

中国科学院
石油研究所 ★ 煤炭研究室
研究报告集刊

第 3 集

1958

科学出版社

三

中國科學院石油研究所
煤炭研究室 研究報告集刊

第3集 1958年

目 錄

- (1) 在石油研究所進行的氣體色譜研究……………康 坦、盧佩章 (1)
- (2) 石油研究所關於液體色譜法的研究……………黃新芬 (5)
- (3) 用有色指示劑快速測定煙族組成的色譜分析法……………液體色譜組 (7)
- (4) 酚類和酸類的吸附分離……………液體色譜組 (17)
- (5) 用分配色譜和紫外光譜聯合法分析低級酚的單體組成……………液體色譜組 (24)
- (6) 用氣液色譜法分析苯破壞加氫的產品……………鄭祿彬、徐蔭晟 (36)
- (7) 六碳煙類蒸氣在硅膠上的吸附……………張大煜、臧環齡、郁蘊璐 (41)
- (8) 氣體體積色譜分析法……………合成產品分析組 (48)
- (9) 體積色譜法分析天然氣……………俞維樂、歐慶倫 (57)

- (10) 撫順頁岩油中硫化合物的族分析……………芮尊宏、郭和夫 (69)
- (11) 撫順頁岩粗輕油中低級酚的組成……………容 瑤、郭和夫、那崇武 (78)

在石油研究所進行的氣體色譜研究

康 坦 盧佩章

隨着人造石油及石油煉製研究工作日益發展，對產品分析工作提出了更為複雜和嚴格的任務。在氣體經的分析方面，1954年我們開始研究氣體色譜。由於當時國內不可能普遍採用標準的氣體來進行方法校正，使應用物理方法（如用熱傳導法）來鑑定流出後氣體組成發生困難，而且設備來源也成問題，所以我們首先研究了最簡便的氣體體積色譜^[1]。氣體體積色譜與化學方法比較，它能够解決單用化學方法分析不能解決氣樣中同時存在三種及三種以上飽和經時各組分的分析問題。與低溫分餾比較，它有下列幾個優點：所需樣品少，只要3—100毫升，而低溫分餾所需氣樣常在1立升以上；所需設備簡便，操作簡單快速；分離效率高，同時還可以分析含量極微的某些組分。與光譜法比較，光譜法所需設備國內來源不易，且價值昂貴，並需熟練的操作人員，同時還不能將混合物中各組分分離。

根據當時文獻報導，用氣體體積色譜尚未完全解決下列幾個問題：

- (1) 用活性炭作吸附劑的氣體體積色譜法分離 C_3H_8 和 C_4H_{10} ，當其中含量大於73%時^[2]，相互不能分離。
- (2) 應用以硅膠作吸附劑的體積色譜法將 C_3H_8 、 C_3H_6 、 $n-C_4H_{10}$ 、 $\alpha-C_4H_8$ 氣體混合物定量分離。用硅膠作吸附劑的氣體吸附色譜，以熱傳導作鑑定器時，雖然已有成功的報導^[2]，但未說明所採用的方法。
- (3) 用氣液體積色譜法分離 C_3H_8 、 $i-C_4H_{10}$ 、 $n-C_4H_{10}$ 、 C_4H_8-1 、反- C_4H_8-2 、順- C_4H_8-2 等混合物。

由於吸附劑來源不同，各工作者所用吸附劑性質各異，因此我們首先必需評價我國自己生產的吸附劑的性能，並找出應採用的分析條件。針對這些問題，我們進行了研究，並獲得了成功。

我們用撫順產活性炭作吸附劑，可以分析 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 的混合物，當其中 C_3 + C_4 含量達88%以上時，仍可獲得清楚分離^[3,4]。用熱處理方法改進沈陽產細孔硅膠的選擇吸附性能，可以用來分析 C_3H_8 、 C_3H_6 、 $n-C_4H_{10}$ 、 $\alpha-C_4H_8$ 的混合物^[3,5]。Бродский 採用了和我們同樣的方法來改進硅膠的性能^[6]。Туркельтауб^[7]和Свенцицкий^[8]在1956年底和1957年初報導了他們改進硅膠選擇性的方法是加5%的水，但吸附劑的性能不易保持（只能保持40小時）。他們是用熱傳導作鑑定器的。我們在1956年中已開始用丁酮酸乙酯作固定液的氣液體積色譜法來分析 C_3 、 C_4 等8種異構體^[9]。由於採用了較低的柱溫，可以防止丁酮酸乙酯的揮發，從而不但改進了色譜柱的選擇性能並且保持了柱的性質。1958年我們得到了Rouit工作的資料^[10]，他採用了以 Al_2O_3 作吸附劑的沖洗法氣體體積及附色譜獲得和我們相似的結果，用活性氧化鋁可使 C_4H_8-1 和 $i-C_4H_8$ 分離，但後者和反- C_4H_8-2 重疊。Rouit 用二甲甲酰胺作固定液獲得的結果最好，但用它不但不能使 $i-C_4H_8-1$ 同 C_4H_8-1 分離，也不能使 C_3H_8 和 $i-C_4H_{10}$ 分離。採用我們提出的以丁酮酸乙酯為固定液的氣液體積色譜也不能使 $i-C_4H_8$ 和 C_4H_8-1 分離，但可以使 C_3H_8 和 $i-C_4H_{10}$ 分離。

根據上述研究結果，我們提出了七種分析氣體經混合物的氣體體積色譜法。

1. 用活性炭作吸附劑的沖洗法氣體體積色譜，分析含有 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等成分的氣體混合物^[11]。

主要是採用了兩個活性炭色譜柱（大活性炭柱裝粒度為0.5—0.7毫米的活性炭50毫升，小活性炭柱裝粒度為0.5—0.7毫米的活性炭5毫升）。在室溫下用兩個色譜柱將 H_2 、 N_2 、 CH_4 分離，吸附能

較強的 C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 則留在較少的活性炭柱內, 升高柱溫 ($150^\circ\sim 260^\circ C$) 可在較短的時間內將其依次分離。樣品用量一般為 5—7 毫升, 全分析時間為 30 分鐘, 兩次平行分析誤差一般在 0.2% 以內。本方法特別適用於天然氣和加氫尾氣的分析。

2. 用氣體體積色譜和化學分析相結合的綜合性方法分析 CO_2 , C_3H_8 , C_2H_4 , O_2 , CO , H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 等十一成分氣體混合物^{[12]*}

採用化學分析法測定氣體中 CO_2 , C_3H_8 , C_2H_4 , O_2 , CO 等成分, 剩餘的氣體用與 [11] 完全相同的操作方法分析, 全分析時間為 1 時 30 分。

用這種方法分析 CO 加氫合成反應後氣體混合物, 根據 300 次分析結果統計可知, 誤差小於 0.3% 的分析結果, 對絕大多數組分來說都在 90% 以上, N_2 和 C_3H_8 的結果較差, 只有 87.6% 和 70.4%。這方法也適用於分析煤和頁岩乾餾後氣體的分析。

3. 用硅膠作吸附劑的沖洗法氣體體積色譜, 分析含有 $H_2 + N_2 + CH_4$, C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , $n-C_4H_{10}$, C_4H_8-1 等成分的氣體混合物^[5,13]

