

中国科学院煤炭化学研究所 研究报告集刊

第 1 集

科学出版社

87.6-
144
=1

中国科学院煤炭化学研究所研究报告集刊

第 1 集

目 录

气液色谱法用于硝基乙苯异构体的分析·····	楊学仁、胡杰南、王蘊珠 (1)
萘油的气液色谱法·····	胡杰南、楊学仁 (8)
烃类高温裂解气态产物的色谱定量分析···徐 晓、楊学仁、张鏡澄、彭少逸 (14)	
苯二甲酸异构体的紙上色谱·····	彭少逸、张桂兰、梁俊生 (23)
关于用氩离子化检知器的色谱定量問題·····	李泰謙、彭少逸 (29)
水煤气和加压气化煤气的色谱法定量分析·····	卢学栋、楊佐仪 (40)
光谱法同时测定煤中 Ge 和 Ga 等元素的研究 ·····	
·····	顾永达、李树林、郭廷瑞、申泮文 (45)
分光光度法测定混合苯二甲酸·····	陈邦杰、李春鋒、牛玉琴、陈正华 (53)
混二甲苯氧化制苯二甲酸 I. 二甲苯氧化过程的研究·····	
·····	陈正华、梁树保、牛玉琴 (57)
我国某些泥煤的化学性質·····	唐运千、錢秉鈞、王玉芳、刘細琼、孙广瑞 (64)
乐平煤的化学組成·····	林明輝、申葆誠 (76)

气液色譜法用于硝基乙苯异构体的分析

楊学仁 胡杰南 王蕴珠

硝基乙苯有三个异构体,即邻位、間位、对位硝基乙苯,其中对硝基乙苯为制药工业上制备合霉素的中間产品,在生产上对其純度有一定的要求。Владырчик 等^[1]用測定折光指数的方法来測定硝基乙苯的含量。方法虽然簡易,但只能近似地求得邻位、对位二組分的含量,准确性很差,对产品中其他組分,如間硝基乙苯及反应不完全而剩下的乙苯則难以測定。气液色譜法由于具有分离效率高、快速、微量等优点,它能如实地反映硝化产品的分布,因而可以作为直接用于生产流程上控制分析的方法。

硝基乙苯异构体的气液色譜分析在国内仍未見有报导,国外文献也是近几年来才有发表。George 等^[2,3]及 Knowles 等^[4]在研究芳烴取代化合物时应用气液色譜法測定乙苯硝化产品的分布,但对色譜条件的选择和定量問題沒有詳細报导。

我們应用气液色譜法考查了乙苯硝化产品的組分分布,找到了分开硝基乙苯三个异构体的色譜条件。利用极性与非极性两种固定液的色譜行为,推証了乙苯硝化产品中間硝基乙苯及反应不完全的乙苯的存在。

考查了工业上乙基苯硝化产物分餾塔的分离效果,用氫焰及热导池两种不同类型的检知器均能定量測定各組分的含量,分析誤差在 2% 以內。一次分析時間約为 20 分钟。

实 驗 部 分

一、实验设备及操作条件

实验是用氫焰色譜仪和热导池色譜仪。热导池系用鎢絲,电阻为 33 欧姆/4.5 厘米^[5]。使用記錄器(滿刻度范围为 $-1.5 \sim 9.5$ 毫伏)。所用操作条件如下:

(1) 氫焰色譜仪

固定相 (a) Apiezon M:60—80 篩孔耐火砖 = 10:100(重量比),装料量 12.4 克。

(b) 硬脂酸鉀:40—60 篩孔耐火砖 = 20:100(重量比),装料量 13.1 克。

色 譜 柱 1800 × 6.35 毫米不銹鋼U型管。

柱 温 204℃。

氫气流速 30 毫升/分。

空气流速 325 毫升/分。

火嘴距离 4 毫米。

进 样 量 1—5 微升。

(2) 热导池色譜仪

固 定 相 硬脂酸鉀:40—60 篩孔耐火砖 = 25:100(重量比),装料量 22.5 克。

色 譜 柱 280 × 0.5 厘米螺旋形玻璃管。

柱 温 200°C.
 氫气流速 52 毫升/分.
 电桥电流 167 毫安.
 进样量 0.05 毫升.
 进口压 1157 毫米汞柱.
 出口压 701 毫米汞柱.

二、定量计算方法

氫焰检知器的信号大小与各个化合物的燃烧热有关。据 Scott^[6] 介绍,在定量时可用燃烧热来校正,而毋須再测定其校正因子。而对同系物其燃烧热相差不大时則可直接按峯面积进行定量計算,我們的工作也驗證了这一点。

用燃烧热作定量校正可按下式計算:

$$\text{某組分的含量 \%} = \frac{\frac{\text{某組分峯面积}}{\text{某組分燃烧热}}}{\left(\frac{\text{組分峯面积}}{\text{組分燃烧热}} \right) \text{的总和}} \times 100 \% \quad (1)$$

热导池的定量計算則先通过按不同进样量与不同配比的已知混合液进行实验,从实验結果按下式求出各組分的重量校正因子。

$$\text{某組分重量校正因子} = \frac{\text{某組分的峯面积}}{\text{标准物的峯面积}} \times \frac{\text{标准物重量}}{\text{某組分重量}} \quad (2)$$

本实验采用硝基苯为标准物。

求出重量校正因子后,可按下式定量計算:

$$\text{某組分含量 \%} = \frac{\frac{\text{某組分的峯面积}}{\text{某組分的重量校正因子}}}{\left(\frac{\text{組分的峯面积}}{\text{組分的重量校正因子}} \right) \text{的总和}} \times 100 \% \quad (3)$$

峯面积按下式計算:

$$\text{峯面积} = \text{峯高 } 1/2 \text{ 处的宽度} \times \text{峯高度} \quad (4)$$

三、实验所用的试剂规格

本实验所用的试剂规格及来源見表 1。

表 1 本实验所用试剂规格

试 剂	规 格	来 源	折 光 指 数
乙 苯	化学纯	上海试剂厂	$n_D^{20} = 1.4959$
硝 基 苯	化学纯	沈阳新华化工厂	$n_D^{20} = 1.5520 - 1.5533$
间 硝 基 甲 苯	一般试剂	英国 BDH	
邻 硝 基 乙 苯	乙苯硝化产品经工业蒸馏后 再经实验室二次减压分馏		$n_D^{19} = 1.5454$
对 硝 基 乙 苯	同上		$n_D^{19} = 1.5363$ $n_D^{20} = 1.5457$

