

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



对于物质的每一种运动形式，必须注意它和其它各种运动形式的共同点。但是，尤其重要的，成为我们认识事物的基础的东西，则是必须注意它的特殊点，就是说，注意它和其它运动形式的质的区别。只有注意了这一点，才有可能区别事物。任何运动形式，其内部包含着本身的特殊的矛盾。

《矛盾论》

第六章 固定相

各种色谱柱中都必须使用固定相。通常把填充柱分成两种类型：

1、气固色谱用——在色谱柱中充填吸附剂。

2、气液色谱用——在色谱柱中充填附着有固定液的惰性载体。然而近年来随着色谱技术的发展，以上两者之间的界限已经不是那么明显了。例如为了削弱使用吸附剂进行气固色谱分析所出现的色谱峰拖尾现象，有时就用吸附剂作载体，在吸附剂的表面上涂敷固定液；又如高分子多孔小球可以单独作固定相用，也可以作为载体在它的表面上涂敷固定液。为了便于讨论以下仍分为两种类型，并把以上两例暂时归入气固色谱用固定相中。

I、气固色谱用的固定相：

1. 优点和缺点：气体色谱法中气固色谱是最早被人们应用的方法，然而由于受固定相的局限性，一般只应用在气体或低沸点的物质的分析上。气体色谱法受到重视主要是由于它发展起来后能够得到各方面的广泛应用的结果，因此通常只强调近二十年来的成就。其实气固色谱法目前在石油化学分析中仍然广泛地被应用到固定气体和低级烃的分析上，而且由于使用了改性固定相和新型的色谱柱，也扩大了它的应用范围。即也能用于分析高沸点和极性的物质。另一方面，使用高分子多孔小球作固定相后，分析痕迹量的组分时，它可以被含量大的组分排代出来，在含量大的组分尚未出峰前，出现狭窄的尖峰（见6—19页）。此外，由于充填在色谱柱中的吸附剂不会流失，因此使用高灵敏度的鉴定器时不会产生由此而来的基线杂音。

一般认为通常所用的气固色谱法在分析沸点较高的物质时存在以

下的缺点：

(1) 色谱峰拖尾现象严重和保留时间随进样量的不同而改变。产生这种现象的原因主要是由于吸附剂表面的不均匀性和色谱柱过载的结果，如果使用表面相当均匀的吸附剂，例如石墨化炭黑，并且进样量较小时是可以得到对称的色谱峰和具有重复性的保留值；甚至可以分析极性很强的物质（图6—9）。

(2) 在气固色谱法中物质的吸附系数比在气液色谱法中相应的分配系数大得多，因而使用气固色谱法时该物质的保留值也过大。对于这种缺点近年来把吸附剂附着在毛细管的内壁上（毛细，图6—6到图6—9）或附着在载体的表面上（填充柱，图6—12），结果比单纯把吸附剂充填在色谱柱中时相比率（ β ）要大得多，于是分配比（ K ）也就大大地减小，结果保留值变小（见3—25页），甚至可以进行快速分析（图6—7）。

(3) 吸附剂常具有催化活性。特别是在柱温较高和样品中组分的保留值较大的情况下，该组分流过色谱柱时可能变质。然而如果采用上节中所述的措施把保留值降低后，当柱温不太高和使用惰性的载气时，这种催化活性的作用也会变成微不足道了。

总之，气固色谱法虽然存在某些缺点，但这些缺点是有可能加以克服的，因此仍然有发展前途的。

2. 吸附剂：

(1) 炭： A、活性炭：活性炭可用以分析固定气体和低沸点烃，由于它的吸附活性很大，因此不宜用作沸点较高的物质或活泼性气体的分析。图6—1和图6—2是使用活性炭作固定相的典型例子，
6—3 ~

