

- 294108

燃料文献译丛

第 6 期

近代分析分离方法



燃料文献译丛编辑委员会编辑



科学出版社

273
020

燃料文献译丛

第 6 期

近代分析分离方法

編輯者 燃料文献译丛編輯委员会

出版者 科学出版社

北京朝阳门大街 117 号
北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

总經售 新华书店

1962 年 8 月第 一 版

书号: 2577 字数: 247,000

1962 年 8 月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

(京) 0001-4, 100

印张: 10 1/2

定价: 1.50 元

燃料文献译丛

第 6 期

近代分析分离方法

目 录

石油分析的近代趋向	W. H. 湯馬斯 (1)
色譜分析的近代发展	Ф. М. 謝米亞金 (12)
用于气体分析的色譜方法和仪器	A. A. 茹霍維茨基 H. M. 圖尔克利塔烏勃 (21)
特种气相色谱法	功刀泰碩 池田正等 (32)
毛细管气相色谱在石油工业上的应用	D. H. 德斯特 A. 苟耳德阿普等 (39)
用于气相色谱的热敏电阻的鉴定器	A. D. 达魏斯 G. A. 霍瓦德 (54)
在化学工业上的分子光谱分析	B. M. 楚拉諾夫斯基 (57)
微波谱及其在化学上的应用	Л. A. 勃柳門費利德 B. B. 沃耶沃德斯基 (66)
质谱在化学分析上的应用	Г. K. 拉夫罗茨斯卡娅 B. E. 斯庫拉特等 (70)
用于化学分析的核磁共振	W. G. 普洛克特 (83)
极谱分析方法的进展	С. И. 西尼亞科娃 (89)
X射线、γ射线的吸收分析法	品川睦明 矢野聖使 (102)
辐射源用于元素分析	J. S. 威柏雷 (111)
有机元素分析的进展	A. П. 捷連季耶夫 Ев. A. 捷連季耶娃 (115)
气相色谱用于微量碳与氢的测定	O. E. 宋德堡 C. 瑪雷施 (125)
超微量分析的进展	И. П. 阿里馬林 M. H. 彼特里科娃 (130)
石油分析的微量方法	A. R. 杰維斯 C. 利德耳 (138)
分子筛——新的精炼工具	P. W. 舍伍德 (146)
分子蒸馏及色譜綜合法分离石油中的高分子烃类	G. P. 謝尔坚科 И. A. 諾日金娜等 (152)
热扩散法分离碳氢化合物	Г. И. 基奇金 (158)
区域精制法	F. G. 海林頓 (162)

方
美
很

为
大
业

需

間
此

油
熟
損

理

石油分析的近代趋向

波韋耳 湯馬斯

H. Powell & W. H. Thomas, Journal of the Institute of Petroleum, Vol. 44, 19—28 (1958).

本文的目的是总结一下石油产品检验方法的最近进展和指出这一学科的未来趋向。本文所叙述的大多数工作是在 Sunbury-on-Thames 的英国石油研究室已经完成或正在进行的工作,但有时也包括一些别处、特别是美国的研究结果。

很明显,最重要的趋向是自动物理分析方法,它只用较老的成熟规程的几分之一的时间就可以获得多得多的资料。在绝大多数情况下,较新式的设备较贵,但是它们的耗资很容易由于获得更多的资料和节省炼制操作的费用而得到补偿,尤其象缩短油船停泊时间和减少因分析费时而时间过长地占用油槽的情况。

緒 言

石油工业的进展,特别是最近十年来的进展,需要相应地发展~~分析~~和~~质量~~的评价方法。从1938年以后,分析方法方面获得了最长足的发展,即使最粗略地看一下英国和美国的科学文献,也可以明显地看出,这种进展在最近十八年来总的石油研究工作中占有很大的比重。

第二次世界大战时期,由于高质量产品大量增长的需求和发展以及需要大规模生产为战斗机、车辆和船只所专用的特种燃料和润滑油,从而促进了石油工艺的这一分支的巨大发展。但是指导分析研究近代趋向的因素还在于当前交通工具的进展和石油化学工业的需求以及大大提高分析速度的要求。

本文中所讨论的发展主要有两个方面,其一涉及烃类和石油分析的最广阔的领域,另一个是仪器的应用和利用仪器分析以缩短分析时间,使它只占经典的化学和物理方法所需时间的一小部分。

就分析本身而言,必须考虑它的费用,这决定于两个主要因素,即每次测定所占的时间和每个工作人员的工资,按照现代涵义,一个有效的分析方法必须是经济和快速的,为此就必须尽可能地建立在仪器分析的基础上。

在炼制工业中,常因等候分析结果而使油船的停泊时间延长,或者使产品过久地占用油槽,而这样的耽误无疑表示着大量金钱的损失。现代仪器分析所费时间只及较老的成熟方法的极小一部分,因此即使设置仪器耗资较多,也可因消除船泊和油槽延误所造成的损失而得到补偿。

研究、设计和炼制操作中的石油分析,总的来讲,是极端复杂的,为了勾划出一幅易于理解的近代趋向的概貌,本文将在几个小标题下分节地加以讨论。

微 量 化 学

虽然在下面将可以看到,仪器分析方法是本文的主题,但是它们并不是分析极微量样品的唯一方法。最近几年来,微量化学已被成功地应用于石油分析,并已成为许多常规分析的基础。微量方法虽然准确性较差,但比经典方法快得多(例如碳氢含量分析)。燃烧定氧的 Untersaucher 法,由于它的准确方便很值得注意。微量方法通常比较快,需要较小的工作场所,设备也较便宜易做(除了一台比较精密的天平费用外),但是的确需要高度的技巧和经验。

已经建立起可以利用极少量原油地质勘探样进行相当完全的评估方法^[1,2]。这在五年前是不可想象的。事实上微量方法已被应用于整个石油检验领域,它已从专为分析有缺点轴承上微量润滑油^[3,4]发展到利用少于 1 毫升样品来测定闪点^[5]和蒸气压^[4]。

尽管微量方法速度快,由于需要较大的细心和熟练的技巧,除了某些例外,大量的用微量方法来代替常规分析方法看来还不是很现实的。然而,微量技术与光谱鉴定相结合后对打开地球化学这一领域,尤其有着很大的希望,而长期以来它在地质学上发展是较慢的。

化 学 方 法

最先进的化学技术在石油工业中的应用,只限于特殊的任务,如痕量杂质的测定。例如为测定铅重整原料油中铅浓度所建立的纸上色谱法,其可测浓度低达一亿分之一。在这个方法中,铅的浓度是由滤纸上品红色环状色谱图来估计的。这个方法不需要复杂的设备,并且在掌握了它的条件之后,也是比较快的。轻油中痕量铅也可用比色法测定^[6]。

