

醚，开动搅拌器，慢慢滴入发烟硫酸，约1小时滴光，这时温度维持在冷凝管有少量液体回流（约1分钟流下30滴）。如发现在冷凝管顶端有大量石油醚蒸气逃逸，这时必须将三口瓶浸入冷水浴，使它冷却，然后再搅拌二小时，静置分层后，上层石油醚取出，下层褐色油状物（浓硫酸和碳化的有机物）弃去，石油醚用水洗，再用1%NaOH溶液洗，再用水洗至中性，石油醚用无水氯化钙干燥，次日蒸馏即可。

此法优点是能够除尽芳烃，但是发烟硫酸会烧伤皮肤，并且不易控制。

二、色层柱处理

根据吸附原理，活性碳、活性氧化铝，以及硅胶，都是强的吸附剂，特别是活性碳对芳香烃有特殊的吸附性。在这个启示下，我们做了一系列的试验，发觉活性碳吸附性很强，但吸附平衡速度极慢，吸附物质大致是深褐色杂质，粗孔硅胶吸附性极差，易脱附；细孔硅胶吸附性很好，吸附平衡速度也快，细孔硅胶粒度影响也很大，60~80孔吸附的杂质很牢，色带带紫红色，色带不易冲开，而40~60孔色带为橙色，色带较宽，易冲开，总之硅胶吸附黄色杂质不佳，吸附限于紫红—橙色一段，活性氧

化铝对上述二种有色杂质吸附性较差，对淡黄色杂质吸附很好，并且色带移动极慢，但是由于活性氧化铝颗粒细，因此流速较慢，价格又贵，所以不宜作为处理石油醚的吸附剂。

处理方法：

在把石油醚瓶加入适量活性碳（约2~5%）（活性碳处理方法使用条件与细孔硅胶相仿，但活化时间要求更长一些，约7~8小时）振动数次，静止过夜（时间越长越好），然后将此石油醚通过装有细孔硅胶的色层柱，这种石油醚即为纯化石油醚。当细孔硅胶上吸附淡黄色物质扩散到柱之 $\frac{1}{3}$ 处即停止使用。填入度：40~60孔细孔硅胶1M，若用60~80孔细孔硅胶则40cm，下端填60cm活性碳（色层用活性碳）。

细孔硅胶回收及活化处理，将已用过的细孔硅胶用20%醋酸浸泡1小时（此时有强烈的臭味）然后用水洗2~3次，再用水浸泡2小时，然后吸滤干，给予凉干，置于抽提器中用乙醇—苯抽提，抽提到抽提液不发荧光为止*，取下，凉干到稍有乙醇味，即用蒸馏水洗，然后，在烘箱中烘去水，即升温到150℃——4~5小时，放置于干燥器中（切勿露于空气中，否则吸水后，失去活性）随用随装。

油质的色层分析

（苏）К. Ф. 罗其昂诺娃

分散沥青中油质的分析有下列二种方法：

1. 使油质皂化，分出皂化物质（酚类和羧酸）。不皂化的残渣使之乙酰化，分出醇类和烃类（见图）^①；后者再进行色层分析。这个方法比较准确但是繁琐，因此不能广泛应用于分散沥青的研究中，而仅利用于特殊的研究中。

2. 不预先除去大部分杂环化合物而进行油质的色层分离。这个方法虽然不太准确。但

由于简单是现代较广泛使用的方法。

按照 O. A. Радленко 见解，色层法对于被研究的混合物总量的特性比分出单一化合物，给以较正确的概念^[56]。

色层分析的理论所引用的数据，可参阅专门的文献^[9,34,75,83,93,95,101,105] Л. Д. Меликадэ 和 Т. А. Элиав^[40]写了有关文献的评述（主要是国外的）。

* 有时抽提液不发荧光而硅胶上仍呈淡黄色，此时还需继续抽提，抽提液改用乙醇—四氯化碳效果有时会好一些。

① 皂化和不皂化物质乙酰化对于胶质沥青质和油质的步骤是同样的。

大多数的研究者在脱腊后进行油质的色层分离的^[14,21,48,66,84和其他]。

如果要说明油质个别组份的特征,那么在做色层法时务必先分离出固体烷烃化合物,没有这步骤不能用结构组份分析法(n-d-m)来确定不同碳氢化合物的结构。除此以外,预先除去固体烷烃使在柱上色层分析时流速加快。

