

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

討 論

1. 利用毛細管色譜柱及高靈敏之鑑定器，將為石油地質勘探，及石油地質地球化學开辟了新的道路。採取 50 毫克的岩石，岩心，土壤，泥漿等樣品，將是很方便的，而在數個井深或數個剖面的情況下，採樣的總重量，亦為很少的一部分，這樣給野外工作

人員帶來工作上不少的方便。

2. 因其可以用微量樣品而獲得較詳細的分析數據，為解決石油地質中微量石油或可燃性有機質的鑑定，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數據。

3. 毛細管色譜分析，有它的高分離效率，試樣數量少，分析速度快，設備投資少（與其他相應的儀器設備來說），為一多快好省的分析儀器。

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. 化學世界 毛細管色譜法 1962 第 6 期
5. 化學通報 氫火焰離子化鑑定器色譜儀 1962 年 12 期
6. 燃料文獻譯叢 近代分析分離方法第 6 期
(蔣 俊編譯)

石油分析的微量方法

A. R. 杰維斯

C. 立特爾

在石油地質勘探過程中，時常得到許多小量的油樣，這些樣品或者來自小的表面滲泄，這時樣品可從水潭，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滲泄的來源並與已知的油儲聯繫起來。了解一些溜出物和殘渣的產量和性質的知識亦具有價值，可以取得的樣品數量往往只有數毫升，對於這些小量樣品的蒸溜方法已有發表^[6]。本文給出一個由這些蒸溜方法所獲得的一些溜份和殘渣的分析綱要，並且描述了從它們所得到的測定數據的方法，這些方法亦適用於分析小量的其他石油產品。

分析大綱

一個中等量原油樣品——即，5 磅——的例行試驗方法包括分溜以得到一系列的溜出液和殘渣並測定其得量和性質。下列步驟可施行於總體積約為 5-ml. 的小型樣品。如果得到更多或更少的樣品，或者某一溜溜份或殘渣的得量為超常時，則方法可以修改。小型

的滲泄油樣常常短少揮發性組成（由於蒸發和風蝕），當描述其與母油相關的性質時應有考慮余地。諸如氧化之類的化學變化的可能性亦應該有記於心。

首先測定原油的比重，然後全部樣品進行分溜以得到一個到 149℃ (300°F) 為止的溜出液和以上的殘渣。殘渣從蒸溜器取出，測定其比重，三種溫度時的粘度，和傾點，殘渣回入蒸溜器並繼續蒸溜至 232℃ (450°F)。大多數的測定數據是從這個殘渣上獲得的。這包括比重，三種溫度時的粘度，傾點，和硫含量、瀝青質可以在少至 50mg. 的樣品上測定。這個油的去瀝青質後的正庚烷溶液可以作石蠟含量的估計。如果樣品是異常的少，瀝青質，石蠟，和油可以再混合起來作硫含量的測定。

高沸點的溜出液和殘渣可以自 232℃ 以上的殘渣在真空蒸溜器中蒸溜而得，用大約 1 克的樣品來得到一個 371℃ (700°F) 以上的殘渣。對這個殘渣測定比重，粘度，和傾點。殘渣可以回入瓶中，繼續蒸溜至 550℃ 或者，如有足夠的話，一份新的 232℃ 以上的

芳香烃含量 当有足够的样品时, 芳香烃含量可用萤光指示剂吸附法 ASTM D1319-56T^[2] (一种色层方法) 来测定。这个方法所取用的样品的标准体积为 0.75-ml, 但是应用 0.3-ml 的许多微量样品可以得到足够的精确度, 附加于这个已发表的领域是, 使样品沿柱下延直至环烷-石蜡烃溜份能收集在下面的微量烧杯中可以约略作烃类族分析, 测定比重和折光指数可以计算环烷-石蜡烃的比例。这个计算是为窄的石油分割溜份, 而对这个分析大纲所得的宽溜份则并不正确。