比色法和分光光度法,在石油研究室中,事实上在许多无机分析方面是常用的,这些技术也被用于某些添加剂的测定,在某些石油研究室中,已经建立起一个测定甲乙酮中水含量(超过 0.05%)的快速方法,用亚硝酰亚铁氰化钠显色并与标准液在比色管中对比,整个测定只需十分分钟左右。

在测量痕量元素中一个具有充分发展前途的新技术是放射化分析^[7],该法包括样品照射,及其后的拟测元素放射性的测定等步骤,后一步通常是在利用化学方法分离之后进行的。对有些分析而言,例如,放射性同位素是 γ 辐射体,而不同核放射的 γ 射线又很易解析,在这种情况下就不需要预作化学分离。放射化分析的优点是极高的灵敏度,就许多元素而论,它的灵敏度远远超过光谱方法,因此,这对地球化学家似乎是很吸引人的。

关于石油工业的有关问题中应用放射性同位素的其他途径,则 Putman^[8] 在最近的文章中作过评论。

物 理 方 法

光谱法

虽然,由于仪器和技术近代发展的结果,辐射和质谱仪已经很好地用之于石油工业中的常规分析和研究分析,我们将要看到今后几年中这些物理测量在石油及其产品的分析

中将会起着更大的作用。

(1) **紅外光譜法** 在吸收光譜領域中,現在已經有双光束儀器,其中有适于直接測量的自動記錄式紅外和紫外光譜儀。這些儀器也擴大了光譜在定性和定量分析中的應用範圍;例如双光束紅外光譜中的微分技術^[9]提高了鑑別能力和測定混合物中少數成分的準確度,並且使得許多過去不可能進行的分析變得可能了。這一技術已經成功地用於許多分析中,其中有汽油中抗凍添加劑的常規測定和殺蟲劑配料的常規分析^[10]。

紅外光譜中另一新發展是分析固體物質用的溴化鉀壓片技術^[11]。以前室溫下固體物質的紅外光譜只能在溶液或液體分散介質中獲得。這些方法的缺點是溶劑或分散介質本身有特征吸收,因此所得譜綫既有分析物質吸收帶,又有溶劑或分散介質的吸收帶。在壓片技術中樣品和溴化鉀磨得很細,徹底混勻,然後在每平方吋 20 噸壓力下壓成約 13 毫米直徑和 1 毫米厚的片子,溴化鉀是紅外透明的,因此所得的只是樣品的譜綫。用這個方法,有 1 毫克左右樣品即可獲得滿意譜綫。一個改良的方法是^[12] 先將樣品溶于適當的溶劑中,然後將溶液噴灑于磨細的溴化鉀上,最後將溶劑蒸發掉,并按通常方法壓成片子。

極微量液體的紅外測定,因新型微量液槽的採用現在已經成為可能,在只有極少量樣品可以利用的情況下,能夠用這樣少量液態或固態樣品進行光譜測定,無疑是極有價值的,例如,引擎廢氣組成的分析便是一例。採用微量液槽還使氣相色譜和微量蒸餾所得小量餾分的測定成為可能。

至今,在工廠試驗室中紅外光譜測量一般只限于 3—15 μ 波長範圍,在這個範圍內,烴的吸收是與各種 C—C 和 C—H 鍵的基本伸展和變形頻率相聯系的,然而由於改進了儀器裝置,許多試驗室已開始注意到 1—3 μ 和 15—25 μ 區域,希望 1—3 μ 區域在結構和類型分析以及單個組分的定量分析中可以起作用,並且可以有證據認為,它對工廠液體產品的連續分析很有用。因為許多 C—S 和 S—S 頻率出現在 15—25 μ 區域,因此該區域對硫化物的研究很有用。

除了測定潤滑劑中某些添加劑以外,紅外光譜在潤滑油分析中用得不多,但是,在双光束儀器中把用過的油和新鮮的油進行對比,由所得的差示光譜圖中就可以知道油在使用過程中所發生的變化。Luther^[13] 確曾應用此法研究過純烴和油的氧化作用。

(2) **雷曼光譜法** 雖然雷曼光譜已被成功地用於烴的混合物的分析^[14],但在石油工業中是不會普遍得到應用的。它的主要限制是它不能用於有色樣品的檢定,因此它只限用於石油的低沸點餾分,並且即使在這個範圍它也不能和質譜法和紅外光譜法相比擬。

(3) **紫外光譜法** 紫外光譜法方面的趨勢是把測量範圍擴展到小于目前商品光譜儀波長下限的 2100 Å,較新類型的紫外光譜儀可以測量至 1860 Å,而 1860—2000 Å 範圍所得的結果似乎可以用來補充其他方法所獲得的資料,特別是有關單烯和芳香烴化合物。進一步擴展到真空紫外區域收效可能更大;現在已經設計出可以作為商品儀器的裝置,關於利用 1650—2100 Å 區域測量潤滑油餾分中芳香烴的價值問題,Burdett^[15] 已在他的文章中作了介紹。

紫外範圍另一個可能的發展是,在非吸收化合物中引入生色基團(如比色法那樣),然後測量添加基團的吸收峯強度。

紫外光譜還可用以指示非水滴定終點,在這種滴定中主要由於系統的高阻抗,pH 計的應用受到了限制。

(4) 質譜法 最近几年来, 質譜法也許已經成为檢驗高分子量物質的最強有力的分析工具^[16-18]。在这个領域內, O'Neal^[19] 已經很好地總結过質譜法在重油組成研究中的作用。用这个方法可以得出分子量分布和烴的类型組成。作为一个例子, 图1表示熔点为59—60°C 成品石蜡的分析結果 (以各个碳数分子中各种类型化合物的数量表示)。这样的分析, 据說准确度可达1%。据更动人的报导称, 結合物理分离过程和对于各种馏分的質譜分析可以得出潤滑油的組成。表1数据是我們所能得到的一个例子, 这是从热扩散柱中得到的分子量为435的两个

