

近代物理 分析方法 及其在 石油工业 中的应用

汪燮卿
陆婉珍
编著

上

石油工业出版社

近代物理分析方法及其 在石油工业中的应用

上 册

陆婉珍 汪燮卿 编著

石油工业出版社

近代物理分析方法及其在
石油工业中的应用
上册

陆婉珍 汪燮卿 编著

•

石油工业出版社出版
(北京安定门外外馆东后街甲36号)

妙峰山印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

•

850×1168毫米 32开本 11印张 2插页 286千字 印1—6,000

1984年12月北京第1版 1984年12月北京第1次印刷

书号: 15037·2484 定价: 1.40元

内 容 提 要

此书共分上、中、下三册，本书为其中的上册，分四章包括：绪论、气相色谱、液相色谱及有机质谱。书中重点讲述了在石油化工应用中关系比较密切的理论、仪器及技术，并列举了一些应用实例。

本书可作为研究生的教材及高等院校有关专业师生参考，也可供从事分析工作者，尤其是有机分析工作者阅读。

前 言

石油工业以及其他任何工业对分析的要求是快速、简易并经济。近代分析方法针对这种要求大量采用了物理方法,近二十年来出现了惊人的进展。正是由于这种进展,人们对石油及合成液体燃料的组成或结构有了较过去深入得多的认识;更多地掌握了石油产品、催化剂及添加剂的组成与性能间的关联;同时在工艺过程中的质量监控也更及时和仔细了。

每一种物理分析方法都有各自的理论基础、技术细节及专用的词汇。真正掌握一种方法常常需要多年的实践经验,累积一定量的参考资料。各种方法之间是既有联系,又有一定的竞争。为了选用合适的方法,得到满意的结果,有必要知道各种方法的应用范围,可能达到的灵敏度及准确度,同时也需知道这类方法的投资及消耗。

近几年来,我国已陆续建立了一些分析测试中心,并出版了一些很有参考价值的书籍,但针对石油分析的应用尚少专著。本书是由石油化工科学研究院研究生部分析专业所用“近代物理分析方法”专业课的教材改编而成。全书共有十三章。其中包括:绪论、气相色谱、液体色谱、有机质谱、电磁辐射与物质的作用、紫外及可见吸收光谱、红外光谱、拉曼光谱、质子及碳核磁共振、原子吸收光谱、发射光谱、有机元素分析及分析数据的处理。全书是石油化工科学研究院第一室集体编写,分上中下三册出版。各章的执笔人在各章的标题下列出。书中着重介绍了在石油化工分析中的应用,希望能给石油化工分析工作者作为一份案头查阅的参考。由于篇幅及基础所限,全书大部分章节对理论较少深入的叙述。

近代物理分析方法,已远不止本书所列各种方法,我们希望

能在工作中继续累积经验，逐渐扩大内容。由于我们水平所限，本书肯定会有不少缺点和错误，希望读者予以指正，以便在修订时改正。

陆婉珍 汪燮卿

1983年8月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 化学分析与物理分析方法	1
第二节 物理分析方法的发展	1
第三节 物理分析方法的特点	2
第四节 物理分析方法的分类	8
第五节 近代仪器分析实验室的建立	8
第六节 建立仪器分析方法的要领	10
第二章 气相色谱	12
第一节 概述	12
一、色谱发展的历史	12
二、色谱图	13
三、检测器及数据处理系统	14
四、色谱柱	14
五、保温系统	15
六、进样系统	16
七、气路控制	19
八、常用的词汇	20
第二节 分辨率与影响分辨率的因素	23
一、分辨率 (R_s)	23
二、Jones-van Deemter 方程	24
三、Jones-van Deemter 方程的应用	26
第三节 固定相	31
一、固定相与溶质的作用力	31
二、固定液	32
三、固定液的选择	36

四、担体.....	36
五、高分子多孔微球.....	38
六、用于气固色谱的吸附剂.....	39
第四节 色谱柱.....	41
一、色谱柱的分类.....	41
二、填充柱.....	42
三、开管柱.....	43
四、色谱柱的评价.....	51
五、使用开管柱的几个技术问题.....	55
第五节 检测器.....	60
一、检测器的一般性质.....	60
二、热导检测器 (TCD)	63
三、火焰离子化检测器 (FID)	68
第六节 定性方法——保留指数.....	73
一、一般定性.....	73
二、保留指数的计算.....	74
三、保留指数的精密度.....	77
四、保留指数测定的误差来源.....	77
五、温度对保留指数的影响.....	79
六、保留指数和溶质分子结构间的关系.....	82
七、其他类型的保留指数.....	84
第七节 定量分析.....	90
一、峰面积的测定.....	90
二、峰面积与含量的关系.....	93
三、百分含量的计算.....	95
四、计算机的应用.....	96
五、定量分析误差来源.....	99
第八节 气相色谱在石油工业中的应用	101
一、气体分析	101
二、汽油及石脑油的分析	107

