

瀝青組份分析发展中方法之一

B. Э. 列文遜

在馬尔庫松(Marcusson)研究組份分析以后,提出了許多方法。其中有些方法与馬尔庫松观点相似,有些方法不同于馬尔庫松的观点。某些相似的方法却代表着瀝青岩石成因問題中极不相同的观点。

瀝青 A 和瀝青 B 在 1901 年 O. Rau 注意到如果将操作时通常的大气压力换成 14 大气压力的話,那么用苯从煤中萃取的瀝青物質的量会大大增加。F. Fischehr 和 W. Glund 建議用 50—55 大气压力。在通常压力下在脂肪抽提器中用乙醇—苯萃取的瀝青物質称“瀝青 A”。然后在 50 大气压下用乙醇—苯萃取的瀝青物質称“瀝青 B”。

一些研究者(W. Schneider, A. Schellenberg, W. Fuchs, W. Stengl 和 Г. Л. Срадников)认为在压力下从泥炭、褐煤和煤中萃取瀝青的过程中,岩石中主要物質伴随着分解,同时形成新的气态的揮发物以及溶解在苯中的物質。称为“瀝青 B”的物質不是天然瀝青的組成部分,而是在高压影响下人工形成的产物。

“瀝青 C”为了扩大瀝青組份提取的范围,分离瀝青 A 后的样品,用 10% 盐酸煮沸,而后在通常大气压下在脂肪抽提器中用乙醇—苯萃取的瀝青物質称“瀝青 C”。(表見插頁)

在表中所进行的是非气态瀝青所形成的主要类型的分析程序(石油含有沸点低于 150°C 的組份;固体或半固体瀝青以及含瀝青的岩石,不包含有这种組份)。在石油中没有低沸点的組份时,蒸溜的操作自然可以省去。另一方面在固体或半固体瀝青以及含瀝青的岩石中預料有易揮发物質时,这个操作必需要做。对它們來說,这个操作是用二硫化碳处理以前来做。

在表中沒有提出进行所有阶段的温度条件,尽可能选择 15—25°C 范围内一个或同一个温度。

需要轉移含气态成份的溶剂或者低沸点的瀝青物質組份(在脂肪抽提器中岩石的萃取物,除去溶剂,从煮沸到 150°C 的油組分中蒸溜出的),在精确的研究中尽可能在低温进行(甚至“室温”: 20—30°C),在做时适当的抽气。

“烘干”此处沒有其他的指示,放置在普通的氯化鈣干燥器中直至恒重。

在表中所指出向含瀝青物質中加入溶剂进行的条件,是按 1 克瀝青物質加入 40cm³ 溶剂来計算的。

用溶剂萃取經常要检查样品在溶剂中的完全程

度。

在表中所有情况下“除去溶剂”所指的是蒸溜,随后进行至恒重。

“乙醇—苯”此处是: 1 体积 C₂H₅OH + 2 体积 C₆H₆。在脂肪抽提器中放入共沸点混合物: 它的組成是 68% C₆H₆ 和 32% C₂H₅OH。

“石油醚”应当是: 沸点在 50°C 范围内的碳氢化合物。

在定量测定中用致密滤紙(“过滤銀盐的”)过滤。在滤紙上的残渣洗滌四次。

在所写的操作做完后,进一步研究的方向是样品处理的問題。用百分之二,百分之三或者更大浓度苛性碱处理。随后把所得到的萃取物用矿物酸分解。

岩石中有机物和有机溶剂(主要是苯和氯仿)的关系,分为溶解和不溶解的,溶解的又分为直接萃取的游离瀝青 A 和用酸分解含盐化合物后所萃取的酸性瀝青 C。

O. A 拉特欽柯沒有考虑到从岩石中分离瀝青时的物理化学性质的影响。10% 盐酸与岩石作用时,肯定改变了岩石的吸附作用,岩石的某些組成部分完全被破坏了。往往岩石中高度分散的瀝青組份改变了,因此沒有足够的根据說明用酸处理后,用乙醇—苯萃取的“酸性瀝青”是瀝青物質的新的部分。因为很奇怪“酸性瀝青”溶解在乙醇中几乎等于零。