一些硝基苯同系物的物理化学常数见文末附表。

结果及讨论

1. 定性结果:

在本实验的条件下,选用自己制备的硬脂酸钾固定液及 Apiezon M 固定液均能把邻位、间位、对位硝基乙苯异构体分离。图 1 为乙苯硝化产品中邻硝基乙苯馏分的色谱流出曲线,从色谱图中看出邻位、间位、对位硝基乙苯三个异构体基本上分开。

组分的鉴定是根据不同化合物所具有的相应的流出距离。表 2 列出各组分的相对流出距离。

分析表 2 所列数据,说明硬脂酸钾固定液比非极性的 Apiezon M 具有较好的分离能力。

我们采用组分的沸点和流出距离的直线关系推出在邻位与对位硝基乙苯间的未知峰的沸点(图 2),再根据同系物在不同固定液上的相对流出距离应互成直线关系的规律(图 3),从而推证了乙苯硝化产品中有间硝基乙苯的存在。另外用加入纯乙苯与硝化产品的色谱图相对照,肯定了硝化产品中仍有部分乙苯反应不完全,而留于产品中。

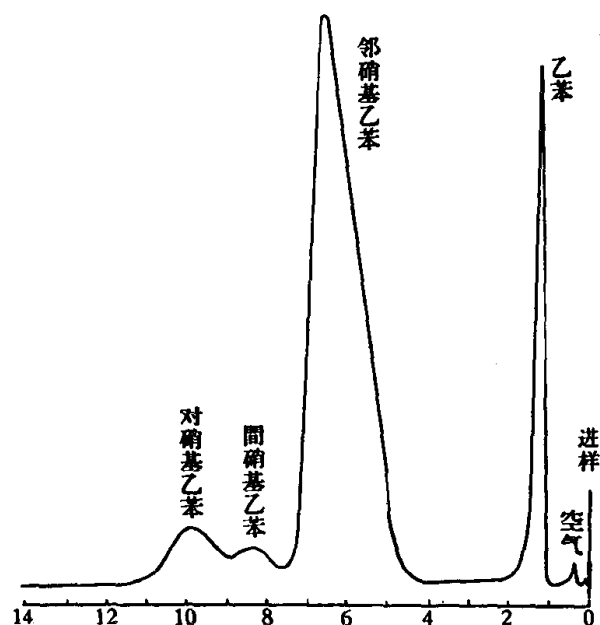


图 1 乙苯硝化产品中邻硝基乙苯馏分的色谱流出曲线
(用热导池色谱仪检定)

表 2 各组分的定性数据*
(仪器: 氢焰色谱仪)

组 分	在 Apiezon M 柱上的相对流出距离	在硬脂酸钾柱上的相对流出距离
乙 苯	0.51	0.17
硝 基 苯	0.85	0.67
邻 硝 基 乙 苯	1.00	1.00
间 硝 基 乙 苯	1.08	1.28
对 硝 基 乙 苯	1.12	1.43

* 所列数据均为相对于邻硝基乙苯的流出距离的对数。

2. 定量结果:

气液色谱的定量分析,除了从检知器对分析组分的特定物理化学性质换算外,还应在具体操作条件下用纯样品配制的混合样品来进行验证。我们所用的样品,虽先经二次减压分馏纯化,但从色谱流出曲线来看样品仍不够纯。故我们采用了先求得配样前各组分的纯度,然后据此换算求得配样的真实比例。同时用纯的硝基苯和间硝基甲苯加以旁证。

表 3 列出用氢焰色谱仪所做的定量结果。表 4 为热导池实验测定的重量校正因子。表 5 列出所配不同比例的混合样品在热导池色谱仪上的定量分析结果。

由于文献上缺乏間硝基乙苯的燃烧热数据,因同系物一般的燃烧热相差不大,而异构体間之差别更小,在計算时假定它介于邻位与对位硝基乙苯的燃烧热值之間。在热导池定量計算时,因异构体的热导系数相差极小,假設邻位、間位硝基乙苯的校正因子与对硝

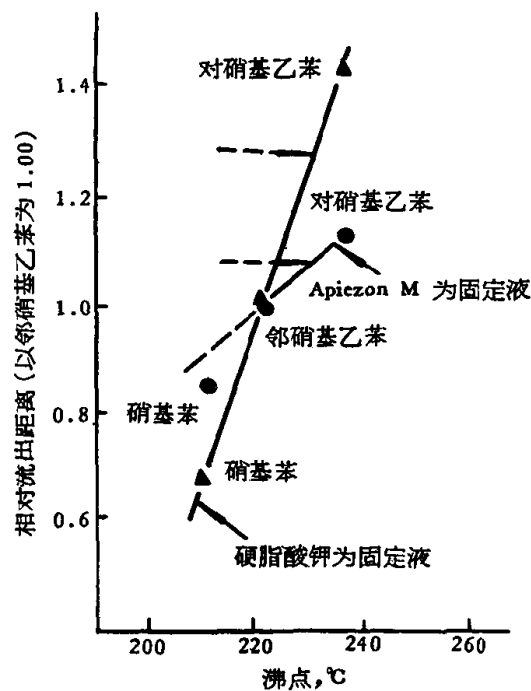


图 2 乙苯硝化产品的沸点与相对流出距离的关系

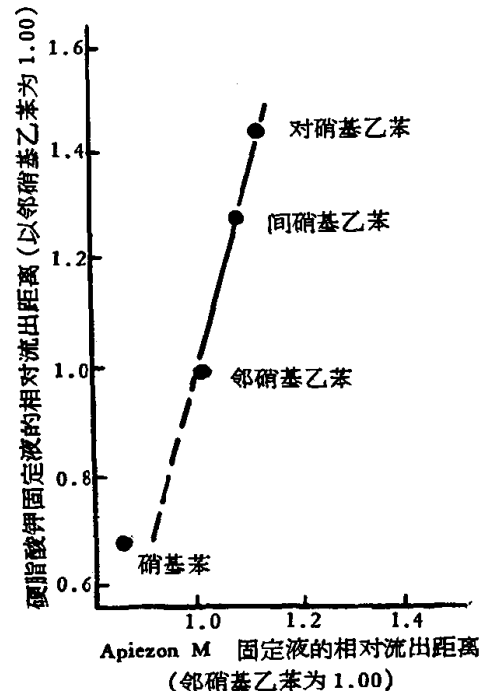


图 3 乙苯硝化产品在 Apiezon M 和硬脂酸钾上的相对流出距离

表 3 氢焰色谱仪定量结果 (重量%)