往往所取得的样品的量不够作萤光指示剂吸附法分析, 但是芳香烃含量可用一修改的石油学院方法 3/49^[3] 在至少 0.02-ml 样品上获得。虽然石油学院已不再发表这个方法, 它仍旧用在常量石油试验工作中因为, 在这类样品中, 它给出与流行的方法相符合的结果, 且具有高度的精确性。这是一个苯胺点差方法且特别适宜于缩小到微量的尺度。在用 99% 硫酸洗滌以除去芳香烃之前及以后测定苯胺点, 这些苯胺点与样品的芳香烃含量之间存在一个简单的关系。

酸洗是在由约 1-mm 内径的一段长度能恰当装入离心机管的毛细管的一端所吹出的容量约 0.2-ml 的小球中进行的, 大约 0.01 到 0.03-ml 的样品装入管内, 并用离心机插入底球中, 至少加入 3 倍于样品量的 99% 硫酸, 并插入底球中, 将毛细管的顶端用一个小火焰封焊起来, 并用手指滚转毛细管约 5 分钟以混合球的内容物, 将球的内容物插入毛细管中并测量样品的长度, 样品插回到球中去, 混和 1 到 2 分钟, 再回入毛细管中, 并作测量。如此重复着直至不再观察到样品的缩小为止。将管子恰好在样品表面上面割开并取一部分作苯胺点测定。从这个苯胺点和酸洗前原来样品的苯胺点, 可以按 IP 方法 3/49 所给出的步骤计算芳香烃含量。

所得的结果与那些由常量方法给出的结果在那个方法的重现性范围内相符合。(表 III)

沥青质含量 比一般正常的样品数量为小的样品的沥青质含量可成功地用石油学院的方法来测定, 但是需应用适合于小量样品的尺寸缩小的仪器——即, 用 0.5 克样品时用一个 50-ml 的烧瓶。再小的样品还需一种特种的技术。

下列方法能满意地用于约 50mg 的样品, 表 IV 表出在极不相同的石油产品上获得的结果。

将大约 50mg 的样品放在一个小试管内 (3/8 × 1/2 吋), 塞子上配上一个小型的水冷式指形冷凝器, 加入必需量的正庚烷以得一个 40 比 1 的溶剂-油的比例。将试管放在 95° 到 98°C 的水浴内一小时, 不时

表 III 芳香烃含量

样品	常量方法 IP3			微量方法			差額 (微量-IP) 重量%
	苯胺点°C		芳香烃 含量 重量%	苯胺点°C		芳香烃 含量 重量%	
	第 1	第 2		第 1	第 2		
A	65.4	69.3	4.6	66.2	70.0	4.5	-0.1
				66.2	70.2	4.8	0.2
				70.2	70.2	4.8	0.2
B	60.0	70.1	11.7	60.2	70.1	11.5	-0.2
				60.2	70.2	11.6	-0.1
				70.3	70.2	11.7	0
				70.2	70.2	11.6	-0.1
C	64.1	79.9	19.4	65.0	80.5	19.0	-0.4
				65.0	81.0	19.6	0.2
				80.9	80.9	19.5	0.1
				80.8	80.8	19.4	0
D	29.1	69.9	41.0	29.2	70.2	41.3	0.3
				29.1	70.2	41.4	0.4
				28.9	70.2	41.6	0.6
				29.9	70.2	41.5	0.5

常量(IP)方法的重现性=1.0%——即, 从平均数为 ±0.5%

加以振荡, 然后在室温下放置过夜, 将管子装入小的手摇离心机内, 把沉淀搖下, 并将澄清溶液用橡皮头吸管移去, 加几滴正庚烷到沉淀上, 加热并彻底搖匀, 再离心分离, 并将澄清液移去, 如此重复着直至洗液呈灰白色并在连续二次洗滌中观察不到再有颜色的减退为止。然后将瀝青质用最少量的苯溶解, 并用橡皮头吸管移入称至恒重的配衡微量烧杯, 在水浴上蒸去苯, 并在 100° 到 105°C 将烧杯干燥 5 分钟, 冷却, 并称量。

