

应用 TLC/FID 分析重质油的族组成

马连玉 胡丽芝

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原)

〔提要〕 本工作建立了应用薄层色谱氢焰扫描分析超临界抽提重质油族组成的方法, 样品从分离到检定仅需一小时, 并且可同时进行十个样品的分析。定量线性关系良好, 准确度在薄层色谱允许误差范围之内。

为了更好加工及利用石油、焦油中的重质馏份, 必须了解它们的族组成分布。关于重质油族组成分析多采用经典液固色谱方法, 但这种方法操作手续繁琐, 在分离过程存在着不同程度的不可逆吸附, 因此定量误差较大。最近有些作者应用高压液相色谱分离族组成, 但目前工厂推广应用尚存在一定困难。薄层色谱法早在五十年代就确立, 并逐渐在许多领域内得到较广泛应用。近十年来又有许多新的进展, 尤其是薄层色谱扫描仪问世, 使其在定量、数据处理自动化和高效能分离方面前进了一步。特别针对高沸点化合物分析分离具有独特的优越性。

本工作建立了应用薄层色谱氢焰扫描分析超临界抽提重质油族组成的方法, 展开剂采用正己烷、甲苯和三氯甲烷; 甲醇三段展开, 使样品在薄层棒上分离, 然后通过火焰燃烧, 依次给出石蜡烃、芳烃、胶质、沥青质, 组成峰的信号见图 1, 并与 C—R1B 微处理机相联结, 而求出含量。样品从分离到检定仅需一小时, 并且可同时进行十个样品的分析。定量线性关系良好, 准确度在薄层色谱允许误差范围之内。

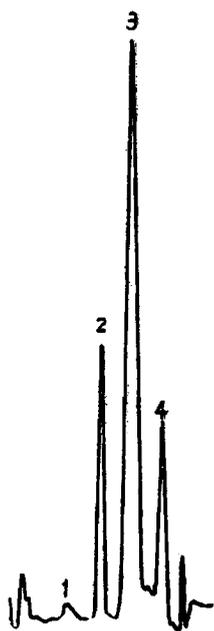


图1 分离色谱图

1. 石蜡烃 2. 芳烃 3. 胶质, 4. 沥青质,

实验方法

一、仪器及试剂:

1. TH—10棒状 TLC/FID 薄层扫描分析仪, 日本太阳株式会社, 有积分放大装置, 记录器同时可得微分、积分曲线, 并与 C—R1B 微处理机相联结, 直接给出定量结果。2. 薄层棒: Chromarod—S11 直径为 0.9 毫米 × 152 毫米, 涂渍烧结硅胶或烧结氧化铝, 硅胶颗粒为 5 微米。3. 湿度平衡贮存器, 内放置 35.8% 的硫酸 20 毫升。4. 展开槽: 180 毫米 × 155 毫米 × 38 毫米。5. 微量

注射器：10微升，需将针尖斜面磨平。6. 展开剂：（1）100%正己烷（2）100% 甲苯（3）三氯甲烷，无水甲醇 = 95 : 5（体积/体积）

二、实验步骤：

活化→点样→展开→除去溶剂→扫描定量/积分。

1. 样品制备：称取10毫克样品溶于1毫升四氢呋喃溶剂中。
2. 活化：空白扫描色谱棒使之通过FID活化除去污染物，可反复进行，一般活化 3 次左右。
3. 点样：取1微升样品分4—5次小心地点在S11棒上，一般样品原点直径在 1 毫米为宜。
4. 保存在湿度为65的贮存器中平衡10分钟。
5. 展开：将棒架倾斜15°角度放入第一展开槽内（正己烷），展开剂前沿至 10 厘米时取出在室温干燥2—3分钟。然后再进行第二次展开(甲苯)。展开剂前沿至55厘米。取出干燥第三次展开(三氯甲烷，无水甲醇 = 95 : 5(体积/体积)展开剂前沿至2.5厘米取出干燥2—3分钟后放在TH—10TLC/FID扫描仪进行定量、积分。

工作条件：

扫描速度：30sec/scan；活化扫描速度：50sec/scan；气体流速：H₂0.74—1.0公斤/厘米²；Air2.0立升，灵敏度：100—20毫伏；纸速：120毫米/分；定量/积分法：峰面积归一化。

三、实验结果：

1. 工作曲线的绘制：准确称取纯样或被测样品1克置于100毫升容量瓶中，用四氢呋喃溶剂稀释至刻度线。配成10毫克/毫升的标准溶液定量地分别配成已知浓度的样品。各取1微升样品分别点在 S11 棒上，经展开后扫描，由积分仪给出 各峰面积，以峰面积为纵坐标，每点样品的含量为横坐标，对重质油测定值在1—15微克之间（图2、3）。