在沥青和石油色层研究中常常利用硅胶,

活性氧化铝和活性碳作吸附剂,吸附剂经过试验表明:从芳香烃中分出烷-环烷烃用硅胶和活性碳较好^[9,42,78,103] Н. И. Каверин, Б. В. Лосиков 和 А. А. Федяниев 指出在硅胶和活性碳上分离结果完全符合^[29]。根据 К. А. Мусатов 其吸附程序如下:在硅胶上为含硫化合物—芳香烃—烷-环烷烃。在活性碳上的程序为:芳香烃—烷-环烷烃—含硫化合物^[42]。

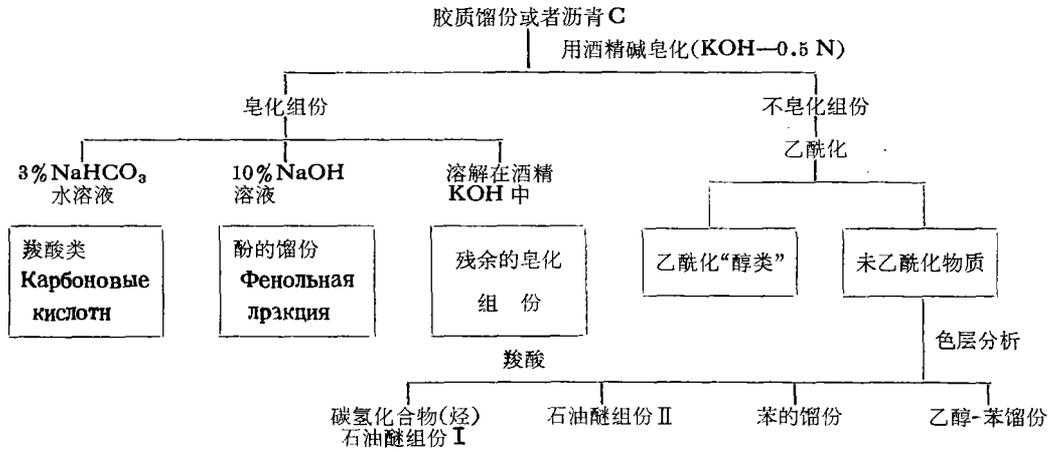


图: 瀝青 A 和瀝青 C 抽提物胶质色层研究图解

在氧化铝上能较好地芳香族化合物分离为单环,双环,和多环芳香化合物。许多研究者的试验指出,用铝硅酸盐吸附剂时碳氢化合物在室温下即已起变化^[40,78]。根据 С. Р. Сергиенко, Б. Э. Давыдова 和 В. О. Делоне 进行研究的数据在硅胶柱上被吸附物质的成份变化最少^[77]。

色层分离烷族烃可在活性碳上进行^[9, 80, 94, 102]。但根据 К. А. Мусатова 试验,在活性碳上分离碳氢化合物时,由于吸附剂的不可逆性被试验的混合物残留了 40~50% 左右。Л. Г. Жордовой, В. А. Потаниной 和 В. Б. Краль 曾提到应用单种吸附剂(硅胶)时,不能得到清晰的单独组份的界线,经常有由环烷族和芳香族混合组成的中间产物。其量随着被分析馏份粘度的增大而增加^[21]。

О'доннел 提到在硅胶柱上部放入不多量的活性氧化铝(1.5~2.0cm)能促进痕量胶质的滞留(用的是石油醚),能较好地分离芳

香烃中分离出烷族烃部分^[120]。

В. Т. Скляр^[34] 分离 битумной 原油的油质馏份时采用由依次更替的硅胶和氧化铝层(1:3, 1:10)组成的柱。

用的硅胶是 АСК 牌号活性氧化铝(A)和铝硅酸盐催化剂, Н. И. Черногук, Л. П. Казанов 和 К. А. Щегров 在结论中讲到为了更完全从芳香烃中分离出烷-环烷烃部分,采用由硅胶和氧化铝(1:1)组成的混合柱较适宜。在活性氧化铝柱上分离芳香烃能获得较好的结果^[110]。

