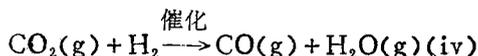
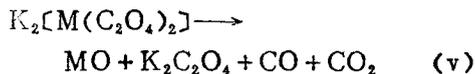


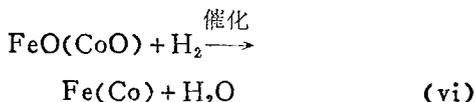
(2) H₂ 气氛中第三阶段分解产物主要为H₂O, 但伴有CO₂和CO。水由CO₂催化加氢生成:



第四阶段分解产物只有 H₂O(g), 因此除(iv)外, 第三阶段还发生下列反应(5):



这样第四阶段 H₂O(g) 才有另一来源:



上述反应的催化剂可以是FeO, CoO, Fe或Co等。由于有反应(v)和(vi), 才使H₂O(g)和CO(g)的含量不接近相等。

(四) 热分解反应级数与活化能

由GC数据按三变量线性回归法微机编程序计算测得 I、II 热分解速率方程的指数为0.82和0.62。即(在误差范围内)均为一级反应, 与文献[2]一致。I和II反应的活化能为42.27和12.54千焦/摩。前者低于文献[2]的测定值, 这是本文实验中有催化反应所致。

致谢: 本工作得到谢凯同志指导, 盘毅同志协助作TG及DSC测量, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 忻新泉等, 化学学报, 40(12), 1111 (1982).
 - (2) 汪信等, 化学学报, 41(1), 48(1983).
 - (3) 汪信等, 南京大学学报(自然科学版), 2, 261(1983).
 - (4) N. Tanaka et al., Bull. Chem. Soc., Japan, 40(2), 350 (1967).
 - (5) Kenzo Nagase, Bull. Chem. Soc., Japan, 45(7), 2166 (1972); 46(1), 144(1973).
 - (6) Kenzo Nagase, Bull. Chem. Soc., Japan, 48(9), 868 (1975).
 - (7) 王伯康等, 《中级无机化学实验》, 高教出版社, 北京, 108, 1984.
 - (8) G. G. Schlessinger, «Inorganic Laboratory Preparation», Chem. Publ. Comp., P. 11, 1962.
 - (9) 张素蓉, 国防科大 82—41 班毕业论文(未发表)。
 - (10) 武汉大学等学校编, 《无机化学》, (下册) 高教出版社, 北京, 第二版, P.174, 1983.
- (收稿日期: 1987年8月26日)

Studies on Thermal Decomposition of Metal Oxalato Complexes by Gas Chromatography Zhang Shuwong and Zhou Shiguang, Department of Applied Chemistry, National University of Defence Technology, Changsha

Two solid metal oxalato complexes $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_3(\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were synthesized and their thermal decomposition in the temperature range of 40—500°C were studied using GC. Combined with the experimental data of TG and DSC, the mechanisms of the decomposition were investigated. The order of reaction and the activation energy of the two reactions mentioned above were obtained by programming calculation with a microcomputer.

用大口径毛细管柱分析岩屑罐顶气轻质烃

武 杰 张以珈

(石油部石油勘探开发科学研究院实验中心, 北京)

石油钻井岩屑罐顶气中 C₁~C₇ 轻质烃分析, 能提供有机质丰度、有机质演变程度、油气层位置与厚度显示等有实用价值的研究分析数据, 近年来在国内各油田开始推广使用。

其分析方法中较多采用填充高分子小球柱, 以分离罐顶空气中 C₁~C₆ 烃。用常规

毛细柱可分离 C₃~C₇ 烃, 但常温下难于分离罐顶空气中 C₁ 和 C₂ 烃, 而且由于分流比较大, 降低了测定灵敏度。用两种柱型结合测定易造成误差且需两台仪器两次进样分析(1)。

近两年来发展的大口径毛细管柱, 受到国内外广大色谱工作者的重视。大口径毛细

管柱以厚固定液膜、柱容量大和分析速度快为特点，将成为填充柱改善分离的替代物(2, 3)。

本文着重讨论应用大口径玻璃毛细管柱一次进样分析石油钻井岩屑罐顶气中 $C_1 \sim C_7$ 轻烃。

仪器及实验条件

(一) 仪器：美国 Varian 公司 3760 型气相色谱仪。

数据处理机：美国 HP 公司 3390 型。

(二) 色谱柱：大口径玻璃毛细管柱（天津试剂二厂实验品），内径 0.53mm，柱长 49m（二根串联），固定液为交联 SE-54，液膜厚度约 $1\mu\text{m}$ ($k=9$)。