从图中可以看到虽然在较高的柱温下操作，但色谱峰的拖尾现象仍较严重。

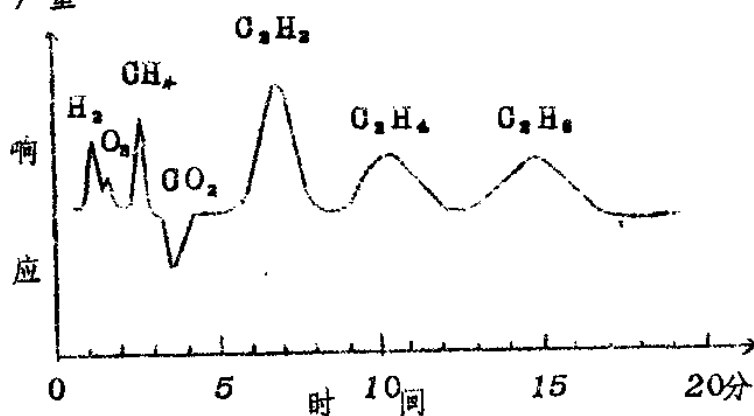


图6-1 某些固定气体和低沸点烃的色谱图

色谱柱：内径5毫米，长1.1米；充填30—50目活性炭。

柱温：180℃

载气：N₂，50毫升/分

鉴定器：热导池

进样量：10毫升

B、炭黑：单纯用炭黑作固定相时色谱峰拖尾严重（图6-3A）如果在它的表面涂敷小量的固定液能够起到很好的减尾作用（图6-3B）。比较这两个图可知使用减尾剂后，虽然柱温降低了，但两峰间隔仍大为缩短，因此鲨鱼烷对降低炭黑的表面吸附活性有非常显著的效果。