在一种同系有机物中吸附能力是分子量的函数。化合物分子量的影响在活性碳上的吸附性看来比在硅胶上更为强烈^[9,21,42]。

根据 Л. Н. Рвигтовск 和 Петров 认为在硅胶色层柱上烷-环烷烃和芳香烃的分离完全不取决于分子量而取决于分子中“环烷碳”之含量。他们认为即使含有大量环的环烷烃,其吸附程度也是和烷烃同等级的。

按照他们的意见带有稠环(萘型)的芳香烃并不比仅含苯环的碳氢化合物更优先地吸附。根据 Л. Н. Квистовск 和 А. А. Петров 的意见在双环芳香族中的萘衍生物以及带有两个或更多的酚基的苯衍生物是根据分子中芳核碳和侧链碳的比例而吸附脱附。

在进行色层分析时, 碳氢化合物称样及吸附剂通常用以下比例 1:10。对于低分子化合物 1:6(О'доннел 介绍用 1:50)。活性碳 1:2。活性氧化铝 1:10。通常应用 АСК 牌号硅胶, 颗粒大小为 0.5~0.25MM。吸附剂在 160~180°C 干燥 5~6 小时, 或者在 250° 干燥 2.5~3 小时。

为了从吸附剂中置换出烷—环烷烃馏份, 用低分子的烷属烃(戊烷、异戊烷, 正己烷、正庚烷, 石油醚), 同样可用环己烷^[9,74,94,102,132]。环烷—芳香烃馏份用苯, 酒精苯或带有甲醇的苯来置换。

Н. И. Яерножунов, Л. И. Казакова 和 К. А. Щегрова 认为用异辛烷与苯从硅胶上分离出的馏份, 按其元素的成份和物理性质, 实际上是一样的^[103]。

К. А. Мусатов 确定, 从硅胶上解吸作用的选择性, 四氯化碳和苯比石油醚差^[42], 他们还发现用二氯乙烷能较苯更好的置换出含硫化物。

Л. Г. Жердева 和 Ф. Г. Лидляронок 指出, 在芳香族化合物的溶液中伴随着有含硫化物的出现。

淋洗的流速, 大多研究者应用 60 毫升/小时(即三秒钟一滴)。在样品称量较大时每小时取出一个馏份。С. Н. Павлова, Э. В. Дриацкая 和 П. С. Гофман 淋洗进行流速为 120 毫

升/小时^[46]。

以上的作者提出, 在色层柱中注入溶剂必须装满柱的上部(为了除去硅胶的润湿热和减少当分析产物通过时形成孔道的可能性)。在加入油质前不允许溶剂从柱中流出, 这样做是为了下一步分析混合物经过硅胶层保持流速的可能性。

当溶剂经过硅胶的空隙, 溶剂水平降低 1~5 cm(视柱的大小而定), 后才注入被分析的溶液。分析产物移入三倍量的同样溶剂中(1:3)。用另外新溶剂淋洗分出单一馏分时最早要经过 7~8 小时。这时间内分析混合物和硅胶间有物理化学反应。

淋洗时通常是根柱中流出的溶液的折光率的改变来检查。按照折光率绘成色层图表, 这种方法用来作为石油的分类方法^[9,93]。Л. Г. Жердев 指出环烷的解吸用折光率检查不是足够可靠的, 因为环烷随环化程度的不同而改变其折光率的(1.40~1.50)^[21]。

地球化学家对少量的沥青感到兴趣, 选择的检查方法局限于取出单独馏分, 在普通的折光计上用稀释溶液测定折光率的正确性很小, 不允许用这种方法。用甲醛反应来检查时甚至数毫克的物质亦害怕损失, 同样也很难采用。因此我们不得已在分散沥青油质的色层分析中用柱或洗出溶液的发光的变化, 使一个馏份和另外一个馏份区分开。

在文献中同样指出, 为了发现芳香烃可用紫外光下照射的方法^[16]。

(杨学权译自“Проблемы нефтяной геологии и Методика лабораторных исследований”Вып. трудов ВНИГНИ 中一节。)

参考文献太多必要时清查原书。