混 合 样 品	配 样	测 定 值*	误 差	备 注
1. 邻硝基乙苯	43.6	43.5	-0.1	五次实验平均值
间硝基乙苯	6.4	6.5	+0.1	
对硝基乙苯	50.0	50.0	0	
2. 乙 苯	0.2	0.4	+0.2	五次实验平均值
硝 基 苯	36.1	37.9	+1.8	
邻硝基乙苯	27.2	26.4	-0.8	
间硝基乙苯	3.9	3.6	-0.3	
对硝基乙苯	32.6	31.7	-0.9	
3. 乙 苯	0.5	1.6	+1.1	二次实验平均值
硝 基 苯	16.5	13.6	-2.9	
邻硝基乙苯	57.2	56.5	-0.7	
间硝基乙苯	3.1	3.8	+0.7	
对硝基乙苯	22.7	24.5	+1.8	
4. 乙 苯	0.1	0.3	+0.2	二次实验平均值
硝 基 苯	26.6	26.0	-0.6	
邻硝基乙苯	12.4	11.1	-1.3	
间硝基乙苯	6.1	6.9	+0.8	
对硝基乙苯	54.8	55.7	+0.9	

* 为所有测定值均经燃烧热校正,间硝基乙苯的燃烧热假设在邻、对硝基乙苯之间。

表 4 热导池实验测得的校正因子*(硝基苯=1.00)

化 合 物	校 正 因 子	实 验 次 数	组分含量范围, %
乙 苯	1.20	4	35.5—38.5
硝 基 苯	1.00		
间 硝 基 甲 苯	0.97	6	16.5—35.5
对 硝 基 乙 苯	0.84	2	33.9

* 邻硝基乙苯及间硝基乙苯因无纯样品未测定。

表 5 热导池定量结果(重量%)

混 合 样 品	配 样	测 定 值			误差,重量 %
		I	II	平 均 值	
乙 苯	38.3	39.0	37.6	38.3	0
硝 基 苯	26.2	25.5	25.5	25.5	-0.7
间 硝 基 甲 苯	35.5	35.5	36.9	36.2	+0.7
硝 基 苯	37.8	38.2	38.6	38.4	+0.6
间 硝 基 甲 苯	28.3	27.0	27.4	27.2	-1.1
对 硝 基 乙 苯	33.9	34.8	34.0	34.4	+0.5
乙 苯	1.0	0.9	0.9	0.9	-0.1
硝 基 苯	0.3	0.3	0.5	0.4	+0.1
邻 硝 基 乙 苯	42.0	42.5	42.4	42.5	+0.5
间 硝 基 乙 苯	1.6	2.1	2.4	2.2	+0.6
对 硝 基 乙 苯	55.1	54.2	53.8	54.0	-1.1
乙 苯	0.6	0.8	0.7	0.8	+0.2
硝 基 苯	35.6	36.4	35.5	35.9	+0.3
邻 硝 基 乙 苯	27.0	26.9	27.4	27.2	+0.2
间 硝 基 乙 苯	1.0	1.3	1.0	1.1	+0.1
对 硝 基 乙 苯	35.8	34.6	35.4	35.0	-0.8

基乙苯的相同,以此计算实验所得之结果,基本上误差均在 2% 以内,故可认为上述假设是合理的。

3. 工业生产上乙苯硝化产品的考察:

为了考察乙苯硝化反应的产品分布和蒸馏分离纯化对硝基乙苯的效果,对三个生产现场取来的样品进行了分析。这三个样品是:乙苯硝化产品待蒸馏分离的混合样;塔顶排出的邻硝基乙苯馏分及塔底的对硝基乙苯产品。气液色谱分析的结果列于表 6。

表 6 乙苯硝化产品蒸馏前后的组分分布
(仪器:热导池色谱仪)

样 品		组 分, 重 量 %			
		乙 苯	邻硝基乙苯	间硝基乙苯	对硝基乙苯
蒸馏前的混合样		4.4	44.6	4.2	46.8
蒸馏后的混合样	塔顶馏出液	7.5	79.9	4.6	8.0
	塔底馏出液	0	1.5	4.6	93.9

从表 6 的分析结果可看出乙苯仍有一部分未参加硝化反应, 硝化产品中主要为对硝基乙苯及邻硝基乙苯, 其中含有一些间硝基乙苯。邻位与对位的比例约为 1:1, 与一般乙苯硝化产品的组分比例相符。蒸馏后的纯化对硝基乙苯基本上合乎生产上的要求, 只含有约 6% 的邻位及间位异构体。

据表 6 数据所算出的物料平衡结果列于表 7。

表 7 乙苯硝化产品分馏分离的物料平衡

项 目	馏分流量 公斤/小时	组 分, 公 斤 / 小 时			
		乙 苯	邻硝基乙苯	间硝基乙苯	对硝基乙苯
进入分馏塔物料	100.0	4.4	44.6	4.2	46.8
塔 顶 馏 出 液	54.8	4.1	43.8	2.5	4.4
塔 底 馏 出 液	45.2	0	0.7	2.1	42.4
塔顶塔底馏出液之和	100.0	4.1	44.5	4.6	46.8

