

065
0441

石油化学分析

下 册



南开大学化学系石油化学教研室编印

一九七六年十一月

毛 主 席 语 录

指挥员的正确的部署来源于正确的决心，正确的决心来源于正确的判断，正确的判断来源于周到的和必要的侦察，和对于各种侦察材料的联贯起来的思索。

《中国革命战争的战
略问题》

第十章 体积色谱法

体积色谱法是五十年代前期出现的一种以量气管作为积分型鉴定器的气体色谱法，它的装置如图10-1所示。由图中可以看出，以二氧化碳气作载气，将试样气体带到色谱柱中进行分离后，通到量气管中；这时二氧化碳气被装在管中的浓氢氧化钾溶液完全吸收。

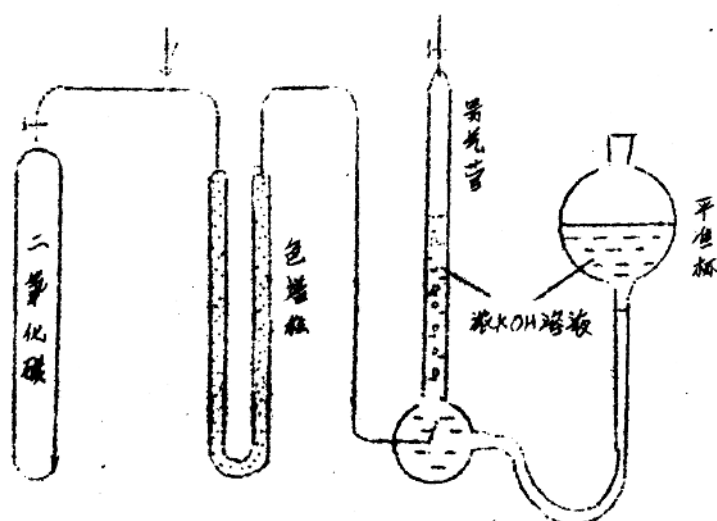


图10-1 体积色谱法的示意图

然后测量量气管中的气体组分的体积。

体积色谱法的优点是：

1. 所用的装置可以全部用玻璃仪器组成，因此设备比较简单。
2. 由于进样量较大，样品量管的最小刻度是0.02毫升，如

果进样量是4—5毫升，所要测定的组分的含量不很低时，分析结果的绝对误差可以做到0.5%，这在气体色谱法中可以说是准确度最高的方法。

3. 不必先用已知组分的标准气样作对照分析，就可以用样品直接进行定量分析。

然而它也有以下的各种缺点，并且这些缺点使它在广泛地被应用上受到很大的限制：

1. 由于在量气管中使用浓氢氧化钾溶液作吸收液，因此必须使用高纯度的二氧化碳气作载气；如果二氧化碳气中不被吸收的气体的含量超过0.02%时将大大地影响分析结果的可靠性。

2. 由于鉴定器是通过测量在室温下不溶于浓氢氧化钾溶液和与氢氧化钾起化学反应的气体的体积来实现定量分析的，因此可以用这种方法分析的样品的类型非常有限，通常仅用以分析“永久气体” $< C_4$ 的烃类。

3. 本法要求样品中的组分在色谱柱中必须能够分离完全，因此色谱柱要有较高的柱效能。在操作上采用低柱温和低流速的载气，因而分析样品的时间较长。

4. 操作较繁。

目前在一般分析工作中体积色谱法已经被使用各种微分型鉴定器的气体色谱仪所取代，然而在石油化学工业中目前除了用气体色谱仪进行常规分析外，由于体积色谱法的准确度高，用它作为石油气定量分析的标准方法，按期定时供给标准气样，用以检查和校正常规分析