图转下页

6~4~

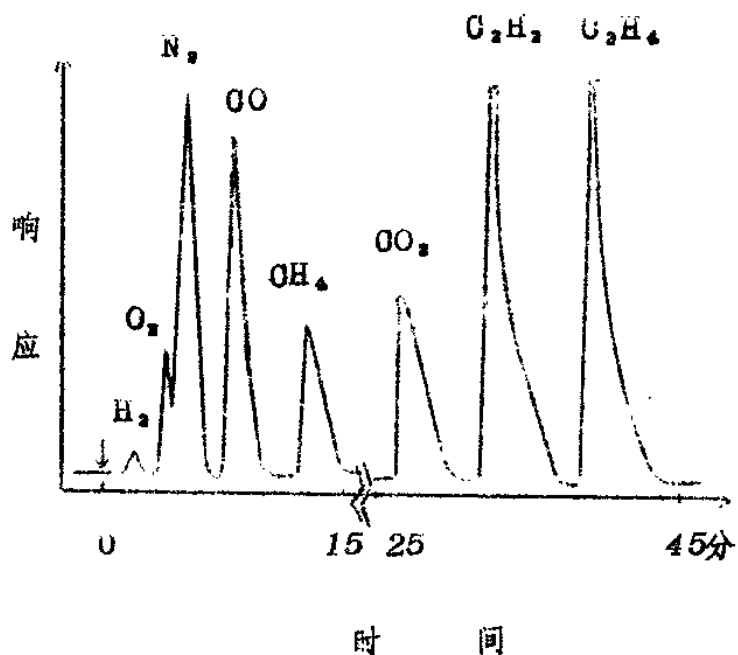


图6—2 用程序升温法分析固定气体和低沸点烃

色谱柱：内径6毫米，长23米，充填40—60

目活性炭

柱温：室温——170℃

载气： He ，100毫升/分

进样量：10毫升

鉴定器：热导池鉴定器

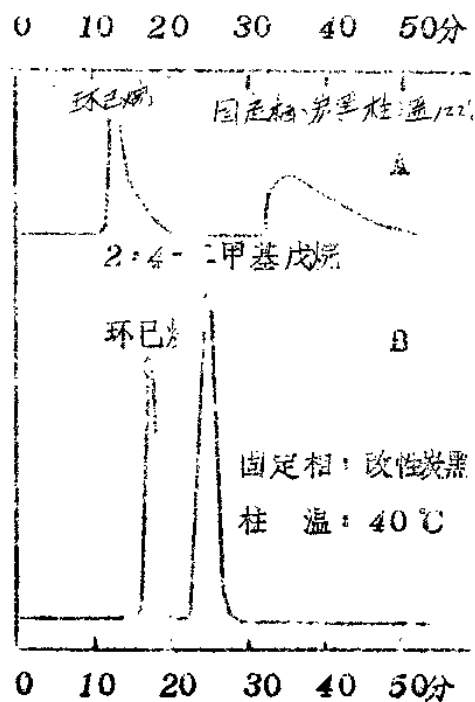


图6-3 炭黑与改性炭黑的比较

A、色谱柱：内径6毫米，长3米；充填14-48
目，表面积为24米²/克炭黑

柱温：122℃

载气：H₂，20毫升/分

进样量：15毫克

B、色谱柱：内径6毫米，长3米；充填15%鲨
鱼烷-炭黑（同上）

柱温：40℃

载气：H₂，20毫升/分

进样量：15 毫克

图6—4所示的是使用这种改性炭黑分析某些C₄和C₅的混合烃所得到的结果。

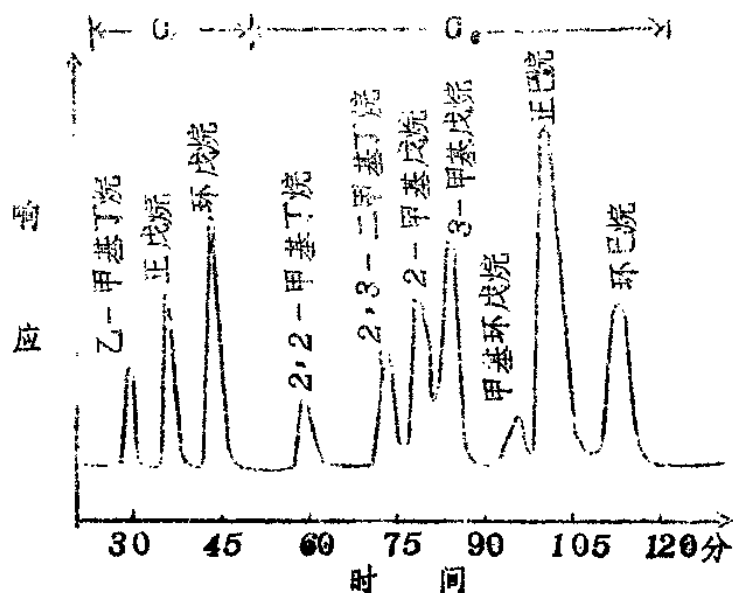


图6—4 用改性炭黑分析C₄和C₅烃的混合物

色谱柱：内径6毫米，长15米；充填15%鲨

鱼烷——炭黑（14—48目，表面积24米²/克）

柱温：40℃

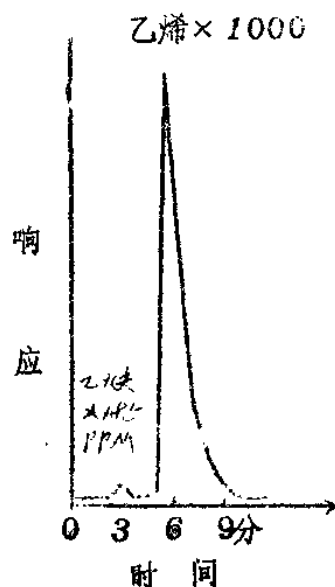
载气：H₂，20毫升/分

柱前压：280毫米（开管汞压力计）

进样量：10毫克

有一种用高温裂解法，由聚偏二氯乙烯制成的多孔性炭黑*，它的表面积大到 $1000 \text{ 米}^2 / \text{克}$ ，能耐高温达 400°C ，低温达 -78°C 可用作分析痕迹量物质的固定相，例如分析乙烯中的微量空气、二氧化碳、二氧化硫、硫化氢、氧化亚氮、甲烷、乙烷和乙炔等。图6-5所示是分析乙烯中所含85 PPM 乙炔的色谱图，特点是乙炔先于乙烯出峰，不受后者的干扰，这对于进行准确的定量分析是十分有利的。

