

化学分析方法

有机碳、还原硫联合测定方法试验报告

第六普查勘探大队实验室

有机碳和还原硫测定是生油岩样品分析中的重要指标。但是有机碳测定，尤其是重量法，装置庞杂，操作手续烦琐，工作效率不高，还需用较大量的价格较高的分析试剂；还原硫一项测定要分别作出总硫和硫酸盐硫两项测定，要从两者之差计算出还原硫的含量，操作手续烦琐，跟不上生产需要，影响及时提交分析报告。为了改进这两项分析工作，我们进行了直接联合测定试验。

实验部分

一、在分离无机碳和硫酸盐的问题上，我们试用了离心沉降分离与玻璃棉—石棉过滤分离两种方法。从分离效果看，离心沉降分离的结果有些偏低，主要是样品回收不易完全。用玻璃棉—石棉过滤的效果较好，所以在试验中我们均采用玻璃棉—石棉过滤法。

二、吸收装置和样品试验

采用容量法测定碳硫的关键问题在于能否完全将分解出来的碳硫吸收。为此，我们在肯定了分离、干扰影响等条件后着重对吸收问题进行了探索试验，以期寻找设计一种合理的吸收装置。我们先后设计试用了多种吸收管，在实践过程中经过不断改进，最后认为有机碳的吸收装置以螺旋型吸收管较好。用多球吸收管次之，用多球吸收管的样品试验结果列于表一；

从“表一”的实验数据看来，联合测定法的

有机碳结果与现行经改进的湿烧容量法的结果符合得较好，与湿烧重量法比较，少数样品误差较大，大部分样品在允许误差范围以内，但较之重量法有系统偏低现象（只有个别样品比重量法高）。我们考虑偏低的原因可能是多球管仍未能将样品分解出来的二氧化碳吸收完全。为此我们对吸收装置再行改进，改为螺旋式吸收管，使吸收液与 CO_2 的接触途径又大大增加，试验数据列于表二；

从“表二”结果看，采用螺旋型吸收管吸收有机碳得到满意的结果，与重量法结果符合得相当好，所试验的样品全部符合质量要求，且不存在系统误差。

还原硫的吸收问题要求不高，用多球式、螺旋式或多孔隔膜式的吸收管都能得到与经典重量法符合的满意结果。

实验方法

一、提要

试样经稀盐酸处理，用玻璃棉—石棉过滤分离无机碳和硫酸盐后转入瓷盘中，烘干，在 1100°C 下灼烧， SO_2 或 SO_3 用 H_2O_2 - NaCl 溶液吸收，碱滴定以计算还原硫含量。用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液吸收 CO_2 ，稀盐酸回滴以计算有机碳的含量。

二、主要试剂

1. 稀盐酸；1:9. 0.05N

- | | |
|---|--|
| 2. 玻璃棉及酸洗过滤石棉(分析纯) | 溶液用) |
| 3. H ₂ O ₂ 溶液 3%; 100ml 30% H ₂ O ₂ 用 | 7. 溴化钾酚绿-甲基红混合指示剂 |
| 3% NaCl 溶液稀至 1 升。 | 溴化钾酚绿(0.1%酒精液)与甲基红(0.2%酒精液)以3:1比例混合均匀。 |
| 4. NaOH; 0.02N | 8. 酚酞 0.5%; |
| 5. Ba(ON); -0.1N | |
| 6. 标准硼砂溶液 0.05N; (用来标定盐酸 | |

表一 (用多球管吸收)

