(50—105℃)的色谱定性结果和色谱图分别见表 2 和图 3。

从表 2 可看出, 在定性分析宽馏分时, 2,2-二甲基戊烷和 2,4-二甲基戊烷重迭为一个色谱峰,而在相应的窄馏分 4 中由于这两个组成的含量相对地增大了,所以在色谱图中明显地呈现出二个色谱峰,见图 2-4。在宽馏分中,3-甲基己烷、顺 1,3-二甲基环戊烷、反 1,3-二甲基环戊烷、反 1,2-二甲基环戊烷和 3-乙基戊烷重迭为一个色谱峰,而在相应的馏分 7 中,由于上述组分的含量相对地增大了,所以能将窄馏分中的上述混合物分得二个色谱峰,见图 2-7。表 2 的结果和 13 个窄馏分的色谱定量结果基本上相接近。

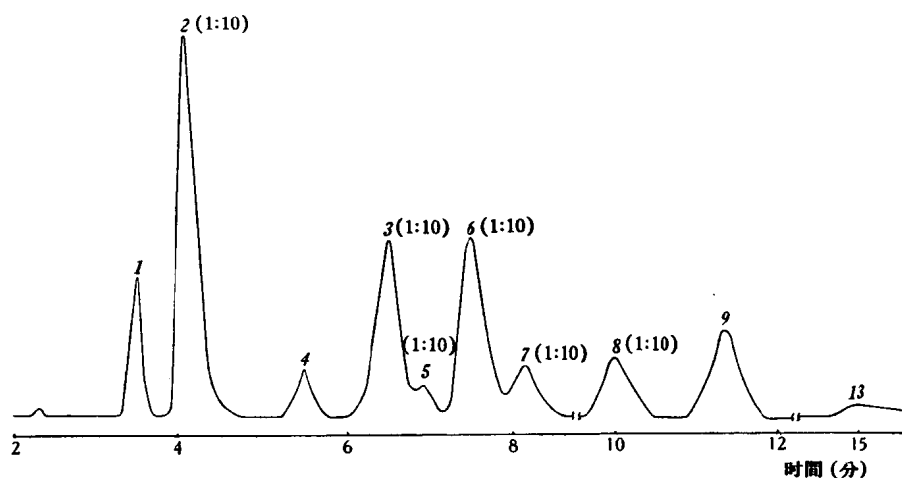


图 2-1 馏分 1 在分析色谱柱 II 上的馏出图

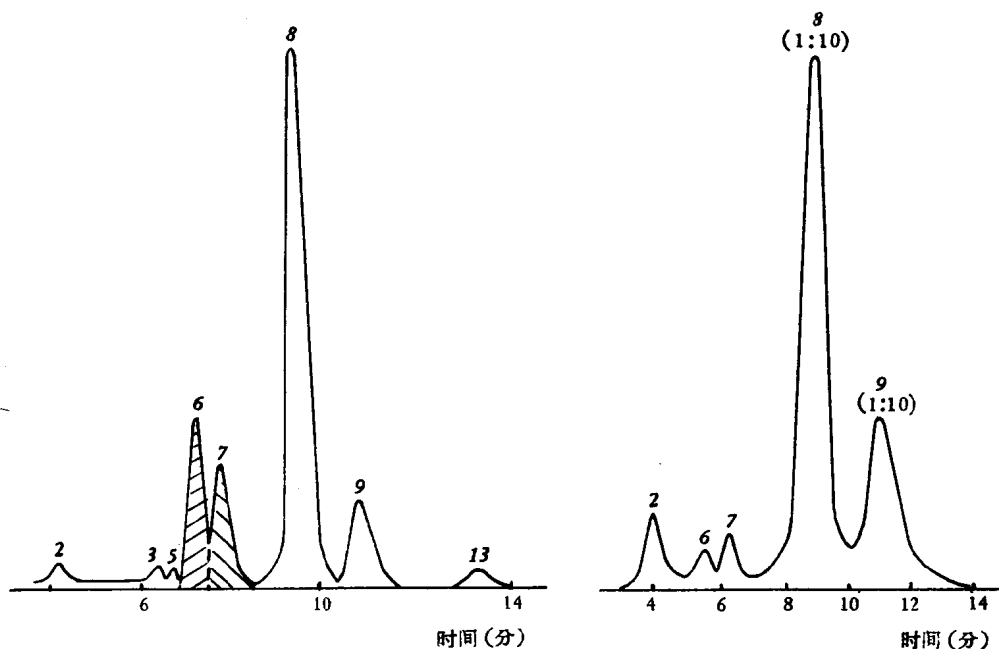


图 2-2 馏分 2 在分析色谱柱 II 上的馏出图

图 2-3 馏分 3 在分析色谱柱 II 上的馏出图

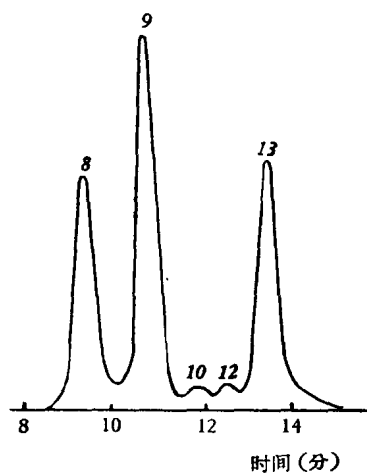


图 2-4 馏分 4 在分析色谱柱 II 上的馏出图

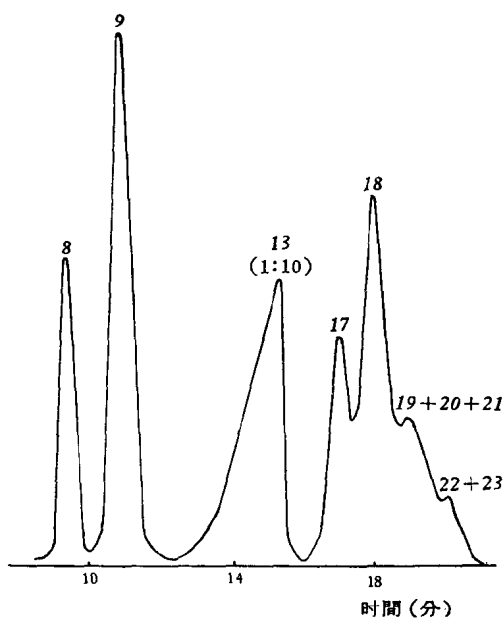