三、石油中间馏分及重馏分的分析	109
四、石油产品的剖析及鉴别	114
五、在石油标准测定方法中的应用	119
六、裂解色谱	124
参考文献	126
第三章 液相色谱	130
第一节 概述	130
一、发展历史	130
二、液相色谱的特点	131
第二节 理论基础	132
一、谱带的分离——分离度	132
二、谱带的保留——容量因子	133
三、谱带的扩展——柱效	135
四、色谱系统——柱选择性	137
五、分离时间	137
六、样品容量	138
七、分离的控制	138
第三节 仪器装置	140
一、液相色谱的流程	140
二、输液系统	141
三、进样系统	144
四、检测系统	145
五、附属装置	150
第四节 液相色谱方法	152
一、吸附色谱	152
二、分配及键合相色谱	159
三、离子交换色谱	169
四、凝胶渗透色谱	175
第五节 实验技术	183
一、方法选择和最佳操作条件的确定	183

二、液相色谱的程序分离	185
三、色谱柱的填充	186
四、制备色谱	187
五、定性和定量	190
第六节 在石油化工中的应用	191
一、石油组成的研究	192
二、高效液相色谱法用于烃族分析	200
三、非烃分析	205
四、多环芳烃分析	207
五、石油产品添加剂分析	209
六、中分子凝胶色谱的应用	213
参考文献	219
第四章 有机质谱	224
第一节 概述	224
第二节 仪器的基本原理	225
一、离子的形成	225
二、离子的分离	232
三、离子的检测	242
四、仪器的主要技术指标	243
第三节 色谱-质谱联用技术	244
一、气相色谱仪与质谱仪之间的接口	245
二、液相色谱仪与质谱仪之间的接口	249
三、离子束的检测方法	251
第四节 有机质谱的数据处理系统	255
一、数据处理系统的特征	255
二、数据收集和简化	257
三、自动数据处理	259
四、质谱资料的搜集与谱图解析	260
第五节 有机质谱的解释	265
一、推导元素组成和环加双键数	266

二、找出分子离子 (M^+)	268
三、研究分子离子与裂片离子之间的相互关系	270
四、其它解释谱图的技术	279
五、石油烃和非烃的谱图特征	281
第六节 定量分析	290
一、基本原理	290
二、灵敏度系数	291
三、同位素校正因子	292
四、重排贡献	294
五、定量方法	295
第七节 有机质谱在石油分析中的应用	299
一、石油烃的组成分析	300
二、石油中极性化合物的分析	312
三、原油和生油岩中生物标记化合物的分析	320
四、石油化学产品和添加剂的分析	327
五、环境保护分析	334
参考文献	338

第一章 绪 论

第一节 化学分析与物理分析方法

研究物质的组成、含量或进一步了解其结构的学科，称作分析化学。根据化学反应，采用简单的仪器设备来得到上述信息的分析方法，通常称为化学分析法。应用物质的物理或物理化学的某一特征，采用比较复杂的仪器设备进行分析的方法，通称为物理分析方法。但这二者的区别并不十分严格。例如测定油品中烯烃的含量，利用溴与烯烃的加成反应，用指示剂滴定溴的消耗量叫作化学法。如用溴的加成反应，而溴的消耗量是根据电量来测定时，就称为物理方法。由上面的例子也可以看出，化学与物理分析方法是密切相关的，它们经常互为补充，相得益彰。

第二节 物理分析方法的发展

从历史上看，分析方法的发展是与测试工具的发展紧密相关的。最早的定量分析方法是重量法，那是精密天秤问世后才有可能，不久就发现用严格校正的玻璃仪器作容量分析大为节省时间。十九世纪末光谱学的产生，直到本世纪三十年代电子学的发展，给分析方法的改进带来了新的推动力。人们注意到，一个特定元素或化合物几乎所有的物理性质都可能用作定性和定量的基础，例如对光能的吸收或交换、不同溶质在二相间不同的溶解度或吸附能力、物质在高真空下受电子轰击形成不同质荷比的带电粒子、某些原子核在磁场中吸收射频产生共振、溶液导电率以及不同元素的氧化还原电势等等。但是用这些原理设计成的商品仪器大量问世，并成为日常分析的工具，却是最近20多年的事。

