

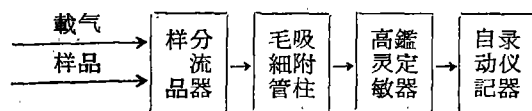
# 实验方法

## 毛细管色谱法及其在石油地质上的应用

气液色谱分析，近代得到了飞快的发展，而毛细管吸附柱的色谱分析法，在最近几年来的资料发表得很多，它的最大优点是：对分离效率有显著的提高，一般每英尺毛细管柱的理论塔片值可达 1000 之多，而目前最高理论塔片值在五十万至一百万间。这样高的分离效率是其他方法所望尘莫及的。其二为采用的试样少，一般在  $10^{-6}$  至  $10^{-9}$  克的数量级，尤其在微量超微量石油化学中，更显出其重要性。其三为快速，一次分析过程从几秒至几分钟即可获得几个甚至几十个组成的单独峰，所以毛细管色谱分析法是一种可以推广的快速，超微量和高度分离效率的现代化分析工具。

### 仪器设备简述

毛细管色谱分析之简单流程如下：



为了保证组成的峰的区域宽度不扩大，所以必须用极少量的试样，是试验过程中最重要的一环，一般用分流器为 50:1 至 150:1，如液体试样注入量为 0.5 微升，但 99% 的试样是被分流器所排除掉，而真正进入毛细管吸附柱的试样只有 0.005 微升。

毛细管色谱仪的检定器，一般用氦—鑑定器或氢火焰离子化鑑定器等，这种类型的仪器我国已能制造，和鑑定器同步的自动电子记录仪，对峰宽的反应速度必须在 10 秒之内，而目前可控制在 1 秒或甚至 1/100 秒，以提高仪器的快速及灵敏度。整个分流器，毛细管色谱柱，鑑定器都按装在一个或几个恒温器中，而控制温度变化的范围在  $0.1^{\circ}\text{C}$  之内。另外有一种多段的毛细管色谱仪，它每段所控制的温度不同，因而可能使气态，液态或低分子、中分子、高分子的化合物得以一次的分离和鑑定，以节约试样和时间。

下面是毛细管色谱仪的一般装置和毛细管色谱柱的数据资料：

柱号	1	2	3	4	5	6
柱的材料	不銹鋼	不銹鋼	不銹鋼	玻璃	玻璃	玻璃
柱的长度 (公分)	1332	1332	1332	456	456	456
柱的重量 (克)	20.14606	20.14606	20.14606	—	—	—
柱体积 $20^{\circ}\text{C}$ (毫升)	0.619	0.619	0.619	0.058	0.058	0.092
柱直径 (微米)	243	243	243	127	127	254
固定相	角鯊烯	角鯊烯	角鯊烯	角鯊烯	角鯊烯	角鯊烯
固定相重量 (毫克)	2.31	4.52	7.39	0.12	0.28	3.66
薄膜厚度 (微米)	0.29	0.55	0.90	0.08	0.18	0.31
进口压力/出口压力 当平均气体流速=10公分/秒 氮在 $25^{\circ}\text{C}$ .	1.16	1.16	1.16	1.18	1.18	1.18

### 毛细管色谱柱之材料

毛细管之材料，一般有玻璃，不銹鋼，塑料，銅質，銀質，金質等数种，而一般实验室使用得最多的为玻璃，塑料及不銹鋼。国外已有一种特制的机器，能制造数百英尺长之毛细管柱，可以盘成螺旋形，装在一个不大的体积内。