主要是用熱處理方法改進細孔硅膠的選擇吸附性能, 從而解決了 C_3H_8 和 $n-C_4H_{10}$ 分離的問題, 採用兩個色譜柱 (一個裝 12 毫升未經熱處理的硅膠, 一個裝 15 毫升經 $500^\circ C$ 熱處理兩小時的硅膠), 在室溫下將 $H_2 + N_2 + CH_4$, C_2H_6 , C_2H_4 分離, 留在裝有 $500^\circ C$ 熱處理硅膠的色譜柱內的 C_3H_8 , C_3H_6 , $n-C_4H_{10}$ 在 $130^\circ C$ 分離, 而 C_4H_8-1 則在 $160^\circ C$ 分離。若僅用一個裝有 42 毫升經 $500^\circ C$ 熱處理硅膠的吸附柱時, 在常溫可將 $H_2 + N_2 + CH_4$, C_2H_6 , C_2H_4 分離, 在 $100^\circ C$ 可分離 C_3H_8 , C_3H_6 , $n-C_4H_{10}$, 在 $200-250^\circ C$ 可分離 C_4H_8-1 ^[14], 全分析時間約 1 小時 30 分, 與已知配氣樣比較結果見表 1—II。

表 1. 各種分析方法分析結果與已知配氣的比較⁽¹⁾

分析方法 氣體組成%	I			II			III			IV ⁽²⁾					
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)			
H_2	37.8	38.0	0.2							37.8	37.6	0.2			
N_2	25.8	26.2	0.4	84.3	84.7	0.4				25.8	25.9	0.1	—	—	—
CH_4	20.0	19.6	0.4	—	—	—				20.0	19.7	0.3			
C_2H_6				—	—	—	3.3	3.3	0.0	3.3	3.4	0.1	3.25	3.28	0.03
C_2H_4	5.7	5.8	0.0	4.9	4.7	0.2	2.5	2.5	0.0	2.4	2.4	0.1	2.45	2.46	0.01
C_3H_8				3.5	3.5	0.0	4.1	4.1	0.0	4.1	4.0	0.1	4.14	4.08	0.06
C_3H_6	8.1	8.0	0.2	3.9	3.6	0.3	4.1	4.0	0.1	4.0	4.0	0.1	4.05	4.01	0.04
$n-C_4H_{10}$				1.5	1.4	0.1	1.6	1.6	0.0	1.6	1.7	0.1	1.56	1.54	0.02
C_4H_8-1	2.6	2.4	0.2	2.0	1.9	0.1	1.0	0.9	0.1	1.0	1.0	0.0	0.97	0.93	0.04
平 差	—	0.0	—	—	0.2	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—

(1) (1) 為配氣成分, (2) 為分析結果, (3) 為誤差。

(2) 為三次結果平均值, 其他氣體為 H_2 , N_2 , CH_4 。

4. 用活性炭和硅膠作吸附劑的氣體體積色譜分析含有 H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 ,

* 用色譜法分析水煤氣中小量 (約 0.5%) 甲烷時, 可將氣樣用量增大, 相應增加活性炭用量可獲得甲烷與氮氣清楚分離, 而使甲烷分析兩次平行誤差小於 0.1%。

** 丙烯以上烯烴的總稱。

*** 丙烷以上烷烴的總稱。

n-C₄H₁₀, C₄H₈-1 等成分氣體混合物^[13]

本方法用同時採用活性炭柱及硅膠柱的辦法, 完成上述混合物的全分析。第一個色譜柱用 42 毫升經 500°C 熱處理的細孔硅膠, 分析上述混合物後 6 種組分。第二個色譜柱用 50 毫升活性炭, 在常溫可將 H₂, N₂, CH₄ 分離, 設備及硅膠柱的操作溫度同 3。與已知配氣的比較見表 1-III。

5. 用硅膠作吸附劑的體積熱色譜法分析含有 CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, n-C₄H₁₀, C₄H₈-1 等成分的氣體混合物^[14,15]

由於應用了具有溫度梯度 (2.5°C/厘米) 並沿色譜柱向下移動 (2 厘米/分鐘) 的電爐, 使色譜區域得到壓縮, 而有利於分析含量極小的組分是本方法的特點。

但只有採用了 500°C 熱處理的硅膠作吸附劑時, 才能使 C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀, C₄H₈-1 完全分離。全分析時間為 30 分鐘。與已知配氣比較結果見表 1-IV。

6. 用綜合性氣體體積色譜法分析含有 H₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, C₄H₈-1, 反-C₄H₈-2, 順-C₄H₈-2 等 12 成分的氣體混合物^[9]

應用了三個色譜柱, 第一個色譜柱是氣液色譜柱, 以丁酮酸乙酯為固定液, 重 9.6 克, 担體為硅藻土保溫磚, 重 25 克, 用以分析 C₃H₈, C₃H₆, 及 C₄ 五個異構體, 並可將這些氣體和 H₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ 等分離。第二個是吸附色譜柱, 裝有 42 毫升在 120°C 乾燥過的硅膠, 可將 C₂ 與 H₂, N₂, CH₄ 分離, 並將 C₂H₆ 與 C₂H₄ 分開。用裝有 82 毫升的活性炭的第三個色譜柱分析 H₂, N₂ 及 CH₄。第一個色譜柱在 -30°C 操作, 其它兩個色譜柱在室溫操作。全分析時間為 220 分鐘, 設備同 [1], 重覆性見表 2。

表 2. 綜合性氣體體積色譜法分析氣體混合物的結果

氣體組成 分析結果%	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈ -1	反-C ₄ H ₈ -2	順-C ₄ H ₈ -2	平差
1	12.0	11.9	10.5	3.6	4.4	12.5	19.5	6.3	7.7	4.9	4.0	3.8	+1.1
2	12.0	12.0	9.8	3.4	4.9	13.0	19.7	6.1	8.4	4.4	3.8	3.0	+0.5
3	12.1	12.3	9.7	3.6	4.5	12.3	19.5	6.3	8.2	4.7	4.0	3.2	+0.4
4	12.4	11.5	10.6	3.5	4.0	12.8	18.8	6.7	7.4	4.6	4.4	3.5	+0.2
平均值	12.1	11.9	10.2	3.5	4.5	12.7	19.4	6.3	7.9	4.6	4.1	3.4	
最大誤差	±0.3	±0.4	±0.5	±0.1	±0.5	±0.4	±0.5	±0.4	±0.5	±0.3	±0.3	±0.5	
平均誤差	±0.1	±0.2	±0.4	±0.1	±0.2	±0.3	±0.2	±0.2	±0.3	±0.2	±0.2	±0.3	

7. 用綜合性氣體體積色譜法分析溶解在汽油中的氣體烷烴及烯烴^[16,17]

應用氣液色譜柱 (保溫磚+十六烷, 重量比為 100:40), 把 C₄ 以下的氣體烴與 C₅ 以上汽油餾分分離, 然後用與 3 相同的以硅膠為吸附劑的分析法, 將 C₄ 以下的烷烴烴分離, 全分析時間約為 1 小時。

以上七種氣體分析方法, 都用 CO₂ 作沖洗劑, 以體積法定量。此外, 隨着研究工作的需要和氣體色譜工作的進展, 在所內還建立了用其他方法進行定量的氣體色譜分析法*。

表 3. 配製成分與分析結果的比較

固定相	標 品	新戊烷	異戊烷	正戊烷	2-甲 戊	3-甲 戊	正己烷	甲 戊	環 戊	環 己	苯
二苯酮	標 (7) 配製		23.8		15.3	—	17.5	21.3	22.1	—	
	標 (7) 分析	0.9	6.4	15.4	16.0	—	18.2	20.4	22.7	—	
	標 (10) 配製	—	—	1.8	1.9	1.9	3.2	27.1	34.1	29.9	
固體石蠟	標 (10) 分析	—	—	2.6	1.5	2.0	3.0	27.1	33.9	29.9	

* 在所內以硅膠作吸附劑的體積熱色譜方法的研究工作中, 也進行了以干涉儀定量的研究, 但誤差較大 (兩次平行絕對誤差為 2%) [20]