样品 编号	测	有机碳 (%)				还原硫 (%)			
		湿烧容量法	湿烧重量法	联合测定法	绝对误差	改进燃烧法	重量法	联合法	绝对误差
65035	1	2.315	2.717	2.361	-0.356	1.194	1.187	1.180	-0.007
"	2			2.407	-0.310			1.150	-0.037
"	3			2.391	-0.326			1.161	-0.026
"	4			2.369	-0.348			1.171	-0.016
65036	1	1.554	1.702	1.531	-0.171	1.261	1.199	1.191	-0.008
"	2			1.581	-0.121			1.190	-0.009
"	3			1.561	-0.141			1.220	+0.021
"	4			1.611	-0.091			1.181	-0.018
65039	1	1.419	1.540	1.429	-0.111	1.381	1.377	1.327	-0.050
"	2			1.401	-0.139			1.357	-0.020
"	3			1.461	-0.079			1.296	-0.081
"	4			1.421	-0.109			1.327	-0.050
65064	1	1.440	1.311	1.477	+0.166	1.311	1.284	1.273	-0.011
"	2			1.437	+0.126			1.302	+0.018
"	3			1.481	+0.170			1.366	+0.082
"	4			1.421	+0.110			1.316	+0.032
65065	1	2.559	2.703	2.661	-0.042	0.752	0.777	0.791	+0.014
"	2			2.611	-0.092			0.765	-0.012
"	3			2.677	-0.026			0.771	-0.006
"	4			2.701	-0.002			0.800	+0.023
65067	1	4.045	4.113	4.002	-0.111	1.625	1.702	1.698	-0.004
"	2			4.036	-0.077			1.665	-0.037
"	3			4.026	-0.087			1.690	-0.012
"	4			4.062	-0.051			1.718	+0.016
65066	1	2.396	2.555	2.501	-0.054	1.110	(中途作怪)	1.093	
"	2			2.367	-0.188			1.098	
"	3			2.502	-0.053			1.122	
"	4			2.441	-0.114			1.089	
65068	1	2.015	2.212	2.127	-0.085	0.893	0.830	0.804	-0.026
"	2			2.111	-0.101			0.824	-0.006
"	3			2.071	-0.141			0.781	-0.049
"	4			2.101	-0.111			0.810	-0.020
3073	2	0.605		0.619		0.753	0.830	0.850	+0.020
3074	2	0.653		0.696		0.636	0.657	0.606	-0.051
3075	2	0.615		0.632		0.799	0.860	0.860	0
3076	2	0.426		0.371		0.108	0.105	0.107	+0.002
3082	2	0.090		0.106		0.397	0.397	0.365	-0.032

表二 (用螺旋式吸气管吸收)

样品 编号	测定 次数	有机碳结果(%)		绝对 误差
		湿烧重量法(*)	联合测定法	
65035	1	2.717	2.560	-0.157
"	2		2.540	-0.177
65036	1	1.702	1.710	+0.008
"	2		1.680	-0.022
65039	1	1.540	1.608	+0.068
"	2		1.580	+0.040
65064	1	1.311	1.380	+0.069
"	2		1.360	+0.049
65065	1	2.703	2.674	-0.029
"	2		2.666	-0.037
65066	1	2.555	2.500	-0.055
"	2		2.546	-0.009
65067	1	4.113	4.000	-0.113
"	2		4.098	-0.015
65068	1	2.212	2.230	+0.018
"	2		2.266	+0.054