图 2-5 馏分 5 在分析色谱柱 II 上的馏出图

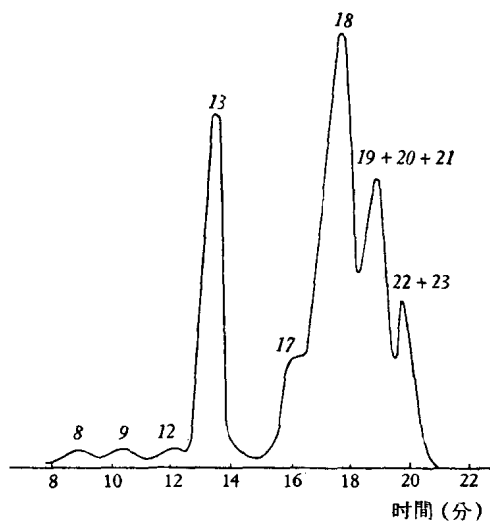


图 2-6 馏分 6 在分析色谱柱 II 上的馏出图

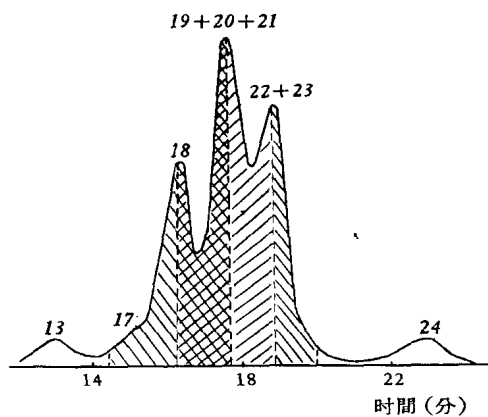


图 2-7 馏分 7 在分析色谱柱 II 上的馏出图

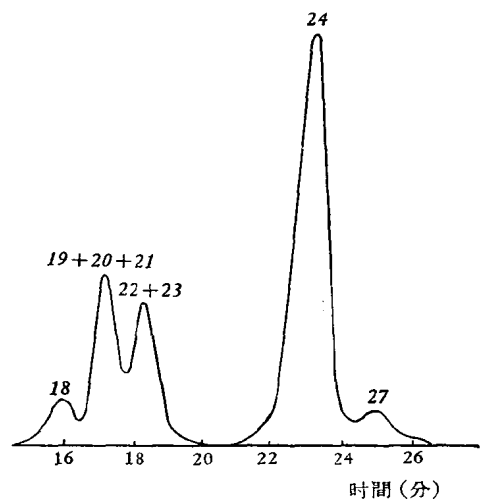


图 2-8 馏分 8 在分析色谱柱 II 上的馏出图

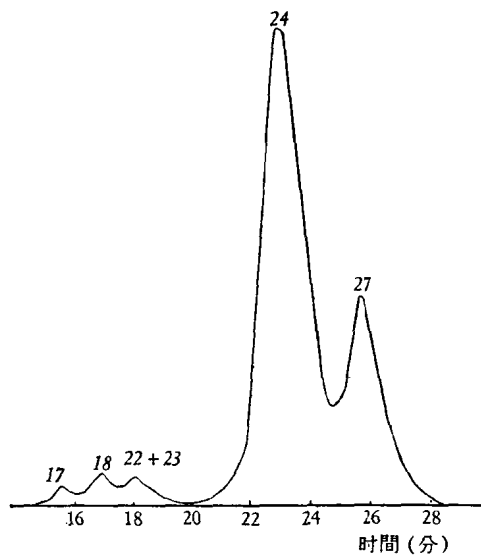


图 2-9 馏分 9 在分析色谱柱 II 上的馏出图

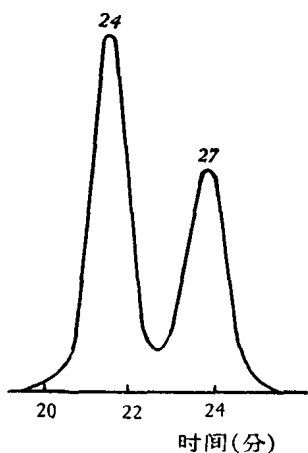


图 2-10 馏分 10 在分析色谱柱 II 上的馏出图

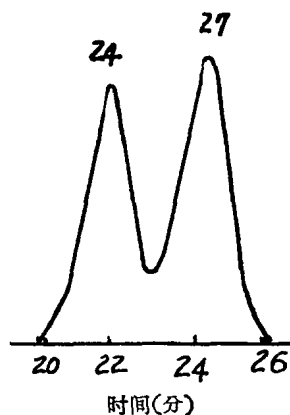


图 2-11 馏分 11 在分析色谱柱 II 上的馏出图

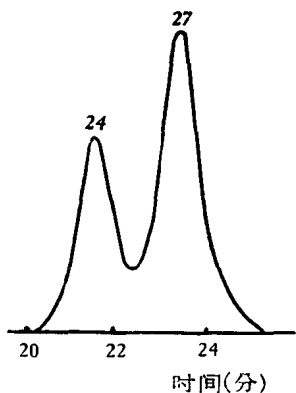


图 2-12 馏分 12 在分析色谱柱 II 上的馏出图

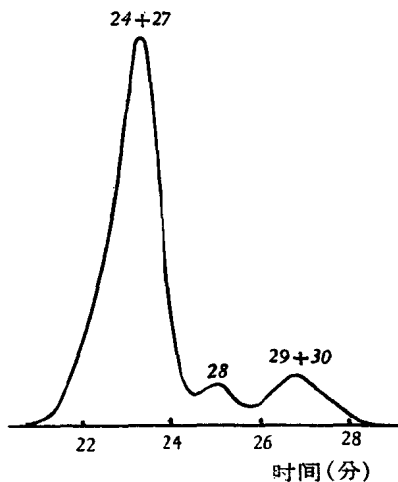


图 2-13 馏分 13 在分析色谱柱 II 上的馏出图