1. 用滴定色譜分析氣體混合物中微量氣體煙以及分析氣體混合物中 C_5 以上煙類混合物^[18,19]。

由於採用了將氣體混合物中的煙類通過熾熱鉑絲燃燒成 CO_2 再以 $0.005N Ba(OH)_2$ 吸收，以 $0.005N HCl$ 反滴定剩餘的 $Ba(OH)_2$ 的方法進行定量，因而不僅提高了方法的靈敏度（能測定空氣中含量為 0.00006% 體積的甲烷），也使其誤差大大減小。在分析合成廢氣中 C_5 以上煙類混合物時（含量約為 20 克/立方米），以空氣作沖洗劑，先用 50 毫升經 $800^\circ C$ 處理 2 小時的沈陽產細孔硅膠將氣體中 C_4 以下氣體煙分離，然後再將 C_5 以上煙類自硅膠柱趕出，經鉑絲燃燒成 CO_2 ，用滴定法定量，全分析時間約 1 小時， C_5 分析結果兩次平行誤差一般為 $1-2$ 克/立方米。

2. 用氣液色譜法分析苯破壞加氫的產品^[20]

應用以保溫磚為担體，以固體石臘為固定液（重量比為 $100:20$ ）制成的色譜柱（長 5 米，內徑 0.5 厘米），用 H_2 作沖洗劑，以熱傳導法定量時，在 $50^\circ C$ 可分析正戊烷，2-甲基戊烷，3-甲基戊烷，正己烷，甲基環戊烷，苯及環己烷等 7 組分混合物，若換以二苯酮作固定液時，在 $78^\circ C$ 時，可分析新戊烷，異戊烷，正戊烷，2-甲基戊烷，3-甲基戊烷，正己烷，甲基環戊烷及環己烷等 8 成分混合物。全分析時間約需 2 小時，兩次平行誤差在 1% （絕對差）以內。

此外正在進行的研究有（1）用氣液色譜法分析 C_5, C_6, C_7 飽和煙混合物，（2）用氣液色譜法分析水煤氣合成產品中族組成，（3）用氣液色譜法分析水煤氣合成產品中中性含氧化合物的組成，（4）用氣體吸附色譜分析 $C_5 \sim C_{12}$ 正構烷煙的混合物。

報告收到日期：1958年8月15日

參 考 文 獻

- [1] Janák, J., Сборник Чехосл. Хим. Робат., 19, 700 (1954).
- [2] Жуховицкий, А. А., Туркельтауб, Н. М., Усп. Хим., 25, 859 (1956).
- [3] 盧佩章、康坦、關玉德，中國科學院石油研究所、煤炭研究室研究報告集刊，第1集，第1頁，科學出版社，1958。
- [4] 俞惟樂、歐慶瑜，中國科學院石油研究所研究報告與資料，第26號，1956年。
- [5] 盧佩章、關玉德、康坦，燃料學報，1, No.2, 146 (1956).
- [6] Бродский, А. М., Калинин, Р. А., Лавровский, К. Л., Хим. и технол. топлив и масел, No.8, 18 (1956).
- [7] Туркельтауб, Н. М., Кольбякина, А. И., Селеквина, М. С., ЖАХ, 22, 302 (1957).
- [8] Свищевский, В. П., Лулова, Н. И., Торасов, А. И., Зекова, Е. И., Завод. Лаборт., 22, 1399(1956).
- [9] 盧佩章、呂祖芳、吳惠芳，燃料學報，3, No. 4, 1958.
- [10] Desty, D. H. et al. C., Vapour Phase Chromatography, P. 291 Lond., 1956.
- [11] 盧佩章、康坦，燃料學報，1, No.1, 47 (1956).
- [12] 中國科學院石油研究所未發表報告。
- [13] 葛修齊、盧佩章，中國科學院石油研究所、煤炭研究室研究報告集刊，第2集，第24頁，科學出版社，1958。
- [14] Жуховицкий, А. А., Золоторева, О. В., Соколов, В. А., Туркельтауб, Н. М., ДАН СССР, 77, 435 (1951).
- [15] 盧佩章、關玉德，燃料學報，3, No. 2, 77 (1958).
- [16] 中國科學院石油研究所將發表報告。
- [17] 俞惟樂，燃料學報，2, No.4, 352 (1957).
- [18] Туркельтауб, Н. М., ЖАХ, 5, 200(1950).
- [19] 中國科學院石油研究所未發表報告。
- [20] 中國科學院石油研究所未發表報告。

石油研究所關於液體色譜法的研究

黃新芬

液體色譜法已廣泛應用於石油的研究工作上。幾年來，石油研究所應用吸附色譜和分配色譜，研究了天然石油、頁岩油、煤焦油等的化學組成，進行了烴類和非烴的族組成和單體成分的分析，以及各族化合物的分離。

在烴類方面，應用吸附色譜法進行了汽油餾分的分析和分離^[1]。對於烷—芳烴（直餾汽油）和烷—烯烴二元系（費托法合成汽油）的分析問題提出了改進的建議，並提出了夾帶置換法，來分離烷烴和芳烴；在與一般裂化汽油組成相近的範圍內，也提出了烷—烯—芳烴三元系的分析和分離的處理方法；此後在天然石油成分分析^[2]和一般反應產品的分析上已廣泛應用了吸附色譜法。

在潤滑油方面用活性炭吸附色譜法可以得到比尿素脫臘法凝固點更低的儀器油或航空潤滑油^[3]。採用矽膠吸附分離法，對延長及克拉瑪依原油的350—500°C餾分和高於500°C的渣油餾分進行潤滑油潛在含量的測定工作亦已獲得結果^[4]。

應用與天然石油相似的方法研究了頁岩油各餾分中烴族的分佈。將撫順頁岩油350°C以下的粗柴油餾分，用稀鹼稀酸及少量濃硫酸處理，除去非烴然後用實沸點分割為166~200°C，200~250°C，250~300°C，300~350°C四個餾分，分別以細孔矽膠為吸附劑進行色譜分析。以苯、甲醇依次將烷與環烷、烯、單環芳烴、多環芳烴、非烴化合物分離，去溶劑後即得各族組成的百分含量。同時並對撫順頁岩油柴油寬餾分（166~350°C）。不用酸鹼處理，而採用粗孔矽膠除去非烴，與上述方法進行了比較^[5]。此外，並提出頁岩油餾分中烴族組成分析的簡易色譜法^[5]。油樣用10克，油與矽膠比為1:20，只用一次色譜分離。烷烴中間流分採用溴價分子量法測定烯量後，並進行總烯量及總烴量的補正。去溶劑後折光率（ n_D^{20} ）在1.48以上即作為芳烴。該法分析油樣總共需時10小時左右，準確度達±2%。現階段限於柴油餾分的應用。

除了烴類的研究以外，對於含有大量非烴成分的頁岩油和煤焦油進行了一系列的工作。應用吸附色譜法解決了頁岩油烴與非烴的分離問題^[6]。採用粗孔矽膠為吸附劑，脫苯石油醚為沖洗液，以甲醛—硫酸試劑與對二甲苯苯醌試劑為分界的定性指標。研究了250~370°C和400~450°C，以及粗油和餾分的色譜分離與分析。對於非烴部分，以撫順頁岩油250~300°C餾程為對象，進行了進一步的分離。方法是繼脫苯石油醚將主烴沖出後，逐一用苯、乙醚、無水酒精為沖洗劑，使非烴進一步分離。證明脂肪類、吡啶類的中性氮化物集中於苯流分，吡啶類集中於乙醚流分。即中性氮化物與鹼性氮化物有明確的分離^[7]。