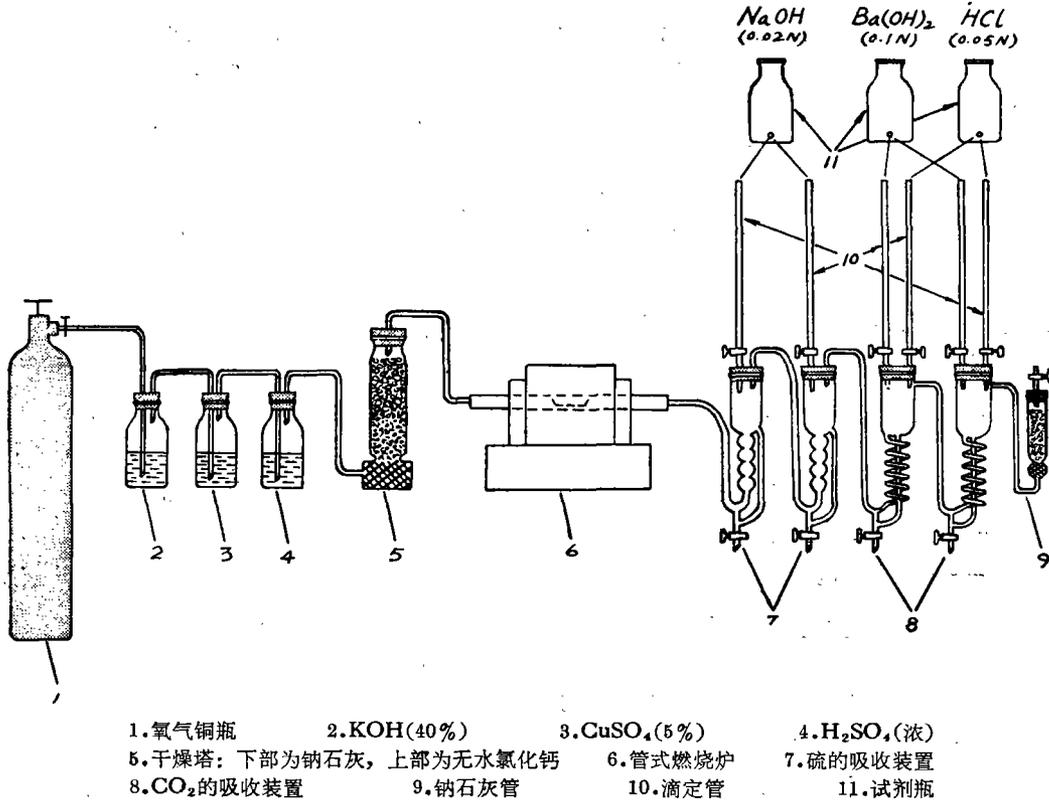
备注 * 湿烧重量法有机碳结果由上海中心实验室分析,共作了三次,表上数据为平均值。

表二 (螺旋型吸气管收结果)

样品 编号	测定 次数	有机碳(%)		绝对 误差
		湿烧重量法*1	联合测定法	
641638	1	2.714	2.636	-0.078
"	2		2.740	+0.026
641639	1	1.745	1.730	-0.015
"	2		1.736	-0.009
641640	1	0.950	1.022	+0.072
"	2		0.971	+0.021
641642	1	1.540	1.622	+0.082
"	2		1.607	+0.067
641644	1	1.597	0.626	+0.029
"	2		0.646	+0.049
641645	1	2.703	2.784	+0.081
641647	1	4.135	4.183	+0.048
641648	1	2.192	2.208	+0.016
641649	1	0.100*2	0.137	+0.037
	2		0.129	+0.029
	3		0.133	+0.033

备注 *1: 湿烧重量法为上海中心实验室为我队作的外检结果。
*2: 为本室过去采用的湿烧容量法结果。

三、仪器装置



四、测定手续

1. 样品处理

0.2~0.5 克试样置于 150~200ml 烧杯中, 加 50ml 1:9 盐酸, 盖皿, 在中等温度下加热煮沸 15~20 分钟, 趁热用玻璃棉—石棉过滤, 用热水洗涤烧杯及漏斗(擦净烧杯, 漏斗上的样品洗至无 Cl_1^- 约洗 10 次便达此目的)。