从表 7 来看, 上述产品分析结果是合理的。从物料平衡分析, 对硝基乙苯的收率约为 90.6%, 从表 6 来看, 约占 15% 有用的乙苯及对硝基乙苯随塔顶馏出而被废弃, 从而指出改善精馏操作条件, 以减少乙苯及对硝基乙苯的损失, 是提高对硝基乙苯产率的有效途径。

结 论

1. 用热导池色谱仪及氢焰色谱仪定量分析了乙苯硝化产品的含量, 建立了乙苯硝化产品的分析方法, 分析误差一般在 2% 以内。

2. 考查了乙苯硝化产品的分布, 利用色谱定性规律检出了硝化产品中有间硝基乙苯的存在及仍有未参加反应而剩下的乙苯。

附表 一些硝基苯同系物的物理化学常数

化 合 物	分 子 量	折 光 指 数	熔 点, °C	沸 点, °C	燃烧热, 千卡/克
乙 苯	106.16	1.49828 ^{14.5}	-93.6	136.15	10.30*
硝 基 苯	123.11	1.55257	5.7	210.9	6.00*
邻硝基甲苯	137.13	1.54739 ^{20.4}	-10.6	222.3	6.54*
间硝基甲苯	137.13	1.5475	15.5	231	6.50*
对硝基甲苯	137.13	1.5346 ^{22.5}	51.3	238	6.46*
邻硝基乙苯	151.13	1.5407 ²⁰	-23	223—224	6.93**
间硝基乙苯	151.13	1.5346 ²⁰		242—243	
对硝基乙苯	151.13	1.5458 ²⁰	-32	245—246	6.92**

* Washburn, E. W. (ed.), "International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology", Vol. V, 163, 168 (1929).

** Medard, L. & Thomas, M., C. A., 53, 718b (1959).

(工作完成日期: 1963 年 10 月)

参 考 文 献

- [1] Владыцкий О. С. и др. *ЖПХ*, **35**, 1830 (1959).
- [2] George A. O. *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3687 (1962).
- [3] George A. O. *et al.*, *ibid.*, **83**, 4571 (1961).
- [4] Knowles R. *et al.*, *J. Chem. Soc.*, No. 12, 4885 (1960).
- [5] 杨学仁、王蕴珠、赵淑凤、彭少逸, “高温热导池色谱检知器”, 中国科学院煤炭化学研究所资料(1964).
- [6] Scott R. P. W., *Nature*, **176**, No. 4466, 793 (1955).

萘油的气液色谱法*

胡杰南 楊学仁

萘在工业上有着极为广泛的用途,因而对萘及含萘油品的分析是一个与生产密切结合的研究课题。对萘的分析有凝固点法^[1]、化学法^[2]、紫外光谱法^[3]及红外光谱法^[4]。凝固点法及化学法只能测出萘的含量,不能测出其他组分的分布;光谱法在测定复杂的萘油馏分时也有很大的局限性;气液色谱法是通过分离达到分析的目的,因此,特别适合于混合组分的分析,故可用于成品萘的含量测定、萘加工精制过程的控制分析,也可用来检定萘馏分中组分的分布,为含萘油综合利用提供依据。

气液色谱法用于含萘油及成品萘的分析,国外虽已有报导,但国内仍未见有文章发表。目前我国各生产萘的焦化厂对萘含量的分析仍沿用凝固点法,此法用于控制分析仍有一定的缺点(见后)。萘油的气液色谱法中存在两个问题:一是建立能用于高温的色谱仪,便于生产控制的运用;另一是寻找一个高选择性的固定液,将萘油中的组分得到较好的分离。本文提出一个适用于分析萘油的气液色谱法,采用自制的高温热导池色谱仪^[5],首次选用了在高柱温下具有选择性的固定液聚乙二醇 4000,能把反十氢萘、顺十氢萘、蒾、1,2,4,5-四甲苯、四氢萘、萘、硫蒾、 β -甲萘、 α -甲萘、2,7-二甲萘、1,6-二甲萘等化合物同时分开;对难分离组分的萘及硫蒾的分离与文献得到相同的效果。比较了气液色谱法与凝固点法,指出凝固点法的不足。并应用所建立的方法分析了我国焦化厂的萘油馏分及成品萘。利用制备色谱和紫外光谱联合检出成品萘中主要杂质硫蒾。

实验与结果

一、气液色谱实验条件及结果

实验条件列于表 1。

表中所列热导池、检知器为我所自制^[5],其灵敏度为 5.65×10^{-6} 克/毫升冲洗气(对己烷),应用满刻度为 10 毫伏的记录器记录信号。

用萘馏分中可能存在的一些主要化合物作为已知样品,在所选择的固定液中进行比较,其结果列于表 2。

从表 2 的数据可以看出,对于顺十氢萘、反十氢萘; α -甲萘、 β -甲萘的分离较易达到,硅酮油 703 及 Apiezon L, Apiezon M 均能达到分离目的,对 2,7-二甲萘、1,6-二甲萘硅酮油不能分开,而对萘及硫蒾则只有聚乙二醇 4000 才能分开,同时能把蒾、反十氢萘、顺十氢萘、1,2,4,5-四甲苯、四氢萘、萘、硫蒾、1,6-二甲萘及 2,7-二甲萘分开(图 1)。对难分开组分萘与硫蒾的分离文献介绍以 Reoplex 400 比较有效, Schulz^[8]曾报导用聚乙二醇

* 参加工作有王蕴珠、赵淑凤、张鸿田、朱玖玖、徐芙蓉等同志。

表 1 色谱实验条件*

固定液及其含量	聚乙二醇 4000 20:100	Apiezon L 20:100	Apiezon M 15:100	硅酮油 703 20:100
检知器	金属热导池	金属热导池	金属热导池	金属热导池
载气	H ₂	H ₂	N ₂	H ₂
柱温, °C	180	180	204	200
载体	耐火砖 100/120 筛孔	Celite 545 70/60 筛孔	耐火砖 85/100 筛孔	C ₂₂ 60/100 筛孔
柱进口压, 毫米汞柱	1602	1224	—	1830
柱出口流速, 毫升/分	54	55	38	46