比色法对小量样品有非常高的精确度, 但是无法使用除非样品的来源为已知, 因为瀝青质的颜色按其来源而有差别。

表 IV 瀝青质含量

样品	IP 143/57 的平均结果 重量%	微量结果 0.05克样品 重量%	对 IP 结果的差額	
			重量%	对 IP 结果的 的 %
潤滑油	0.03	0.05	0.02	
		0.06	0.03	
		0.05	0.02	
		0.06	0.03	
		平均 0.06	0.03	
船用柴油	1.02	0.96	0.06	6.5
		0.96	0.06	6.5
		0.92	0.10	10.9
		0.89	0.13	14.6
		0.97	0.05	5.2
		1.02	0	0
		平均 0.95	0.07	7.3

表IV续

样品	IP 143/57 的平均结果 重量%	微量结果 0.05克样品 重量%	对 IP 结果的差額	
			重量%	对 IP 结果的 %
燃料油		5.55	0.05	0.9
		5.69	0.09	1.6
		5.81	0.21	3.8
		5.12	0.48	9.4
		5.45	0.15	2.8
	平均5.52	0.20	3.7	

石油学院方法对沥青质含量的精确度为0.5%以上
重复性10%
重现性20%
沥青质含量低于0.5%的IP精确度未予引证

溴值 一个修改的弗兰西斯溴值测定法对小量样品能得满意的结果。表V的结果表示与美国材料试验学会D1159—57T电势滴定方法所获得的结果很好符合。

表V 溴 值

样品	常量溴值 ASTM D1159-57T		微量溴值		平均 微量- ASTM	微量- ASTM
	结果	重现性	个别	平均		
1	60.9	5.0	58.5	59.5	-1.4	-2.4
			60.0			-0.9
			60.0			-0.9
2	13.0	1.5	12.9	13.0	0.0	-0.1
			12.7			-0.3
			13.4			+0.4
3	2.4	1.5	2.7	3.0	+0.6	+0.3
			3.0			+0.6
			3.2			+0.8
4	0.7	0.6	1.0	1.0	+0.3	+0.3

将半毫升10%硫酸和0.2-ml正庚烷量入一个小的具塞容器，例如一个2-ml刻度瓶，称入约10mg的样品，或者如果溴值估计是很高的话则少称一些，分次加入增额为0.03到0.04ml的十分之一当量的溴化钾-溴酸盐溶液，每次加入后激烈振荡，直至2分钟的振荡后上层保持一清楚的黄色为止。这个试剂的加入可应用一个微量滴定管，但是使用一个滴管来滴加试剂，并且称出瓶及其内容物的重量以测定所加入的总体积是满意的。由假定其比重为1而引入的误差可忽略不计。加入一小颗碘化钾晶粒，将瓶激烈振荡，所释出的碘用0.05N硫代硫酸钠溶液以测微注射器或其他微量滴定管滴定之，使用不多于0.05ml的淀粉溶液作为指示剂。

若 W = 以克计的样品重量

A = 加入的溴化物-溴酸盐溶液的重量

N = 溴化物-溴酸盐溶液的当量浓度

B = 加入的硫代硫酸钠溶液的体积

M = 硫代硫酸钠溶液的当量浓度

$$\text{则 溴值} = \frac{8}{W} (AN - BM) \text{克/100克}$$

倾点 一个油的倾点是油能够流动的最低的温度，在石油学院和美国材料试验学会的方法中，30ml的油放在带有温度计的玻璃筒内，并冷却到不流动为止，每隔5°F作一次流动性试验，当筒倾斜时油能够流动的最后温度读数即倾点。

萊文，莫力森，和賴德^[5]所描述的方法对微量样品有满意的结果。

将一根金属丝指示针利用毛细管吸引力粘附在倾点温度计水银球上的一滴试油上(图2)并按ASTM D97—57的一般步骤测定倾点。根据倾点筒背后的标线可察出指示针的移动，并将筒在倾成水平位置5秒钟而指示针未作移动时的温度记录下来。原作者使用29号金属丝，但是表VI的结果是使用30号标准镍丝的指示针所获得的。