另一方面必須提出,含瀝青的岩石含有不同形态的反应能力的物質。某些例子,我們也能遇到(參閱第一篇)。摆在我們面前的将很快的提出对岩石瀝青中明显的化学活性的化合物的专门研究(VIII 节中)。必須还不能忘記,关于“化学感应”的現象。甚至很困难地去想象这样的情况,加入当量浓度盐酸煮沸处理时产生这样强烈的作用,会引起在自然瀝青中,从“含盐化合物”分离出游离的酸。

认为岩石中总是存在有腐植酸,而用 0.5N 碱去萃取。这种意見必需要有更可靠的証实。

常常建議用特殊溶剂直接从岩石中萃取每一个組份而代替用“万能”溶剂萃取大量的总瀝青,而后依序分为各个組份。

在 C. П. 馬斯賓斯基所写的“对瀝青組成部分的研究中”,不是預先从砂岩中分出瀝青,而是直接由岩石中把瀝青分为各組份。把含瀝青的砂岩裝于三角瓶

中，安上迴流冷凝管，用煮沸的丙酮处理若干次。……处理四次之后……砂岩很易成为分散的粉末。然后装在脂肪抽提器中，用丙酮萃取……用丙酮抽尽岩石中瀝青后，再用乙醚萃取。然后再用苯，最后用苯仿。

但是存在着对这些分析方法的严重反对意見。

有关組份分析研究工作中的評論，請看原书。

(摘自瀝青地球化学和他的問題，第二部分，第七章，第八节，1961，楊学权)

研究石油中釩与鎳及与卟啉其他元素之方法

Б. Я. 杰門高娃 Л. X. 薩哈萊高娃等

这里所述的方法与研究伏尔加烏拉尔 中生代石油、亞得里亞北高加索第三紀石油时所用之方法在原理上是一样的。

預处理：当样品中有极为稳定的乳胶体的油层水时，为破坏此乳胶体，分离层間水中之盐类并去除机械杂质，可以将样品与氯仿按 1:1 之重量比彻底混合，然后加入蒸溜水，用分液漏斗去水层，继续用水处理，直到洗液中不呈 Cl^- 及 SO_4^{2-} 反应为止。将此洗去盐份之石油通过滤紙，并移入瓷皿中灰化。

灰份中之鎳、釩及其他金属元素等可用化学法或光譜法測定胶質、瀝青質部分之族組份。分析按修改过的格罗茲尼法进行；并分出瀝青質，硅胶胶質，石油醚組份，以及油質部分，石油及其溜份中之硫是在氧气流中在量热弹中燃烧后用重量法測定的；氮用凱氏法測定。

石油中卟啉（卟啉化合物）之含量用吸收光譜法測定。測定是在 CФ-4（分光光度計）上进行，样品先用酒精，然后用丙酮萃取卟啉之金属（Ni, V）絡合物。除去溶剂后萃出物用萃溶解，再进行定量測定。Ni 在吸收波段 570—574 μ 上进行，釩在 550—552 μ 上进行。

用光譜分析，发现在石油灰份中有如下化学元素 Na、Sr、Ba、Ca、Mg、Ti、Mn、Cr、Ni、Cu、Fe、V、Al、Co、Pb 等，但 Ni 与 V 之氧化物，占灰份之 70—80%，因此可以用研究 V、Ni 及其卟啉絡合物之分布以研究各地区石油成因上之关系。

从 Таджикский 凹地石油的研究中，发现釩之卟啉絡合物与石油中含硫量有关；高釩者，亦高硫，其含硫量大于 1%；低于釩者则低硫，其含硫量在 0.5% 以下。（摘自地球化学文集 No. 7, 1961, 陈丕济）

矿物的差热曲綫

В. П. 依凡諾娃

大多数純的矿物种具有其独特的热效应。差热曲綫即是各种原因所生的热效应的記錄，因此它就可用来作为鑑定矿物的重要判断标志。

現在，从不同的研究中已得到多于 500 个自然矿种的标准差热曲綫。这些曲綫在判断按矿物和它們自然共生体的差热曲綫进行比较时是必需的。但是，目前这些典型曲綫却分散于几十本著作中，这就使实际工作遇到了一定的困难。同时，由于各个研究者在記錄差热曲綫时所用的方法和条件不同，因此在很多情况下使这些資料很难比較，这同样使解释的过程复杂化。