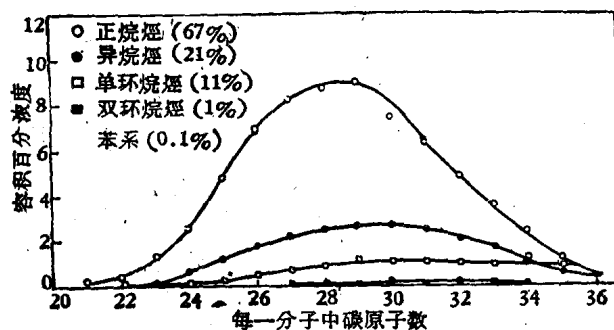


图1 一个飽和石蜡的質譜分析

表1 科威特寬殘油馏分的两个热扩散切割脫蜡飽和馏分的烴类型分析

烴 的 类 型	組成——容积百分数	
	1号切割馏分	5号切割馏分
飽和烴:		
异 烷 烴	56	—
单环烷烴	28	8
双环烷烴	11	12
三环烷烴	4	23
四环烷烴	1	20
五环烷烴	—	13
六环烷烴	—	8
七环烷烴	—	4
八环烷烴	—	1
单芳香烴:		
苯系	—	4
单环烷基苯	—	6
双环烷基苯	—	1
总 量	100	100
Z——数(C_nH_{2n+2} + Z)	+0.7	-5.8

录自 Proc. Fourth World Petrol. Congr., 1955 V/C 节。

容易地加以测定。这种选择电离, 在通常仪器中也可通过适当选择电子加速电压实现, 并且已經建立了低电压方法^[22] (电子加速电压为9—10伏特); 用以測定石油揮发油中不飽和成分。这就克服了应用普通質譜仪于裂化汽油分析的一个限制, 对于这种汽油, 它是无法把烯烴和环烷烴分离出来的。

(5) 核磁共振法 核磁共振法是第二次世界大战后发现的无綫电頻率光譜技术之

散柱中得到的分子量为435的两个科威特寬殘油馏分脫蜡飽和切割馏分的碳氢化合物类型分析結果。

沒有疑問, 把物理分离 (如色譜、蒸餾和热扩散) 与質譜分析結合起来, 将会获得很多有关油和蜡組成的新資料。

过去, 質譜法虽在有限范围内已被用于鉴别化学結構, 现在由于Beynon^[20] 論文中所发表的工作, 这类应用受到了更大的注意。然而要得到最好的結果, 必須具有足够的分辨力, 与通常分析用質譜仪不同, 它不用单位質量的积分倍数, 而应用精确的元素原子量数据。

質譜仪另一个有意义的发展是一反現有商品裝置的电子轰击电离而改用另外的电离方法, 在这些电离方法当中, 有光电离和場致发射, 它們对定量分析、化学动力学和表面化学研究将很有用。它們均有只产生分子离子从而所得譜綫比較简单的优点。其次, 在光电离子源中, 其能量可能只使某些类型的分子电离。Lossing^[21] 曾发现, 氦气灯只使不飽和烴电离, 因此对烯烴和烷烴的混合物, 得到的只是烯烴的譜綫, 其結果是极低浓度的烯烴也可以很

一^[26]。它是基于許多原子核似乎具有核自旋的性質，当把这样的原子核置于磁場中时，就发生能級分裂，每一能級与核矩对磁場的一定趋向相对应，当受到一定无綫电頻輻射的誘导而能級間发生跃迁时就会产生核磁共振譜，这种輻射頻率是原子核的特征。在高分辨情况下，产生共振的精确頻率与核所处的化学环境有关，这主要是由于周围电子的局部磁效应所造成的。例如， CH_3 、 CH_2 和 OH 基中質子共振頻率各不相同，如图 5 中不同有机化合物的核磁共振光譜所示的那样。并非所有原子核呈現这种現象，并且分布最广的碳、氧和硫 (C^{12} 、 O^{16} 和 S^{32}) 的同位素的核自旋为零，它們不产生核磁共振。但是由于質子共振的存在，并且因其在分子中所处的特定环境而发生所謂“化学轉移”的頻率轉移，这一技术仍然提供了烴和其他化合物的另一种分子“指紋”。美国各石油研究室已經利用商品装置(图 2)开始这一領域的工作。

现在要評定这一技术的全部潛力还为时过早，但就目前可以利用的資料而論，它似乎将成为最有希望的工具^[27]，并且无疑地，将补充其他光譜和物理方法在定性、定量和分子結構分析中的不足。甚至这一技术还可在工厂生产中用以进行連續分析。

(6) 发射光譜法 在开始应用于石油工业中的許多年以后，发射光譜只限于微量分析，很少涉及到石油产品的质量。实际上，它們只用于那样情况下的无机分析，即或因試样組成过于复杂

(如原油灰成分分析) 化学分析很費时，或因拟分析的元素浓度过低，化学分析相当困难。然而，近年来，由于潤滑油中添加剂的应用和柴油机使用的增多，发射光譜在“石油光譜”大家庭里不再那样孤独。已經建立起不經灰化而直接測定潤滑油中添加元素的可靠方法，并且应用直接讀数光电装置

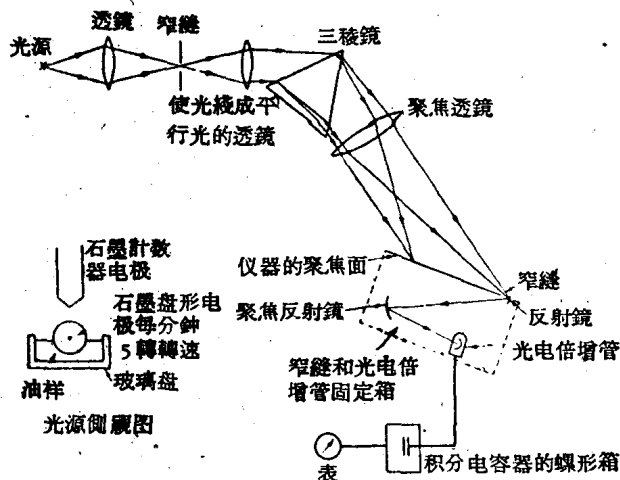


图 3 Higler 中型石英直讀光譜仪示意图

美国已經广泛应用，并且无疑地将在那些使用柴油機車的国家中得到推广。

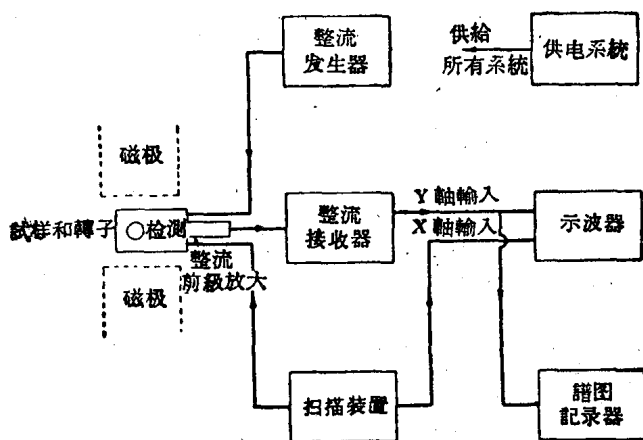


图 2 具有电磁极的高分辨核磁共振光譜仪图解

方法，并且应用直接讀数光电装置(图 3)大約只需 6 分钟就可定出油中某些指定元素的含量。这种装备也可用以測定废机油中含鉄量，作为評价磨損的一个方法。在炼制厂实验室中，用此方法来代替目前那种費时的核对油品配料的硫酸化灰法也将是很有价值的。