* 色谱柱: 2500×3.5 毫米。

表 2 相对保留值数据

化 合 物	沸点, °C*	聚乙二醇 4000 180°C	Apiezon L 180°C	Apiezon M 204°C	硅酮油 703 200°C
反十氢萘	185.5	0.13	0.49	0.54	0.41
顺十氢萘	194.6	0.16	0.59	0.66	0.49
蒽	182.4	0.40	0.42	—	0.41
1,2,4,5-四甲苯	195	0.30	0.59	—	0.63
四氢萘	207.3	0.49	0.82	0.81	0.83
萘	217.8	1.00	1.00	1.00	1.00
硫蒽	221.0	1.20	1.00	1.00	1.00
β-甲萘	241.1	1.43	1.69	1.60	1.61
α-甲萘	244.8	1.66	1.94	1.78	1.77
2,7-二甲萘	262	2.07	3.11	2.48	3.00
1,6-二甲萘	263	2.38	3.37	2.69	3.00

* 数据取自 E. Josephy and F. Radt "Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry" Series III 12A Amsterdam, New York, p. 98 (1948)。

1500 做固定液, 但从我们的实验结果表明在 190°C 柱温下操作不足几个小时便大部分被带出。我们选用了聚乙二醇 4000 作固定液, 所得实验结果与文献值相比较(见表 3)是一致的。

表 3 萘与硫蒽分离的实验结果与文献值比较

工 作 者	实 验 结 果					分离因子 硫蒽/萘*
	固 定 液	检 知 器	柱温, °C	柱长, 米	载 气	
本文作者	聚乙二醇4000(20%)	热 导 池	180	2.5	H ₂	1.20
Баїсбеpr 等 ^[6]	聚苯基硅氧烷(30%)	热 导 池	200	8.0	N ₂	1.08
Dupire ^[7]	Reoplex 400	热 导 池	—	3.0	—	1.14
Schulz ^[8]	聚乙二醇 1500	热 导 池	190	3.0	He	1.20
Sweeting 等 ^[9]	Reoplex 400(5%)	氫离子化	80	1.2	Ar	1.33

* 以流出时间之比值表示。

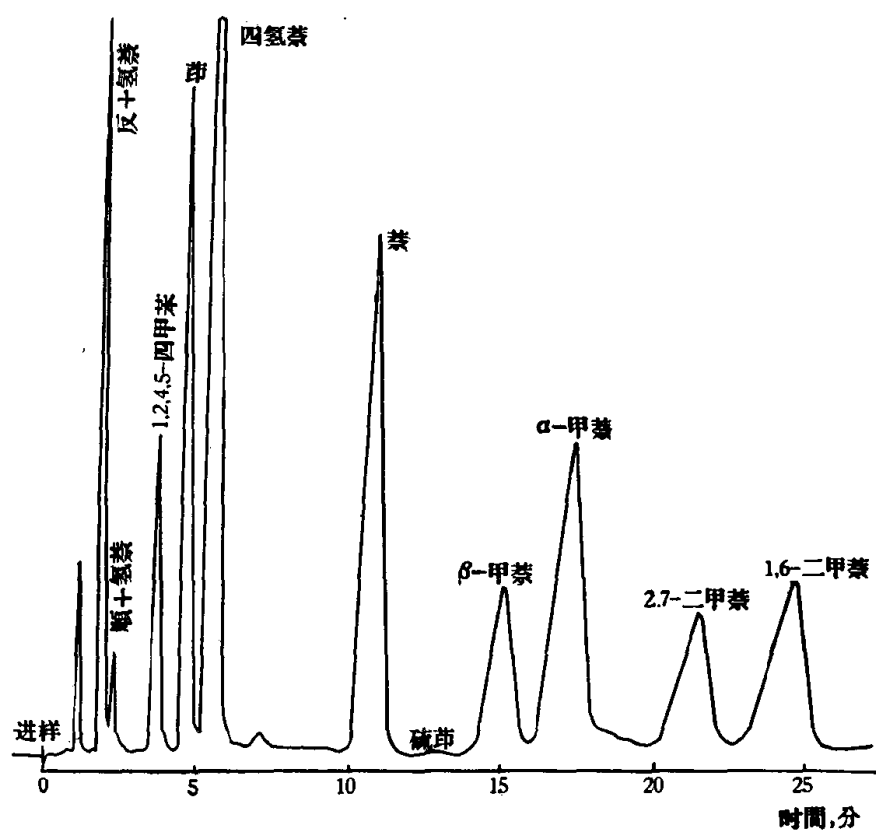


图 1 萘系化合物色谱流出曲线(固定液: 聚乙二醇 4000; 柱温: 180°C.)

表 4 聚乙二醇 4000 与 Apiezon L 分离行为的比较

化 合 物	沸 点, °C	相 对 保 留 值	
		聚乙二醇 4000 (180°C)	Apiezon L (180°C)
萘	217.8	1.00	1.00
硫蒽	221.0	1.20	1.00
萘	217.8	1.00	1.00
十四烷	253.5	0.22	1.77
蒽	182.4	1.00	1.00
1,2,4,5-四甲苯	195	0.83	1.17

我們选择了一些化合物, 分别在聚乙二醇 4000 及 Apiezon L 柱上进行比较 (表 4), 说明聚乙二醇 4000 对芳烃有较好的选择性, 适合作为高沸点烷、芳烃分离的固定液。其流出顺序与化合物的极性有关。

根据表 4 的结果我們选用了聚乙二醇 4000 作为固定液, 对含萘油进行分析, 在 180°C 柱温下能連續操作一个月以上, 其相对保留值仍不变。

二、气液色谱法与凝固点法测定萘含量的比較

用凝固点法测定化合物的含量与所含的不純物的性质有关。此法在测定含微量杂质的化合物或一般简单二元混合物仍不失为一个簡便可用的方法。但如果組成复杂, 則凝固点法必然会引起較大的偏差。