對於撫順頁岩油粗輕油的族組成的分析採用色譜與官能團測定法相結合，擬定了適用於頁岩油組成的分析系統^[8]。

在煤焦油方面應用了吸附色譜法對大同煙煤低溫焦油中性油進行了研究^[9]。將焦油經蒸餾分割出~325°和325~400°C兩個餾分，然後將二餾分分別用稀酸，稀鹼洗去酸、鹼性化合物。用色譜分析法肯定了中性油的芳香性質。在色譜分離所得的單環及多環芳烴濃縮物中，由元素分析結果證明除含有少量硫化物外，尚有相當量的含氧化合物存在。推論此含氧化合物可能屬於吡喃及苯駢吡喃系物。為了進一步驗證上述中性油中含氧化合物與芳烴的吸附性能的差異，以苯甲醚、二苯醚和苯駢吡喃三種含氧化合物與萘、菲配合成二元或三元混合物，用矽膠吸附劑進行了分離試驗，並且分離了大同煙煤焦油~325°C經色譜分離出含氧雙環芳烴餾分，再測定流出物的氧含量^[10]。

由於頁岩油和煤焦油中酸、鹼性分具有很大的經濟價值，對於酚類和吡啶類進行了單體組成含量

的研究。應用分配色譜與紫外光譜法相結合，研究了低級酚的成分。紙色譜用於低級酚 α -萘酚與 β -萘酚的定性分析上也已成功的使用。用 Whatman No. 1. 及 No. 4 濾紙，溶劑用環己烷、三氯甲烷與乙醇，其比例為27:3:0.6，顯譜用重氮化的胺基苯磺酸。也使用碳酸鈉飽和的仲丁醇為溶劑，分離酚類化合物與重氮化的胺基苯磺酸偶合的染料。前者可以確定隣位取代物，後者可以確定對位取代物，

以氯化銅—甘油處理的紙色譜與硅膠的柱色譜分離 3-甲基吡啶鎂分，用以鑑定 2,6-二甲基吡啶、3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶。也應用此法並配合紫外吸收光譜鑑定 $\sim 180^{\circ}\text{C}$ 吡啶系化合物。

對於低級脂肪酸的分析，採用了反相梯度分配色譜法可以進行 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的測定，用紙色譜法可以分析 $\text{C}_2\sim\text{C}_7$ 正構酸的含量。

報告收到日期：1958年8月

引用文獻

- [1] 彭少逸、黃新芬、虞鴻範，燃料學報，1, No.2, 109 (1956).
- [2] 張明南等，燃料學報，2, No.3, 203 (1957).
- [3] 于永忠等，中國科學院石油研究所未發表的報告。
- [4] 陳慶寧、張壽增，中國科學院石油研究所、煤炭研究室研究報告集刊，第2集，第40頁，科學出版社，1958.
- [5] 楊廉平、陳水海等，燃料學報，3, No.2, 85 (1958).
- [6] 唐學淵、郭和夫等，燃料學報，1, No.2, 131 (1956).
- [7] 唐學淵、郭和夫等，中國科學院石油研究所未發表的報告。
- [8] 郭和夫等，在1958年中國科學院石油研究所主辦的頁岩油研究報告會所作的報告。
- [9] 王洪、鍾衡，中國科學院石油研究所、煤炭研究室研究報告集刊，第2集，第13頁，科學出版社，1958.
- [10] 王洪、范傳熾，同上，第2集，第18頁，科學出版社，1958.

用有色指示劑快速測定 烴族組成的色譜分析法

液體色譜組

快速而準確的烴族組成的分析方法是石油工業上和石油加工研究上迫切需要解決問題之一。最近幾年來，利用螢光指示劑的色譜方法，在文獻上已有報導^[1-5]。但所用螢光指示劑均為專利，且使用螢光指示劑的方法需要在暗室中進行工作，這樣就使這個方法不能普遍應用。雖然 Harvey 等^[6]提出了用有色指示劑代替螢光指示劑，但是他們提出的有色指示劑在使用上有很大的局限性。在前人的工作基礎上我們提出了用新的有色指示劑快速測定烴族組成的色譜分析法^[6]。這種新的方法是根據指示劑與烴類在硅膠上吸附力的異同，以及烴類各族與指示劑反應特性來實現的。碘仿在硅膠上吸附能力與芳烴相近似，是指示芳烴的有色指示劑。Mooney, Reid^[7]研究了乙烯與碘的反應速度說明碘和晶體表面的主要影響，我們發現碘分散在硅膠表面上能增加碘與液體烴類的反應速度，當含碘硅膠與烴作用時碘即迅速作用變為無色，可作為指示烴類的有色指示劑。這樣，芳烴與非芳烴譜帶間，烴類與烴類譜帶間就有了明確可見之分界。根據上述原理並用已知烴組成試樣試驗結果，證明本方法可以應用在汽油餾分中總芳、總烯、總烷含量的測定，分析誤差一般在1%以內。與 Knight 等^[8]相近似的原理，本方法同樣可進行於汽油中含量極少之烴族的分析，誤差在0.05%或0.1%以下。本方法也可應用在煤油(200°~300°C)及重油(300°~400°C)餾分中烴族測定，但油樣必須用不含烴的稀釋劑事先進行稀釋，煤油試樣的分析誤差都在1%以內，但重油試樣的分析僅限於裂化產品或長測鏈單環芳烴含量極少之樣品，分析誤差在2%以內。一般汽油樣品分析在四根色譜柱並行操作下，八小時可完成八個樣品，煤油4~6小時完成四個樣品，重油6~8小時完成四個樣品。

實 驗 部 分

(一) 汽油的分析 (~200°C)

儀器與設備

整套裝置見圖1，並行四根色譜柱規格見圖2，色譜柱頂經金屬帽（詳見圖3）連至壓力穩定器，上具有壓力表，氣壓來源于壓縮空氣（或氮氣），由氣瓶所供給。色譜柱是由硬質玻璃吹制，分析段為內徑均勻的厚壁毛細管，內徑為1.6毫米左右，均勻程度必須在事先經過選擇，選擇的方法，先在各管中注入一定量水銀，記下水銀長度，然後使水銀在各管中移動並多處測量水銀的長度，長度的最大差別不得超過1%，一般注入水銀約10樞。

試劑

硅膠 上海泰仁廠所產細孔硅膠，磨取100~200篩孔，並在150°C活化6小時，10%甲苯的異辛烷溶液測定活性為14.2毫升/100克，方法按照 Михайлов 等^[8]的方法。

頂替劑 為無水乙醇。

有色指示劑

碘仿——芳烴指示劑。碘仿為一般化學純，使用時可取10毫克左右碘仿，事先溶於0.5毫升試

樣中。或可先制備碘仿硅膠，然後取 0.5 毫升該硅膠在真空時放在分離段中央以上的位置。制備碘仿硅膠的方法是將 100 毫克的碘仿放在棕色帶蓋的玻璃瓶中，然後將接近于室溫的上述硅膠 5 毫升左右放入用力振盪（約 10 分鐘）以使均勻，即成淺黃色近乎無色的碘仿硅膠，如貯藏過久或遇光綫則有紅色或深黃色出現，表示碘仿漸分解出碘，這便不能繼續使用，必須重行配制。

碘仿膠——烯烴指示劑。碘為一般化學純，並經昇華精制而得。碘仿膠的制備方法是將 40~50 毫克碘於密聚之磨口玻璃瓶中，然後加入剛活化好的熱硅膠 100 克左右，用力搖盪五分鐘成均勻的淡紅色硅膠，即可使用；存於乾燥器內，可經久使用。