U. 石墨化炭黑：炭黑在惰性气体中灼烧到 $\sim 3000^\circ\text{C}$ 后，原来不均匀的表面结构就石墨化、成为均匀的表面。用它作固定相就能大大地降低色谱峰的拖尾现象。



色谱柱：内径32毫米，
长60厘米；充填70
100目多孔性炭黑；
柱温： 100°C
载气： He ，40毫升/分
鉴定器：氢火焰离子化鉴定器

图6-5 乙烯中痕迹量

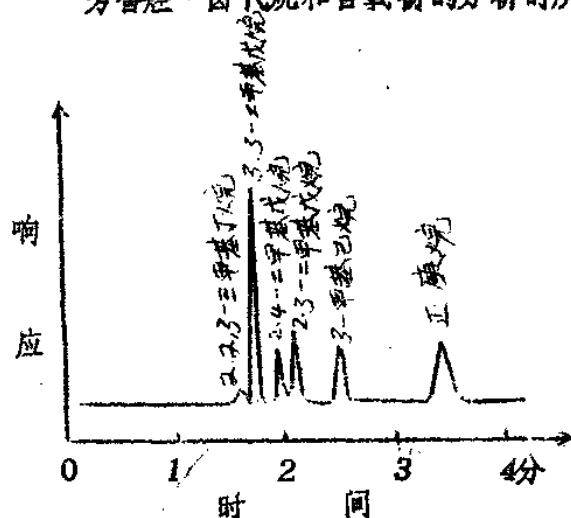
乙炔的分析

*也叫做“炭分子筛”(Carbon molecular Sieve)

用石墨化炭黑作固定相时可以把它粘着在聚乙烯粉末的表面上作填料用：把等重量的100—120目聚乙烯粉170目石墨化炭黑混匀后，在搅拌下加热到160—170℃。这时聚乙烯开始软化，在它的表面上能粘上一薄层的石墨化炭黑。放冷，过筛，筛出100—120目颗粒备用。制品在显微镜下检查时表面上应该均匀地涂敷了石墨化炭黑，并且不易被手指擦下。

也可以把石墨化炭黑沉积在毛细管的内壁上使用：将15克表面积是728米²/克的石墨化炭黑悬浮在220毫升三氯三氟乙烷和30毫升四氯化碳的混合液中。堵住毛细管的一端，从另一端充入以上的悬浮液。充满后放在特制的烘箱裡，慢慢地蒸去液体后，在管壁上就附着一薄层的石墨化炭黑。