我們用 1,2,4,5-四甲苯、萘、 β -甲萘，配成已知混合物，分別用气液色譜法与凝固点法測定萘的百分含量，其結果列于表 5。

表 5 气液色譜法与凝固点法測定萘含量(重量%)的結果比較

实验编号	配样中萘含量	凝 固 点 法				气 液 色 譜 法	
		I*	誤 差	II**	誤 差	萘	誤 差
1	96.1	95.7	-0.4	95.8	-0.3	94.1	-2.0
2	89.1	86.9	-2.2	87.9	-1.2	88.0	-1.1
3	84.1	80.3	-3.8	81.7	-2.4	82.4	-1.7
4	78.9	74.8	-4.1	76.9	-2.0	77.1	-1.8
5	59.5	55.3	-4.2			57.5	-2.0

* 按工业萘凝固点-萘含量曲线得出^[12]。
** 按压榨萘,含萘油品曲线得出^[18]。

从結果可看出凝固点法随着萘含量降低，誤差增大。又从图 2 的各凝固点-萘含量曲线看来，萘含量愈高各曲线愈加接近，因而从不同的凝固点曲线得出的萘含量差异很小。但在萘含量降低后，由于組成复杂、各组分杂质的性质不同，将会导致不同的結果，因而誤差必然增大。故对不同的含萘油品应有不同的凝固点曲线，不可能有統一的标准。所以目前各国的凝固点-萘含量曲线均不一致，随萘油的組成不同而变动。根据上述理由可以认为，凝固点法測定高含量萘的样品时比較准确；对于萘含量低的样品則誤差較大，用气液色譜法較為合理。同时，气液色譜法能指出其中所含的杂质化合物，可为改善萘精制过程提供依据，这是凝固点法不能作到的。

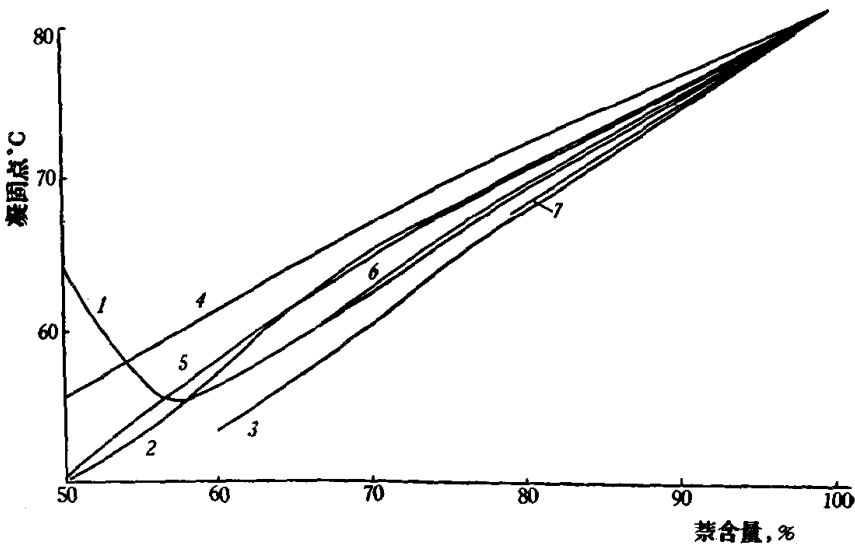


图 2 萘含量-凝固点曲线

1. 芴-萘^[10]； 2. 菲-萘^[10]； 3. 蒽-萘^[10]； 4. 硫蒽-萘^[11]； 5. 工业萘^[12]；
6. 压榨萘^[18]； 7. 配样(1,2,4,5-四甲苯、萘、 β -甲萘)。

三、我国焦化厂萘馏分与成品萘的分析

用本文所提出的方法分析了某些焦化厂的萘油馏分及成品萘。

1. 某焦化厂萘油馏分的气液色譜分析：

萘馏分酸碱洗滌脫水后，經簡單蒸餾截取 175—240℃ 馏分。图 3 示出 175—240℃ 萘油的色譜流出曲线，我們应用气液色譜分析了这个萘油馏分，依靠已知化合物与馏分中未知组分在不同的固定液上的保留值相对照，检出了蒽、1,2,4,5-四甲苯、萘、硫蒽、 α -甲萘、 β -甲萘、2,7-二甲萘、1,6-二甲萘、联苯等化合物，其相对保留值数据列于表 6。

表 6 从萘油馏分检出的化合物及其保留值(180℃)

化 合 物	用已知样品测出的保留值		馏分中检出化合物的保留值	
	聚乙二醇 4000	Apiezon L	聚乙二醇 4000	Apiezon L
萘	0.40	0.42	0.40	0.41
1,2,4,5-四甲苯	0.30	0.59	0.29	0.60
萘	1.00	1.00	1.00	1.00
硫萘	1.20	1.00	1.20	1.00
β -甲萘	1.43	1.69	1.46	1.79
α -甲萘	1.66	1.94	1.63	1.93
联苯	2.17	2.38	2.20	2.37
2,7-二甲萘	2.07	3.11	2.08	3.31
1,6-二甲萘	2.38	3.37	2.36	3.60