不久前研究出的快速法和能在 10—15 分鐘內記錄差热曲綫的仪器（依凡諾娃和宾杜列，1958, 1960）使“矿物的差热曲綫”一文的作者 В. П. 依凡諾娃有可能重新进行以前研究者做过的部分工作，并且在同一实验条件下重新取得 350 个以上的矿物种的典型的

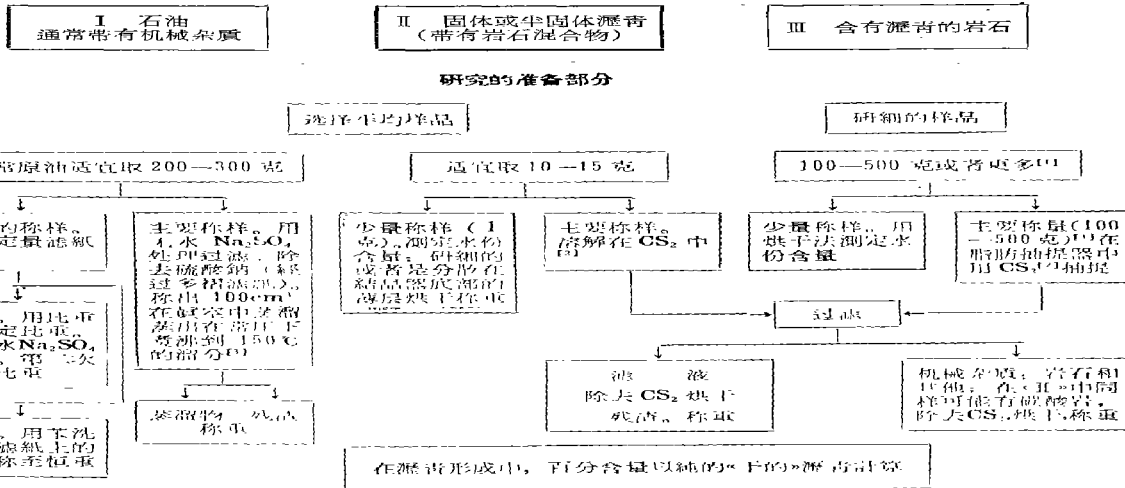
加热与冷却曲綫。

所記錄下来的差热曲綫进一步証实了过去文献的資料，新获得的差热曲綫对資料作了新的补充，并由此而編成了矿物，它們自然共生体和人工混合物的差热曲綫通报。

在“矿物的差热曲綫”一文中刊載了由 В. П. 依凡諾娃用快速法所取得的 500 个从 20 到 1000—1300 $^{\circ}C$ 范围内的差热曲綫，这些差热曲綫包括以下几个矿物組：氟化物类、卤化物类、简单和复杂的氧化物类、氢氧化物类、碳酸盐类、硫酸盐类、鉬酸盐类、鎢酸盐类、砷酸盐类、矽酸盐类和鋁矽酸盐类。并附带地給出了某些矿物的自然共生体和化学純試剂的差热曲綫。其中某些矿物的差热曲綫是初次引用的。对純的矿物种的标准差热曲綫的获得是經光譜分析、化学分析或 X 射綫照相法所証实的。

