

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)

## 结 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。

因此我们决定采用文献<sup>[3][4]</sup>中介绍的方法：样品混入熔剂在氧气流中燃烧，其中硫酸盐硫分解生成 $\text{SO}_3$ ，水溶液吸收后生成硫酸，硫化物硫分解为 $\text{SO}_2$ ，由 $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液吸收后亚硫酸被 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化生成硫酸，用标准氢氧化钠滴定所生成的硫酸总量。但为了使总硫结果不致于偏低，我们在实验中注意了以下三点：

(1) 文献<sup>[4]</sup>中提出为了使硫化物和硫酸盐中硫全部分解放出，必需将样品烧至熔化。对于不熔化的样品，文献<sup>[1][4]</sup>中介绍必需加入锡屑、铜屑或还原铁粉作助熔剂（助熔剂含硫量事先应作空白试验。）

(2) 文献<sup>[1]</sup>中提到要检查从燃烧炉取出的瓷舟中的内含物，必须在瓷舟的全部底上成为坚固的物质，不允许有气孔存在。因为在气孔中可能阻留含硫的气体。从实验中证明，样品烧至熔化，往往有气孔产生而导致结果偏低。如表中13号样品，不加硅胶灼烧，取出瓷舟后发现样品有气泡形成，测到结果0.76%比重量法结果低0.28%。故在实验中加入 $\text{SiO}_2$ 用以消除气泡产生。

(3) 凡气体经过的导管内壁若有水蒸汽存在，一定会吸附部分的 $\text{SO}_2$ 和 $\text{SO}_3$ 。尤其硫含量高时，通入吸收器溶液的导管中该现象更为显著。因此在装置中多加一个三通活塞。等样品中硫全部燃烧分解后，扭转活塞数次，使吸收溶液流入导管中，用 $\text{NaOH}$ 溶液滴定导管中水气所吸附的 $\text{SO}_2$ 和 $\text{SO}_3$ 所形成的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，到完全中和为止。

经过上述改进后，在 $1100^\circ\text{C}$ — $1200^\circ\text{C}$ 灼烧样品。结果与重量法一致。

## 实 验 部 分

### 一、试剂：

1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  1% 水溶液：在滴定前溶液中加入指示剂数滴，用 $\text{NaOH}$ 溶液滴定到指示剂刚变绿色为止。作吸收液用。

2.  $\text{NaOH}$  滴定液(0.01—0.02N)：以已知准确浓度的盐酸或硫酸溶液标定，用甲基红—

亚甲基蓝混合指示剂。

3. 甲基红—亚甲基蓝混合指示剂：一份0.02%甲基红酒精液和一份0.1%亚甲基蓝酒精溶液混合，该指示剂过渡区为 $\text{pH}=5.2$ 时为红紫色， $\text{pH}\sim 5.4$ 时为暗蓝色， $\text{pH}\sim 5.6$ 时为暗绿色。

4. 二氧化硅：取40—60筛孔的粗孔硅胶于瓷坩埚中，放入马弗炉内，灼烧至 $1000^\circ\text{C}$ 。取出后放于瓷管中在 $1100^\circ\text{C}$ — $1200^\circ\text{C}$ 通入氧气灼烧，至硫完全分解为止。（按下述操作步骤来检查）处理好的硅胶，放入干燥器内以免吸收水份。

### 二、仪器装置

1. 氧气瓶。

2. 干燥塔：塔下部装有固体苛性钾以吸收二氧化碳和水份；塔上部装有无水粒状氧化钙以吸收残余水份。必须注意在氧气干燥不充分完全时，对硫的测定结果可能发生很大误差。塔上下气体进出口处皆塞以棉花。