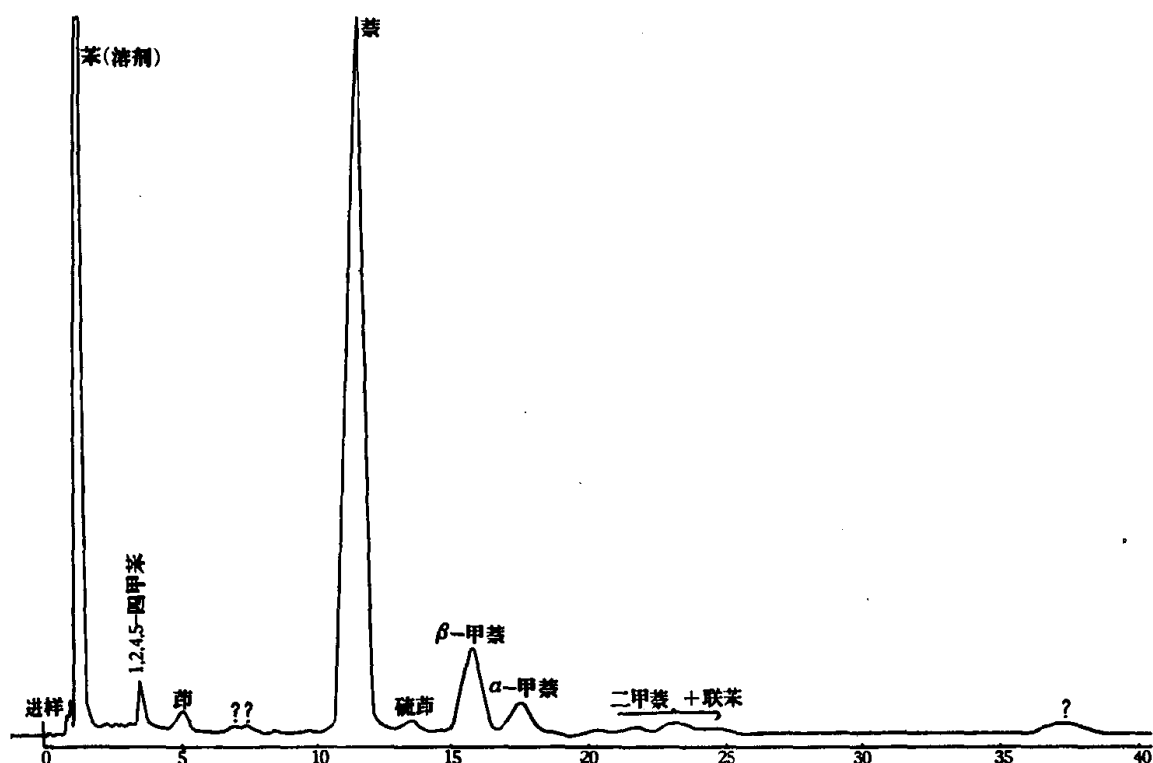


图 3 高温焦油简单蒸馏的萘馏分(175—240℃)的色谱图(固定液:聚乙二醇 4000, 柱温:180℃.)

硫萘是通过如下的方法证实的: 用制备型色谱把硫萘和萘分开。制备色谱的实验条件是: 固定相为聚乙二醇 4000: 耐火砖 = 15:100, 柱温为 173℃, 柱长为 5 米的紫铜柱, 用氮气作载气, 载气流速为 250 毫升/分。分出的硫萘溶于异辛烷中, 然后用紫外光谱鉴定测得其 $\lambda_{\text{最大}}$, 257 毫微米及 263 毫微米下的相对消光系数 K 值为 0.88 (按文献值^[14]在同样的 $\lambda_{\text{最大}}$ 下, 其相对消光系数 K 值为 0.87), 同时并测定了其含硫量, 证实了在色谱图上位于萘后边的小峰是硫萘。

2. 对我国一些焦化厂成品萘的分析:

用气液色谱法对我国一些焦化厂的成品萘进行了分析, 用聚乙二醇 4000 作固定液, 其他条件参见表 1。萘样品用苯作溶剂, 其重量比约为苯: 萘 = 3:1。分析结果发现其中主要杂质为硫萘, 个别的含有微量 β -甲萘。气液色谱法与凝固点法测得的结果相近。另

外,我们还比较了不同的定量方法,结果发现用内标法或把低含量组分信号放大的方法进行定量比直接用峰面积比法更为准确。

結 論

1. 用气液色谱法分析了我国高温焦油中的萘油馏分,检出其中含有萘、硫茛、1,2,4,5-四甲苯、茛、 α -甲萘、 β -甲萘、1,6-二甲萘、2,7-二甲萘、联苯等化合物。

2. 比较了凝固点与气液色谱两种测定萘含量的方法,认为凝固点法的准确性与样品的组成及含量有关,作为生产过程的控制分析有它的局限性,不如气液色谱法合理可靠。

3. 找到了一种适于分离萘系化合物的固定液(聚乙二醇 4000)能一次把顺十氢萘、反十氢萘、1,2,4,5-四甲苯、萘、硫茛、 β -甲萘、 α -甲萘、1,6-二甲萘、2,7-二甲萘同时分开。

志謝: 定硫的工作承翟晓霞、程琦同志协作,紫外光谱工作承陈邦杰同志合作,谨表谢意。

(工作完成日期: 1964 年 7 月)

参 考 文 献

- [1] 鞍山钢铁公司化工总厂,“炼焦化学检验方法”,冶金工业出版社,202—203 (1960).
- [2] Mott R. A. and Moulson I., *J. Appl. Chem.*, **7**, 546—562 (1957).
- [3] Tunnicliff D. D., Pasmnseen R. S. and Morsc M. L., *Anal. Chem.*, **21**, 899 (1949).
- [4] Nicholson, D. E. and Hastings S. H., *Anal. Chem.*, **32**, 298 (1960).
- [5] 杨学仁、王蕴珠、赵淑凤、彭少逸,“高温热导池色谱检知器”,中国科学院煤炭化学研究所资料(1964).
- [6] Байсберг К. М. и др., *Кокс и химия*, **3**, 44—47 (1963).
- [7] Dupire F., *Z. anal. Chem.*, **170**, 317—326 (1959).
- [8] Schulz G., *Z. anal. Chem.*, **181**, 390 (1961).
- [9] Sweeting J. W. and Wilshire J. F. K., *J. Chromatog.*, **6**, 391 (1961).
- [10] Timmermans, J., “The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solution”, Vol. 1, 171—172, New York (1959).
- [11] Mastranglo S. V. R. and Dornte R. W., *Anal. Chem.*, **29**, 795 (1957).
- [12] 同 [1], 342 页.
- [13] 同 [1], 339—340 页.
- [14] Kamlet, J. M. (ed.), “Organic Electronic Spectral Data”, Vol. 1, 1946—1952, p. 177 (1960).