中仍占重要的地位，特用一章加以讨论。

石油化学分析中常用的综合性气体体积色谱仪的示意图，如图10-2所示。

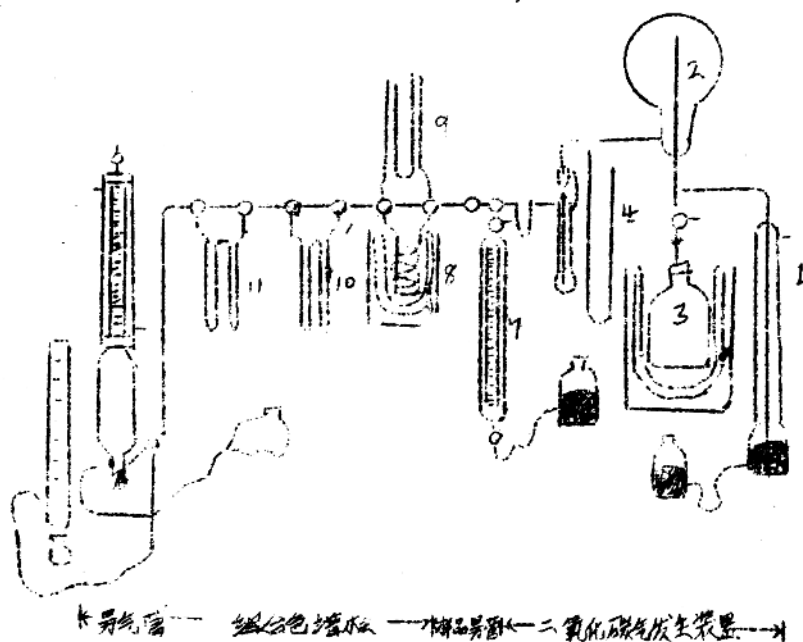


图10-2 综合性气体体积色谱仪的示意图

- 1——永稳压管；2——稳压瓶；3——干冰瓶(放在冷藏瓶中)；
4——开管压力计；5——锐孔流速计；6——U形干燥管；
7——样品量管；8——丁酮-3-酸乙酯柱；9——平衡柱；
10——硅胶柱；11——活性炭柱；12——量气管；
13——皂膜流量计。

仪器主要由：(1)二氧化碳气发生装置，(2)样品量管，(3)组合色谱柱和(4)量气管等四部分组成；各部分之间用活栓和玻璃管熔接起

来。所用的活栓要保证严密不漏气，最好能用“真空活栓”。一般的活栓油能吸收烃类，不宜使用，应该涂上一层自制的对烃无吸收性的活栓油（制法见4—6页）。各部分之间的气路不要用橡皮管连接，否则由于橡皮能吸附烃，并且在一定的时间内脱附，以致分析的结果忽而偏高，忽而偏低。

1. 二氧化碳发生器：理想的是用高纯度的二氧化碳钢作为载气的来源，但目前这种钢瓶不易得到，通常用一般的二氧化碳钢瓶制成干冰后使用：把二氧化碳钢瓶放平，垫高瓶底使瓶的底部略高于水平线（即将钢瓶斜放着），阀门朝下。取一个内衬纸袋的厚布袋，将袋口绑在阀门的出口上。转开阀门，使二氧化碳气很快放出。不久在纸袋里就有很多的干冰产生。由于放气时在阀门上形成干冰，有时阀门被冻住，因此遇到阀门转不动时，要用吹风机吹一会热风后再转，否则强行转动易使阀门损坏。干冰制好后把它装到厚壁的硬质玻璃瓶里（注意不可用手拿干冰，否则会造成严重的冻伤事故！），边装边用一根顶部带有一个软木塞的粗玻璃棒把瓶中的干冰打实。然后小心地放到冷藏瓶里和连到系统中。注意瓶口上的三通活栓在任何时候都不可关死。应该直接放空；或通到系统中后，过量的二氧化碳气通过永稳压力（1）放空。

