

石油化学分析

中 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

常常问题是提出了，但还不能解决，就是因为还没有暴露事物的内部联系，就是因为还没有经过这种系统的周密的分析过程，因而问题的面貌还不明晰，还不能做综合工作，也就不能好好地解决问题。

《反对党入股》

我们看事情必须要看它的实质，而把它的现象只看作入门的向导，一进了门就要抓住它的实质，这才是可靠的科学的分析方法。

《星星之火，可以燎原》

人们要想得到工作的胜利即得到预想的结果，一定要使自己的思想合于客观外界的规律性，如果不合，就会在实践中失败。

《实践论》

第八章 定性分析

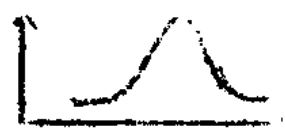
定性分析的目的是要鉴定色谱峰所代表的是哪个物质，在石油化学分析中定性分析所用的方法可以归纳为三类：

I. 直接定性法：根据实测的色谱图，判断色谱峰所代表的组分，主要包括保留值法和用标准样品对照法等。

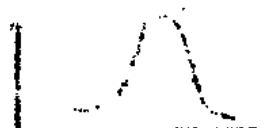
II. 参照文献数据法：参考文献中有关的气体色谱分析数据进行定性。

III. 间接定性法：用予处理法，或用冷阱收集分离后所流出的组分，再把收集到的组分用光谱法，有时也可以用化学分析法加以鉴定。近年发展的有所谓色谱—红外光谱或色谱—质谱联合分析法。

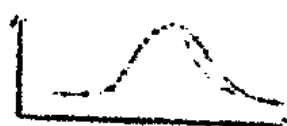
在定性分析之前应该知道所要分析的样品中的组分的情况，例如是否全是烃类化合物组成的；为此对样品的来源要进行了解。其次要针对分析时选择适用的色谱柱进行分离，并对所得到的色谱峰加以判断。如果发现有如图8-1所示的情况之一时，表明该色谱峰不一定包含一个单一的组分，这时需要改变操作条件；或必要时换用别种色谱柱，重新进行分离后，加以确证。



1. 峰的一边凸起



2. 平顶峰



3. 峰的两边的斜率不同



4. 比同时间流出的峰来的宽

1. 直接定性法： 使用这类方法，需要备有一些标准样品，供进行实验用。学习以下各节时要特别注意同系物与同族物的区别，所谓同系物是指碳原子数目不同，而碳键结构相同的化合物；同族物则指同类型的化合物中碳原子数目相同，而碳键的结构不同者，例如：

甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷和正戊烷等正构烷烃是同系物，不是同族物；

异丁烷、异戊烷、异辛烷和异癸烷等也是同系物，不是同族物，但这一系列的同系物与以上的甲烷系列的同系物，不属于同一系列。

2-甲基己烷，2,2-二甲基戊烷和3-乙基戊烷等是同族物，而不是同系物。

1. 通过测定保留值进行定性分析：

A. 碳原子数目规律： 实践证明，当柱温恒定时，同系物的比保留体积（ V_g ）的对数和分子中的碳原子数目（ n ）有线性关系（但 $n=1$ ，或2时有偏差）：

$$\log V_g = A_1 n + U_1$$

式中 A_1 和 U_1 是常数。因此，测出某同系物中的几个组分的比保留体积后，以 n 为横坐标， $\log V_g$ 为纵坐标作图，从图中可以求出该同系物中的其它组分的比保留体积（图8-2）。然后与测定未知样品的结果进行比较。