3. 燃烧炉：炉的温度利用调压变压器(3KVA)调节。炉中央上端有一小孔插入铂铑电热偶，电热偶连接高温毫伏计以测量炉内温度。燃烧炉两端用紧密的橡皮塞塞紧。

4. 三通活塞

5. 二个装有1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸收液的吸收器。

### 操 作 步 骤

仪器装置装好后，接连电源，慢慢升高电压，使炉温升至 $1100^\circ\text{C}$ — $1200^\circ\text{C}$ 之间。加入1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸收液于吸收器中，塞紧吸收器上端的橡皮塞，用水润湿以免漏气。同时调节氧气流速，使吸收管的气体出口处气泡一个连一个均匀地冒出。

称取样品0.1—0.5克（视硫量多寡而定）放入预先已铺好一层二氧化硅并已灼烧过的瓷舟中，用搅棒把样品和二氧化硅混匀后再盖一层二氧化硅。取下燃烧管的橡皮塞。用粗铁丝钩将瓷舟推入燃烧炉中央。磁舟推入燃烧管后，用塞紧密将磁管关闭。经过五分钟后，取下吸收器及连接吸收器带有导管的橡皮塞，用

蒸馏水冲洗吸收器 2 及导管数次，洗液合并于吸收器 1 中。用已知浓度的 NaOH 溶液滴定。直到溶液颜色由紫红变为绿色，不再返红为止。即表示样品中硫全部燃烧分解。反复扭转三通活塞使吸收液进入导管内用以吸收残留于导管内被水气吸附的 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 所形成的硫酸。用 NaOH 溶液继续滴定直到溶液绿色不变为止。

$$S\% = \frac{N \times V \times 0.01603 \times 100}{H}$$

式中：N——氢氧化钠的克当量浓度  
 V——消耗氢氧化钠的毫升数  
 H——样品重(克)。

硫酸钙和硫酸钡回收试验：

称取硫酸钙(苏制，纯)及硫酸钡(由重量法制得的)。各 0.05 克，与 0.5 克助熔剂(硫含量在十万分之几的易熔样品作助熔剂)在研钵

中混匀后，与以上操作步骤相同，在 1100°—1200°C 燃烧，回收情况如下：

称取 CaSO<sub>4</sub> 0.05g 换算成 S 为 0.01189 克，回收量为 0.0102 克。

称取 BaSO<sub>4</sub> 0.05g 换算成 S 为 0.0069 克，回收量为 0.0057 克，BaSO<sub>4</sub> 在 1100—1200°C 燃烧半小时后不再有硫产生。CaSO<sub>4</sub> 在 1100—1200°C 灼烧 20 分钟后不再有硫产生。取出瓷舟后观察其内含物是否全部融化。但从回收结果来看有偏低现象。因所用 BaSO<sub>4</sub> 及 CaSO<sub>4</sub> 不是最纯试剂。但不加助熔剂而只加 SiO<sub>2</sub>，结果就显著偏低分解时间延长。因此加入助熔剂的优点在于降低 BaSO<sub>4</sub> CaSO<sub>4</sub> 的分解温度。样品熔化即表示硫能分解。

样品用重量法、比浊法与燃烧法测得结果列表如下：

编号	重量法 (MgO+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 半熔)	燃烧法 (氢氧化钠吸收)	碘量法	
			CO <sub>2</sub> 气	O <sub>2</sub> 气
1	0.27	0.31		
2	0.90	0.88		
3	1.46	1.49		
4	3.68	3.80		
5	3.73	3.51		
6	0.91	0.87	0.44	
7	2.07	1.91	0.66	1.01
8	4.42	4.25		
9	1.07	1.08		
10	4.13	4.01		
11	2.63	2.60		
12	1.70	1.59		0.78
13	1.04	1.06		0.41
14	0.35	0.38		
15	0.13	0.15		
16	0.14	0.16		
17	0.08	0.08		
18	0.015	0.019		
19	0.065	0.063		
20	0.020	0.022		
21	0.44	0.20*		