在废机油^[23]中元素浓度的光譜測定法提供了一个評价柴油機車引擎磨損和决定保养和检修方案的快速和簡便的方法。这一技术目前在

(7) **火焰光谱法** 它的价值还未被人们充分认识,火焰光谱法已在许多实验室里应用于各种不同的分析,其中包括汽油中钠和四乙铅的测定,润滑油评价中钙的分析以及催化剂和原油中钠的测定,这一技术对本色非常敏感,而且如果样品中含有多种元素时,可能还需要预作化学分离。它最适用于大量相似样品的分析。一个简单的非色散光度计,在英国石油研究室中正被用以测定催化剂、燃料和原油中的钠。

X 射线法

X 射线法在许多研究项目中已经找到了用途,但是它在石油分析中最有价值的用途,毫无疑问还在于用以快速测定较重产品中的硫^[28]。硫可定量地吸收 X 射线,这一效应是 X 射线法快速测定烃蒸馏产物、原油和残渣中全硫的基础。化学方法需要几小时,这个方法每次测定则只需几分钟,但是只限于含硫量大于 0.05% 重量的物质。X 射线吸收法目前在许多炼制厂中用来进行硫的常规测定,而在某些厂中测定可以突出地多达每天 30 次,这一技术还可用于四乙铅的测定^[29]。

分析化学家正越来越广泛地利用 X 射线衍射设备,例如用于沉淀的化学组成分析、纯度鉴定以及粒度测定等。最近出版的 ASTM 衍射图索引卡片大大地扩大和简化了这一“指纹”系统。新式的设备包括一个具有精密操纵机构的高压 X 射线变压器、幅度很大的曝光计时器和具有可以精细调节焦点和连续抽空的全金属 X 射线管。种类繁多的靶子材料相应地提供了较大的可用波长范围,而一个旋转阳极型的 X 射线设备可以提供更强的细聚焦的射线束。

X 射线荧光光谱技术与光学发射光谱相象,并且可以期望它们彼此间能够相互补充。已经知道有很多用处,其中最值得注意的是各种催化剂的元素分析(Ni, V, Fe, Cu, Pt)^[30], 燃料油和原料油中钒、镍和铁的分析^[31](经过灰化过程)以及润滑油中钙、钡和锌的直接测定^[32]。与光学发射光谱相反,这一技术可用于连续过程的分析。

另一受到某种程度注意的 X 射线分析技术是 X 射线吸收光谱^[33]。它胜过荧光和光学发射方法之处在于它可不受本色的影响,因此,对高含量的元素分析它比其他方法更受欢迎。

光散射法

随着裂化柴油更多地用作柴油机燃料就产生了预测该种燃料贮存稳定性的问题。超显微粒子在介质中能在各个方向上散射光线的能力似乎提供了解决这一课题的钥匙。对于大小任意分布的极小粒子,光的散射在各个方向上是十分均匀的,但当粒子增大时,前进方向上光的散射增强。粒状物质的出现和增长与不稳定性有关,因而在视觉或其他方法还远不能觉察之前就可以借助光散射测定而加以检验。已经建立起一种预测柴油机燃料贮存稳定性的方法^[34], 到目前为止所得的结果趋向于肯定光散射方法在这类工作中的价值,并且目前已有相应的仪器出现(图 4)。除了应用于柴油以外,光散射技术还可用于评定燃料油的稳定性和研究汽油中胶和沉淀的生成过程。

与此相近的一个评定石油产品稳定性的方法是用分光光度计测定光密度,或更精确地讲,测定通过一定厚度介质由散射所引起的光的总损失^[35]。

电化学分析法

电化学分析法正在越来越大的规模上得到应用,在许多研究项目下正在进行,某些旧有方法正在新技术的基础上加以改进。

(1) **极谱法** 极谱法在无机分析中已使用多年,它已经涉及到许许多多的分析问题。近几年来对各种硫化物的极谱分析予以很大的注意^[34-38]。最近,即使就建立已久的这一技术本身而论也有进一步的发展,新型的极谱仪用起来比原先的要许多优点^[39,40]。一个值得研究并且在石油分析中的价值似有增长的是方波极谱。这种极谱的特点是在电池的变电势上迭加一部分小的交流方形波电势,通过适当的电子线路,消除所有多余的电池电流,从而使极谱图上只记录下反应成分的电流。它是一个由一系列发生于各种离子半波电势处的峰组成的导数型极谱。它的某些用处已经发表^[41],与通常类型的极谱相比,它在金属离子分析方面的主要优点是:

- 1) 较大灵敏度;
- 2) 较少的化学预处理;
- 3) 即使几种组分的浓度差别很大,也可同时测定。

曾有这样的报导,现有商品方波极谱仪已能测定可还原性离子浓度低达 $2 \times 10^{-7}N$,而其灵敏度可不受高浓度离子(在通常类型极谱图中将出现干涉峰)存在的影响。

阳极解离技术和“chronopotentiometry”或“等电流电势计”技术,从痕量元素分析的角度着眼,目前正在受到注意^[42,43]。前者是首先将元素用电解法沉积在电极上,然后用相反的极谱过程加以定量^[44]。在等电流电势计的方法中电解在恒定的电流下进行,同时记录下电压时间曲线,一定电压下的时间间隔是与元素的浓度成正比的。