試樣：

烷烴：由玉門直餾汽油經硅膠色譜製得純混合烷烴，甲醯濃硫酸或四硝基甲烷試劑無反應。

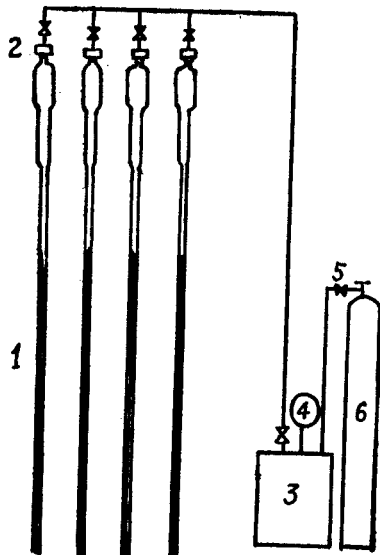
烯烴：由玉門疊合汽油蒸餾截取 85°—120°C 餾分，經硅膠色譜法截取純混合烯烴（無芳烴呈色反應），又經空白試驗證明無烷烴存在。

芳烴：由純苯（ $n_D^{20}1.5009$ ）甲苯（ $n_D^{20}1.4969$ ），1,3-二甲苯（ $n_D^{20}1.4972$ ）按等比例成混合液。

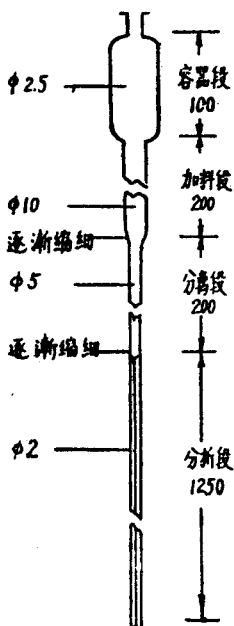
試驗方法：

在樣品中溶入一定量碘仿（按 10 毫克碘仿/0.5 毫升試樣的比例），為了避免與光綫直接接觸，樣品盛器最好用棕色玻璃。然後取出約 0.5 毫升該試樣準備注入已填充好的色譜柱中，（此時加料段分離段外面已套有黑紙套管，可用廢溫度計紙壳制成，長度為 40 厘米左右，直徑稍大，務使能在柱外移動）。色譜柱真空方法：先在分析段的末端堵以少量棉花，將碘仿膠由柱上口逐漸加入，令柱下端在橡皮墊上撞震，碘仿膠迅速由分析段末端增高，待碘仿膠的高度離分析段下端 25~30 厘米，經震動也不再下降後，加入一般活化硅膠，仍用同法填充，待高度伸入加料段 10~15 厘米且高度不再變動時為止。

（若用碘仿硅膠代替直接用碘仿加入油中的辦法，則在分離段中央以上處夾放 0.5 毫升碘仿硅膠，同樣該處防止光綫接觸）。當將 0.5 毫升試樣加入柱中時，必須加在硅膠面上而避免濺於管壁，待油樣全部浸入硅膠後，加入相當於一厘米高度的一般硅膠，然後沿壁四周加入無水乙醇 15 毫升左右，將加壓用金屬帽旋上，調節控制閥逐漸增加壓力（我們用的操作壓力由 0~1.8 公斤/厘米²），使油樣在加料段、分離段、分析段之流速分別為 4, 2, 1 分鐘/厘米左右。當樣品全部進入分析段，進行讀數前，柱中試樣仍然以黑紙套管包住（可將紙殼隨着柱中試樣向下移動），待樣品全部進入分析段後，此時柱中試樣依着烷、烯、芳、醇的層次流下，烷帶遇碘仿膠仍保持紅色帶，而烯帶前沿一進入碘仿膠時立即使之脫色，使烯帶保持白色，而芳烴帶由於碘仿的存在，呈清晰之淡黃色，若遇光綫碘仿逐漸分解出碘使淡黃色漸變為橘紅色。淡黃色芳烴帶前沿與烯的白色帶相銜接，而



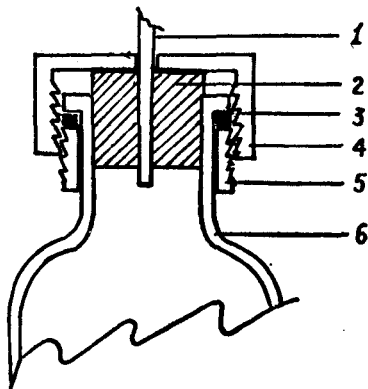
1. 色譜柱 2. 金屬帽 3. 壓力穩定器
4. 壓力計 5. 壓力控制閥 6. 氣瓶
圖 1. 全套裝置



長度單位為毫米

圖 2. 色譜柱

後沿與帶前沿有明顯的棕黑色交界綫。當芳—醇交界棕黑色進入分析段20厘米後，系統壓力必須恒定不變，進入30厘米後即可用紙尺（由以1毫米為單位之坐標紙制成）量各該經段之長度，燒帶長度



1. 銅管 2. 橡皮塞 3. 橡皮墊
4. 金屬帽外套 5. 金屬帽內層，
由半圓環相合而成 6. 色譜柱頂
圖3. 金屬帽與柱口聯接剖面圖

由紅色液體前沿至白色帶前沿，烯帶長度由白色帶前沿至淡黃色帶（或橘紅色）前沿，芳經帶長度由淡黃色（或橘紅色）前沿至醇—芳棕黑色交界綫（該綫上限整齊部分算在內，棕黑交界綫一般在3毫米以下）。以後，棕黑色綫下移每隔2厘米後量一次，必須在流動了10厘米的範圍中，由每次讀數計算出之各羥族含量最大相差不大於1%，才可取其平均數據作為分析結果，超過1%則必須重新做。若上述10厘米範圍的要求當棕黑綫已進入分析段50厘米以後才達到時，則實驗最好重做。為了讀數正確起見，可以先用蠟筆將各族交界處先作記號，然後各段長度用紙尺測量。羥族百分含量的計算按下公式進行，分母即為帶帶長度總和

$$\text{芳 \% (體)} = \frac{\text{芳帶長度 (毫米)}}{\text{分析段中樣品總長 (毫米)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{烯經 \% (體)} = \frac{\text{烯帶長度 (毫米)}}{\text{分析段中樣品總長 (毫米)}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{烷經 \% (體)} = \frac{\text{烷帶長度 (毫米)}}{\text{分析段中樣品總長 (毫米)}} \times 100 \quad (3)$$

若試樣中不含芳經則淡黃色（或橘紅色）帶與黑棕綫重合，芳經帶量不出來。不含烯經則白色帶不存在，因此使烷經帶後沿與芳經帶前沿相銜，其交界顏色尚可觀察。為了操作方便，若試樣已知其不含芳經則可不必使用碘仿指示劑，不含烯經則不必使用碘硅膠指示劑，上述二種情況操作中都不必避免與光接觸。所以在操作前試樣先作定性鑑定芳經或烯經是否存在。

實驗完畢後，柱中硅膠可用自來水沖出。在加料段與分離段硅膠可用連於水源之合適軟管伸入沖出。在分析段則先取去棉花，然後用附有長1.1米左右薄壁毛細管之玻璃管（可由外徑為0.8厘米左右軟玻璃管拉成，毛細管粗細必須合適，太細則水流不暢，太粗則在分析段中移動與硅膠流出均不易）沖洗，同樣，玻璃管端連於水源，毛細管端按水平方向伸入分析段，二端分別進行沖洗，待硅膠全部洗出後，將丙酮、乙醚依次淋洗後，用氮氣將柱子吹乾以備下次使用。

