

五、計 算

$$C\% = \frac{w_1}{g} \times 27.29$$

$$H\% = \frac{w_2}{g} \times 11.19$$

$w_1, w_2$ : 分别为  $CO_2$  及  $H_2O$  之毫克数:

$g$ : 样品之毫克数

六、結 果

根据我室半年多来工作情况, 使用半微量天平, 国产吸收管, 石英燃烧管, 用空气代氧气燃烧能达到绝对误差  $\pm 0.3\%$  精度。部分数据如下:

样 品	理 論 值		平 均 值		实 驗 值		誤 差 %	
	C%	H%	C%	H%	C%	H%	$\Delta C\%$	$\Delta H\%$
苯 甲 酸 $C_7H_6O_2$	68.84	4.95			69.15	4.98	+0.31	+0.03
					69.14	5.15	+0.30	+0.20
氯仿 A 1号	—	—	83.95	10.88	84.05	10.96	+0.10	+0.08
					83.84	10.80	-0.11	-0.08
氯仿 A 2号	—	—	83.70	11.59	83.55	11.55	-0.15	-0.04
					83.85	11.62	+0.15	+0.03
原 油 1号	—	—	85.16	10.89	85.30	10.86	+0.14	-0.03
					85.02	10.92	-0.14	+0.03
原 油 2号	—	—	85.30	10.89	85.19	10.87	-0.11	-0.02
					85.64	10.95	+0.34	+0.06
					85.07	10.84	-0.23	-0.05

七、注 意 事 项

1. 用麂皮擦净过而未称重的吸收管, 绝对不能用手去碰, 拿取时, 需隔以麂皮。

2. 空白值至少连获三个以上的稳定数据(一般应小于0.1毫克)方可作样品, 空白稳定后吸收管之重量即作为恒重, 此数据在半小时有效, 过时必须重新恒重。

3. 发现吸收管稍有阻塞, 必须立即调换。

4. 系统误差如果以标准样品检查后发现过大, 应立即停止试验、同时检查燃烧管、空气净化状况、流速及吸收管等。

5. 水吸收管与二氧化碳吸收管安装于系统上时, 均需将有活塞一端与氧化氮吸收管连接。

分散有机物质中瀝青质的研究

(苏) E. П. 許什尼娜等

瀝青质的定义: 不溶于石油醚, 丙酮, 醇类或  $C_6-C_7$  烷烃, 但溶于二硫化碳, 氯仿, 苯及其衍生物的石油和瀝青物质, 它们是复杂

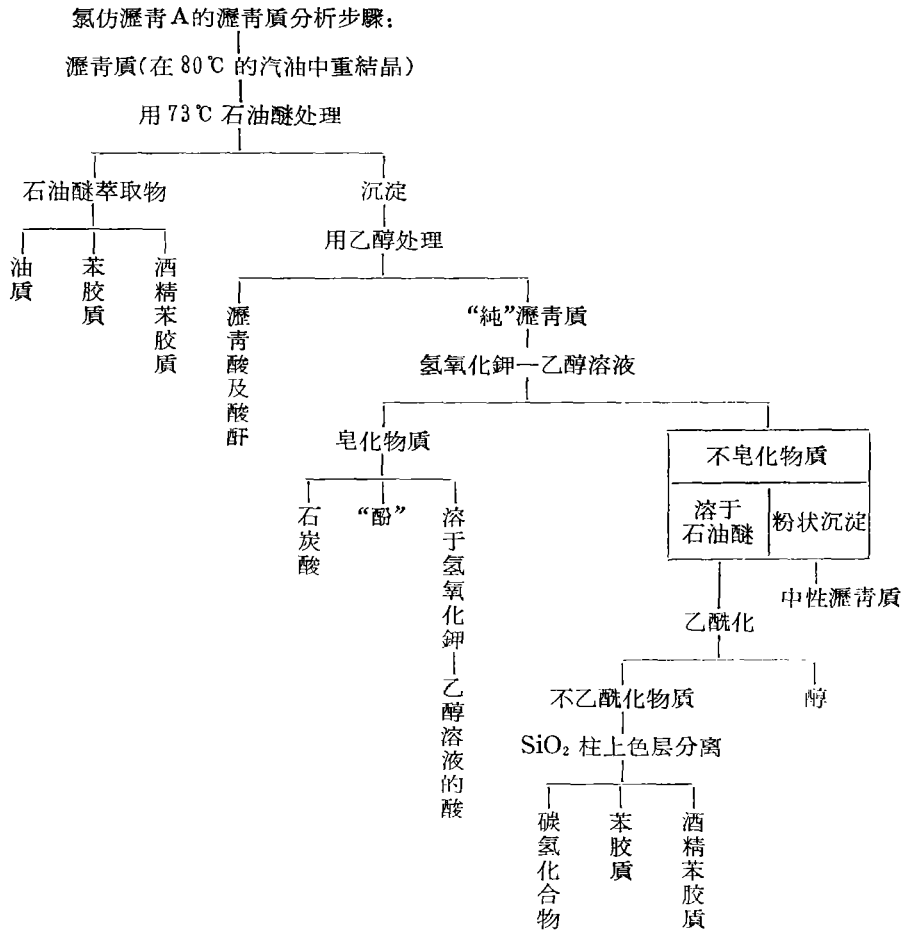
的高分子化合物, 含有 C, H, O, S, N 及一些金属元素。许多研究者倾向于它们具有芳香结构, 其中 O, S 可在核上或在桥键上, 在芳核

