

由高速液相色谱法测得的族组成不包括胶质含量,故必须再将柱色谱得到胶质含量换算进去,或用硫酸胶质测定法(5)另行测定胶质含量。现将大庆油中200~350℃各馏分的定量结果列表如下:

样品 测定方法 组分名称	常压二线油 200~290℃		常压三线油 250~350℃	
	本法	柱色谱法	本法	柱色谱法
饱和烃,重%	90.00	89.85	89.71	89.79
单环芳烃,重%	5.53	5.54	6.26	6.16
双环芳烃,重%	3.97	3.95	2.11	2.16
叁环芳烃,重%	少量	0.20	0.63	0.59
胶质,重%	0.46	0.46	1.30	1.30

一年多来的工作结果表明:采用本法,能在六分半钟内完成大庆油中(200~350℃)各馏分的族组成分析。同经典的柱色谱法相比(1),不仅分析速度大大加快,还节省了大量的石油醚、苯、乙醇等有

机溶剂,尤其是在无梯度洗提装置的条件下,使重质汽油、煤柴油等裂解原料油中的饱和烃,单环、双环、叁环芳烃获得了有效的分离和测定。

参 考 文 献

- (1) D. E. Hirsch, Anal. Chem., 44(6)915(1972).
- (2) J. C. Suatoni, J. Chromatogr. Sci., 13(3), 367 (1975).
- (3) J. C. Suatoni, J. Chromatogr. Sci., 14(9), 546 (1976).
- (4) J. C. Suatoni, J. Chromatogr. Sci., 14(11), 535(1976).
- (5) 《石油产品试验方法》, 石油产品硫酸胶质测定法(SYB2406-59), 技术标准出版社

(收稿日期: 1983年9月1日)

新仪器、新材料、新方法

新型色谱填料——石墨化炭黑

新型色谱填料——石墨化炭黑(STH 1和2)*是吉林化学工业公司研究院与吉林炭素厂两单位协作研制而成的。1983年10月份通过省级技术鉴定,达到国外同类产品Carbopack B和C的水平。填补了国内空白。此两种产品现由吉林炭素厂生产,并向用户提供产品。

石墨化炭黑的主要特性

石墨化炭黑(称STH)是一种优良的非极性吸附剂,有时也作载体。它的特点是表面均匀,孔径大,有机化合物在STH上的传质阻力小,具有宽的线性洗提范围,对某些同分异构体和空间异构体有较高的选择性。STH上柱使用温度高,寿命长。STH和改性STH不仅能够用于多种类型化合物的常规分析,还可直接测定水溶液中 μm 级的 C_2 — C_6 脂肪酸(1)和脂肪酸(2);大气中ppb级 H_2S 和 SO_2 (3)以及聚合级丁二烯单体中微量有害杂质(4)。用0.1—0.4%固定液(PPE, DexSil 400)改性,可在340℃用于菲、蒽、喹唑等多环芳烃的分析(5,6)。

STH属于Kiselev(7)对吸附剂分类的第一类。但其表面仍有少量活性基团,可用磷酸洗涤及用水抽提除去。它可用于测定各类低浓度物质,而不发生显著的吸附现象,有利于色谱定量分析,实验证明:峰面积和进样量保持线性关系,*用麦克雷诺的五种测试物测得STH—1,2在120℃的保留指数和相常数(见表1)。

表1 麦氏五种测试物在STH柱上的保留指数和相常数

测试物名称	角鲨烷 柱保留 指 数	STH—1		STH—2	
		保留 指数	相常数	保留 指数	相常数
苯(x')	653	563	-90	566	-87
丁醇(y')	590	525	-65	494	-96
丁酮-z(z')	627	565	-62	662	35
硝基丙烷(u')	652	531	-121	517	-135
吡啶(s')	699	575	-124	565	-134

*STH—1为小比面积石墨化炭黑, STH—2为大比面积石墨化炭黑。

表 2 石墨化炭黑的物理特性及出厂指标

项目	品种	STH-1	STH-2
原料		炉法炭黑	槽法炭黑
色泽		灰黑色	黑色
平均粒径 (Å)		1500—2100	380
平均孔径 (Å)		1470	636
真密度(克/厘米 ³)		≥2.10	≥1.90
填充密度(克/厘米 ³)		0.55	0.35
比表面积(米 ² /克)		≤14	≥50
灰分(%)		<0.6	<0.6
硫分(%)		<0.01	<0.01
破碎率*(%)		≤6.7	≤6.7
α 异丁烯/异丁烯-1		≥1.50	≥1.20
α 正丁烯/异丁烯		≥1.06	≥1.09
α 间/邻甲酚		≥1.10	≥1.06
N _理 (以反丁烯-2峰计算)		≥1500	≥1500
TF% (反丁烯-2对称性)		≥70	≥70
R(间、对-甲酚)		≥0.7	≥0.4
粒级(目)		40—60, 60—80 80—100, 100—120	40—60, 60—80 80—100, 100—120