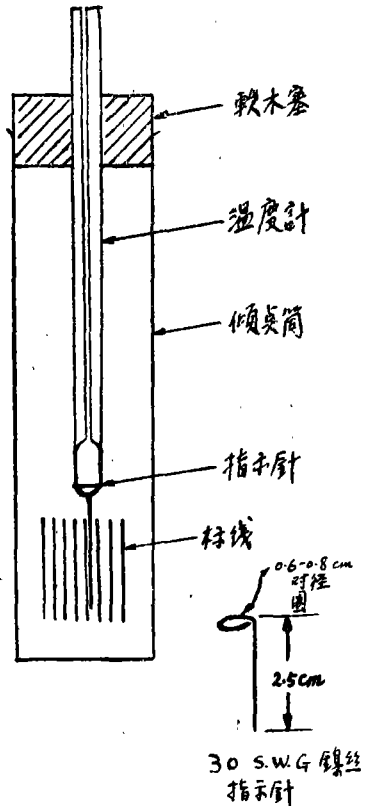


图2 微量倾点测定器

表VI 倾 点

样品	倾 点 °F		微量法-ASTM °F
	ASTM D 97-57	微量法	
瓦 斯 油	10	5	-5
	-5	0, 0, 0	+5, +5, +5
重裂化瓦斯油	55	50, 50, 50	-5, -5, -5
润 滑 油	0	-5	-5
燃 料 油	65	60	-5
减粘裂化重残渣	115	120, 115, 115	+5, 0, 0

微量法与ASTM的平均差額=1°F

ASTM法的重复性=5°F

ASTM法的重现性=10°F

凝固点 将 IP54/42 凝固点测定法^[1]的尺寸缩小以使用于 1 个 50mg 样品上是可能的。

使用的仪器如图 3,它是由一个用 1.4 到 1.5-mm 内径 20 到 30mm 高的毛细管所做成的 U 形管按置在空气浴内所组成的。一个倾点筒可作为适当的空气浴。

将样品加热至 212°F 以消除它以往受热历史的影响,并将足够的样品吸入 U 形管以得到一条 20 到 30 mm 高的线,在指示管内引入少量的水,并将仪器按装起来,将筒冷却到试油的凝固点以下约 10° 到 20°F 并慢慢加热(约每分钟 1°F)。每 1°F 时对油施加一个 20 cm 的水压直至 U 形管内的油移动为止,这可在指示管内的水的移动观察到,这个温度即样品的凝固点。(表 VII)

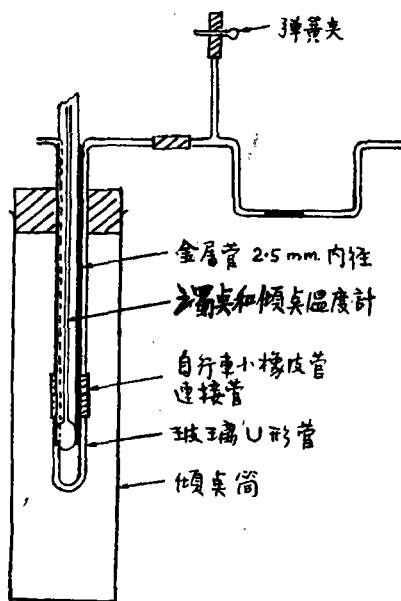


图 3 微量凝固点测定仪

表 VII 凝固点

凝固点 IP 54/52 °F	测定前度 °F	微量法 凝固点 °F	微量法-常量法 °F
65	60	64	-1
	40	65	0
	15	66	+1
81	..	78	-3
	..	77	-4
0	..	3	+3

微量法与IP的平均差額=1°F

IP法(IP 54/52)的重复性=4°F——即,从平均数为±2

IP法的重现性=6°F——即,从平均数为±3

比重 IP59 方法所描述的具刻度 U 形管比重瓶适用于所有在试验温度时有适度流动性的样品的比重测定(一直到润滑油的粘度)。图 4 是适用于 0.05ml 样

品的比石油学院的仪器为小的一个比重瓶的尺寸,利用这个比重瓶并称至 0.00002 克,其结果与石油学院方法的数据相差不会超过 0.0009。(表 VIII)