(2) **滴定法** 构成石油分析重要部分的容量分析,其趋势是越来越多地使用电化学方法。它们包括电势滴定、电流滴定、电量滴定以及更新的高频滴定等技术。

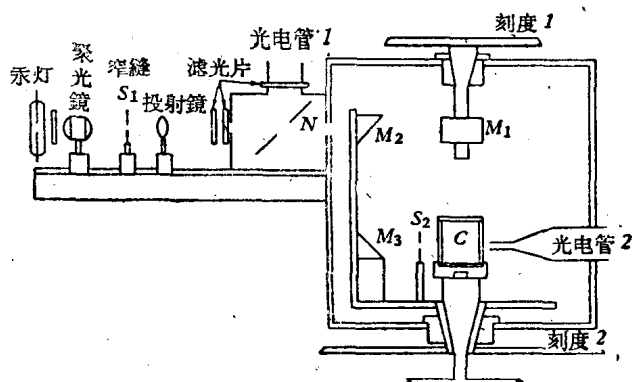


图4 光散射仪

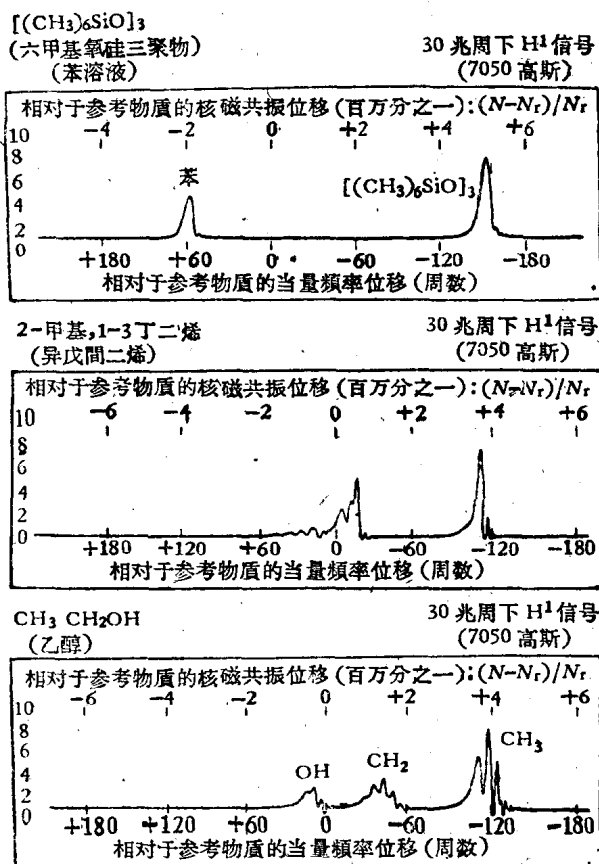


图5

这些方法,不仅克服了许多与终点颜色变化相联系的困难,并且还有它们自己独特的应用领域,如在水和非水滴定中缺乏适当的颜色指示剂或滴定溶液的浓度过低等。

常用的电学滴定技术之一就是测定油中硫醇及其酸值和碱值,以及包括柴油在内的直馏馏分中的碱性氮电势滴定^[45]。电流滴定^[46]用于喷气燃料中硫醇硫的测定。自动滴定仪目前已有商品供应。

高频滴定技术可能成为非常有用的工具,因为它与其他电学方法不同,它不须在测定液体中插入任何电极,反应容器置于高频电场中,由于液体的电学性质能够影响测定系统的高频电流,因而随着反应的进行,电学性质的改变就能通过检流计或任何其他合适的记录仪器指示出来。

自动和連續分析法

近几年来有关自动化及其在未来工厂操作中可能起的作用,已经发表过不少文章。但是还没有普遍地意识到,它早已在分析实验室中找到了应用,并且随着物理测定方法使用的日益增多,在将来石油工业中许多分析将会实现自动化。

除了重量仪和其他光谱仪外,实验室仪器的自动化还包括 ASTM 型蒸馏装置^[47],电势和电量滴定仪^[48]和高温燃烧定硫装置。最惊人的自动化实验室装置也许要算是高温燃烧定硫设备了,它在 8 小时内可以测定 50 个样品。这一方法已在 1956 年 ASTM 手册中发表。然而它的用途只限于沸点高于 177°C 的物料。

自动闪点测定装置适用于质量检定试验,它已成功地用于产品装卸过程中有否沾污的检查。

工厂用型仪器包括红外和紫外分析器,质谱控制器,連續记录式折光计,流动比色计,介电常数记录器,連續流动粘度计,初沸点记录器和蒸气压测定装置。红外分析仪,虽然其中有一些因为缺少熟练的维修人员还未完全成功,但一般地讲似乎还是成功的。蒸气压测定仪目前已有三种。

目前关于应用光谱于工厂流程的控制问题正受到很大的注意。

色譜法

在质谱法之后,石油分析领域中最突出的新发展无疑要算气体色谱法了。关于这个题目已有许多刊物和专论^[49],即使粗略地翻阅一下发表的文献,也可发现它作为一个分析工具的潜力是惊人的。

这一技术的重要发展绝大部分是最近五年的事,并且,在可以预见的将来,在石油实验室中必将牢固地建立起气体定量分析的方法,和出现为此而设计的商品仪器。

气-液色谱法在目前最为普通,它仅需比较简单的装置,其中包括:

- (1) 一个能够引入极少量试样(通常对气体仅需 1 毫升以下,液体仅需几微升)的进料系统。
- (2) 一个恒温并能控制在 0.1°C 以下操作的色谱柱,样品的各个组分就在其中进行分离。
- (3) 一个检测和連續记录系统,测量从柱中逸出的蒸气浓度或总量,最常用的检测器是热传导池。

(4) 冲洗气体,它在一定的流速下将样品带过柱子。

应用此法于气体分析,其简便之处在于大多数气体混合物都能很好分离并且各个組分的鉴定也不困难。主要問題是在于設計和制造一个可靠、正确和操作简单的通用实验室仪器。

这个方法对于液体烴的分析在某些方面比之气体分析更为有效。它有操作快、分离效率高、結果容易解释的优点,因此它有可能成为一个設備不算太費且又不需高度訓練操作人員的常規分析工具。

为控制炼制目的,最好建立针对解决特殊問題的简单装置而不是去建立复杂的通用仪器。为工厂目的,过程控制中所遇到的大部分困难应当能够及早解决并且还应能够提供商品仪器。在某些比較简单的工厂,这些控制器最后可以变为操纵器,它通过复杂的計算系統而按照产品規格进行操作。

在研究领域中,最有兴趣的发展无疑是找寻具有更大特异性能的新型色譜柱填料以及采用目前已在出現着的一些极灵敏的检测器^[50,51]。

热扩散法

虽然在高沸点物質的組成分析中,質譜仪无疑已經成为最重要的分析工具,但是它能得到数据的多少在很大程度上决定于質譜分析前分析物質的分离方式和分离程度。除了較老的分离方法如分餾和硅胶吸附以外,热扩散法将会起十分重要的作用。

电子显微鏡法

关于电子显微鏡在石油工业中应用的可能性重又引起了注意,許多美国公司目前正在应用电子显微鏡檢驗潤滑脂,它对燃料油稳定性和潤滑油渣滓清除的評定可能也有用处。

粘度法

对于简单流体,在毛細管粘度計或射流粘度計中进行简单的粘度測量就可以描述出它們的流动行为。然而許多流体并非是简单流体,其流动性質是复杂的,因此表征它們性質的唯一有效途径是通过視粘度对切速度或切应力作图的方法。如果被測物質处于均匀切速度下,則复杂系統粘度数据的数学分析可以簡化,但在毛細管粘度計情况下这是不可能的,而对同軸圓筒型粘度計也是很难成功的,因为这时它的間隙必須十分細小。这一困难以及操作中的問題,在用錐板型仪器时可在相当程度上得到克服。被試驗的流体(少于0.5毫升)受切于固定平板和微錐狀轉碟(轉速控制在每分鐘1到1000轉范围内)之間。