由于系统中有一定的正压存在，因此要采取防爆措施，防止发生意外事故；特别是接头的地方不可存在应力，以及稳压瓶（2）要坚固和在瓶外装安全罩等。

2. 样品量管：样品量管在使用前要对刻度进行校正，通常用

汞通过称重法来进行，所用的汞要经过提纯和减压蒸馏的。把样品量管洗净和吹干后，垂直夹起。将底活栓下部的玻璃管浸在汞杯中，小心地从顶活栓上抽气，使汞装满管中。关闭底活栓。继续抽气，将汞中夹杂的气泡完全抽去后，停止抽气。在夹套中通入恒温（ $t^{\circ}\text{C}$ ）的流水。待温度平衡后，慢慢地转动底活栓，当管中的汞面（凸面）恰好落到上刻度上时，关闭底活栓。取去汞杯，并注意活栓下面的一段玻璃管中应该充满汞（如果这段管径较粗不能留住汞时，则事先应拔尖。）放出0.5毫升汞到称过的锥形瓶里。称重，并记下量管中汞面的示度。则，

$$\text{校正后的容积} = \frac{\text{放出的汞重}}{t^{\circ}\text{C 时汞的密度}}$$

如此反复进行，直到校正全部刻度后，作出样品量管的校正曲线，如图10—3所示。

此外，分析样品时平准杯中所装的汞，也要用经过减压蒸馏的纯汞，并且在使用过程中要保持清洁。

3 组合色谱柱：这套组合色谱柱中包括活性炭柱、硅胶柱和丁酮—3—酸乙酯柱。

(1) 活性炭柱：内径

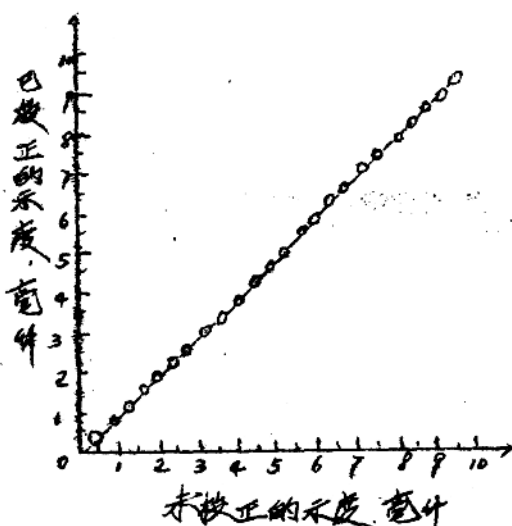


图10—3 样品量管的刻度的校正曲线
10~6

7毫米，长1.5米。充填~25目活性炭；分离氢气、氮气和甲烷用。

将条状的活性炭放在研钵中，用研杵打碎后，筛出30—50目颗粒。进行活化，分别用同体积苯洗涤三次后，在 450°C 通水蒸气活化2小时。继续通水蒸气，并降温到 150°C 后，改通2小时干燥的空气，并在干燥的空气流中降到室温。然后装在密闭的玻璃瓶里，将瓶放到干燥器中保存。

在装柱的过程中活性炭能吸湿，为此在活性炭柱熔接到仪器中后，必须在 150°C 下通2小时二氧化碳气。然后逐渐降到室温。

如果活性炭上吸附了 C_6 烃，需要再生后才能再用。再生时不必用苯洗，只要在 300°C 下通水蒸气就可以；其他条件与活化时相同。

(2) 硅胶柱：内径4毫米，长1.6米。充填25—30目细孔硅胶；分离乙烷和乙烯用。

取粒状的细孔硅胶，除去其中杂色的。用球磨机磨碎，筛出25—30目后，用自来水冲洗。然后换用蒸馏水煮沸20分钟，换新蒸馏水再煮，直到水中没有硫酸根和氯离子存在时为止。吸干后，平铺在白瓷盘上，放在 $100-120^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干。然后放到 500°C 高温电炉里2小时。冷后，贮存在有磨口塞的广口瓶中。装柱时由于硅胶能吸湿，柱子熔接到仪器中后，须在 $150-180^{\circ}\text{C}$ 通二氧化碳气活化2小时。