* 相当于上试101.6201担体破碎率。

STH的物理特性及出厂指标见表2。

石墨化炭黑的应用

(一) 我们用STH和改性STH已对C₁—C₄烃类、芳烃、脂肪胺、低级脂肪酸、卤代烃、含氧化合物、酚类和硫化物等,进行了实验,得到与Carbopack B和C分离效率相当的结果(8)。

(二) 生产中实际应用

1. C₄—C₄烃类的分离: 因STH柱对C₄异构体具有独特的分离能力(9)(见(9)中图5), 现有些单位*已用于生产控制分析中, 如C₄抽余油中丁烯-1与异丁烯的分离分析。用STH柱不仅分离效果好、寿命长, 而且如长时间使用后分离效果降低时, 还可用升温老化法恢复原来活性。

2. 甲醇、C₄、甲基叔丁基醚的分离(9)(见(9)中图14)及回收C₄中微量甲基叔丁基醚的测定**; STH柱已用于甲基叔丁基醚的生产工艺的原料组分和尾气的分析。并用它做回收C₄中微量

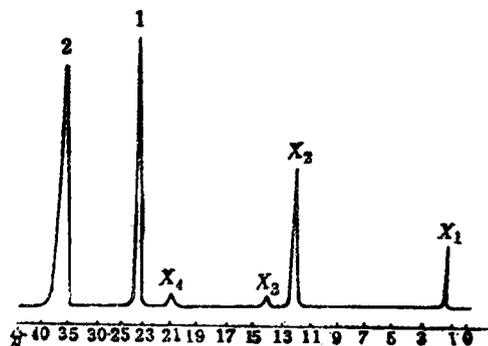


图 1 仲丁基苯、异丁基苯分离谱图

仪器: PYE-104型气相色谱仪;
柱子, STH-1.80—100目, 3.6米×1.5毫米, 不锈钢柱;
柱温: 220℃; 汽化: 260℃; 检测: 150℃;
检测器: FID; 载气: N₂, 10毫升/分
峰: 1. 仲丁基苯, 2. 异丁基苯。

甲基叔丁基醚的测定, 最小检出量为 20PPM (进样量 2μl), 在 20—100PPM 浓度范围内, STH未呈现影响定量的吸附现象。

3. 仲丁基苯与异丁基苯的分离: 用 STH 柱对认为是优质试剂仲丁基苯进行分析, 发现该试剂实为仲、异丁基苯等的混合物(见图1), 仲丁基苯为 34.46%, 异丁基苯为 62.92%。从而为优质试剂的生产, 提供了良好的固定相。

4. 饮用酒类的质量检定: 过去检测酒中醇酯和有机酸, 分别用 DNP20%+吐温-60.7%, 3米

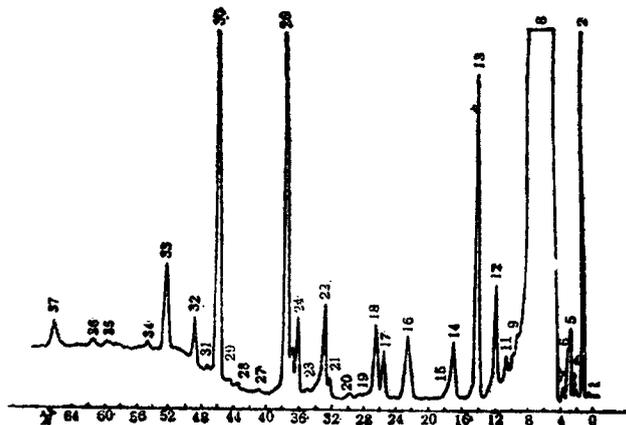


图 2 德惠大曲酒分离谱图

仪器: PYE-104型气相色谱仪; 检测器: FID;
柱子: 5%PEG20M+酸洗STH-2, 60—80目, 3.6米×1.5毫米
柱温: 52℃恒温6分钟 $\frac{1^\circ\text{C}}{\text{分}}$ —155℃; 进样量: 2.4微升德惠大曲酒。