近代物理分析技术的发展受到两个方面的推动力。一方面是

精密光学和精密机械加工的发展，特别是电子技术和计算机技术的日新月异，提供了技术上的可能性，使那些人们早已发现的物理现象和原理，发展成为性能良好的精密仪器。例如傅立叶红外光谱仪是以迈克耳逊干涉仪作基础的，这种干涉仪在一百多年以前就诞生了，用这种仪器所得到的干涉图，需要用傅立叶余弦变换后方可得到通常的红外光谱图，这种数学变换只是在电子计算机问世以后才能快速进行，现在采用微处理机在线处理0.2秒内就可完成，如果要提高信噪比还可以把信息用计算机累加，一般经过半分钟就可得到一张很清晰的谱图。这种光谱仪的分辨能力高，扫描速度快，为红外光谱的应用开辟了新的领域，尤其适合于对弱信号的检测和微量样品的测定，因而在许多生产和科研领域中作出了贡献。

另一方面的推动力是国民经济各部门的迅速发展，使这些物理分析技术成为生产和生活领域中不可缺少的检测手段。例如质谱技术在十九世纪末叶已开始发展，到本世纪三十年代只作为物质结构研究的工具，直到二次世界大战时为了适应原子能工业和石油化工发展的需要，出现了商品质谱仪，成为石油气和汽油组成分析最有效的手段。五十年代气相色谱仪的发展又代替了昂贵的质谱仪，成为快速、简便、应用十分广泛的工具，但色谱法在定性方面局限性较大。到了六十年代末，人们成功地实现了色谱-质谱-计算机的联用，使高效的分离手段和高灵敏的鉴定手段结合为一体，在石油、化工、药物、生化、临床和环保检测等方面大量推广应用。

总之物理分析方法不论是其自身技术的发展和完善，或是在各领域中的应用，目前仍是方兴未艾，物理分析仪器的生产在1982年可能达30亿美元以上，从事研究及应用的人数也在日益增多。

第三节 物理分析方法的特点

近代物理分析方法之所以能迅速发展，是因为它有独特的长

处。

1. 速度快，适合于复杂混合物样品的成批分析

在物理分析方法中，常常是把样品中某一组分的某些特有性质直接转化为检测信号，受样品中其它组分的干扰小于化学法，可以省略分离过程和时间。样品若能满足仪器的要求，分析速度是很快。其次，因为仪器的准备工作对于一个样品或成批类似的样品所需时间几乎是一样的，为了提高效率和节省试剂消耗，配合工艺分析的要求，一些仪器如气相色谱仪、原子吸收光谱仪和元素分析仪等都备有连续自动进样系统，一次就能分析几十个样品。

2. 信息多，有利于结构分析

通常采用化学分析时，一次仅能得到一个结果，而采用仪器分析时，一次往往能提供若干个信息，如红外提供一系列特征吸收峰、核磁共振提供不同的化学位移和偶合常数、质谱提供特征裂片峰，有利于阐明未知物所含官能团及结构排列。

3. 灵敏度高，样品用量少

随着电子技术及计算技术与物理分析方法原理的结合，使分析的灵敏度或最低检出量不断改进，有的可达ppm或ppb级，十分有利于超纯物质、环保及地质样品中的痕量或微量分析。另一方面，由于提高了灵敏度，在分析过程中也可以相应减少样品的用量，缩短了样品预处理的时间。

4. 大部分可以实现非破坏性分析，可以用少量样品相继进行多种分析

大部分仪器分析对样品都是非破坏性的(见表1-1)，如色谱、核磁、红外、紫外等分析过程，样品均不受破坏，因而在每次分析以后可以回收，再做其它项目的分析，从而可以得到多方面的分析结果，包括理化性质、化学组成和官能团含量等。例如在润滑油行车试验过程中，非破坏性分析对于考察添加剂含量、磨损金属含量以及油品理化性质的变化，都是十分有利的。