(3) 丁酮-3-酸乙酯柱：内径5毫米，长6米螺旋柱。充填50—60目25%丁酮-3-酸乙酯-6201载体，用以分离丙烷。

丙烯、异丁烷、正丁烷、正丁烯、异丁烯、反-丁烯-2和顺-丁烯-2等气态烃。

取50—60目6201载体，用蒸馏水漂洗去其中的粉末后，平铺在白瓷盘上，放在 120°C 烘箱里烘干。冷却后应存在有磨口塞的广口瓶中。

配制固定相时，先把载体放在 120°C 烘箱中烘2小时后，称出75克，放在小烧杯里。取25克丁酮-3-酸乙酯，放在另一个烧杯中，加相当于70%载体体积的无水乙醚。搅匀后，逐渐加入载体，同时轻轻地加以摇动，但切不可用搅拌搅动，以免把载体搅碎。放置。乙醚完全挥发时，随即充填入色谱柱中。

4. 量气管：如图10—4所示。来自色谱柱的气体通过三通活栓末端（拔尖部分），经过密封后，进入50%氢氧化钾溶液中，其中的二氧化碳被溶液吸收。由于氢氧化钾与二氧化碳的反应是放热反应，将使氢氧化钾溶液的体积膨胀，以至量气管的初示度在收集完气体后已经不能适用，因此在溶液中装冷凝管，管中通恒温水，防止氢氧化钾溶液升温。虽然如此，由于部分氢氧化钾已经变成碳酸钾，溶液的体积还是略有改变，为此使用容积较大的平准杯，溶

图转下页

液向杯中膨胀后，量气管中液面位置的变化就微不足道了。左面的平准杯中装饱和氯化钠溶液，作为读取末示度时平准液面用。图10—5所示的是另外一种型式的量气管，工作原理和图10—4所示的完全相同，仅氢氧化钾平准杯改为固定式，以便于操作，但二氧化碳气的行程比前者要短些。此外，为了防止进入量气管中的气泡