显然，校正的保留时间、校正的保留体积，相对的保留时间或其它的相对保留值的对数与同系物中的组分的碳原子数目也是呈线性关系的（图8-3、图8-4和图8-5）。

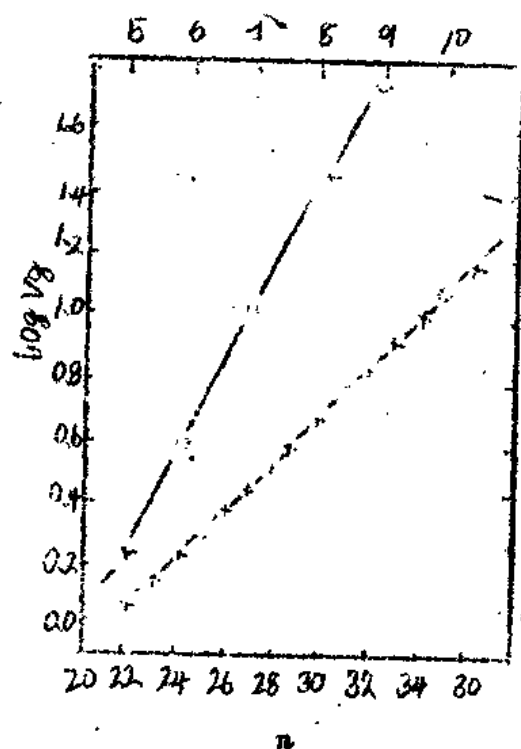


图 8-2 正构烷烃的鉴定

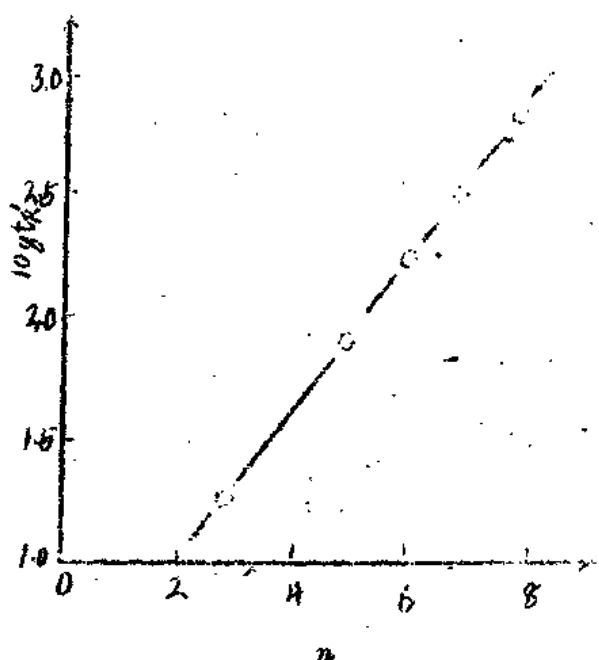


图 8-3 正构烷烃的碳原子数目与校正保留时间的对数值的线性关系

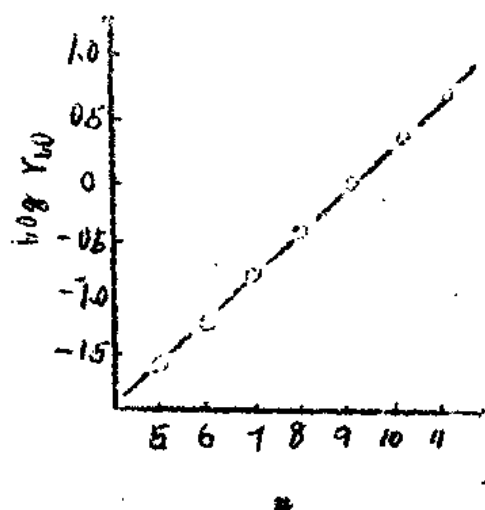


图 8-4 正构烷烃时碳原子数目与相对保留值的对数值的线性关系
8~4

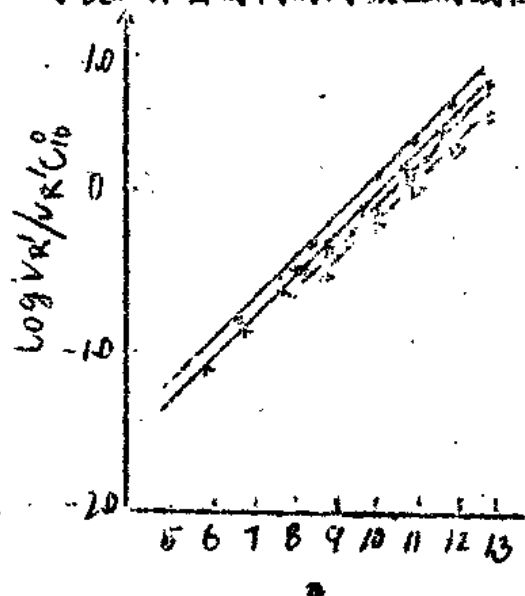