試驗結果與討論

1. 在有色指示劑選擇方面，開始時曾試用碘作為芳經指示劑，因碘與芳經在硅膠上吸附能力近似，（見表4中用碘為芳經指示劑的實驗結果），但對含烯的試樣即不可使用。碘仿與碘硅膠作為有色指示劑曾進行了下列考察，二種有色指示劑分別在兩根柱中進行了純芳經與純烯經的空白試驗，在一根柱中碘仿與純芳經一起移動，並無落後現象，在另一根柱中當純烯經流過分析段含0.04~0.05%碘的硅膠時，碘仿的紅色緊隨着烯經前沿而脫色，亦無落後現象。當純經流近柱下端時，取去棉花，輕敲去乾硅膠，然後將硝基甲烷 $[C_2(NO_2)_2]$ 試劑分別在柱的末端注入，一根柱中與芳經前沿反應呈芳經的特性呈色反應，另一與烯前沿反應呈烯的特性呈色反應。

2. 碘硅膠之碘含量不宜太多，否則不但引起在過程中烯消耗太多引起烯的數據偏低，而且脫色也不能完全，而使烷經交界不清，烯帶顏色亦不正帶。反之含碘太少，則使紅色太淺烷經交界也不易分清，實驗證明使硅膠含碘為0.04%~0.05%最為恰當，理論上消耗烯量遠在分析誤差範圍以內，而且烷經交界清楚易察。碘仿用量亦經考察，10毫克不致引起長度的變化。

用碘仿硅膠比用碘仿直接加入油樣的操作略優，由於加料段不必外圍黑套，便於觀察與控制加料段中油樣的流速（加料段的流速最為重要）。

由於柱中碘仿極易受光照射而分解出碘，遇了烯烴立即反應而使烯烴結果偏低，所以在操作過程中應儘量減少曝光的可能性。

在表1中所列為同一樣品在二根柱子內進行平行操作所得結果，其重覆性都在1%以內。

表2中所列用本方法所得結果分析誤差均在1%以下，八小時完成八個樣品分析，但如烯烴組成全為環烯時分析誤差擴大，但不超過2%。在表3中是進行已知不含芳烴之烷烴二元系樣品分析，只用硅膠指示劑，讀數時紅色段為烷，白色段前沿至醇前沿沿棕黑綫的長度為烯。在表4中是進行不含烯烴之芳烴二元系或不含烷之芳烴二元系試樣的分析，可只用碘仿指示劑，讀數時，以淡黃色（或橘紅色）的譜帶前沿沿棕黑綫的長度為芳烴，白色帶長度為烷烴或烯烴（操作中後者避免與光綫接觸）。表3.4 結果說明分析誤差亦均在1%以下。

表1. 本方法重覆性的考察

理論值			實際次數			實測值		
芳烴%	烯烴%	烷烴%	(一)	(二)	△%	芳烴%	烯烴%	烷烴%
60.0	5.0	35.0	(一)	60.6		4.6	34.8	
			(二)	60.3		4.4	35.3	
			△%	0.3		0.2	0.5	
30.0	5.0	65.0	(一)	30.6		4.6	64.8	
			(二)	29.9		4.6	65.5	
			△%	0.7		0.0	0.7	
28.0	16.0	56.0	(一)	27.7		15.3	57.0	
			(二)	28.2		15.4	56.4	
			△%	0.5		0.1	0.6	
30.0	10.0	60.0	(一)	30.0		9.5	60.5	
			(二)	29.7		9.4	60.9	
			△%	0.3		0.1	0.4	
錦州 C ₇ 餾分*			(一)	0.0		18.8	81.2	
			(二)	0.0		18.9	81.1	
			△%	0.0		0.1	0.1	

* 由錦州合成汽油蒸餾，截取七碳餾分。

表2. 本方法測定已知組成的混合烴試樣分析結果

理論值			實測值			差		
芳烴%	烯烴%	烷烴%	芳烴%	烯烴%	烷烴%	芳烴%	烯烴%	烷烴%
11.2	39.3	49.5	11.3	38.4	50.3	+0.1	-0.9	+0.8
28.0	16.0	56.0	28.2	15.4	56.4	+0.2	-0.6	+0.4
20.0	10.0	70.0	19.6	9.6	70.8	-0.4	-0.4	+0.8
30.0	5.0	65.0	29.9	4.6	65.5	-0.1	-0.4	+0.5
30.0	10.0	60.0	29.7	9.4	60.9	-0.3	-0.6	+0.9
40.0	1.0	59.0	39.8	0.9	59.3	-0.2	-0.1	+0.3
58.8	2.5	38.7	58.7	1.9	39.4	-0.1	-0.6	+0.7
60.0	5.0	35.0	60.3	4.4	35.3	+0.3	-0.6	+0.3
00.0	60.0	40.0	0.0	59.3	40.7	+0.0	-0.7	+0.7
20.0	20.0**	60.0	20.4	18.6	61.0	+0.4	-1.4	+1.0
20.0	20.0**	60.0	20.8	18.2	61.0	+0.8	-1.8	+1.0

** 為純環己烯²⁰ 1.4465。

表 3. 烷烴-烯烴二元系已知試料分析結果

理論值		實測值		差	
烯烴%	烷烴%	烯烴%	烷烴%	烯烴%	烷烴%
5.0	95.0	4.6	95.4	-0.4	+0.4
15.0	85.0	14.5	85.5	-0.5	+0.5
30.0	70.0	29.6	70.4	-0.4	+0.4
80.0	20.0	79.9	20.1	-0.1	+0.1

表 4. 芳烴-烷烴二元系與烯烴-芳烴二元系已知試料分析結果

理論值		實測值		差	
芳烴%	烷烴%	芳烴%	烷烴%	芳烴%	烷烴%
5.0	95.0	4.9	95.1	-0.1	+0.1
15.0	85.0	14.6	85.4	-0.4	+0.4
30.0	70.0	30.5	69.5	+0.5	-0.5
60.0	40.0	60.1	39.9	+0.1	-0.1
15.0*	85.0*	14.9	85.1	-0.1	+0.1
芳%	烯%	芳%	烯%	芳%	烯%
30.0	70.0	30.1	69.9	+0.1	-0.1

* 為純甲苯，烷烴為異辛烷，用碘代替碘仿放在油樣中作為芳烴指示劑。

(二) 汽油中少量烴族含量的分析法

在 Knight 等⁽⁵⁾的原理基礎上，我們的上述方法同樣可以發展為應用在測定汽油中少量烴族的含量。在大量芳烴的試樣中，進行少量烷或與烯之測定時，Knight 提出了二次色譜法，但我們仍嫌麻煩，故提出用一次色譜法，若用原來柱子則試樣用量不超過 2.5 毫升，雖準確度有所降低，但試驗時間可縮短。若準確度要求較高，試樣用 5 毫升，則須另吹制新柱，其加料段需增為 40 厘米。