图6—6——图6—9所示的是使用这种毛细管进行庚烷异构物、芳香烃、卤代烷和含氧物的分析时所得到的色谱图。



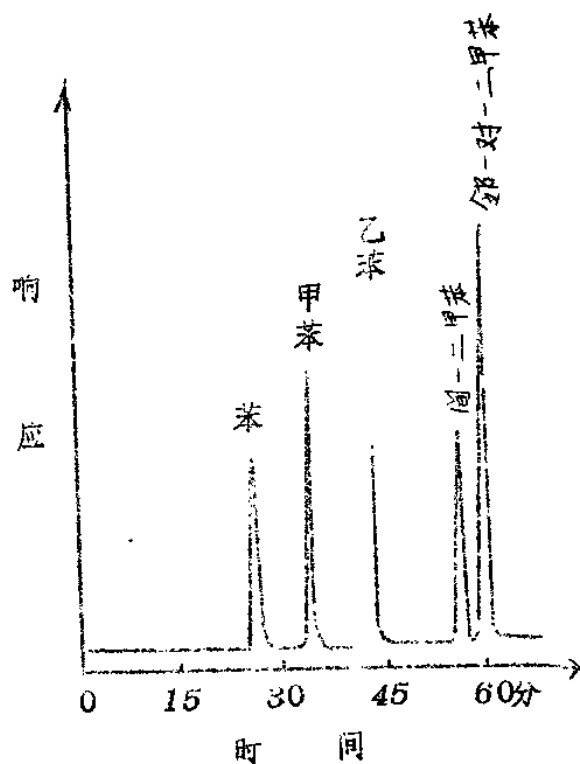


图6-7 苯、甲苯和二甲苯的快速分析

色谱柱：内径0.25毫米，长15米；镀银铜

柱，内壁沉积0.4毫克/米²石墨化炭黑

柱温：245℃

载气：H₂，2毫升/分（室温）

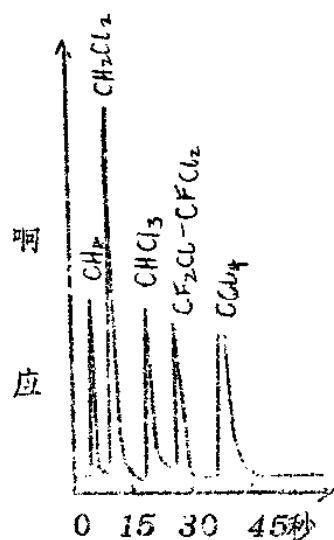
柱前压：27公斤/米²

进样量：0.2微升

分流比：1：1.050

鉴定器：氢火焰离子化鉴定器

6 ~ 10~



色谱柱：内径0.5毫米，长8米；

内壁沉积 12.8 毫克/米² 石

墨化炭黑

柱温：80℃

载气：H₂，35 毫升/分（室
温）

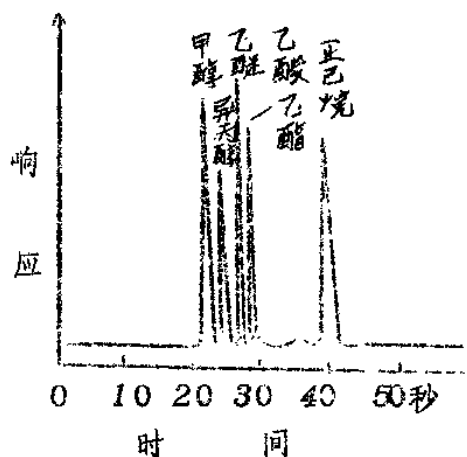
柱前压：3.3 公斤/厘米²

进样量：0.2 微升

分流比：1 : 230

鉴定器：氢火焰离子化鉴定器

图 6—8 四种卤代烷的色谱图



色谱柱：内径0.5毫

米，长15米；内

壁沉积 11.5 毫克/

米² 石墨化炭黑

载气：H₂，7.7

毫升/分（室温）

柱温：200℃

柱前压：2 公斤/厘米²

进样量：0.2 毫升

分流比：1 : 650

图 6—9 四种含氧物的色谱图

(2)氧化铝：氧化铝常用以分析 $C_1 - C_6$ 烃。把氧化铝加热到 $200 - 1000^\circ C$ ，就逐渐失去其中所含的水分，这种脱水的过程叫作“活化”。如果直接使用活化后的氧化铝作固定相，由于活性太强，色谱峰的拖尾现象很严重，并且随着使用时间的增加，色谱柱的效能也有较大的变化。为此需要对氧化铝的表面进行部分钝化，这种钝化叫作“改性”。通常用水或固定液进行氧化铝的改性，用水作改性剂时只能使它的表面吸附一定量的水，将拖尾现象减小到最低程度；这时如果再增加水量，就会从新增大拖尾峰。一般使用吸湿的载气进行氧化铝的改性，即使载气先通过充填有十水硫酸钠或五水硫酸铜或恒湿的潮湿保温套管后再进入色谱柱中，使其中充填的氧化铝的活性保持在一个恒定的水平上。图6-10所示的是用这种色谱柱分离 $C_1 - C_6$ 烃的结果。