5. 提供了实现自动化的可能性

表 1-1 仪 器 分 析 方 法

分 析 方 法		紫外-见可吸收光谱分析	红外吸收光谱分析	激光拉曼光谱分析	
原 理		样品受波长为0.2~0.8μm的光照射,引起分子中电子能级的变化所吸收的能量	样品受波长为2~40μm红外光照射,引起分子中键能的变化所吸收的能量	样品受单色光的照射,引起分子中电子极化率的改变,测定散射光能量的变化	
定 性 基 础		各基团在特定的波长处有一定的吸收强度	各基团在特定的波长处有一定的吸收强度	各基团在特定的波数差Δνcm ⁻¹ 处显示散射光强度的变化	
定 量	定量操作基础	-log(透过率)∝浓度	-log(透过率)∝浓度	拉曼射线的强度与浓度的关系	
	定量范围	ppm~高浓度	0.1%~高浓度	1%~高浓度	
	精度, % (相对误差)	1~5	1~5	2~5	
仪 器	名 称	紫外-可见分光光度计	红外分光光度计	激光拉曼分光光度计	
	测定时间	几min	几~二十min	几~二十min	
样 品	形 态	溶 液	气、液、固	气、液、固	
	需 要 量	ml	mg	mg	
应 用	用途的特点		有π电子对的共轭系统、芳烃、杂环化合物及有发色团的化合物	各种基团的定性定量	与红 外 互 相 补 充,并可分析水溶液
	不适合的对象		紫外及可见区没有发色团的物质		有荧光的物质测定困难
	有 机	定性	(○)	⊙	○
		定量	⊙	⊙	○
	无 机	定性	(○)	○	○
		定量	○	○	○
	破坏与非破坏		非 破 坏	非 破 坏	非 破 坏

原 理 及 应 用 简 表

核 磁 共 振	质 谱 分 析	气 相 色 谱 分 析	高 效 液 相 色 谱 分 析
测定具有内 在 磁矩的原子核在 外界磁场中吸收射 频 的能量	样品受能量（电 子束）的轰击形成 离子，通过磁场和 /或电场后按 不 同质荷比分离	样品中各组分在 流动的气相和固定 相间，由于分配系 数不同而分离	样品中各组分在 流动的液相及固定 相间，由于不同的 分配系数而分离
不同基团上的 质 子或 ¹³ C原子 等有 不同的化学位移	形成特征的分子 离子和裂片离子	不同的保留时间	不同的保留时间
吸收峰的面 积∞ 浓度	峰的强度∞ 浓度	峰面积∞ 浓度	峰面积∞ 浓度
1%~高浓度	ppm~高浓度	ppm~高浓度	ppm~高浓度
2~10	0.1~5	0.5~5	0.5~5
高分辨核磁 共 振 仪	质 谱 仪	气 相 色 谱 仪	高 效 液 相 色 谱 仪
几min(累加 除 外)	s~min	s~几十min	几~几十min
溶 液	气、液、固	气、液	溶 液
100mg 以上	μg	mg	mg
利用不同基 团的 质子或 ¹³ C 的 化学 位移定性，吸 收 峰 面积大小定量	各种有机化合物 及同位素分析	多成分的混合物	多成分高沸点有 机物
固体及高粘 稠 物 质测定困难	高聚物及盐类测 定困难	不挥发或高沸点 物质	在液相中不溶解 的物质
⊙	⊙	○	○
○	⊙	⊙	⊙
△	○	○	(○)
△	○	○	(○)
非 破 坏	破 坏	破坏或非破坏	非 破 坏

分 析 方 法		凝胶渗透色谱分析	原子吸收光谱分析	
原 理		样品中不同大小的分子(主要是高聚物)通过多孔固定相时,经溶剂冲洗有不同的保留时间,以测定分子量分布	样品中各元素受一定能量解离成基态原子,对特定波长的光能量有吸收现象	
定 性 基 础		不同保留时间	不同元素有不同波长位置的特征吸收	
定 量	定量操作基础	峰面积 $\propto$ 浓度	$-\log(\text{透过率})\propto$ 元素浓度	
	定 量 范 围	分子量分布%	ppb~高含量	
	精度,%(相对误差)	1~5	1~5	
仪 器	名 称	凝胶渗透色谱仪	原子吸收分光光度计	
	测 定 时 间	十几min~h	几~十几min	
样 品	形 态	高分子溶液	溶 液	
	需 要 量	mg	ml以上	
应 用	用途的特点		高分子聚合物分子量分级	金属元素的微量和常量分析
	不适合的对象		小 分 子	非金属有机物
	有 机	定 性	○	×
		定 量	⊙	×
	无 机	定 性	△	(○)
		定 量	△	⊙
	破坏与非破坏		非 破 坏	破 坏

注: ⊙最合适 ○合适 (○) 适合少数工作 △可用,但一般采用其它方法