所用儀器裝置，試劑和在前節汽油分析法所敘述者相同，操作上僅大同小異，所不同處為：

1. 柱子必須事先測得校正因素（每單位長度裝有硅膠的分析段中所能容納液體的毫升數）。用 0.5 毫升（精確測定）的異辛烷（或其他烷烴均可）為試樣，柱子用一般活化硅膠填充。當乙醇前沿進入分析段 20 厘米時，所用壓力必須恆定不變，並記下恆定壓力，當乙醇前沿進入分析段 30 厘米後，每流下 5 厘米時即將分析段中異辛烷長度記下，然後取四次讀數的平均數，即可按下公式計算校正因數 F，

$$F = \frac{0.5}{\text{長度}} \text{ 毫升/毫米}$$

2. 加入試樣為 2.5 毫升或 2 毫升，但加入量必須準確，可用經校正的 2.5 或 2 毫升移液管進行。

3. 指示劑的使用法與用量是根據樣品性質而改變的，今歸納如下：

(1) 碘硅膠

i. 對不含烯烴的試樣，測定其中少量烷烴或少量芳烴，則不必使用碘硅膠，只用碘仿指示劑（用法見(2)）。

ii. 對含大量烷烴的樣品中測定少量烯烴，則碘硅膠必須適當增加，以防烯烴帶前沿尚未達碘硅膠時，大量烷烴已將碘硅膠上碘全部沖洗走（碘溶在烷中而由柱末端流去），使烯烴帶前沿無法指示。在測定少量烯烴時，欲同時測定少量芳烴，則必須與碘仿指示劑併用，關於碘仿指示劑的用法見(2)。

iii. 對上述 i. ii. 以外的樣品，碘硅膠仍然填充至離分離段 25~30 厘米的高度，至於同時使用碘仿指示劑時，其用法見(2)。

(2) 碘仿指示劑

i. 在不含芳烴的試樣中，測定少量烷或少量烯則不必使用碘仿指示劑，只用碘硅膠，其用法見(1)。

ii. 對含大量芳烴的樣品中測定少量烷或烯時，若碘仿加入油中則用量必須同樣按 10 毫克碘仿/0.5 毫升的比例而增加，若用碘仿硅膠則用量可不變，欲同時測定少量烷烴與烯烴則必須與碘硅膠併用（碘硅膠用法見(1)）。

iii. 對上述 i. ii. 以外的樣品，碘仿指示劑用量都不改變。

iv. 一般活化硅膠在加料段的用量視樣品而異，如大量烷烴，而烯烴、芳烴量很少，則高僅需6~8厘米，反之必須將加料段全部裝滿。

v. 當欲測的含量少的烴族帶伸入分析段30厘米前，壓力必須已恆定在測校正因數時的恆定壓力數處，當流過30厘米後，每移10厘米量其長度，量至兩次長度的讀數相差為1~2毫米時為止，即可取其本均值然後按下公式進行計算某少量烴族的含量。

$$\text{烴}\% = F \times \frac{\text{經長度 (毫米)}}{\text{試樣用量 (毫升)}} \times 100$$

試驗的結果與討論

在上述若干修改下，我們用前述前相同之烷烴、烯烴和芳烴，配成已知試料進行本方法的考察，試驗結果在表5中列出。最後二個數據為用量2.0毫升的同一試樣所得試驗結果，重覆性誤差小於0.1%，分析誤差不超過0.1%。而前二個實驗是試樣用量增為2.5毫升，分析誤差能在0.1%以下。中間的試驗由於試樣用量增為5毫升，分析準確度又有增加，誤差可至0.05%以下，但是由於試樣中芳烴太多，所需硅膠亦必須增加，因此上述規格的柱子不能應用，必須增長加料段長度至40厘米。

表5. 汽油中少量烴族的含量分析結果

理論值			實測值			差		
芳烴%	烯烴%	烷烴%	芳烴%	烯烴%	烷烴%	芳烴%	烯烴%	烷烴%
**1.00	1.00	99.0	1.00	0.98		0.00	-0.02	
**98.0	1.00	1.00		0.91	0.98		-0.09	-0.02
99.0		1.00			0.99			-0.01
*97.9	1.05	1.05		0.95	1.09		-0.10	+0.04
*97.9	1.05	1.05		0.95	1.15		-0.10	+0.10

註：有*者試樣用量為2毫升，有**為2.5毫升，其他為5毫升。

(三) 煤油 (200~300°C) 和重油 (300~400°C) 的分析方法

儀器設備和試劑

所用儀器設備與本報告汽油分析法中所敘述者相同。而頂替劑改用化學純的正丁醇，另外備有二種稀釋劑，純異辛烷與50%異辛烷—50%純苯的混合液。油樣試料來源如下：

煤油餾分

芳烴：玉門煤油 (220~290°C) 經酸鹼處理後，再經硅膠色譜分離得純混合芳烴。

烯烴：將錦州合成軟脂裂化後所得200~300°C的產品，經硅膠色譜分離得純烯。

烷烴：玉門煤油用硅膠脫芳烴後所得的純烷烴。

重油餾分

芳烴：玉門原油取300~350°C餾分，經催化裂化所得300~400°C產品，用硅膠色譜分離所製得純混合芳烴。

烯烴：由撫順頁岩油中300~400°C餾分，先用粗孔硅膠除去非烴⁽⁹⁾，然後主烴部再用硅膠色譜取得純混合烯烴。

烷烴：同芳烴來源，用硅膠色譜法製得純混合烷烴。

試驗方法

操作上與本報告汽油分析法不同者有下列幾方面：

(1) 試樣的準備

高餾分樣品所存在的最大問題是黏度較大，不能像汽油一樣進行正常的分離，因此必須稀釋，現將稀釋的一般方法敘述如下：

試樣中若含有芳烴，則必須用50%純苯—50%純異辛烷的混合液作為稀釋劑，稀釋劑與試樣的混合比例為 1:1。

試樣中若不含芳烴，煤油試樣是用純異辛烷作稀釋劑，異辛烷與試樣的混合比例為 1:1；若試樣中含烯羣在30%以下則可不必稀釋。重油試樣則無論烯羣含量多少，試樣都必須用異辛烷稀釋。異辛烷與試樣的混合比例為 1:1，但這樣的比例並不適合於高烯羣含量的樣品。若已知試樣中烯羣含量高於40%，則必須改混合比例為 2:1。稀釋與稀釋辦法是分析高餾分的主要關鍵，因此將在討論部分中再加以詳細闡述與討論。

(2) 碘仿指示劑的使用，在煤油餾分特別是重油餾分以碘仿硅膠為宜。即使試樣中沒有烯烴存在，亦必須在所有操作過程中，避免與光綫接觸。

(3) 試樣在加料段，分離段，分析段中的流速，對煤油來說控制約為 6, 3, 1.5 分鐘/厘米（相當於我們操作壓力由0~2.2公斤/厘米²）。對重油約為8, 4, 2分鐘/厘米（壓力油0~3.3公斤/厘米²）。特別注意加料段的流速不宜太快。

(4) 最後由分析段中各烴帶長度所計算出的烴%，由於其中包含有稀釋劑的組成，所以必須經過換算後，才能求得原來試樣中的烴%。原來試樣中某烴的體積百分數含量x%按下公式計算：

$$x\% = \frac{y\% \times (v_1 + v_2) + z\% v_2}{v_1} \quad (4)$$

x%：原來試樣中要求測定的某烴族的百分含量；

y%：稀釋後樣品中所測得該烴族的百分含量，其測定方法及計算同上述公式(1)~(3)；

z%：稀釋劑中所含該烴族的體積百分含量；

v₁ 及 v₂：配制稀釋樣品時所取原來試樣及稀釋劑的毫升數。

試驗結果與討論

(1) 關於稀釋問題

由於試樣的沸程逐漸增高，黏度也就變大，引起了試樣在柱中流動緩慢與選擇合適頂替劑的困難，同時烴族之間亦不能像汽油一樣容易分離完全。這些難題隨着餾分增高愈為突出，為了解決這問題，前人曾用過加熱法^[40]，Knight 等^[6]用了稀釋法。我們試驗結果，加熱法不能適用。而全部採用 Knight 等的辦法，也不能令人滿意。我們發現，凡是壓低稀釋後的樣品中的總烯羣含量，使煤油中烯羣下降到30%以下，重油中烯羣下降到20%以下，都能得到滿意的分析結果。我們根據烯的性質（沸點在300°C以下的烯烴在20°C都為液體，與餾程在300~400°C的烯烴除長直鏈結構外，在20°C時亦大部分為液體；而長直鏈烯烴在一般裂化加工產品中，含量亦不至太多，且在這餾分中的烯烴族本身為混合物，因此必使融點有所降低），提出了在稀釋劑組成中不必含烯烴組成的方法。一系列的實驗都證明這樣的方法使高餾分烴族組成分析，得到了相當圓滿的解決。對高烯羣含量的樣品分析，如烯羣含量高達40%以上的重油或60%以上的煤油，也可以採取增加不含烯的稀釋劑的用量，使稀釋後的樣品中烯羣量大為降低，例如在表8中重油餾分烯羣含量高達60%，我們用二倍的異辛烷進行稀釋後能得到滿意的結果。