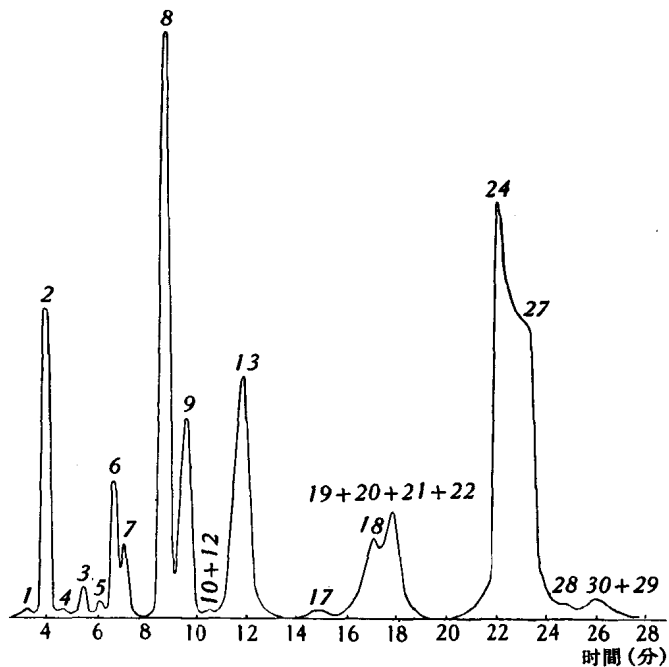


图 3 天然油样脱芳烃后的宽馏分(50—105°C)在分析色谱柱 II 上的馏出图

表1 50—105°C 天然油样窄馏分的光谱、色谱的分析结果*

馏分编号	碳氢化合物	色谱峰编号	光 谱		色 谱	
			红 外**	联合散射	分析柱 II	占宽馏分(50—105°C) 的%含量(重量)
馏 分 1 初馏点— 62°C	正丁烷				0.1	微
	异戊烷	1			1.0	微
	正戊烷	2	++++		33.2	0.5
	环戊烷	3	++		20.7	0.3
	2,2-二甲基丁烷	4			0.4	微
	2,3-二甲基丁烷	5	+++		微	微
	2-甲基戊烷	6	++++		24.8	0.4
	3-甲基戊烷	7			7.0	0.1
	正己烷	8			9.1	0.1
	甲基环戊烷	9			1.3	微
	环己烷	13			0.2	微
馏 分 2 62—68.4°C	正戊烷	2			0.8	0.1
	环戊烷	3			0.8	0.1
	2,3-二甲基丁烷	5	++		0.9	0.1
	2-甲基戊烷	6	+++	43	15.7	2.5
	3-甲基戊烷	7	++	有	11.9	1.9
	正己烷	8	++++	57	59.2	9.4
	甲基环戊烷	9	++++		9.9	1.6