图 8-5 各种烷基苯(烷基苯)同系物的碳原子数目与相对保留体积的对数值的线性关系。

B. 沸点规律：当柱温恒定时，组分的比保留体积与沸点之间有以下关系

$$\lg V_g = A_2 + 0.2 T_b - \lg \gamma$$

式中：V ——组分的比保留体积，毫升/克；

T ——组分的沸点，℃

$A_2, 0.2$ ——常数；

γ ——组分的活度系数。所谓活度系数就是溶液的液面上的实际气压与理想溶液的液面上的蒸气压的比值；理想溶液的液面上的蒸气压(P)是按照拉乌定律求出的，即：

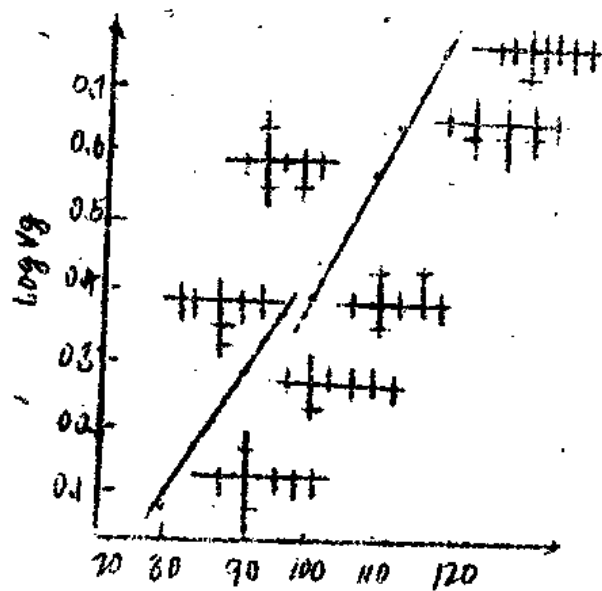
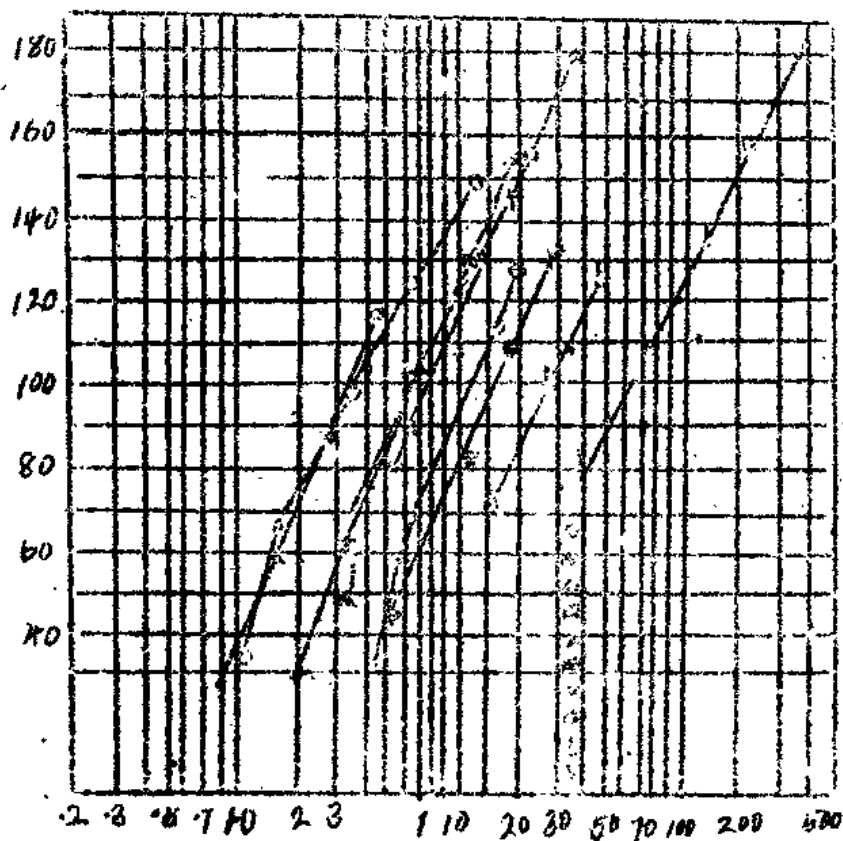
$$P = P_0 \cdot \Delta$$