由於煤油中烴烴在常溫下一般為液體，且黏度亦不大，在實驗中證明，在烷烴二元系試樣中，當烯烴含量不超過30%，則不稀釋仍然可以，但高於30%則必須用異辛烷稀釋。

表6~9說明我們提出的稀釋辦法，達到了前人未達到的分析準確度，我們這些結果反過來也說明了 Knight 等提出的含烯稀釋劑不但優點很少，反而帶來嚴重的缺點。

(2) 關於指示劑的討論

從撫順頁岩油的 300°~400°C 餾分中用二次色譜法取得其中純混合烯烴，作了空白試驗，結果證明與汽油的烯烴相同。碘仿膠仍然是良好的烯烴指示劑。同時由荳蔻酸為原料合成的正十四烷基苯，經過色譜精製，得到與文獻記載相類似的純化合物〔我們產品 n_D^{20} 為 1.4860，熔點 5~7°C〕，將合成的十四烷基苯與苯 1:1 混合後取 0.5 毫升進行了同上述的空白試驗，樣品在柱中流動過程中碘仿落後於該芳烴，說明碘仿的吸附力較該芳烴為強，同時也說明了碘仿指示劑對這類長側鏈單環芳烴並不合適。但從玉門原油的 300°~350°C 餾分經催化裂化所得 300~400°C 的裂化產品，用色譜法取得其中純混合芳烴，同樣與苯 1:1 混合後作空白試驗，證明碘仿是合適的芳烴指示劑。因此採用碘仿作為重油中芳烴的有色指示劑時，重油樣品須是裂化產品或含長側鏈單環芳烴極少的直餾重油樣品。

在試驗中觀察到高餾分芳烴往往能與碘仿分解出之碘起反應，使芳烴譜帶顏色模糊，所以試樣中即使無芳烴存在，亦必須注意在操作過程中儘量避免與光綫接觸。

在表 6 中所列為同一煤油或重油的已知試樣所進行的重覆試驗，前二個樣品依照三元系操作進行，二種指示劑併用；後二個樣品依照芳烴二元系操作，只用碘仿指示劑，所用稀釋劑相同。從所得結果來看其重覆性不超過 1%。

在表 7 中所列為煤油或重油的芳烴二元系已知試樣分析，操作依照芳烴二元系，只用碘仿指示劑，結果說明煤油餾分的分析誤差均在 1% 以內，重油均在 1% 以內。

在 8 表中所列為煤油或重油的芳烴二元系已知試料分析結果，操作依芳烴二元系進行，只用碘仿膠，所得結果說明分析誤差在 1% 以內。

表 9 所列為煤油與重油的三元系已知試料分析結果，二種指示劑併用，分析誤差為 1% 或小於 2%。

表 6. 本方法重覆性之考察*

餾分	理論值			實驗次數	測 值		
	芳烴%	烯烴%	烷烴%		芳烴%	烯烴%	烷烴%
煤	10.0	40.0	50.0	(一)	9.6	40.0	50.4
				(二)	10.2	39.4	50.4
				(三)	10.4	40.0	49.6
				最大差	0.8	0.6	0.8
油	40.0	10.0	50.0	(一)	39.8	9.4	50.8
				(二)	39.6	9.5	50.9
				(三)	40.0	10.2	49.8
				最大差	0.4	0.8	1.0
(200~300°C)	20.0	80.0	(一)	19.7		80.3	
			(二)	19.6		80.4	
			最大差	0.1		0.1	
重油 (300~400°C)	40.0	60.0	(一)	40.7		59.3	
			(二)	39.7		60.3	
			最大差	1.0		1.0	

* 稀釋劑：苯 50%—異辛烷 50% 的混合液，稀釋劑與試樣混合比例為 1:1。

表 7. 芳煙-烷煙二元系已知試樣分析結果

備 分	理 論 值		實 測 值		差	
	芳 煙 %	烷 煙 %	芳 煙 %	烷 煙 %	芳 煙 %	烷 煙 %
煤 油 (200—300°C)	5.0	95.0	5.0	95.0	0.0	0.0
	10.0	90.0	9.8	90.2	-0.2	+0.2
	20.0	80.0	19.7	80.3	-0.3	+0.3
	30.0	70.0	29.4	70.6	-0.6	+0.6
重 油 (300—400°C)	60.0	40.0	59.7	40.3	-0.3	+0.3
	10.0	90.0	11.0	89.0	+1.0	-1.0
	40.0	60.0	39.7	60.3	-0.3	+0.3

* 稀釋劑：苯15%—異辛烷50%的混合液試樣與稀釋劑的混合比例為 1:1。

表 8. 烷煙-烯煙二元系已知試樣分析結果

備 分	理 論 值		實 測 值		差	
	烯 煙 %	烷 煙 %	烯 煙 %	烷 煙 %	烯 煙 %	烷 煙 %
煤 油 (200—300°C)	5.0	95.0	5.2	94.8	+0.2	-0.2
	20.0	80.0	20.7	79.3	+0.7	-0.7
	30.0	70.0	29.9	70.1	-0.1	+0.1
	40.0*	60.0	40.5	59.5	+0.5	-0.5
	80.0*	20.0	80.2	19.8	+0.2	-0.2
重 油 (300—400°C)	10.0*	90.0	10.2	89.8	+0.2	-0.2
	40.0*	60.0	40.2	59.8	+0.2	-0.2
	60.0**	40.0	59.5	40.5	-0.5	+0.5

* 稀釋劑為異辛烷，試樣與稀釋劑混合比例為 1:1。

** 稀釋劑為異辛烷，試樣與稀釋劑混合比例為 1:2，其他試樣不用任何稀釋劑進行。

表 9. 烷煙-烯煙-芳煙三元系已知試樣分析結果*

備 分	理 論 值			實 測 值			差		
	芳 煙 %	烯 煙 %	烷 煙 %	芳 煙 %	烯 煙 %	烷 煙 %	芳 煙 %	烯 煙 %	烷 煙 %
煤 油 (200—300°C)	10.0	40.0	50.0	10.2	39.4	50.4	+0.2	-0.6	+0.4
	30.0	10.0	60.0	29.8	10.3	59.9	-0.2	+0.3	-0.1
	40.0	10.0	50.0	39.8	9.4	50.8	-0.2	-0.6	+0.8
	60.0	5.0	35.0	60.2	5.1	34.7	+0.2	+0.1	-0.3
重 油 (300—400°C)	20.0	20.0	60.0	20.8	19.5	59.7	+0.8	-0.5	-0.3
	40.0	10.0	50.0	40.8	10.5	48.7	+0.8	+0.5	-1.3
	60.0	5.0	35.0	60.2	5.3	34.5	+0.2	+0.3	-0.5

* 稀釋劑：苯50%+異辛烷50%的混合液，試樣與稀釋劑的混合比例為 1:1。