之间有长直链，如  $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---S}$  等。

分子量为 1200—10000，决定于测定方法及溶剂的性质。对沥青质的形成，意见不一，有人认为是胶质的聚合，有人认为是复杂有机物如纤维素及木质素的还原产物，亦有人认为

是某些含硫化合物的氧化产物。

在石油中沥青质约占 0.1—5%，在分散沥青中占 1.5—60%。有人以元素组份来表征它，亦有人仅分成沥青质及沥青酸。



### 结果及讨论

从不少样品的分析数据得出如下一些结果：

“纯”沥青物质及其物理化学性质说明具芳香族性质，C/H 重量比 = 9—12，H/C 原子比 = 0.9—1.3。C<sub>n</sub>H<sub>2n-x</sub> 同系列指数  $x = 76\text{—}216$ ，分子量 = 1134—3762，分出的沥青质中含有大量硫，X光结构分析为无定形。

X光晶体结构分析及电子显微镜研究，证明其为复杂结构，为复杂的，相互交叉的，带

有长度不等的侧链的环烷、芳香及其他环结构的结合物。差热曲线中，在 440° 有吸热峰，在 330°C 开始分解，终于 640° 并形成气体。

可皂化物质中平均 5.5% 为高分子石炭酸。沥青中可皂化物质主要是可溶于氢氧化钾乙醇溶液的石炭酸，在粘土中含量最高达 5.64%，在下石炭纪岩石中达 7.28%，石灰岩中平均为 1.9%。相对来说分子量较低的石炭酸占 0.3—1.0%。仅在下石炭纪中达 4.15%。这可能由于上述层位中有机物质转化程度较差所致。“酚”平均达 1.48%，乙酰化物质 0.17—3.33%，平均

为1.32%。不乙酰化物质比前者大两倍——2.79%。

元素组成:

石炭酸 C/H 重量比=8.4 H/C 原子比  
=1.38 无脂族结构

“酚” C/H 重量比=7.77

“醇” 为芳香结构

“中性沥青” C/H重量比=11 H/C原子比  
=1 少硫(可能作为桥键)

上面的研究尚不能说明形成过程, 而仅知道其化学组成。沥青质的还原程度较差。O + N + S 较多。同系列公式为  $C_nH_{2n-x}$ 。

指数  $x = 5-166$  (石油中的沥青质)

指数  $x = 76-166$  (分散沥青中的沥青质, 只有一个样品是 216)

### 結 语

1. 分散沥青中沥青质是具有各种分子量及不饱和程度不等(在沥青质平均分子式  $C_nH_{2n-x}$  中的指数  $x$  在 76—216 的大范围内变动)的多环化合物的复杂混合物。

2. 沥青质的分子量在 1134—3726 范围内, 它们在 300°C 开始分解, 终于 640°C 并形成气

体产物。

3. 沥青质不是中性化合物, 在其组成中渗入 3—14% 的石炭酸, “酚”及“醇”类的可溶性含氧化合物。

4. 原来的“纯”沥青在 X 光晶体结构分析下是无定型的。当自沥青质中分离除去皂化物质, 以及溶于石油醚中不皂化物质之后, 在 X 光结构分析下与无定形组成在一起的, 清楚地、明确地有结晶相存在。

5. 在“中性”沥青中, 硫含量比原来“纯”沥青质低了一些, 是一些学者们关于沥青质中桥键中含有硫的观点的证据。

6. 看来, 沥青吸附性质的改变有赖于岩石沉积组成及地质年代, 陆源岩石的沥青较之在石灰岩中其表面滞留杂质的能力更大, 二叠纪地层沥青质的特征是较之泥盆纪及寒武纪岩石沥青的吸附力强得多。

7. 分散物质中沥青质与石油中这一组份的不同处在于具有较小的还原性。

8. 所得到的实验材料, 在方法方面的结论是: 为使沥青质分离干净, 必须二次重沉淀, 并用沸点为 80°C 的汽油洗净。

(陈丕济摘译自“石油地质及实验研究方法”一书。)

## 燃 烧 法 测 定 总 硫

楊 学 权

燃烧法测定总硫是在测定钢、铸铁和铁合金时采用的方法。其原理是在氧气流内, 温度 1300—1400°C 下燃烧, 将全部硫氧化成  $SO_2$ , 用  $H_2O$  吸收, 用标准碘液滴定得到亚硫酸<sup>[1]</sup>。矿石分析文献<sup>[2]</sup>谈到, 由于许多原因, 在氧气中灼烧硫的测定并不是定量进行的, 必须采用碘溶液的经验滴定度。因此该文介绍采用更适当地在二氧化碳气流中进行灼烧来代替氧气中灼烧的方法。在二氧化碳气流中灼烧的办法具有硫按计量地转变为  $SO_2$  的优点, 因此也就可以使用碘溶液的理论滴定度。文中指出该法应用

于铁矿、锰矿、钛磁铁矿、炼渣、灰石、白云石、铝土矿中, 而不能用于金属及含游离炭很多的物质分析中。但在石油地质研究的样品中, 有机炭普遍存在。有人指出硫化物在二氧化碳气流中燃烧时, 在插入吸收溶液中的玻璃导管内壁, 可以看到粘附于导管上的黄色单体硫而导致结果偏低。因而碘量法应用于确定生油层指标的样品中具有一定的缺点, 在氧气流中燃烧, 硫化物及硫酸盐硫不是定量地生成  $SO_2$  而有  $SO_3$  产生使结果偏低。在二氧化碳气流中燃烧硫化物硫不能完全形成  $SO_2$  也使结果偏低。