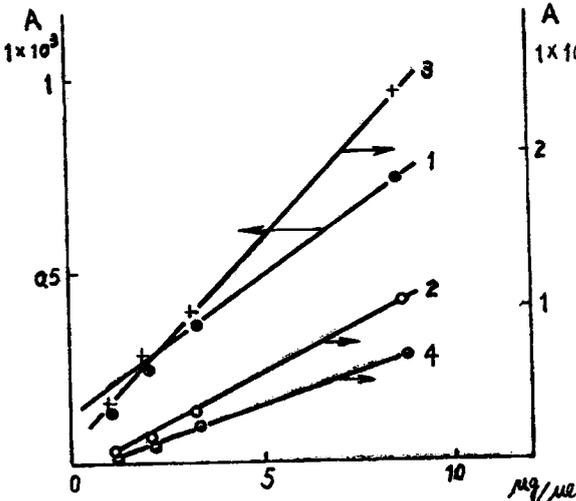


图2 超临界抽提不同族组含量与峰面积关系

1. 石蜡烃, 2. 芳烃, 3. 胶质, 4. 沥青质。

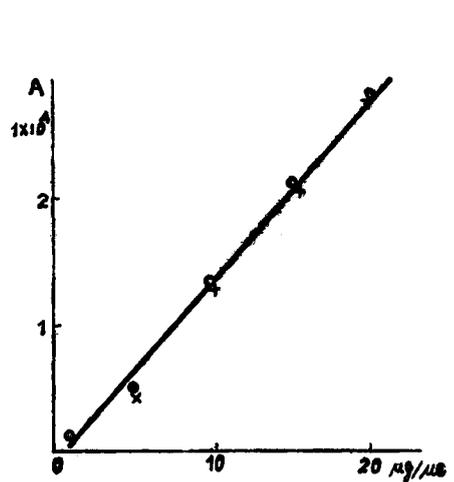


图3 煤油苯馏分含量与峰面积关系

H₂: △ 1.0
○ 0.74

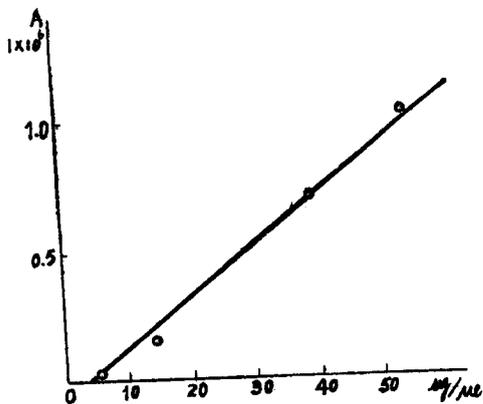


图4 异三十烷不同含量与峰面积的关系

对异三十烷测定值在5—55微克之间(图4)可得到一直线,但直线不通过原点,这可能是由于(10微升)注射器体积未经校正带来的误差。

2. 定性结果:采用R_f值,即相对保留时间进行定性。不同样品的定性重复性结果见表1。

表1 不同组分定性重复性结果

样品 R _f 值 次数	配 样 *				8405 **			
	石蜡 烃	芳 烃	胶 质	沥 青 质	石蜡 烃	芳 烃	胶 质	沥 青 质
1	0.40	1.00	1.44		0.48	1.00	1.44	1.84
2	0.44	1.00	1.40		0.40	1.00	1.40	1.84
3	0.40	1.00	1.44		0.46	1.00	1.50	1.88
4	0.42	1.00	1.50	1.79	0.42	1.00	1.46	1.88
5	0.46	1.00	1.50	1.88	0.44	1.00	1.48	1.96
6	0.42	1.00	1.50	1.88	0.42	1.00	1.42	1.88
7	—	1.00	1.48	1.87	0.46	1.00	1.46	1.88

* 样品为经硅胶液体色谱分离所得到的各族组成配制而成;

** 8405为黑龙江宝清泥炭抽提物样品。

3. 定量结果: (1) 定量重复性考察: 从表2列出的重质油8405*样品16次平行结果来看,其定量重复性较好,标准偏差石蜡烃0.42,芳烃1.12,胶质1.68,沥青质1.44。这可能是由于采用氢火焰扫描定量,故不存在不可逆吸附的缘故。表3为异卅烷—异卅烯配样定量结果。