玻璃，塑料制成的毛细管柱，有較好的性能，主

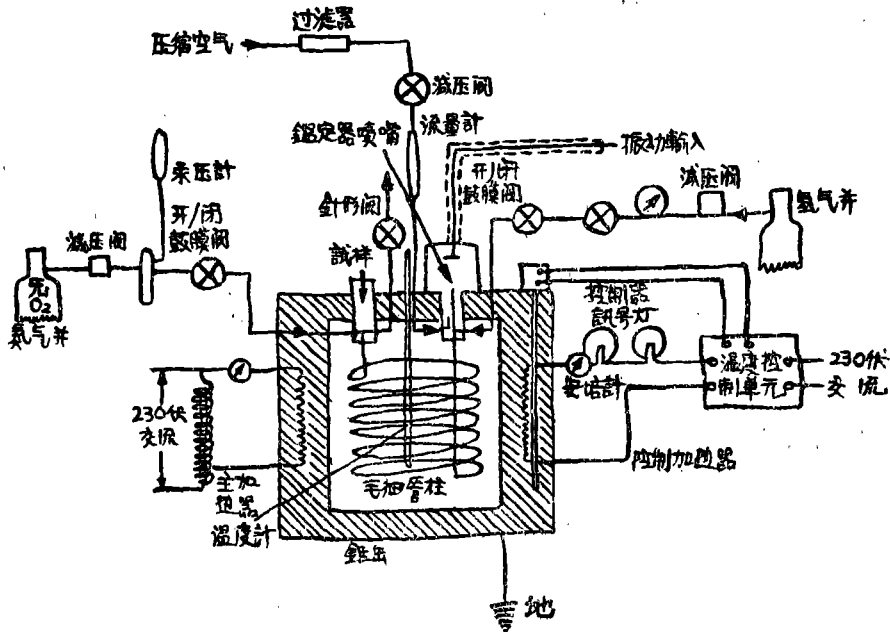
要是它們的内壁光滑，使液相能涂盖得非常均匀，而金属材料制作者却相反。

### 毛细管柱的涂盖

只有在毛细管壁上涂盖一层非常均匀的液相薄膜，才能得到滿意的分析结果，涂盖得厚的或不均匀的薄膜，将阻挠液相中的质量转换，而使分离效率降低。

涂盖的方法有好多种，一是用一种染料溶解在液

毛细管色谱仪的一般装置图



相及溶剂中，但不被塑料毛细管所吸附，最后可以从其颜色来判断涂层是否均匀，影响涂盖层的好坏，最主要的是溶液进入毛细管的速度及其蒸发速率的大小有关。

另一方法是将 10% 体积/体积的苯二甲酸二壬酯 (DNP) 的乙醚溶液，用 2—5 毫米/秒的速度，压入毛细管色谱柱，然后用增加其进口压力使其气体流量达 1 毫升/分的状态下，一个小时。如用负压在毛细管出口处抽吸，将得不到满意的效果。

下表为涂有角鲨油烷（从正戊烷溶液）毛细管数据。

柱的材料	金质	铜质
柱重 (克)	51.6600	106.8004
孔体积 20°C (毫升)	0.505	0.762
长度 (厘米)	1497	1220
孔平均直径 (微米)	207±1	282±3
涂盖溶液的浓度% 体积/体积	10	20
角鲨油烷重量 (毫克)	9.2±0.1	15.9±0.2
平均膜厚 (微米)	1.17±0.05	1.8±0.1
外直径 (毫米)	0.51	1.10

毛细管色谱柱的分离效能

用一种玻璃的毛细管色谱柱，约 600 英尺长，用角鲨烯为固定相，可以看出其分离效果是十分高的。

在 17 个辛烷异构体内，能够呈现 16 个单独的峰，如温度低于 50 °C，则几个接近的异构体将因相对的挥发性关系，而成为一个峰。其流出谱线如图(一)：

- 柱 玻璃，600 英尺长，内径 0.010 英寸。
- 固定相 角鲨烯。
- 薄膜厚度 0.3 微米
- 载气 氮
- 柱压 24 磅/平方吋。
- 温度 50 °C
- 效率 300,000 理论塔板值。