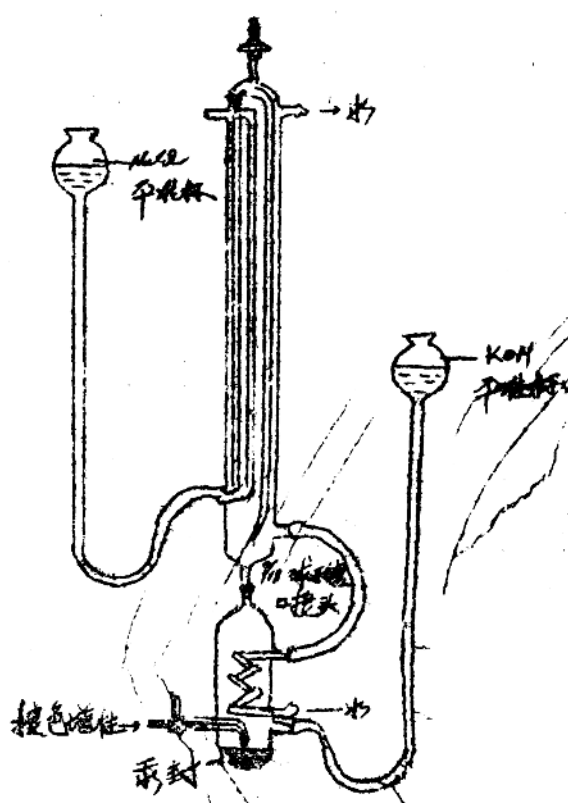


图 10-4 气体体积色谱法用的量气管

附着在氢氧化钾溶液和汞封中汞的界面上，而不能上升，可以在汞封上预先放一根~1厘米长的粗铁丝，用磁铁在量气管的外面吸引铁丝，把附着的气泡搅起。

如果没有上述的量气管，也可用杜马定氮法所用的氮素计。在

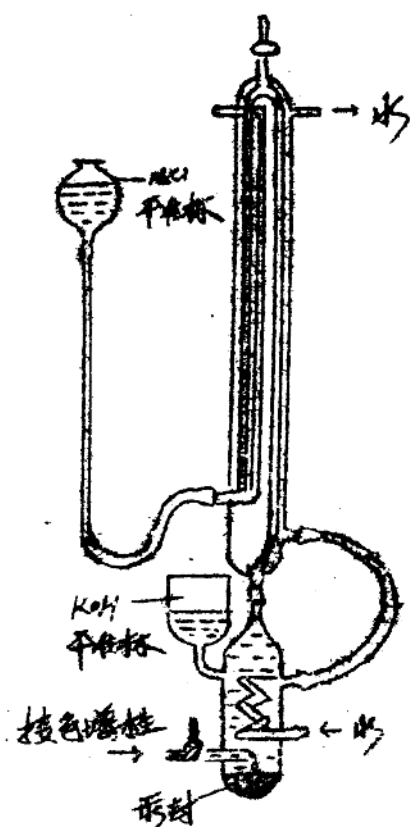


图10-5 单平准杯式的量气管

刻度管的外面装一个通恒温水的外套代用，如图10-2中所示的。

氢氧化钾溶液的配制： 取分析纯的氢氧化钾，放在锥形烧瓶里。加等量的蒸馏水，使氢氧化钾溶解。在含有100克氢氧化钾的溶液里加2.5克研细的氢氧化钡粉末，加以振荡。用橡皮塞塞紧瓶口，放置1-2天。沉淀沉下后，把上面的清液用垂熔玻璃漏斗或

铺有一薄层石棉的瓷孔漏斗吸滤。

饱和氯化钠溶液的配制：取160克化学纯的氯化钠，加400毫升蒸馏水，制成饱和溶液后，加少量甲基红溶液。过滤。

5. 分析方法：(1) 载气流速的测定：用皂膜流量计分别测定通过每根色谱柱的载气流速，它们应该是：

	丁酮-3-酸乙酯柱	硅胶柱	活性炭柱
柱温 °C	-30 *	室温	室温
载气的流速，毫升/分	16.5	14.4	10

*C在冷藏瓶中装干冰——乙醇的混合物

(2) 系统中空气的置换：把干冰瓶上的塞子塞紧。各活栓上涂好自制的活栓油后，新装的仪器如果不漏气，通2—3天二氧化碳气后，可以达到量气管中不溶于氢氧化钾溶液中的气体体积为0.02毫升/10分的要求。每天使用的仪器置换15—30分钟就可以达到这种要求。

(3) 系统的气密性的检验：旋通气路中的每个活栓，使载气从皂膜流量计流出。关闭通过皂膜流量计的三通活栓。如果这时锐孔流速计(5)中的水面回到零位(即系统中载气的流速为零)，表明系统不漏气。否则要从前到后，逐段寻找活栓或接口部分的漏气地点。

(4) 色谱柱中空气的置换：用载气置换丁酮-3-酸乙酯柱

中的空气，先在柱外的冷藏瓶中装干冰——乙醇的混合物。把柱温冷到 $-25 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 后，通载气置换柱中的空气，到量气管中的空白值为 0.02 毫升/10分。注意不可在室温下置换，否则固定液会被载气带走，使柱效能下降。丁酮-3-酸乙酯柱置换完后，依次在室温下置换硅胶柱和活性炭柱中的空气，使达到同样的空白值。