* 吉化公司有机合成厂、山东齐鲁石化公司研究所和橡胶厂等; **吉化公司研究院橡胶一室、山东齐鲁石化公司研究所等。

×3毫米和PEG20M, 20%, 4米×4毫米二根柱子, 直接注入4微升德惠大曲仅分出十四个组分*。我们用STH柱, 直接注入德惠大曲2.4微升, 就分出37个组分(见图2)。他们认为用STH柱不仅节省了测试时间, 还避免了剧毒酯化剂的使用。真正体现了气相色谱分析快速、分离效率高的特点, 是一个难得的好柱子。

参考文献

- (1) A. D. Corcia, Anal. Chem., 45(3), 492(1973).
- (2) A. D. Corcia, R. Samperi and C. Severini, J. Chromatogr., 170(2), 325(1979).
- (3) F. Bruner, P. Ciccioi and F. D. Nardo, J.

Chromatogr., 99, 661(1974).

- (4) A. D. Corcia, R. Samperi, G. Cappon, J. Chromatographia, 10(9), 554(1977);
- (5) A. D. Corcia, D. Fritz, F. Bruner, J. Chromatogr., 53(2), 135(1970).
- (6) J. Fryoka, J. Chromatogr. 65(2), 432(1972).
- (7) A. V. Kisolev and I. Yashin, "Gas Absorption Chromatography," Plenum, New York, 1969.
- (8) Carbo-pack-Graphitized Carbon Black, Bulletin 738C, Supelco Inc.
- (9) 顾蕙祥、高松琴、王文芳, 石油化工, 13(4), 252(1984).

(吉林炭素研究所 夏树勋)

* 吉林省轻工业研究所饮用酒质量监督检验站提供。

高效液相色谱的新型检测技术

近十年来, 由于电视摄像技术已发展到相当成熟的地步, 已证实它们可作为光谱测量的并行检测器来使用。即可在您所感兴趣的光谱范围内同时监测该光谱区的发射或吸收的信息。已有许多文献报导了这方面的应用。其中包括在原子吸收和原子发射光谱中多元素同时检测, 快速扫描紫外/可见分光光度计、荧光分光光度计、微微秒级的激光光谱法、拉曼光谱法、质谱法等等。而在色谱法特别是高效液相色谱法中的应用, 也十分活跃。

这种被称为多通道图象检测器的探测头有两种形式: 一种是二维的列阵, 例如硅光导摄像管(Si Vidicon)及增强型硅靶管(SIT)等, 使用由几十万只独立的光二极管组成的面积列阵靶。另一种是一维的线性列阵, 例如自扫描的光电二极管列阵, 电荷耦合器件, 电荷注入器件等, 目前常用的规格有由128只、256只、384只、512只、768只及1024只光敏元件构成的线性列阵。美国惠普公司的新产品1040型液相色谱检测器及日本岛津公司的新产品SPD-MIA型液相色谱检测器就是采用一维的光电二极管列阵做成的快速扫描紫外/可见分光检测器。

与通常的高效液相色谱光学检测器相比较, 在光路安排上有重要的差别。图1a是常规的紫外/可见分光检测器的光路图。由光源发出的光线经过单色器(光栅式或滤光片式)分光、选择特定波长的

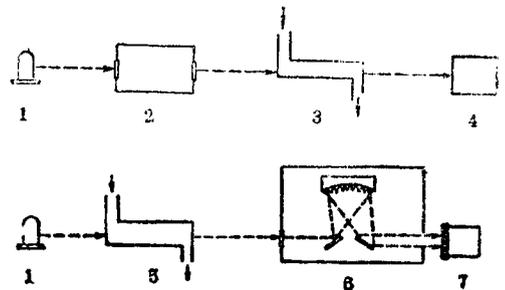


图1a (上图) 常规的紫外/可见分光检测器光路图
图1b (下图) 采用阵列式接收器的光路示意图

1. 光源, 2. 单色器, 3. 检测池, 4. 光电接受元件,
5. 检测池, 6. 多色仪, 7. 阵列式接受器。

单色光进入检测池, 尔后到达光电接收元件(光电倍增管或光电池等)。一次只能检测一个波长的光强度。若要改变波长, 则需调整单色器中的光栅位置(或更换滤光片)。图1b是采用阵列式接收器的光路示意图。由光源发出的非色散光先进入检测池, 经池内样品特征吸收后再进入多色仪。由多色仪分光后出来的是一个按波长顺序分布的光谱带, 聚焦在阵列式接收器上。多色仪要经过精心设计, 以保证其聚焦面与接收器很好地吻合。于是实现了同时接收该光谱区的全部信息。阵列式接收器上的光电信号用电子学的方法快速扫描提取出来, 扫描速度可做到每帧图象只要10毫秒, 甚至更快, 远超

(下转48页)