嵌在板里的热电偶(直接与流体相接触)可以測量溫度。板还装有套子,一定溫度的水可在其中循环。錐速度直接与切速度成正比。錐体的粘滯阻力由指示器指示,它与切应力成正比。可变范围很大的切速度是通过电子控制的馬达轉速来实现的。当流体样品在錐和板的对称狹窄間隙中受切时,錐体上的粘滯洩引力在一精密电动机机械力矩动力計上产生了一个力矩。这一力矩被传至一电測仪器,并在一有效长度25吋和实长5吋的精細刻度尺上給出明确的讀数。这一装置可以作为一个試驗方法进展的一个典型例子,它可以精确快速地得到結果,不須严格的訓練并且可以很容易地用于工厂的操纵和測量。

数字计算机法

数字计算机在美国很多应用于计算气体和液体（包括高分子量范围）的质谱分析结果。它们也被应用于生产过程数据和费用的计算，并且建立炼制操作的线性规划的工作目前也正在进行中。关于这些仪器的远景曾在一次报告会上作过讨论^[52]。

统计法

分析过程中误差来源的检查及其相互关联常常是分析化学家的一个重要课题，但是只是在过去十年中才对统计近似法的价值有所认识。英国和美国均有统计委员会从事石油试验方法的检查及其精密度的评定。这些委员会的工作已经发现许多分析过程的精密度和重复性较先前设想的要低得多，统计工作者在拟订协作试验项目以纠正这种状况的工作中也给了很大的帮助。

对于一个分析和试验方法的精确度没有一个合理的估计就无法确定实验结果的真正意义，因此，在应用任何一个试验方法之前，关于它的精确度的评定是很重要的。

讨 论

综上所述，可以看出最主要的趋向是采用仪器分析，这些方法各有其特点，例如改进了精密度和或提高了灵敏度，但是它们都有一个共同的优点，那就是提高了分析的速度；在许多情况下，用新的方法，分析在几分钟内即可完成，而较老的化学方法则需要几小时。可是要是认为经典的化学方法已经毫无前途，唯有物理学家（大多数仪器方法主要由他们引入）才是最有作为的话，那也是不正确的。相反，最终的解决还得依靠物理学家和化学家的紧密合作，这样才能为一个特殊的分析目的确定一个最好的分析方法。

然而，进一步的应用仪器分析也带来许多问题，其中最重要的是：

- (1) 如何最有效地利用近代方法所节余的时间？
- (2) 如何影响到对于人员的要求？

第一个问题极大程度上决定于实验室的组织工作，在炼制厂常规试验室中有些情况下使用新方法可以减少人员，但另一方面，在同样时间内使用同样人力则可得到更多的结果。这样，工厂管理就可完全建立在分析数据的基础上。对许多过程，特别是当有严格的特殊要求或最大限度回收产品显得相当重要的情况下，这是非常重要的。

在研究性试验室中，近代方法由于速度快，可以用来获得更多分析数据，这样更易解释研究结果和发展研究工作。此外，由于较新技术既减少人员又节省时间，使得许多以往受到该二因素（费用和速度）限制而未能开展的研究工作现在可予指望，例如进行废油元素分析以研究引擎的磨蚀问题。

关于人员问题，常规的分析人员，还可以象过去一样，用未受过高等教育的技术助手，因为虽然许多仪器设计和结构非常复杂，但它们的操作却是简单方便的，并且在许多情况下保养也并不困难。但是若要从这些新技术中得到最大的好处，那末一个分析实验室就需要有一些水平较高的物理学家和化学家，他们能够保证最大限度地应用那些额外数据，从而帮助工厂设计工作者和化学研究工作者更好地解释结果。其次，一个有能力的分析工作者能够以越来越多的时间致力于为新装置设计新方法，以便为研究人员和设计人员

提供更多或更好的資料。

然而,必須了解,許多仪器和技术目前只在研究和設計的領域中有用。但是也应理解到,今天的研究在許多情況下將是明天的常規。

还应当了解到,对于一个特定的分析或試驗,有許多方法可以利用。每一种方法有它的优点和缺点,因此方法的选择决定于試样的来源、組成以及必需的数据,例如,气体分析目前有很多方法,其中包括低温分餾法、質譜法、紅外光譜法和色譜法。分析研究人員未来的任务之一就在于評價这些方法,并且根据具体条件为每一特殊分析选择适宜的方法。