表 VIII 微量-与常量法比重结果的比较

样品	运动粘度 70°F cS	比重		重现性	微量-常量
		60°F/ 60°F	微量法 比重		
比重瓶法					
正庚烷	...	0.6839 ^a	0.6831 0.6830	0.0006 ^a	-0.0008 -0.0009
异辛烷	...	0.69195 ^a	0.6912 0.6915 0.6918 0.6917	0.0006 ^a	-0.0007 -0.0004 -0.0001 -0.0002
轻润滑油	208	0.8799 ^a	0.8799	0.0006 ^a	0
中級润滑油	310	0.9231 ^a 0.9230 0.92305	0.9237	0.0006 ^a	+0.0007
赫勃特瓶法 (微量试验约用 0.2-克样品)					
重残渣 A	...	0.989 ^b	0.989 0.989 0.989 0.991	0.005 ^b	0 0 0 0.002
重残渣 B	...	1.007 ^b	1.006 1.007 1.007	0.005 ^b	-0.001 0 0
重残渣 C	...	1.018 ^b	1.019 1.020 1.018	0.005 ^b	0.001 0.002 0

^a IP 59/57 F ^b ASTM D 70-52

一个小型的赫勃特瓶可用作重残渣的比重测定(图 5)。塞子上的刻度可以避免在抹拭这类瓶塞表面上多余液体时常遇到的困难,这类瓶在室温时使用,由小型赫勃特瓶所获得的数据列在表 VIII,并与采用 10 到 15 克样品的 ASTM 常量法 (ASTM 70-52)^[1]的结果作比较。微量与常量赫勃特瓶数据的最大差额为 0.002。

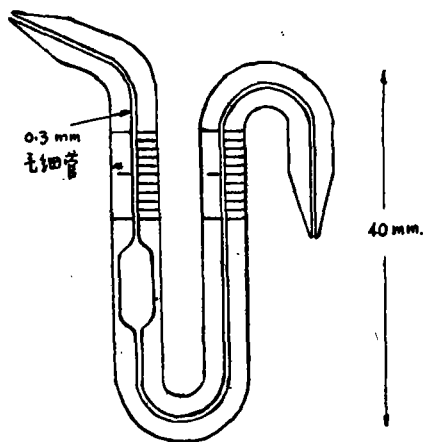


图 4 0.05-ml 样品用比重瓶

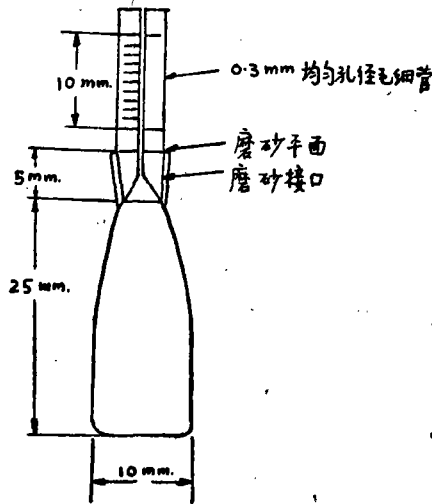


图5 小型赫勃特比重瓶

硫 微量级的硫测定是已成的技术，一般说来，油料内硫的存在数量在用标准 IP 方法来测定时很少遇到困难（但应用这些方法所规定的更少的样品），如果需要可在这些方法的最后应用一个比浊法。

粘度 粘度的微量测定方法已有发表。所描述的二个粘度计有能够装入标准粘度计浴的优点，并能作

一般常量样品的日常分析。

图6 为有较大样品时用的一个小型的气承液柱粘度计。这个粘度计需要大约 2-ml 样品来装满，但是用法和作用与标准尺寸者相同。

对较小的样品，烈特斯登^[1]的粘度计较适合。对原来的设计增加了一个走廊来容留样品以阻止其散布在下面的磨砂接口上，这样修改后使用更为方便（图7）。这个粘度计根据粘度采用 3 到 7 滴样品，其结果与那些用 IP 71/58 所得的在约 1% 以内相符合，而在高粘度的范围内，则在 IP 重现性限度内符合（表 IX）。