	环己烷	13			0.9	0.1
馏 分 3 68.4—70°C	正戊烷	2			0.4	微
	2,3-二甲基丁烷	5			微	微
	2-甲基戊烷	6	++		0.2	微
	3-甲基戊烷	7			0.5	微
	正己烷	8	++++	95	79.9	5.7
	甲基环戊烷	9	++++		19.1	1.4
馏 分 4 70—78°C	正己烷	8	+++	36	19.9	1.3
	甲基环戊烷	9	++++		41.6	2.8
	2,2-二甲基戊烷	10			0.9	0.1
	2,4-二甲基戊烷	12			1.0	0.1
	环己烷	13	++++	64	36.6	2.5
馏 分 5 78—86.3°C	正己烷	8	++		3.0	0.3
	甲基环戊烷	9			6.5	0.6
	环己烷	13	++++	90	79.6	7.6
	2,3-二甲基戊烷	17			2.4	0.2
	2-甲基己烷	18			6.6	0.6
	3-甲基己烷	21				
	顺1,3-二甲基环戊烷	20			1.5	0.1
	反1,3-二甲基环戊烷	19				
	反1,2-二甲基环戊烷	22			0.5	0.1
	3-乙基戊烷	23				
馏 分 6 86.3—89.9°C	正己烷	8			0.2	微
	甲基环戊烷	9			0.4	微
	2,3-二甲基戊烷	17	++		5.8	0.1