表2 泥煤超临界抽提重质油族组成的定量重复性结果

次数 组份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	\bar{X}	SD
石蜡烃	1.7	1.9	1.9	1.8	2.0	2.0	2.0	2.5	3.1	1.4	1.9	2.1	1.8	1.4	1.8	2.5	2.0	0.42
芳 烃	22.9	25.7	24.7	25.4	25.8	21.9	24.9	23.8	24.1	24.3	24.3	24.5	25.6	25.8	24.9	24.7	24.6	1.12
胶 质	55.3	48.8	54.1	53.4	51.2	54.5	52.0	51.5	50.5	50.2	51.4	51.6	52.3	52.7	52.1	53.2	52.2	1.68
沥 青 质	20.1	23.6	19.3	19.4	21.0	21.6	21.1	22.2	22.3	24.1	22.4	21.9	20.3	20.1	21.0	19.6	21.2	1.44

表3 异卅烷—异卅烯定量结果

次数 组份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	\bar{X}	已知	SD
异卅烷	50.4	52.4	52.4	52.2	53.7	54.1	53.4	51.3	52.5	49.3	52.8	53.2	53.4	51.3	51.6	49.3	49.7	51.9	51.6	1.53
异卅烯	49.6	47.6	47.6	47.8	46.3	45.9	46.6	48.7	47.5	50.7	47.2	46.8	46.6	48.7	48.4	50.7	50.3	48.1	48.3	1.53

表4 不同反应条件下超临界抽提生成油族组成定量结果

黑龙江 宝清泥炭	温度(°C)	压力 kg/cm ²	石蜡 烃	芳 烃	胶 质	沥 青 质
8404	410	200	0.0	78.6	17.1	3.7
8405	380	200	2.0	24.8	52.5	20.7
8406	350	200	1.7	6.2	80.2	11.9
8413	410	100	2.9	66.3	24.5	6.3
8411	380	100	3.3	22.3	57.5	16.9
8410	350	100	2.6	9.1	67.7	20.6
四川泥炭						
8421	410	150	2.6	50.1	33.8	13.5
8422	380	150	3.9	17.2	56.2	22.7
8423	350	150	1.5	4.5	73.5	20.3
8418	410	100	3.9	78.5	16.4	1.2
8419	380	100	4.6	33.9	41.4	20.1
8420	350	100	4.6	7.5	63.4	24.5

(2) 超临界抽提重质油族组成含量测定: 结果见表4。并对石油、焦油、沥青及不同煤种溶剂萃取物等样品进行了族组成定量分析,标准偏差在2%左右。

(3) 误差: 采用标准偏差表示,大部分定量结果的偏差都较小。

结 论

1. 建立了TLC/FID分析重质油族组成方法,该方法具有快速、灵敏、准确度较高的特点已成功地用于族组成分析;

2. 在不同温度、压力下用甲苯作溶剂在半连续抽提装置上,超临界抽提泥炭得到的样品应用该法定量结果看出:

(1) 石蜡烃较少,95%以上为芳烃及缩合芳烃;

(2) 抽提深度越高,芳烃馏份明显提高;

(3) 胶质及沥青质随抽提温度升高而下降。

致谢:超临界抽提样品为我所303组提供,工作中得到杨煌同志的大力支持,特此致谢。

参 考 文 献

[1]安达芳雄,中田正夫,燃料协会志,第62卷,第669号,16(1983)。

[2]Tamotsu Okumara,J.Chromatogr.,184,37(1980)。

[3]Tamotsu Okumara,ibid,108,329(1975)。

(收稿日期,1985年6月25日)

一种新的色谱在线预柱浓缩分析白酒的方法

赵文元 曾克慰 俞惟乐

(中国科学院兰州化学物理研究所)

〔提要〕文中提出了一种新的在线预柱浓缩分析白酒的进样技术。采用Tenax—GC树脂为预柱中的吸附剂,应用了无阀切换和热脱附等技术。简便,快速是此法的主要优点,一次取样仅需样品10微升左右,一次操作周期约为一个小时。MES作为检测器,可不求出组份的校正因子直接定量分析,并可给出各组份元素组成的数据。作者用此方法测定了五种白酒。此方法也可以用于其它饮料和类似稀水溶液样品的测定。

白酒是一种重要的饮料,其质量控制和成份一直是人们关注的研究项目之一。分析白酒的方法,目前主要有比色法、分光光度法、色谱法和一些化学分析方法。其中色谱法,特别是毛细管气相色谱法,对于组成复杂的白酒分析是十分有利的。但是,由于白酒中存在大量的水和乙醇,如果直接进样进行气相色谱分析,无论定性还是定量工作都会受到水和乙醇的干扰;在采用某些联用技术时,这个问题将更加突出。因此,样品的浓缩处理及预分离,对于白酒的色谱分析是非常重要的。白酒浓缩和预分离目前主要有下面五种方法:1.化学转化分离^[1,2,3,4],2.萃取分离法^[5,6,7],3.蒸馏^[8,9],4.顶空浓缩进样^[10],5.预柱浓缩进样^[10,11]等,其中后两种方法,国外已有人用于白酒分析,国内尚未见报道。