表 IX 使用修改的烈特斯登
粘度计的粘度 100°F

样品	微量法 cS	IP 71/58 cS	微量法- IP 71 cS	微量法- IP 71 %	IP 重现性 %
1	5.95	5.82	+0.13	+2.21	0.4
2	14.07	14.22	-0.15	-1.06	0.4
3	30.52	30.17	+0.35	+1.15	0.4
4	37.30	37.45	-0.15	-0.40	0.5
5	134.00	133.90	+0.10	+0.07	0.5
6	302.70	304.50	-1.80	-0.59	0.7

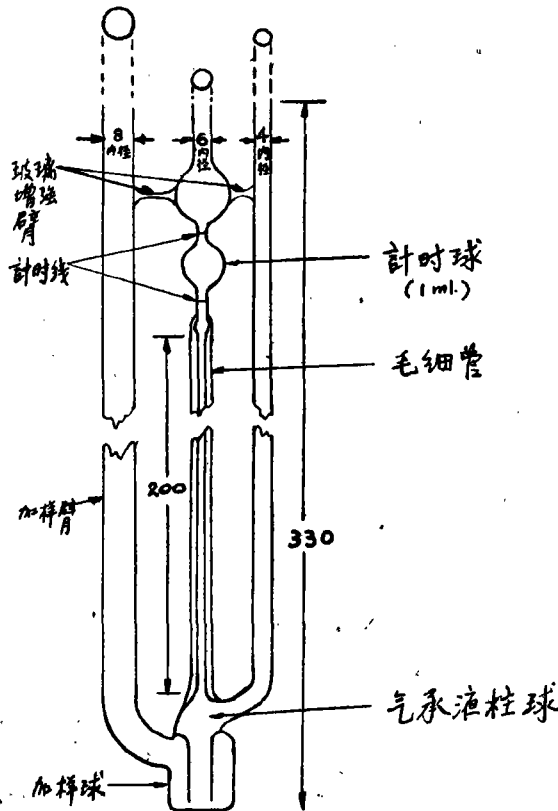


图6 小型气承液柱粘度计(尺寸为mm)