(续) 表 1

馏分编号	碳氢化合物	色谱峰编号	光 谱		色 谱	
			红 外**	联合散射	分析柱 II	占宽馏分(50—105℃) 的%含量(重量)
馏 分 6 86.3—89.9℃	2-甲基己烷	18	++++	60	42.3	1.0
	3-甲基己烷	21				
	顺1,3-二甲基环戊烷	20			21.8	0.5
	反1,3-二甲基环戊烷	19	+			
	反1,2-二甲基环戊烷	22			9.9	0.2
	3-乙基戊烷	23				
	环己烷	13	++++	25	19.3	0.5
	2,4-二甲基戊烷	12			0.4	微
馏 分 7 89.9—92.7℃	环己烷	13			1.8	0.1
	2-甲基己烷	18	+++	61.5	24.8	1.7
	2,3-二甲基戊烷	17			(17是少量)	
	3-甲基己烷	21	++++	19		
	顺1,3-二甲基环戊烷	20	+++	14.5	41.4	2.8
	反1,3-二甲基环戊烷	19	++			
	反1,2-二甲基环戊烷	22		5	28.3	1.9
	3-乙基戊烷	23			(23是少量)	
	正庚烷	24			3.6	0.2
馏 分 8 92.7—97.8℃	2-甲基己烷	18			4.3	0.3
	3-甲基己烷	21	+++			
	顺1,3-二甲基环戊烷	20			18.6	1.3
	反1,3-二甲基环戊烷	19				
	反1,2-二甲基环戊烷	22			18.8	1.3
	3-乙基戊烷	23	++	11.3		
	正庚烷	24	++++	66.5	54.8	3.9
	甲基环己烷	27	+	9.2	3.7	0.3
馏 分 9 97.8—98.2℃	2-甲基己烷	18			0.3	微
	3-甲基己烷	21			1.5	0.2
	反1,2-二甲基环戊烷	22			2.1	0.3
	3-乙基戊烷	23			(22是少量)	
	正庚烷	24	79.4	82.5	74.5	9.8
	甲基环己烷	27	20.6	17.5	21.6	2.8
馏 分 10 98—98.9℃	正庚烷	24	62.6	59	60.7	5.8
	甲基环己烷	27	37.4	41	39.3	3.7
馏 分 11 98.9—99.2℃	正庚烷	24	52.8	49.5	47.0	2.0
	甲基环己烷	27	47.2	50.5	52.9	2.3
馏 分 12 99.2—99.5℃	正庚烷	24	44.0	39.2	37.0	1.3
	甲基环己烷	27	56.0	60.8	63.0	2.3
馏 分 13 99.5— 104.2℃	正庚烷	24	+++		13.4***	1.2
	甲基环己烷	27	++++	69.3	70.1***	6.4
	乙基环戊烷	29	++	11.2	12.2	1.1
	2,2-二甲基己烷	30			(30是微量)	
	1,1,3-三甲基环戊烷	28			4.3	0.4

* 表中的联合散射光谱数据是用 ИСП-51 型联合散射光谱仪测得的, 红外光谱数据是用 P-E21 型红外光谱仪测得的。

** 红外的定性数据是估计的结果(大量用++++表示, 中量用+++表示, 小量用++表示, 微量用+表示), 联合散射的定量数据是重量百分数, 色谱的结果是未经校正的重量百分数。

*** 馏分 13 中的 24 和 27 组成在分析色谱柱 II 重迭为一个色谱峰, 在分析色谱柱 I 上能分离成二个色谱峰, 所以馏分 13 中的 24 和 27 组成的定量数据是由分析色谱柱 I 换算而来。