用上述原料，分别进入二个毛细管色谱柱，一个保证其分离效果，另一保证其快速分析；其区别为，一是 11 小时，而另一为 6 分钟。

图(二)为高分析速度的数据：

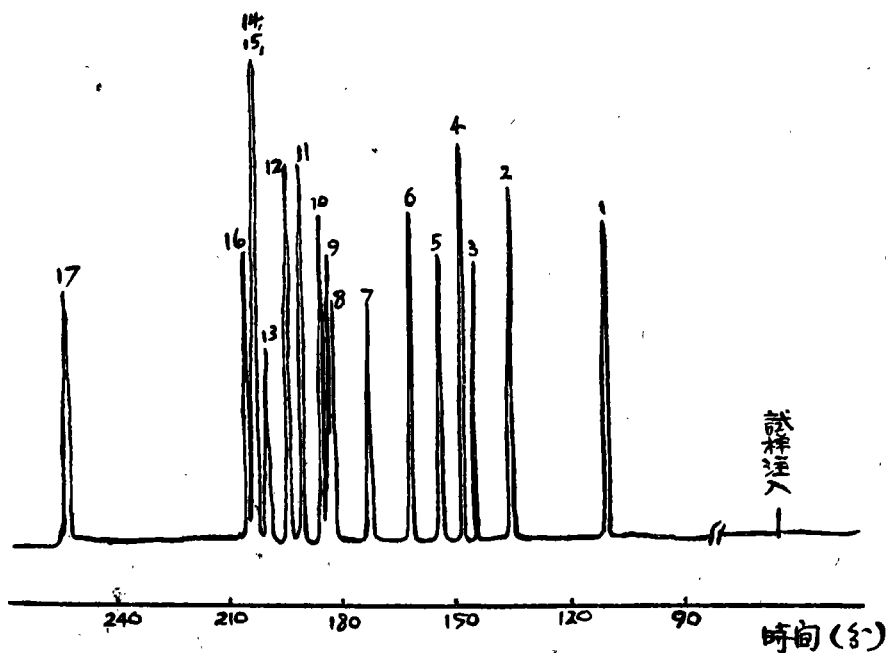
- 柱 玻璃 50 英尺，内径 0.005 英寸。
- 固定相 角鲨烯
- 薄膜厚度 0.06 微米
- 载气 氩
- 气体线速 50 公分/秒
- 温度 25 °C
- 效率 20,000 理论塔片值

图(三)为高分离效率的试验：

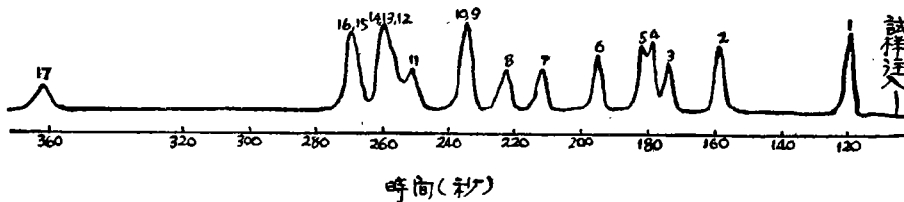
- 柱 玻璃 600 英尺，内径 0.010 英寸。
- 固定相 角鲨烯

薄膜厚度 0.3 微米  
 载气 氮  
 温度 25℃

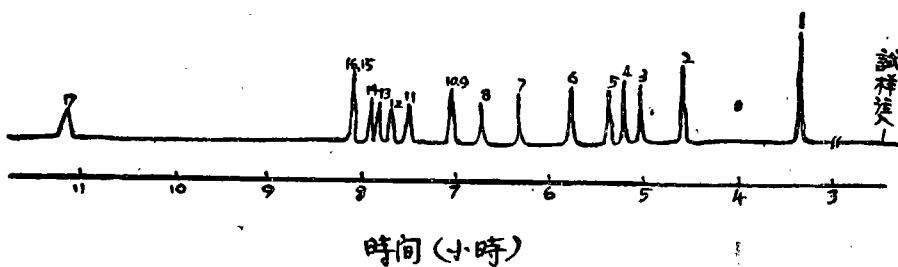
气体线速 8.5 公分/秒  
 效率 300,000 理论塔板。



(图一)



(图二)



(图三)

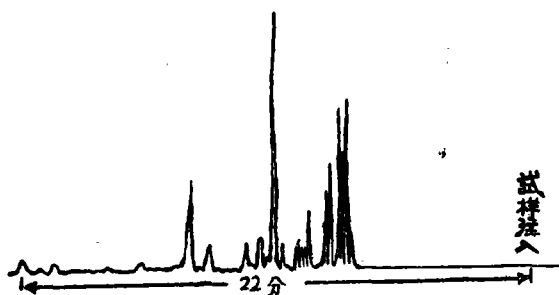
毛细管色谱仪的应用

毛细管色谱仪由于具有高效及快速的优点，在不同的温度中，可以鉴定各类蒸气，尤其是一些同素异构体等等，这些资料很多，且有发展到 1000℃ 之高温毛细管色谱的可能。它的前途是不可限量的。同时因它的高效，快速，超微量，在石油地质勘探及石油