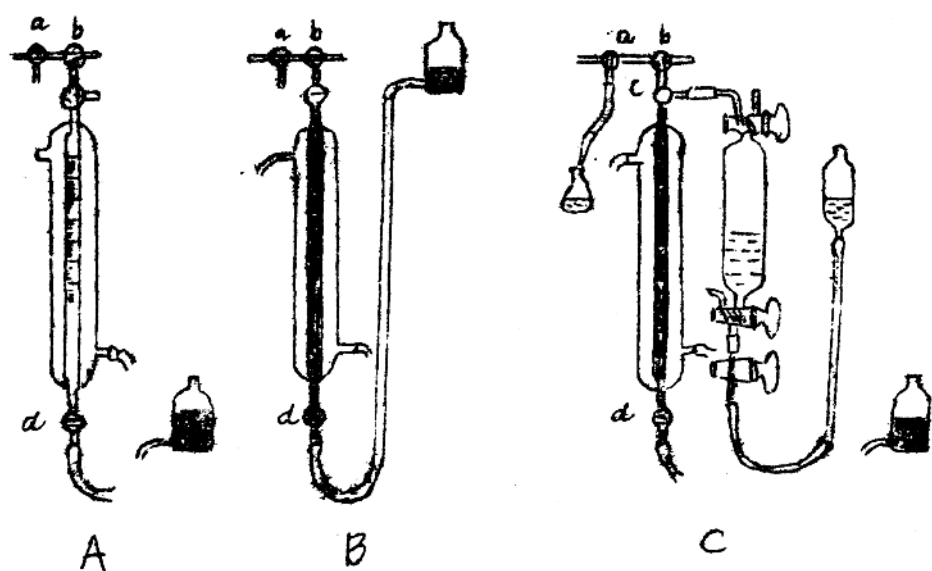


图10-6 用样品量管取气样的方法

(5)取样： 取样时首先关闭各色谱柱上的活栓，在正常的情况下活栓a、b、c、和d应该在图10-6 A中所示的位置，这时载气通过b和a进入系统中。当准备取样时，将活栓c和d转到

图 10—6 B 中所示的位置，使 c 通大气，d 通样品量管和储汞瓶。与此同时用右手举起储汞瓶，向样品量管中充汞，直到汞面到达 c 的下口，并且就要进到栓孔中时，立刻关闭 d 栓。

按照图 10—6 c 所示，接上气样瓶和转动活栓，使样品气经过 c、b 和 a 栓通到大气。在 a 栓上接一根导气管，通到盛水的锥形瓶里就可以看清气路是否通畅。由于 b 栓所处的位置，已使载气不能进入系统中；这时连续通样品气，把这段气路用样品气置换好（通常从烧瓶中连续通出 30 个以上的气泡就可以了）。然后斜向闭住 b 栓，使对三向都不通。将 c 栓旋转 180° ，接通气样瓶与样品量管。右手拿着储汞瓶，左手转开 a 栓，使气样瓶中处在正压状态下的气样进入样品量管中。大致按需要量取好气样后，关闭 c 栓和 a 栓，以及气样瓶上的活栓，并将 b 栓转回图 10—6 B 中所示的位置。这时载气把 b a 之间的样品气吹到大气中（因这段气路中的气样不能用样品量管计量）。锥形瓶中出现 30 个以上的气泡后，左旋 a 栓到图 10—6 B 中所示的位置。这时载气重新又通入系统中，但要通 5 分钟后才能转开丁酮—3—酸乙酸柱上的活栓和开始进样。

(6) 进样：转开 a 栓，把储汞瓶靠在样品量管的壁上。上下移动储汞瓶，使瓶中的汞面与量管中的汞面在同一个水平面上。这时读取量管中汞面的示度，就是初示度。把 c 栓转到图 10—7 所示的位置，用右手拿起储汞瓶，使量管中的气样很快地进到系统中。当从量管中的汞面所在的位置得知进样量已经稍微超过预计的数量时，把 b 栓右旋 180° 。和读取初示度一样，使储汞瓶中的汞面与量管中的汞面齐平后，读取末示度。然后关 a 栓和放下储汞瓶。

(7) 确定各色谱柱的开关时间。 由于不同批色谱柱的性能还不能一致和在使用过程中柱效能可能下降，因此需要注意确定各色谱柱上的活栓的开关时间。通常丁酮-3-酸乙酯柱的柱温选在 -30°C ，这主要决定于正丁烯和异丁烯的分离上。柱温低虽有利于分离完全，但延长了分析的时间。