上表中 1—13 号，14—21 号为两个不同地区的样品。

\* 该样品在 1100°C—1200°C 灼烧完毕后发现样品未融化，所以结果偏低，其他样品燃烧完毕后全部融化分解。

结 束 语

参 考 文 献

1. 所做样品绝大部分在 1100°C 能完全熔化解。所以样品中未加入助熔剂。在生产中若发现样品未熔化时应加助熔剂。

2. 若无氧气，完全可用空气代替，数据基本上一致。

3. 在试验中碘量法所获得的数据显著偏低，所以在石油地质研究中在确定生油层指标的硫的分析，不宜采用碘量法。

1964年9月写于平壤

[1] Технический анализ руд и металлов (А. М. Дымов) 矿石与金属的工业分析, А. М. 戴莫夫, 中译本, 下册 24—30 页。

[2] Анализ железных и марганцевых руд 铁锰矿石分析法, (Ю. С. 李亚利科夫, В. Я. 薩庫諾夫, Н. С. 特卡欽科), 1956 年地质出版社, 中译本 135—136 页。

[3] 还原硫测定试验, 五大队实验室。

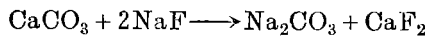
[4] Hand Buch Für Das Elseahüttenla Boratorium Band I 铁矿分析法, 梁树权译, 科学出版社, 1956 年。

# 碳酸岩和土壤中二氧化碳的快速滴定法

(苏) В. Е. 索柯洛維奇

测定碳酸盐岩中的二氧化碳，主要是根据用盐酸将二氧化碳置换出来，随之进行二氧化碳的容积或重量测定。这些现行方法既麻烦又不十分准确。

我们制订了测定碳酸盐中二氧化碳的新的快速方法，简单而又准确度高。方法是依据碳酸钙，碳酸镁与氟化钠溶液相互作用而形成微溶的氟化钙的原理。



在氟化钠过剩并且沸腾时间短暂的情况下，反应从左到右定量进行。

碳酸钙的溶度积  $Lp = 7 \cdot 10^{-9}$ ，当与氟化钠相互作用之后，转变成  $CaF_2$ ，其溶度积  $Lp = 3.5 \cdot 10^{-11}$ 。相应的  $MgCO_3$  的溶度积  $Lp = 2.0 \cdot 10^{-4}$ ，当与氟化钠相互作用之后形成  $MgF_2$ ； $MgF_2$  的溶度积  $Lp = 7 \cdot 10^{-9}$ 。当  $F^-$  过剩时， $CaF_2 \cdot MgF_2$  的溶解度就大大降低。

$CaCO_3$  和  $MgCO_3$  与  $NaF$  在碱性介质中进行反应。

$NaF$  溶液是检验二氧化碳的高灵敏度试剂。在饱和的  $NaF$  溶液中，在短暂煮沸的情况下，可以测定出岩石中万分之一的二氧化碳。

反应结果形成的碳酸钠，根据酚酞的变色，用盐酸溶液滴定到  $NaHCO_3$ ，从盐酸的消耗量来计算  $CO_2$  的含量。

用 Гейслера-Максимюк 的碳酸计法 (它的测定准确度相当于 Кнопка 装置重量法测定的准确度) 进行了校验。研究了磨细的石英粉，其中附加了化学纯的  $Na_2CO_3$  以及一些天然碳酸盐土壤的试样。

从表中可看出新方法测定碳酸盐混合物中的二氧化碳最准确。Гейслера-Максимюк 的

分析材料	干燥样品中得到的二氧化碳百分数	
	新操作法	Гейслера-Максимюк 碳酸计法
石英和 0.22% $CO_2$	0.22	0.25
石英和 0.44% $CO_2$	0.43	0.48
石英和 1.32% $CO_2$	1.31	1.22
石英和 2.20% $CO_2$	2.17	1.90
黄土状亚粘土	1.98	1.98
黄土	3.63	3.91
黄土	1.63	1.92
黄土	3.11	3.37
黄土	8.05	9.98
黄土状亚粘土	2.42	2.52