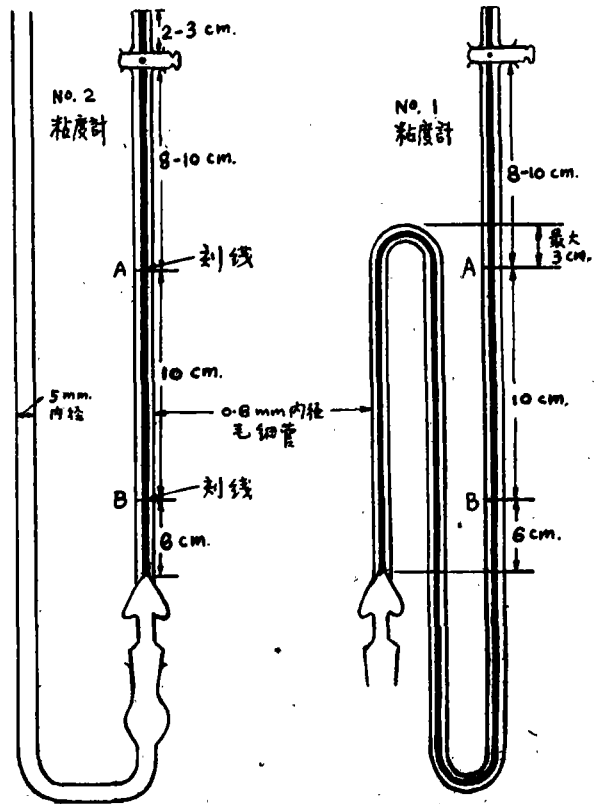


图7 微量粘度计

石蜡含量 石油的石蜡含量的数据是多数有賴于测定条件的。作者的作法是将用二氯甲烷在 -25°F 从一个无瀝青质溶液中沉淀出的物质定为石蜡含量。沉淀物质在一个15-到40-微米孔率的烧结玻璃漏斗(英国标准級3号)中保持在 -25°F 时过滤,并用冷二氯甲烷洗滌,将石蜡用热石油醚自滤紙上溶解并称量。采用小量样品而使用微量过滤器时,很难防止水的凝結以及其將滤紙堵塞。常量法采用样品的最大量为2克,这个量可减小为0.5到0.2克而除了石蜡含量非常低时正确性仅有极小改变,这样的样品数量往往是可以得到的,因为油和蜡可在测定之后再混合起来而重新組成样品供其他分析。

結 論

大多数一般做石油产品的試驗可施行于小量的样品而很少改变正确度,在所描述的絕大多数試驗中,結果与那些用公認方法所获得的在后者的精确度范围内相符合。

在作小型試驗时主要的誤差来源在于很难在处理揮发性溜出物和稠粘的残渣时不使其因优先性蒸发或机械損失而改变組成,当可以得到較大的样品时宁愿以較多样品作試驗。然而,若小心操作,用5-ml样

品所获得的結果与那些自5-筛試驗所得的符合得足够好以提供油的类型和来源的有价值的証据。

引用文 献

- [1] Am. Soc. Testing Materials, Philadelphia, Pa., "ASTM Standards on Bituminous Materials for Highway Construction, Waterproofing and Roofing," 1955.
- [2] Am. Soc. Testing Materials, Philadelphia, Pa., "ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants," 1957.
- [3] Institute of Petroleum, London, England, "Standard Methods for Testing Petroleum and its Products," 11th ed., 1951.
- [4] Ibid., 17th ed., 1958.
- [5] Javes, A.R., Liddell, C., Thomas, W.H., Anal. Chem. 27, 991 (1955).
- [6] Levin, H., Morrison, A. B., Reid, C. R., Ibid., 22, 188 (1950).
- [7] Lidstone, F. M., Chem. & Ind. (London) 1952, 873.

(分析化学, 30, 1570 (1958) 周公度譯)

吸附色层法測定瀝青油质部份碳氢化合物的方案

К. И. 柏薩洛姆希高娃

前 言

近年来,碳氢化合物色层分析方面的研究得到了十分广泛的发展。

在研究石油与石油产品的实践中,用硅胶吸附的方法得到了广泛的应用;但硅胶应用在瀝青碳氢化合物部份的分析时,遇到了一系列的困难:①瀝青(油质)碳氢化合物部份为量极微,②它是复杂的多組份混合物,分清这个混合物,要求特殊的方法。

下面提出了曾被我們用在瀝青碳氢化合物分析中的分子色层吸附法方案,以及这个方案的补充操作步骤。在这个基础上得出的方法,是曾被ЦИАТИМ的工作者們用以研究石油与石油产品的方法,亦是建立在硅胶的选择吸附能力上再加以相应的修改补充的方法。

如所周知,分子吸附色层法有两种方法:淋洗法与置換法(2)。淋洗法是用几个溶剂自吸附剂表面順序地洗出混合物中各个組份。用这个方法时,分出的

組份在溶液(溶剂)中。

置換法是用一种溶剂洗滌吸附剂,这个溶剂是这样的一个物质,它的分子能自吸附剂表面置換出混合物中与它亲和的組份。用这个方法可以得到純粹的組份。但是此法給出大量过濃溶液,并且由于仪器的复杂性(3),不是常能被采用的。因此在制訂瀝青油质部份色层吸附分析方案时,我們偏重淋洗法。

在色层吸附分离石油产品及碳氢化合物混合物时,可以观察到一系列的規律。主要規律之一,是各类碳氢化合物的分布次序,按他們在吸附柱上的分配性质而定。这个次序决定于被分离物质对所用的吸附剂的亲合力。

希尔希勒(Хришлер)与爱茫(Эмон)用大量例子証明碳氢化合物的吸附次序;因此,他們的分离,都有賴于所用的吸附剂以及原来的混合物的化学組成与浓度。