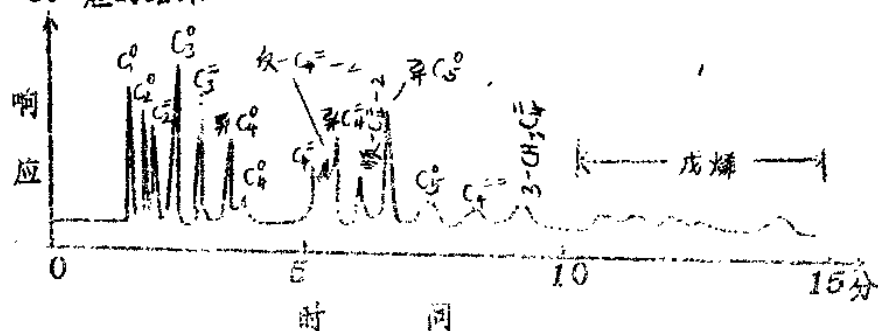


图6-10 填充毛细管色谱柱分析催化裂解气中 $C_1 - C_6$ 烃的色谱图
 色谱柱：内径0.38毫米，长12米；充填100-200目氧化铝
 柱温： $80^\circ C$
 载气： N_2 先通过室温的十水硫酸钠管后，再进入色谱柱
 柱前压：2公斤/厘米²