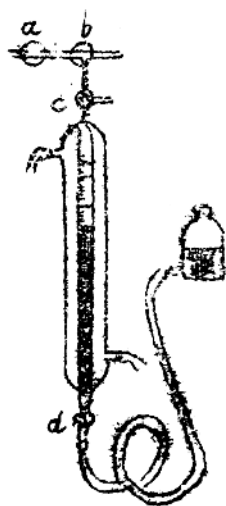


图 10-7 进气

确定开关色谱柱的时间必须从丁酮-3-酸乙酯柱开始，要严防丙烷进入硅胶柱，以免污染此柱，如果它已被污染，需要重新活化才能再用。然而同时也要注意使乙烷和乙烯能完全从丁酮-3-酸乙酯柱中流出，否则将影响分析的结果。

同理，在确定开关硅胶柱上的活栓的时间时，也要防止乙烷进入活性炭柱，以免它被污染，或甲烷留在硅胶柱中，影响分析的结果。

向丁酮-3-酸乙酯柱（柱温是 -30°C ）中进入乙烯和丙烷的混合气后，乙烯流完的时间是17分钟，丙烷流出时为19分钟，因此确定在19分钟以前关闭了酮-3-酸乙酯柱。

确定关闭硅胶柱的时间的方法是： 转开硅胶柱和丁酮-3-

酸乙酯柱上的活栓。进甲烷、乙烷和乙烯混合气。观察三者流出的间隔时间是否合适。如果三者能完全分离，表明柱子合用。通常甲烷流出时间是16分钟，乙烷流出时为20分钟，因此确定在20分钟前关闭硅胶柱。

把以上的关闭丁酮-3-酸乙酯和关闭硅胶柱的时间结合在一起考虑后，确定在20分钟时同时关闭这两根色谱柱。条件一经确定后不可随便更改，否则就要从头找起。

综上所述，载气的流速是20毫升/分，丁酮-3-酸乙酯柱的柱温为 -30°C ，硅胶柱和活性炭柱都在室温下工作。用样品量管进气样后，分离的情况如下：

(a) 进样前三根色谱柱都串联在气路中，进样后20分钟时关闭丁酮-3-酸乙酯柱和硅胶柱，使氢气、氮气和甲烷在活性炭柱上进行分离，并且分别从量气管上读出和记录这三种气体的体积。

(b) 甲烷流完后，关闭活性炭柱。开硅胶柱，分离留存在此柱中的乙烷和乙烯，并且分别在量气管上读出和记录这两种气体的体积。

(c) 乙烯流完后，关闭硅胶柱。开丁酮-3-酸乙酯柱，分离留在此柱中的丙烷、丙烯、异丁烷、正丁烷、正丁烯、异丁烯、反丁烯-2和顺-丁烯-2等组分，并且分别从量气管上读出和记录它们的体积。

6. 分析结果的计算：(1) 由于收集在量气管中的气体曾从50%氢氧化钾溶液中通过，因此需要考虑此溶液的蒸气压。

50%氢氧化钾溶液的蒸气压如表10-1所示。如果使用氮素

计来代替量气管时，通常需要作氢氧化钾溶液蒸气压、附着在管

表 10—1 50%氢氧化钾溶液的蒸气压

温度, °C	压力, 毫米	温度, °C	压力, 毫米
15	5.5	26	9.3
16	5.7	27	9.8
17	6.0	28	10.4
18	6.4	29	10.9
19	6.7	30	11.4
20	7.0	31	12.0
21	7.3	32	12.6
22	7.6	33	13.1
23	8.0	34	13.6
24	8.4	35	14.0
25	8.9		

壁上的微量氢氧化钾溶液和气压计的温度校正等，实践证明这种校正值大约相当于收集的气体的体积的 1.2 %。此外，还需将温度和压力校正到标准情况下的，以及对二氧化碳气的空白值进行校正。