所有的差热曲綫是用 ПП-1 差热装置（依凡諾娃

瀝青形成的类型



研究的主要部分

物质: 在「在研究准备部分中」所表示的「残渣」物质。

- 称取平均样品 (适宜的称样 5—10 克)。
- 四氯化碳冷处理 (连续 18—24 小时)。
- 过滤
- 滤液除去 CCl_4 , 用苯冷处理 (C_6H_6 用量按 1 中所取样品量计算)
- 残渣, 称重, 计算。
- 过滤
- 滤液, 蒸发 1 克样品 (1 中所取的) 至浓度为 5cm³, 加入 1 倍体积的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4% 水, 完全中性的^[4]) 搅拌可能形成胶体^[5]
- 残渣「X 组份」用四氯化碳在滤纸上溶解以下和 5 一样进行
- 滤液
- 残渣溶解在苯中, 蒸发加入酒精, 如 7—1 一样 (胶体不再形成)。
- 滤液
- 残渣, 如 10—1 一样处理, 过滤
- 滤液
- 残渣, 与滤液 12 合併, 除去 C_6H_6 , 在冷的状态下加入石油醚, 在锥形瓶中小心搅拌, 放置 18—24 小时, 过滤
- 残渣, 瀝青质, 用乙醇—苯在滤纸上 (同样有颗粒粘在玻璃壁上) 溶解, 下步和 5 一样进行。
- 溶液, 加入活性硅胶 (1 克瀝青物质加入 40—50 克硅胶, 按 14 所示的量加入) 小心搅拌, 放置 18—24 小时, 移入脂肪抽提器中的纸筒内, 用石油醚抽提
- 溶液, 油质组份, 除去溶剂, 以下和 5 一样进行, 在分析石油情况下, 计算所得到的重量时, 要加入被蒸溜出的轻馏份重量
- 硅胶^[6]
- 胶质萃取物和机械带下的部分硅胶过滤
- 溶液, 胶质, 除去溶剂, 以下和 5 一样进行, 机械带下的一部分硅胶内
- 乙醇—水层, 在通常分析中弃去
- 乙醇—水溶液, 加入 (1:7) HCl 用水稀释, 加入苯, 分层
- 溶液, 除去溶剂, 在冷状态下用石油醚处理, 过滤
- 溶液, 环烷酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 23 一样
- 残渣, 瀝青酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 15 一样
- 乙醇—水层, 在通常分析中弃去
- 乙醇—水溶液, 加入苯, 摇匀, 分层
- 溶液, 环烷酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 23 一样
- 残渣, 瀝青酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 15 一样
- 乙醇—水层, 在通常分析中弃去
- 乙醇—水溶液, 加入苯, 摇匀, 分层
- 溶液, 环烷酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 23 一样
- 残渣, 瀝青酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 15 一样
- 乙醇—水层, 在通常分析中弃去
- 乙醇—水溶液, 加入苯, 摇匀, 分层
- 溶液, 环烷酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 23 一样
- 残渣, 瀝青酸, 在被研究的瀝青中以水化物形式存在, 如 15 一样

[1] 当瀝青在岩石中的含量从 10% 到 50%, 平均取样为 100 克。当含量从 1% 到 0.5%—500 克。当含量更少时, 取若干份 500 克。在这种情况下, 同样以若干次进行萃取。

[2] CS_2 具有易燃性 (当在 113°C) 以及腐蚀性。那个工作时需要特殊的加热条件和通风。这说明瀝青工作者经常有避免用这种溶剂的要求。除了二硫化碳以外所谓「乙醇—苯」, 看来是萃取和溶解整个瀝青最适宜的物质 (遇到采用氯化溶剂时, 有关氧化作用的理由, 按照资料, 不是缺乏根据的)。必须知道, 用二硫化碳和乙醇—苯溶解或者从岩石中萃取的化合物, 远非单一的物质。其中必需强调的溶解在乙醇—苯, 而不溶解在四氯化碳的物质, 不宜称为瀝青质。这必须经常附加条件说明。必需再提出固体瀝青和半固体瀝青在乙醇—苯中溶解后除去无机混合物。同样用乙醇—苯萃取无机盐的含量比用二硫化碳作为溶剂来得更多。

[3] 在残余的 14mm Hg 压力下进行操作时加热到 60°C; 大量稀释的情况下, 这种温度可以降低。

[4] 用无水完全中性的乙醇, 可以防止胶体形成。

[5] 在精确分析时, 硅胶最好不要再生。

[6] 几乎在所有被研究的瀝青中环烷酸和瀝青酸不会大量的超过酸量。

[7] 防止胶体生成。

[8] 如果进一步研究族组份化合物的成份 (主要以混合物形式存在), 为了研究的充分精确。乙醇—苯水层不拿去, 蒸发至干, 残渣用石油醚萃取, 然后溶解在苯中。被分析的这种或那种溶液感到是有趣的化合物。在研究这些溶液所得到的结果中将补充在工作最后两个阶段分离出的环烷酸和瀝青酸分析时所确定的资料。