将漏斗上的样品连同上部石棉用小镊子转到处理过的瓷盘中去, 用下部石棉将漏斗上的样品擦净, 样品在 80°C 下烘干。

2. 测定

将管式燃烧炉升温至 1100°C , 将吸收装置和滴定装置按装好, 用抽气法检查整个仪器系统是否漏气。

在硫的吸收管中注入带指示剂的 H_2O_2 溶液(每 100ml 含有 1ml 混合指示剂), 第一管放入 40ml, 第二管为 30ml。

以每秒 2~3 个气泡的速度通入氧气流约 15 分钟以排除系统中空气, 并用 NaOH 滴定至硫的吸收液呈现稳定的兰绿色, 再在碳的吸收装置中各注入 10ml $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (有机碳含量高时可酌量多加)。将盛试样的瓷盘送入高温炉中最热部位, 随即塞好管口。 H_2O_2 溶液变红时随时用标准溶 NaOH 溶液滴定至维持兰绿色, 待硫将要分解完毕时开始用盐酸滴定过剩之 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 从标准 NaOH 和盐酸的消耗量计算还原硫及有机碳的含量(用同样手续作空的试验, 并应先将空白作稳定后再进行样品测定)。

3. 计算

$$S^-\% = \frac{V \times N \times 1.6033}{W}$$

V ——NaOH ml 数

N ——NaOH 的当量浓度

W ——样品重量(克)

$$\text{有机碳}\% = \frac{(V - V') \times N \times 0.6}{W}$$

V' ——滴定空白时消耗标准 HCl ml 数

V ——滴定样品时消耗标准 HCl ml 数

N ——HCl 当量浓度

W ——样品重量(克)

五、讨论

1. 用稀盐酸分解试样时, 加热煮沸的时间不能过长, 沸腾不要过烈, 以防酸的浓度改变较大而影响测定结果。

2. 用玻璃棉—石棉过滤时, 可用玻璃棉塞住漏斗颈, 再将过滤石棉用蒸馏水拌成浆状后倾入适量至漏斗中, 待水流走后用大头玻棒轻磨上部石棉几下, 使之较为均匀紧密, 但不要压得过紧, 以防过滤慢, 也难洗涤。石棉用量约 1ml 为宜。最后用蒸馏水洗至过滤石棉流出的滤液澄清便可进行过滤。

过滤完毕只将样品和石棉转入瓷盘中, 玻璃棉冲洗干净供下次使用。

3. 过滤后的样品要烘至干燥, 否则在灼烧时分解出水汽附在吸收系统的管道间, 会溶解 SO_2 使硫的结果偏低。在灼烧过程中, 如发现管道中有水汽, 可随时烘干。烘样的温度不要过高, 以防碳硫分解。

4. 当硫碳滴定完后, 将燃烧管进样一端的塞子松开时如 H_2O_2 吸收液回红, 可塞上管口, 用 NaOH 滴定至稳定的兰绿色。

5. 空白试验很重要, 作试样测定前要作三个以上的空白试验; 直至稳定后再作样品测定。

6. 每次在开始测定前通氧气约 15 分钟, 并滴定至硫的吸收管呈现稳定的兰绿色时便可开始作样品分析, 以后在每个样品测定之间, 可不用抽空。因为采用密闭滴定, 整套仪器基本上是密闭的, 这样可提高工效。

小 结

通过试验, 我们认为联合测定法在质量上符合要求, 并具有如下优点:

1. 仪器装置和操作手续简单, 工作效率较高, 比分别测定法可提高工效一倍以上。分别测定须分三次进行, 需 2~3 人分析。联合测定可由 1 人进行一次连续测定, 这样可较大地节

省人力。

2. 所用试剂量小价廉, 经过统计, 较之分别测定节约成本 4 倍。

3. 安全生产, 降低劳动强度方面较好。

4. 适用于缺少精密天平设备, 不便作重量法测定的实验室。

最后要说明的是本试验是用本队样品作的, 样品中有机碳的最高含量为 4% 左右, 还原硫为 2% 左右, 更高的样品还未找到, 同时由于时间较短促, 作的试验样品还不够多, 这里所介绍的是初步体会。