式中：P₀ ——纯液体的蒸气压；

Δ ——溶液中溶解的该液体的克分子分数。

在一个同系物中 γ 值不一定是常数，因此在这种情况下同系物的成员的沸点与比保留体积（或其它的保留值）的对数之间就没有线性关系，如图 8-6 中所示的某些同系物就是这样。然而碳原子数目相同的同族物的 γ 值却很接近，因此沸点与比保留体积（或其它的保留值）的对数值之间存在线性关系（图 8-7）。

和碳原子数目规律一样，利用沸点规律可以对同族物进行定性。



8-6

正构烷烃	沸点, °C	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}'$ 型烯烃	沸点, °C
正戊烷	36.1	2-甲基丁烯-1 (异戊烯)	31.2
正己烷	68.7	2-甲基戊烯-1 (异己烯)	60.7
正庚烷	98.4	2-甲基己烯-1 (异庚烯)	92
正辛烷	125.7	2,4,4-三甲基戊烯-1	101.1
正壬烷	151	环烯烃	
异构烷烃		环戊烯	44.2
异戊烷	28	环己烯	83
异己烷	60	1-甲基环己烯-1	110
异庚烷	90	4-乙基环己烯-1	138
异辛烷	116	3,5,5-三甲基环己烯-1	139
环戊烷烃		双烯烃	
环戊烷	49	2-甲基丁二烯-1,3	34.1
甲基环戊烷	72	己二烯-1,5	59.5
乙基环戊烷	104	2,5-二甲基己二烯-1,5	114
正丙基环戊烷	131	2,3,3,4-四甲基戊二烯-1,4	129
正丁基环戊烷	157	炔烃	
环己烷烃		己炔-1	71
环己烷	81	庚炔-1	100
甲基环己烷	101	辛炔-1	126
乙基环己烷	132	萘基苯	
正丙基环己烷	157	苯	80
正丁基环己烷	181	甲苯	110.6

$\text{CH}_2=\text{CH}$ 型烯烃	3	乙苯	136.2
戊烯-1	30	正丙苯	159.2
己烯-1	64	正丁苯	183.3
庚烯-1	94		
辛烯-1	121		
壬烯-1	147		