分流比：1：200

改性氧化铝柱也可以与气液色谱柱串联后用以分析裂解气，如图6-11所示，但此柱对于分离正丁烯和异丁烯的效果较差。

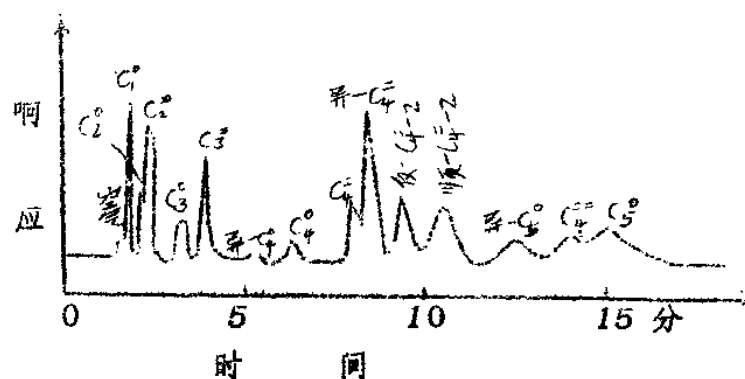


图 6-11 改性氧化铝柱与丁内酯柱串联后分析裂解气的色谱图

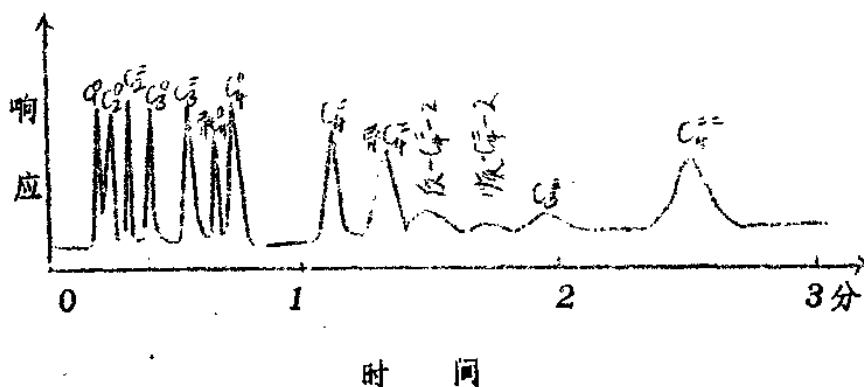
II. 丁内酯柱：在70—80目6201载体上涂以35%丁内酯
柱温：室温

载 气： H_2 ，40—50毫升/分

柱前压: 2公斤/厘米²

进样量：2 毫升

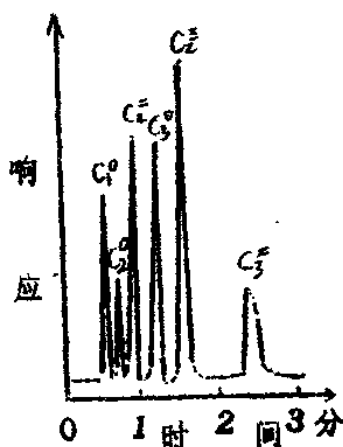
为了加大色谱柱的相比率，以缩短分离的时间，也可以使改性的氧化铝沉积在载体上，做成“薄层氧化铝柱”：将无水三氯化铝溶解在乙醚中，加入 50—70 目氧化 6201 载体，用红外灯照射，使乙醚蒸发掉，然后用稀氢氧化铵溶液处理，使载体上的三氯化铝变为氢氧化铝，过滤，烘干后，放在高温电炉中在 800℃ 灼烧 7 小时，与此同时放出氨气，氯化氢气体和水蒸气，冷后在所得到的氧化铝—载体上涂敷 $\beta, \beta',$ - 氧二丙腈。图 6—12 是用这种薄层氧化铝柱分离气态烃混合物所得到的色谱图。



此外，有人用氢氧化钠处理氧化铝后，在 400°C 灼烧 16 小时。用 1 米长的含 40% 氢氧化钠的这种改性氧化铝柱，柱温为 250°C 。在 20 分钟内可以分离 C_{10} ，以及柱温为 $320-380^{\circ}\text{C}$ 时分析 C_{10} 以下的烷烃，能够得到对称的色谱峰。

再者，氧化铝有一个特性，它对二氧化碳可以有不可逆的吸附性。因此可以用氧化铝柱除去气体混合物中的二氧化碳。

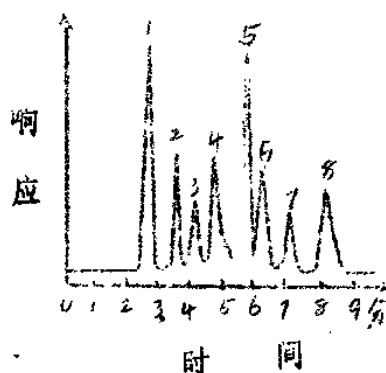
(3) 硅胶：硅胶有各种不同孔隙的规格，最普通的硅胶孔隙直径是 $10-70$ 埃，表面积为 $800-900$ 米²/克。硅胶柱的性能决定于它的孔隙的结构和水合程度。为了除掉硅胶表面的活性基团，以消除色谱峰的拖尾现象，可使硅胶与固定液起化学反应（例如酯化作用）。这反应产物除了改变硅胶的表面性质外，也改变了固定液的原来性质，例如极性改变和提高了最高的使用温度等。近年发现这种固定相对某些物质的分离具有快速和良好的分离效果，例如图 6-13 所示的是用异氰酸苯酯/多孔硅胶柱分离 C_1-C_6 烃的色谱图，在不到 3 分钟的时间内，完全分开了六个组分。又如图 6-14 所示的



色谱柱：内径 23 毫米，长 1 米；填充异氰酸苯酯/多孔硅胶
柱温： 23°C
载气： N_2 ，10 毫升/分

图 6-13 C_1-C_6 烃的分离

是把聚乙二醇 400 / 多孔硅胶柱与 β, β' -氧二丙腈 / 多孔硅胶柱串联后, 用以分离卤代烃的混合物, 而它们很难用一根柱子进行完全的分离; 在这种串联柱上只用了 9 分钟就分离完全。



色谱柱: I 内径 23 毫米, 长 1 米; 充填 100-120 目聚乙二醇 400 / 多孔硅胶

II. 内径 23 毫米, 长 1 米; 充填 80-100 目 β, β' -氧二丙 / 多孔硅胶

柱温: 67°C

载气: N_2 , 37 毫升/分

图 6-14 卤代烃的分离

1 — 反-二氯乙烯 (沸点, 48°C)

2 — 二氯甲烷 (沸点, 40°C)

3 — 四氯化碳 (沸点, 76.8°C)

4 — 1,1-二氯乙烷 (沸点, 57.7°C)

5 — 顺-二氯乙烯 (沸点, 60°C)

6 — 1,2,3-三氯乙烷 (沸点, 113.5°C)

7 — 三氯甲烷 (沸点, 61.2°C)

8 — 1,2-二氯乙烷 (沸点, 83°C)

(4) 分子筛: 分子筛是一种合成的泡沸石, 它们的基本化学组成是: $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSIO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$