黄铁矿和硫化物中硫的络合滴定

(比) O. 别得夫斯基 L. 宾特歇尔

为了测定黄铁矿和硫化物中高含量的硫曾提出了各种各样的容量法, 但经典的重量法仍然广泛地在运用。作者鉴于用 EDTA 滴定各种离子的方便性, 努力想找到快速正确的测定硫的方法。在这种场合下, 络合法将最终引伸到间接测定硫酸根离子。初步实验知道, 用 Pb 代替 Ba 离子来沉淀硫酸根离子得到的结果较好。间接的络合滴定是由 Iritani 和 Tanaka 提出的, 用 Pb 离子作为沉淀剂被作者修改后能很好用于样品熔融氧化后得到的中性盐中高浓度的硫。沉淀硫酸根必须在 pH 值为 4 ± 0.2 下进行。当 pH 低于 3.5 时, 沉淀有部分溶解; pH 值比 4.5 高时, 氢氧化铅一起共沉淀。当作间接法测定时, 上述第一种情况使结果偏低, 第二种情况使结果偏高。为了得到正确的结果, 在沉淀时应加入适当的缓冲液来调节 pH 值使其不变。用过氧化钠氧化熔融把黄铁矿和硫化物中的硫迅速地和完全地变成硫酸根离子, 过滤后用硝酸使碱溶液调到 $\text{pH } 7 \pm 0.5$, 氢氧化铁把所有的干扰金属离子作为氢氧化物或碳酸盐一起沉淀下来。

实 验

试剂: 0.01M EDTA 溶液: 溶解 18.62g 螯合剂于 3 至 5 升蒸馏水中, 在稀氨溶液 ($\text{pH } 7.5 \sim 8.0$) 中以骨螺紫为指示剂用 Ca 标定它。0.05M 硝酸铅溶液: 溶解 16.52g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 分析纯试剂于一升蒸馏水, 用 EDTA 法在 $\text{pH } 5.5$ 下以

二甲酚橙作指示剂进行标定。0.05M 硫酸钾溶液: 溶解 8.7125g GR 级 K_2SO_4 于一升蒸馏水中, 硫酸根的含量用硫酸钡重量法来标定。六次甲基四胺缓冲溶液: 溶解 4g 六次甲基四胺于 250ml 蒸馏水中, 滴加 1.7ml 左右的浓硝酸使 pH 调节至 4.0 ± 0.2 (通过玻璃电极来测量)。这个缓冲溶液不很稳定, 其 pH 值需要逐日检查和校正。

黄铁矿和硫化物样品放在内径 15mm、高 20mm、壁厚 2mm 的圆形铁坩埚中熔融。

步骤: 称取 0.15g 黄铁矿或铜、锌浓缩物试样或者称取 0.2g 铅浓缩物试样于铁坩埚中, 盖上 1.5g 粒状 $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{G,R})$ 和 0.3g Na_2CO_3 。置于炉中加热至 $600 \sim 700^\circ\text{C}$, 熔融后再保持 10 分钟。取出, 冷却, 放入 50ml 烧杯中, 盖上表皿, 用热蒸馏水提取坩埚中熔融物。待强烈分解后, 洗净表皿, 滴加浓 HNO_3 以中和强碱溶液至 $\text{pH } 7 \pm 0.5$ 。盖上表皿, 在沸水浴上加热 1 小时, (相当于黄铁矿的浓度只需 15 分钟), 直接过滤到 100ml 容量瓶中, 用 0.1% Na_2CO_3 热溶液洗涤氢氧化铁残渣, 滤液冷却至室温, 用水稀释至刻度。吸取 10ml 部分溶液于 50ml 烧杯中, 滴加少量 0.5% HNO_3 使甲基红从黄色变为粉红色。加入 5ml 缓冲液, 5ml 96% 乙醇, 然后准确加入 5.00ml 0.05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液沉淀硫酸根离子。用致密滤纸过滤沉淀, 用 3ml 30% 乙醇溶液洗涤沉淀 5 次。滤液中加入 10~20mg 干燥的六次甲基四胺和少量二甲酚