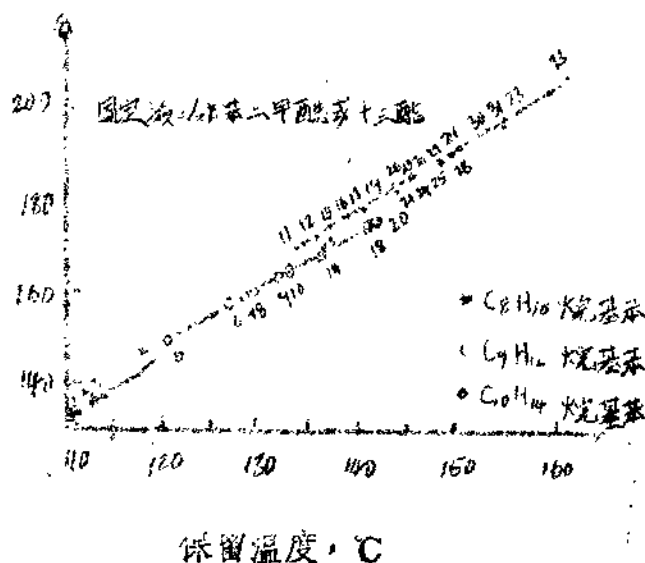


图 8-8 保留温度与沸点的关系

出峰顺序

1. 乙苯

4. 邻-二甲苯

7. 3-甲基乙苯

8-8

出峰顺序

2. 对-二甲苯

5. 异丙苯

8. 4-甲基乙苯

出峰顺序

3. 间-二甲苯

6. 正丙苯

9. 1,3,5-三甲苯

11. 叔丁苯	22. 正丁苯 + 4 -	31. 1,2,4,5 -
12. 异丁苯	甲基正丙苯	四甲苯
13. 仲丁苯	23. 对 - 二乙苯	32. 1,2,3,5 -
14. 1,2,4 - 三	24. 邻 - 二乙苯 +	四甲苯
甲苯	1,3 - 二甲苯	33. 1,2,3,4 -
15. 3 - 甲基异丙	- 5 - 乙苯	四甲苯
苯	25. 2 - 甲基正丙苯	
16. 4 - 甲基异丙	26. 1,4 - 二甲基	
苯	- 2 - 乙苯	
17. 2 - 甲基异丙	27. 1,3 - 二甲基	
苯	- 4 - 乙苯	
18. 1,2,3 - 三	28. 1,2 - 二甲基	
甲苯	- 4 - 乙苯	
19. 间 - 二乙苯	29. 1,3 - 二甲基	
20. 2,3 - 二氢	- 2 - 乙苯	
化	30. 1,2 - 二甲基	
21. 3 - 甲基正丙	- 3 - 乙苯	
苯		

此外，在线性程序升温色谱法中，沸点与保留时间（或保留温度*）之间的关系，有时对定性分析有用；例如各种不同烷基苯的同系物在邻 - 苯二甲酸式十三酯柱上进行线性程序升温时，在同族

* 用程序升温时的温度表示保留时间叫作保留温度，在线性程序升温法中它与保留时间是成正比的。

物中沸点与保留温度呈线性关系(图8-8)。

必须指出：由于不同的物质在同一根色谱柱上可能具有相同的保留值，因此除非与其它的实验数据互相配合进行定性分析外，单纯地依靠以上的碳原子数目规律或沸点规律在一根色谱柱上进行鉴定，其结果不一定正确。此外，以上的规律只是近似的，尤其是对于保留值较小的成员可能存在较大的偏差。

2. 利用两根不同的色谱柱进行定性分析：由于上述的用一根色谱柱进行定性分析的不可靠性，可以使用两根或两根以上的色谱柱来克服这种缺点。实践证明，当柱温恒定时，同系物中的相应的成员在两根性质不同的色谱柱上的保留值或比保留体积的对数值彼此有线性关系，例如：

$$\log t_{R_I}' = A_1 \log t_{R_{II}}' + U_1$$

$$\log V_{g_I} = A_2 \log V_{g_{II}} + U_2$$

式中： t_{R_I}' 和 $t_{R_{II}}'$ ——同系物中的同一成员在色谱柱I和色谱柱II上的校正保留时间；

V_{g_I} 和 $V_{g_{II}}$ ——同系物中的同一成员在色谱柱I和色谱柱II上的比保留体积；

A_1 、 U_1 和 A_2 、 U_2 —— 常数

是246。如果仅就正戊烷、反-戊烯-2和2-甲基丁二烯三者来说，样品可能是2-甲基丁二烯，而不是正戊烷或反-戊烯-2。为了进一步的确定，可以再换用别的色谱柱，按照同样的方法进行测定；或按照下节所述的用纯物质与被分析的样品混合后，考查在各种色谱柱上的峰（已知物与未知物的）是否始终重合。