烃类高温裂解气态产物的色譜定量分析*

徐 晓 楊学仁 张鏡澄 彭少逸

石油馏分的高温裂解是目前制取气态烯烃的主要方法。因此,其产品分析极其重要。近年来,用色譜分析气态烃的文献报导頗多^[1-4],而一般认为用氧化铝为吸附剂,可以在室温下进行分析,效果較好。关于气态烃的定量工作,前人用氢气或氮气为载气得到了各組分的校正因子^[1,4,5,6]。

在高温裂解气态产品的主要組成中,除气态烃外,尚有氢气。本文对于用氧化铝为吸附剂,以热导池为检知器对上述气体的定量分析問題作了进一步的考查,并提出了用氢火焰检知器氢气尾吹法作为一次分析(包括氢在內的)气态烃的方法。本文还对气态烃在氧化铝上的不可逆吸附作了初步探討。

試 驗 方 法

吸附剂是用兰州化学工业公司产品氧化铝,粒度为 60—80 篩孔,色譜柱长为 2 米,內径为 4—5 毫米。

氧化铝經活化后,加少量水可減低其吸附性能。例如在柱温 0℃,以氢为载气,流速为 70 毫升/分时,加入 6% 水可使丙烯在五分鐘內流出,而丁二烯在 18 分鐘內流出,各組分的分离情况很好。在此条件下,柱子連續使用一个月,其保留時間变动不大。

热导池检知器为鎢絲热导池,各池电阻为 50 欧姆左右。

氢火焰检知器是自己制作的^[7]。

所用气体样品是高温裂解气,有时为使組成中烷烃較多,間亦有用催化裂解气体。除注明者外,文中各气体組成沒有可比較的意义。

試 驗 結 果

一、用氮为載气的热导池法进行定量分析

以氮气为載气用热导池检知时,由于其热导系数与气态烃极为相近(除 CH_4 外),Van de Craat^[5]曾作丁烷在各种载气中分析时的綫性范围,认为在氮气流中当丁烷在很低浓度时,已呈現非綫性关系。Hinkle^[6]分析 C_3 — C_5 时,得到在氮气流中其相对誤差达 25%,而绝对誤差在 2% 之內。

需要明确以这方法分析气态烃混合物的适应性。从图 1 可以看到当桥电流为 116 毫安时,在气样中乙烷、乙烯虽已达 10% 左右,但其所示色譜峯极小。而在桥电流为 186 毫安时,乙烷、乙烯及丙烷的峯已与甲烷的峯呈同一方向。丙烯却随浓度的改变而使峯的方向轉变(见图 2)。这些現象明显地表示以氮为載气时,其失真現象极易发生,故无法作定

* 参加工作有赫鴻鈞、吳琨等同志。

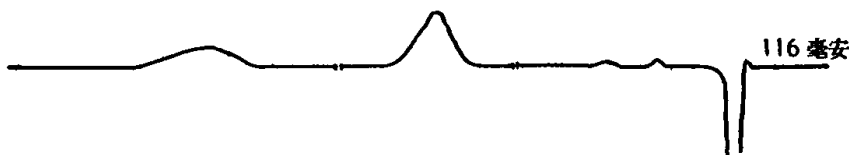


图 1 以 N₂ 为载气、桥电流为 116 毫安时的色谱图

量分析。

二、用氩气为载气的热导池法进行定量分析

以氩为载气作裂解气态产品的定量时，因其热导系数相距较大，故以氮气为载气时的那种失真情况在这里不会发生。我们以体积色谱分析结果作为标准，计算丙烯以前的校正因子，其结果与文献基本相同^[4-5]（见表 1）。由于高温裂解气中四碳烃不多，因此没有作四碳烃的校正因子，而从文献数据看，其相差较大，尤其是丁二烯。

在裂解气态产品中，除气态烃外，尚有氩及 CO₂，一般在该气体中 H₂ 占 10—25%，CO₂ 占 1% 左右。因而以氩为载气时，必须与体积色谱法配合，才能得到 H₂ 的百分组成。

在高温裂解气体中另一个问题是组成悬殊，烷烃少而烯烃多，各四碳烃的量亦较少，故为得到裂解气体的全分析，除了需与体积色谱法配合外，在记录器不能随时调节灵敏度时，还需在气体色谱上以二次不同进样量互相补充。即进少量气样以取得 CH₄，C₂H₆，C₂H₄，C₃H₆ 的结果，另进较大量气样以取得 C₃H₈，C₂H₂，C₃H₈ 和各 C₄ 组成的结果。再以 C₃H₆ 为基准计算。我们曾以体积色谱法和气体色谱法配合进行裂解气态产物的定量分析。从大量分析结果看来，其重复性是良好的。

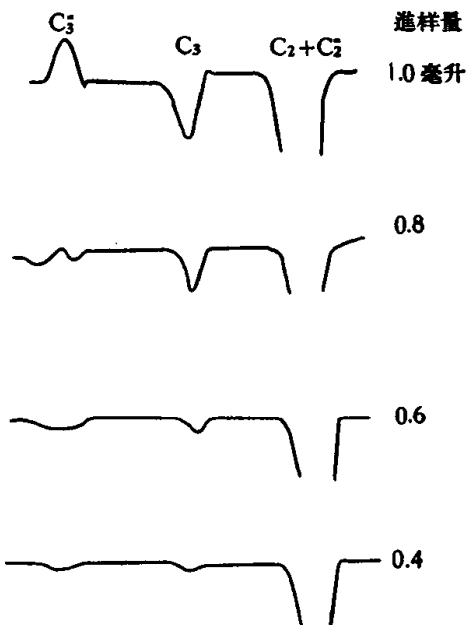


图 2 以 N₂ 为载气、186 毫安下不同进样量的色谱图

表 1 氩气为载气时气态烃的相对校正因子

作 者	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
van de Craats ^[5]	0.75	1.06	1	1.30	1.25	1.48	1.53	1.48	1.46	1.41
Horn 等 ^{[4]*}	—	1.06	1	1.28	1.22	1.57	1.38	1.47	1.56	1.29
测定值	0.75	1.07	1	—	1.23	—	—	—	—	—

* 用乙二丙酮为固定液。

但是，在这些分析中，物料平衡始终在 92—98% 之间波动。发生这样的误差的原因将在第五节中讨论。

三、用氮为载气的燃烧法进行定量分析

Martin^[8] 在 1955 年首先提出将烃类燃烧成 CO₂ 及 H₂O 后定量的可能性，其后关于用