参 考 文 献

- [1] A. R. Javes, C. Liddell, W. H. Thomas, *Analyt. Chem.*, 1955, **27** (6), 991.
- [2] A. R. Javes, C. Liddell, 15th Annual Congress of Pure and Applied Chemistry, Lisbon, sept 1956.
- [3] R. F. McKibben, *Lubric. Engng.*, **2** (1), 15, 1946.
- [4] H. Levin, A. B. Morrison, C. R. Reid, *Analyt. Chem.*, **22**, 188, 1950.
- [5] P. McCutchan, D. A. Young, *Analyt. Chem.*, **24**, 1947, 1952.
- [6] M. E. Griffing, *et al.* *Analyt. Chem.*, **29**, 190, 1957.
- [7] "Recent Advances in Radioactivation Analysis." *Peaceful Uses of Atomic Energy*, **15**, 73, 1956.
- [8] J. L. Putman, *J. Inst. Petrol.*, **43**, 215, 1957.
- [9] H. Powell, *J. appl. Chem.* In press.
- [10] A. D. Harford, E. Thornton, N. G. McTaggart, Paper presented at 22nd mid-year meeting at Philadelphia, May 1957.
- [11] E. R. Wilkinson, W. C. Price, "Molecular Spectroscopy." London: Institute of Petroleum, 1955.
- [12] D. N. Inge-Brightson, A. L. Smith, *Analyt. Chem.*, **26**, 1765, 1952.
- [13] H. Luther, "Molecular Spectroscopy." London: Institute of Petroleum, 1955.
- [14] B. F. Dudenbostel, Jr., "Molecular Spectroscopy." London: Institute of Petroleum, 1955.
- [15] R. A. Burdett, L. W. Taylor, L. C. Jones, Jr., "Molecular Spectroscopy." London: Institute of Petroleum, 1955.
- [16] M. J. O'Neal, Jr., T. P. Wier, *Analyt. Chem.*, 1951, **23**, 830.
- [17] R. J. Clerc, A. Hood, and M. J. O'Neal, Jr., *Analyt. Chem.*, 1955, **27**, 868.
- [18] R. A. Brown, F. W. Melpolder, W. S. Young, *Petrol. Process.*, 1952, **7** (2), 204.
- [19] M. J. O'Neal, *et al.* *Proc. Fourth World Petrol. Congr.*, 1955, **V** 307.
- [20] J. H. Benyon, *Microchim. Acta*, 1956, **3**, 437.
- [21] F. P. Lossing, ASTM E-14 Meeting, Cincinnati, 1956.
- [22] F. H. Field, S. H. Hastings, *Analyt. Chem.*, 1956, **28** (8), 1248.
- [23] Symposium on Lubricating Oils, ASTM National Meeting, Los Angeles, Sept. 1956.
- [24] J. E. Johnson, A. J. Chiantella, H. W. Conhart, *Industr. Engng Chem.*, 1955, **47**, 1226.
- [25] W. H. Armstrong, D. Milsom, H. P. Herbert, A. R. Rescorla, API Meeting, Montreal. May 1956.
- [26] R. E. Richards, "Molecular Spectroscopy." London: Institute of Petroleum, 1955.
- [27] R. B. Williams, Symposium on Composition of Petroleum Oils. ASTM 1957.
- [28] R. W. Cranston, Matthews, F. W. H., and N. J. Evans, *Inst. Petrol.*, 1954, **40**, 55.
- [29] J. F. Brown, R. J. Weir, *J. sci. Instrum.*, **33**, 222, 1956.
- [30] E. V. Dyroff, P. Skiba, *Analyt. Chem.*, 1954, **26**, 1774.
- [31] E. N. Davis, B. C. Hoeck, *Analyt. Chem.*, 1955, **27**, 1880.
- [32] E. N. Davis, R. A. van Nordstrand, *Analyt. Chem.*, **26**, 973, 1954.
- [33] R. E. Barican, *Analyt. Chem.*, **29**, 348, 1957.
- [34] J. N. Karchmer, M. T. Walker, *Analyt. Chem.*, **26**, 271, 1954.
- [35] R. Kalvoda, *Chem. Listy*, 1955, **49**, 1631.
- [36] H. V. Druschel, J. F. Miller, *Analyt. Chim. Acta*, **15**, 389, 1956.
- [37] S. Harrison, D. Harvey, *Analyst*, **79**, 640, 1954.
- [38] M. E. Hall, *Analyt. Chem.*, 1953, **25**, 556.
- [39] B. Breyer, F. Gutman, S. Hacobian, *Austr. J. Sci. Res.*, **3**, 567, 1950.
- [40] G. C. Barker, I. L. Jenkins, *Analyst*, 1952, **77**, 685.

- [41] G. C. Fenett, G. W. C. Milner, *Analyst*, 1955, **80**, 132.
- [42] J. G. Nikelly, W. D. Cook, 15th Annual Congress of the International Union of Pure and Applied Chemistry, Lisbon 1956.
- [43] M. M. Nicholson, J. H. Karchmer, *Analyt. Chem.*, 1955, **27** [7], 1095.
- [44] A. Hickling, J. Maxwell, J. V. Shennan, *Analyt. Chim. Acta*, **14**, 287, 1956.
- [45] ASTM Method D 1323—56.
- [46] J. S. Fritz, *Analyt. Chem.*, **22**, 1028, 1950.
- [47] ASTM Method D 86—54.
- [48] ASTM Method D 1323—54 T.
- [49] "Vapour Phase Chromatography," ed. D. H. Desty. London: Butterworths Scientific Publications, 1957.
- [50] N. Harley, V. Pretorius, *Nature, Lond.*, **178**, 1244, 1956.
- [51] S. A. Ryce, W. A. Bryce, *Nature, Lond.*, **179**, 541, 1957.
- [52] *J. Inst. Petrol.*, **43**, 101, 1957.

[錢秉鈞譯 芮尊宏校]

色譜分析的近代發展

謝米亞金

Ф. М. Шемякин, *Хим. наука и пром.* **4** [2], 216—223 (1959).

色譜分析方法的特点是,被分析物質的組分分布在两个互不相混的相之間,使它們得以分离开来。

物質混合物的色譜分离是該混合物各組分在两相間的空間不同分布的过程,然后以冲洗、頂替和沉淀方法将这些組分完全分开。这种分离的原因是,处于被称为溶剂的第一相(液相或气相)的被分析物質混合物的每个組分,与称之为吸附剂的第二相(固体或液体)或沉淀剂(在载体上)的相互作用不同所致。

色譜分析方法的发展

色譜方法与其他物理化学分析方法根本不同,这正象重量法化学分析与容量法分析或极譜法与比色法一样是各不相同的。分配色譜和离子交換色譜是新的化学分析方法,它們可与显微結晶法、点滴分析和分离分析法相比。色譜法可用于定性和定量的測定。目前,色譜方法可分为吸附色譜、离子交換色譜、分配色譜、沉淀色譜、絡合生成色譜、氧化-还原法(电子交換树脂)以及热色譜。取得了广泛发展的方法有吸附色譜(包括气体和蒸气)、离子交換色譜和分配色譜^[1]。

色譜方法的发展和应用均很广,这是因为基于完全不同原理上的色譜过程(吸附、离子交換、分配、沉淀、絡合生成、氧化-还原),它本身具有极大的灵活性和实现这种过程的条件也甚易改变之故,利用色譜方法可以解决一系列重要問題和具有现实意义的迫切問題,例如将极为复杂的混合物完全分离成各种組分,从而就能进行可靠的定性和定量分析。所分离的組分可具备极其相近的化学和物理性質(天然染料的混合物、合成染料、半成品、阻抑剂的混合物、鑷系元素盐类的混合物、光学异构体的混合物、各种同位素混合物等)。

另一个例子是物质均一性的实验 (Цвет 发现了 α -和 β -叶绿素的叶绿素分析), 因为在所有条件下均一物质只给出一个色谱区域。

又如, 在作合金、药物浸剂、润滑油、脂、燃料及化学试剂的标准化时, 色谱法可使我们能鉴定和分析两种分析样品。也可以在吸附剂上或载体上从极稀的溶液中分离物质和浓缩它们 (从废物和废水中分离铜和银, 从蛋黄中分离生物素, 从植物原料中分离出理论值的生物碱, 甚至从海水中分离出金, 等等)。亦可通过色谱途径来精制工业产品以除去杂质。例如, 用色谱方法可制取光谱纯的试剂 (如镧系元素的盐等), 基于精制物质与杂质的吸附性不同来精制有机酸、染料、烃类和燃料。