用双柱或多柱进行定性分析时要注意选择性能不同的色谱柱（具有不同极性或氢键缔合能力的固定液），例如丁烯-1和异丁烯这两个物质在阿皮松_L（见图8-9）和硅油等某些由非极性固定液所构成的色谱柱上在相同的实验条件下具有相同的保留值；但在用丁酮、乙醚、己二酮或己二腈等极性固定液制成的色谱柱上的保留值则有所不同。

3. 用已知物作对照进行定性分析：当用其它的方法对所受鉴定的组分类型已经明确了，并且通过分析的时间较长和各峰出现的时间彼此相差又很小时，可以在样品中加入已知物后，重做色谱图。这时如果某一峰的峰高增加，则表明该组分与已知物相同。当然，如果要同时鉴定几种组分，也可以在样品中加入几种相应的已知物，由于已知物的保留时间是容易测定的，因此不难区别这几种已知物的色谱峰。

必须指出，不要单纯依靠在样品中加入已知物，通过峰高的增加就确定该色谱峰所代表的组分与已知物相同；因为本质上不同的物质在实验条件下具有相同的保留时间的事是很常见的，如果这样简单从事，很容易造成错误的判断。

4. 利用柱温的变化进行定性分析：实践证明，当色谱柱的温度改变时，组分的保留值随柱温的增加而减小（其它的条件不变），

8~12

并且保留值的对数与绝对温度的倒数成线性关系，例如：

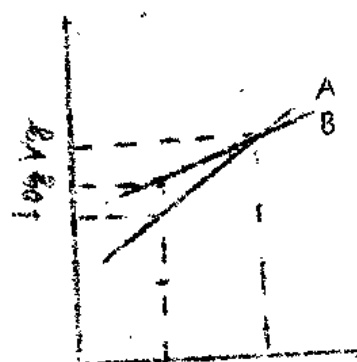
$$\log V_g = A_g \cdot \frac{1}{T} + C_g$$

式中： V_g —— 比保留值，毫升/克；

T —— 柱温， $^{\circ}\text{K}$ ；

A_g 和 C_g —— 常数。

对于不同族（例如图 8-10 中的 A 和 B）的两个物质，有时可能在某一柱温下，有相同的保留值（如图 8-10 中的 T^1 ），而在另一温度下则不同（如图 8-10 中的 T^2 ）。这样选择适当的柱温可将这两物质分开，这种方法可用于难以鉴定的物质的验证用。



$1/T, 1/T$

柱温， $^{\circ}\text{K}$

II. 参照文献数据法：在实际工作中可能遇到各种各样的未知样品，而实验室中所有的纯

图 8-10 柱温与比保留体积的对数值的线性关系

物质的类型是有限的，因而在某些情况下可以参考文献中的数据作为定性分析的依据。在文献中列有许多物质的保留时间、保留体积、比保留体积、相对保留值和保留指数等数据，其中前四种，特别是前两种

种受实验的严格条件的限制存在不易重复的缺点；而保留指数则易于重复。因此，目前保留指数法在定性分析中占重要的地位，对这方面的研究工作进行的也较多。

除了在第三章中和 I 中对这些问题已作讨论的不再重复外，下面就比保留体积法，相对保留值法和保留指数法，再作进一步的讨论。

1. 比保留体积法：如前所述，在气固色谱中比保留体积是按下列下式求出的（见 一 页）：

$$V_m = \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{V_R}{M}$$

在气液色谱中则按下式求出（见 一 页）：

$$V_g = \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{V_R}{S}$$

大量实验证明，求比保留体积时只是需要将校正的保留体积换算成柱温为 0℃ 时的数值，而与载气的流速、色谱柱的长度和直径，以及固定相的填充状况无关，但测定保留体积时要求载气的流速要稳定。当然，为了求出正确的比保留体积值，有关的数据一定要测准。此外，还要注意以下的问题：