地球化学中，开辟了新的领域，用少量 (50—250 毫克) 的含油岩石的挥发性组份的色谱图，已被证实从色谱流出曲线中可以确定碳数的近似分布情况，这对寻找石油资源，奠定了可靠的基础。

下图为含油岩石色谱流出曲线：

柱 不锈钢 160 英尺  
 固定相 角鲨油烷



載 汽 氮  
內 徑 0.010 英寸。  
柱 溫 115℃  
進口壓力 8 磅/吋<sup>2</sup>  
試 樣 西非好望角粉碎矿样 48 毫克，  
200℃于熱 5 分鐘。

### 討 論

1. 利用毛細管色譜柱及高灵敏之鑑定器，將為石油地质勘探，及石油地质地球化学开辟了新的道路。采取 50 毫克的岩石，岩心，土壤，泥浆等样品，將是很方便的，而在数个井深或数个剖面的情况下，采样的总重量，亦为很少的一部分，这样給野外工作

人員帶來工作上不少的方便。

2. 因其可以用微量样品而获得較詳細的分析数据，为解决石油地质中微量石油或可燃性有机質的鑑定，有了新的方法，而毛細管色譜法比其他微量或半微量分析有更可靠的分析数据。

3. 毛細管色譜分析，有它的高分离效率，試样数量少，分析速度快，設備投資少（与其他相应的仪器設備來說），为一多快好省的分析仪器。

### 參考資料

1. Vapour Phase Chromatography 1957  
Edited D. H. Desty
2. Gas Chromatography 1957  
A.I.M. Keulemans
3. Gas Chromatography 1960  
Edited R.P.W. Scott.
4. 化学世界 毛細管色譜法 1962 第 6 期
5. 化学通报 氫火焰离子化鑑定器色譜仪 1962 年 12 期
6. 燃料文献譯丛 近代分析分离方法第 6 期  
(蔣 俊編譯)

## 石油分析的微量方法

A. R. 杰維斯

C. 立特尔

在石油地质勘探过程中，时常得到許多小量的油样，这些样品或者来自小的表面渗泄，这时样品可从水潭，沼澤或河流的面上撇得，或者自岩心，油玷的表面岩石或砂子的抽提而得，要求尽可能全面地作分析以判定渗泄的来源并与已知的油儲联系起来。了解一些溜出物和残渣的产量和性質的知識亦具有价值，可以取得的样品数量往往只有数毫升，对于这些少量样品的蒸溜方法已有发表<sup>[6]</sup>。本文給出一个由这些蒸溜方法所获得的一些溜份和残渣的分析綱要，并且描述了从它們所得到的測定数据的方法，这些方法亦适用于分析小量的其他石油产品。

### 分析大綱

一个中等量原油样品——即，5 坩——的例行試驗方法包括分溜以得到一系列的溜出液和残渣并測定其得量和性質。下列步驟可施行于总体积約为 5-ml. 的小型样品。如果得到更多或更少的样品，或者某一溜溜份或残渣的得量为超常时，則方法可以修改。小型

的渗泄油样常常短少揮发性組成(由于蒸发和风蝕)，当描述其与母油相关的性質时应有考虑余地。諸如氧化之类的化学变化的可能性亦應該有記于心。

首先測定原油的比重，然后全部样品进行分溜以得到一个到 149℃ (300°F) 为止的溜出液和以上的残渣。残渣从蒸溜器取出，測定其比重，三种温度时的粘度，和傾点，残渣回入蒸溜器并繼續蒸溜至 232℃ (450°F)。大多数的測定数据是从这个残渣上获得的。这包括比重，三种温度时的粘度，傾点，和硫含量、瀝青質可以在少至 50mg. 的样品上測定。这个油的去瀝青質后的正庚烷溶液可以作石蜡含量的估計。如果样品是异常的少，瀝青質，石蜡，和油可以再混合起来作硫含量的測定。

高沸点的溜出液和残渣可以自 232℃ 以上的残渣在真空蒸溜器中蒸溜而得，用大約 1 克的样品来得到一个 371℃ (700°F) 以上的残渣。对这个残渣測定比重，粘度，和傾点。残渣可以回入瓶中，繼續蒸溜至 550℃ 或者，如有足够的話，一份新的 232℃ 以上的