在控制产品和半成品的生产及原料方面, 可采用自动色谱方法。

离子交换法能帮助我们完全新颖地去解决水的处理和净化问题, 牛乳、血液和有机质液体盐类组成变化的问题。色谱法展示了确定分子结构的可能性, 例如, 同一种烃的异构体, 根据 Цвет 的色谱吸附顺序与它们的分离和分出的顺序是一定的^[2]。

色谱方法的潜力是非常大的, 因为它是建立在物理上各种不同现象的基础上。譬如, 分子色谱是在表面上的或吸附剂毛细管中的不可逆吸着过程; 离子交换时, 可发现不少于两个离子进行非定向再分配, 它们相互从吸附剂中顶替出; 分配色谱方法是基于物质在两种限定溶解度溶液间的分配。沉淀色谱则是基于沉淀物质在溶解度上的差异。

色谱方法较之比色法更有优点。比色法的缺点在于, 许多有色反应能在溶液中形成复杂的混合染色现象, 这种现象在测定物质和杂质中均有。植物提取物中存在的络定物质便属于杂质。在一个溶液中可呈现出几种染色, 例如含有钴同铁的矿石中, 会出现铁与钴和硫氰化物的染色。色谱法可以使所有这些染色物质在吸附剂柱上或纸上达到空间分离, 它们则以不同的染色带出现^[3]。

现时, 吸附色谱法分为迎头、冲洗和顶替三种分析方法。利用迎头分析法时, 混合物溶液导入预先用纯溶剂洗涤过的柱中, 该溶液在柱中流动至所分离之混合物的每个组分被吸进为止。顶替冲洗时, 这种初色谱用顶替剂溶液, 即其吸附性能大于所分离物质混合物每个组分的物质冲洗之。冲洗色谱法是建立在以纯溶剂冲洗被分离混合物初色谱的基础上 (Цвет 法)。现广泛采用的吸附剂有: 氧化铝、氧化镁、硅胶、各种活性炭、碳酸钙、膨润土和蔗糖。

已提出了许多新型结构色谱柱、分离混合物各单独组分的收集器、工业用制取有机和无机化学药剂及高纯燃料的装置 (氨基酸、烃类、糖类、维生素和抗生素) 以及控制提取液的自动装置。吸附剂的制备、标准化及其性质也有了颇大的改进。在吸附剂的变异方面有着很有意义的工作, 如含不同百分数 (25—0.1%) 硬脂酸活性炭柱子的应用, 有了二酮肟的活性炭及有 α -亚硝基- β -萘酚的活性炭柱子的采用。

离子交换法在分析化学上获得广泛的应用, 它用于测定溶液中盐类的总浓度。除去阻碍分析进行的离子、分离离子与非电解质以及除掉微量杂质; 离子交换色谱也用来分离和精制高分子化合物、亚硫酸碱液和生物碱等。此种情况下, 色谱近似分层计算法更为简便^[4]。该方法的作者们提出了两个和三个离子交换等温线公式、离子交换柱的近似计算、色谱形成的分析及放射色谱法实验验证计算的正确性。在离子交换色谱方面, 应用平衡吸着动力学条件下前沿各集中点移动速度的规律^[5]、Шилов 固定床前沿移动公式、Зельдович 线性比值以及色谱的基本原则, 即如果混合物各组分与吸附剂之间的吸附作用存

在着不同点的話，則任何液态或气态物质混合物在其移动过程中均通过分散物质来分离之。

在合成离子交换树脂时，最为重要的是制取易膨胀物质，因为这种物质具有最大的容积和不易破坏。离子交换树脂的膨胀度取决于亲水官能团的数目。离子交换的特性首先取决于交换常数，但是这种常数的计算方法尚未制定出来。然而，却可以确定离子的感胶离子序，例如碱金属、碱土金属及土族金属、卤素离子的感胶离子序，其顶替其他离子的性能乃沿此顺序而增长。已证明，离子交换的特性由 Debye-Hückel 常数决定之。

非平衡色谱理论，考虑到确立平衡时由于吸附物质在吸附剂颗粒和各颗粒间空隙的扩散而产生延迟现象，该理论在一系列工作中取得了发展^[6]。对于离子交换来讲，当离子交换常数大或一个离子受到另一个离子的猛烈顶替时（这时离子交换常数近于1），可求得物质固定面之过程动力学微分公式的简单解和明显解。

非平衡色谱理论考虑到了色谱过程的动力学和吸着物质质量与其在溶液中之浓度的线性关系。平衡色谱理论认为，物质与吸附剂之间能建立瞬间平衡，因此可忽略纵向扩散。不少研究工作者研究了离子交换动力学^[7]。作者们提出了描述动力学与液体中和吸附剂颗粒中扩散过程的方程式。发现了色谱区域宽度决定于扩散系数、吸附系数、吸附剂破碎程度及色谱分析混合物的移动速度。分配色谱的理论较为简单和明确；该理论是建立在物质液相间的分配上。此时，热力学平衡的条件要求两相的所有组分的化学势相同，或者是在此种温度下两相中各组分的活性比值应恒定。基于有机物质的分子结构，例如对卤素，可预知其分配系数值。

色谱过程的实现

在分配色谱方面，采用硅胶、硅藻土、淀粉、纸浆和橡胶作为载体。气液分配色谱有了颇大的发展，它采用恒定气体作为移动相来加速扩散。

该方法在色谱分离时可以各种形式进行之^[8]。

按动力学吸着方法，液相或气相通过由吸附剂构成的色谱柱固定层或膜。这常应用于吸附色谱和离子交换色谱。

也可以将槽中固体吸附剂（呈膜或下降粒子形式）置于非移动之液体或气体混合物中。在分析极稀溶液采用沉降吸附剂颗粒的吸附方法中，应用了这一原则^[9]。根据颗粒的比重尚可用漂浮颗粒。此种情形下，微粒的移动速度和它们与溶液或气体的接触时间，取决于颗粒的大小和密度以及介质的密度和粘度（按 Stokes 定律）。为了测定溶液中铜的微量浓度（1—100 γ /升）和其他的分析，设计了特殊的仪器。静力学方法时，则选择性吸附剂填置于液体中。在某些情况下，最好能同时移置吸附剂、被分离液体或气体。也可能尚有其他色谱分离方案。

有许多工作详细考察了色谱分析混合物组分的分离条件^[10,11]，这些工作表明，吸着过程和离子交换还不算是色谱，只有当这种过程反复多次后，在采用吸附剂、载体或离子交换树脂的发达表面的条件下有可能使组分得以分离。色谱方法中，在一个柱子的单位长度内有成十上百回的吸着—解吸过程在进行。这便保证了色谱方法具有很高的效率，譬如与精馏方法相比就可看出此点。

色谱区域形状的测定，其随时间的变化及混合物分离成单个区域的动力学之测定^[10]，