(1) 在气液色谱中，所用的载体必须是惰性的，即载体不具有吸附性，这样才不影响保留时间的正确性。

(2) 进样量不可过大，以至超过色谱柱的负载，或进样时间不能过长，否则都得形成平顶。

(3) 在分析低沸点物质时，汽化室温度不可过低，否则将出现前伸峰（白头）。

(4)如未吸附剂的等温线不是线性的，进样量稍大时就会出现伸舌头或拖尾峰（见 一 页）。

关于进样问题参考 一 页。

2. 相对保留值法：如上所述，要准确地测定比保留体积，需要严格地控制载气的流速（使之稳定），以及一系列的操作条件；并进行精确地测量。因此在实际工作中为了克服这种缺点，常常采用测定组分 1 的保留值与某一标准物质 S（例如正戊烷）的保留值之比，即相对保留值（见 一 页）；

$$r_{1,S} = \frac{t_{R1'}}{t_{R'S}} = \frac{V_{R1'}}{V_{R'S}} = \frac{V_{S1'}}{V_{R'S}}$$

3. 保留指数法：如上所述，重复绝对保留值或比保留体积，在实验条件苛刻下才能得到较准确的结果；并且在气液色谱中测定比保留体积时还需要知道固定液的重置；但一根色谱柱在经常使用过程中，固定液难免或多或少地流失，在这种情况下也就无法得知准确的固定液的重置。相对保留值法虽然能够克服这些缺点，但存在一个严重的缺点，就是只用一种物质作标准，难以照顾全面；即对于与标准物质的绝对保留值相近的物质的准确度较高，而对于相对保留值较大或较小的物质，误差就较大。保留指数法的特点是可以把某物质的保留行为用靠近它的两个正构烷烃进行标定，这样就大大地提高了它的可靠性。通常只要按照文献中记载的色谱柱的柱温进行实验，就可以得到与文献中记载相同的保留指数，这一点是其它的保留值所难以做到的，也是保留指数法受重视的主要原因。

为了测出未知物质的较精确的保留指数，应该先用一系列的正构

烷烃，按照文献中所记载的色谱柱的柱温测定它们的保留体积（应该选用那些保留指数与未知样品的保留指数靠近，并且使未知样品的保留指数居间的正构烷烃）。以正构烷烃的保留指数为横坐标，测出的保留体积的对数值为纵坐标作图，得一直线。然后在同样条件下，测定未知样品的保留体积。从图上查出未知样品的保留指数后，与文献中所记载的数据进行比较。图 8-11 所示的就是这种图解法，它可以代替公式（见 一 页）计算的方法。

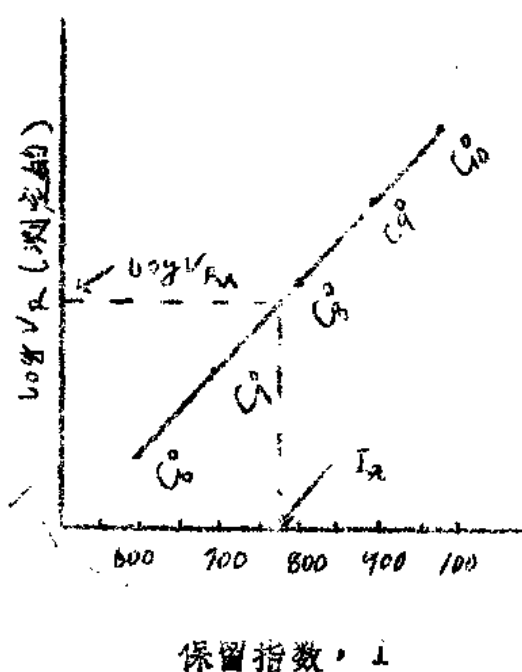


图 8-11 保留指数的测定

前文已述，在同一根色谱柱上同一物质的保留指数与柱温通常有线性关系（见 一 页），而正构烷烃的保留指数则不受温度的影响（见 一 页）。如果以保留指数为横坐标，柱温作纵坐标作图，则正构烷烃是一系列与纵坐标平行的直线，而不同物质的直线，有时在