(三) 标准气： N_2 中有 100ppm 甲烷、乙烷、丙烷、丁烷（北京分析仪器厂配气站配制）。

(四) 实验条件

载气：高纯氮，线速 17.5cm/sec；柱温：30℃ 前恒定 4.3min，然后 20℃/min 程序升温至 170℃；检测器：FID, 200℃，尾吹 N_2 20ml/min，进样方式：分流进样 1:5，进样器温度 200℃，进样量：0.4ml（注射器）。

实验与结果

(一) 在如上实验条件下，以异辛烷中 $nC_{14} \sim nC_{16}$ 烷为标样，测定了此大口径毛细管柱的 Van Deemter 曲线，如图 1 所示。分析条件的柱效为 1480 理论板/m。并附文献曲线与之比较。

(二) 岩屑罐顶气样品

分析，进样 0.4ml，得到空气中 $C_1 \sim C_7$ 烃较好分离的色谱图，如图 2 所示。组分定性 $C_1 \sim C_5$ 用标准气， $C_6 \sim C_7$ 烃按标准正构烷烃碳数划分。定量采用外标法，用 N_2 中 $C_1 \sim C_4$ 烃标准气， $C_5 \sim C_7$ 烃用体积校正因子换算到 C_4 烃峰面积外标定量。

用此方法实际分析了 ×× 油田 ×× 井全井样品 150 个， $C_1 \sim C_7$ 轻烃含量为几百 ppm（非生产层）到几万 ppm（生产层），对油气层位有明显的显示。

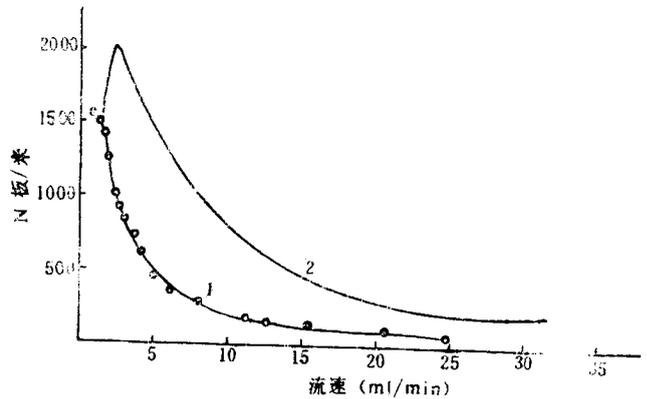


图 1 530 μ 柱的 Van Deemter 曲线
1. 实验柱曲线, 2. 文献曲线。

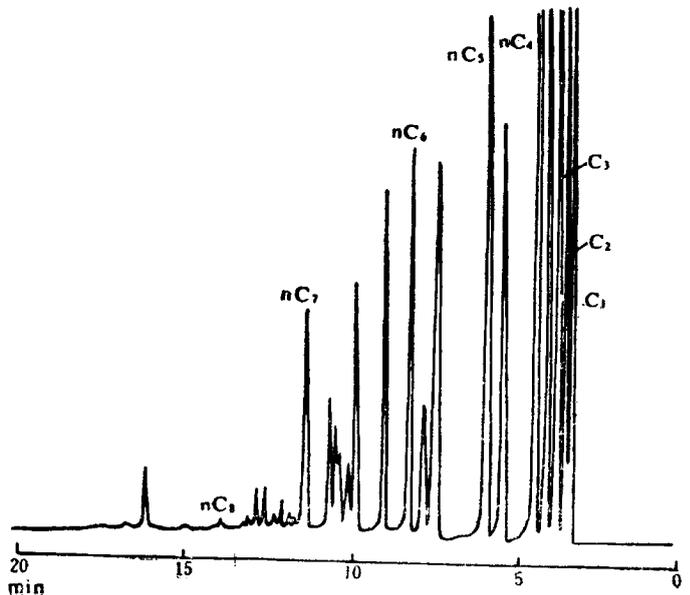


图 2 某罐顶气样品色谱图

讨 论

(一)大口径毛细管柱的研制与应用在国内刚刚起步,本实验所用的玻璃毛细管柱采用两次涂渍一次交联的技术,液膜厚度约1μm,基本满足罐顶气中C₁~C₂分离,如液膜进一步加厚,则可能减小柱长度。

(二)从图1中可以看出,使用大口径毛细管柱可以工作在较大流速,为填充柱色谱仪直接使用毛细管柱开拓了新的途径,本实验条件载气流速为2.5ml/min。由于柱容量大,所以采用1:5低分流比,从而大大提高罐顶气轻烃的检测限,使大量的非生产层位样品呈现差异性显示,提供出更详尽的数据。

(三)采用离线计算机处理分析数据,在自编的BASIC程序上计算地质研究所必要的全套数据,包括C₁~C₇烃总含量,C₁/C₂~C₄,C₁/C₂~C₇,iC₄/nC₄,C₂~C₄,C₅~C₇含量等。全井样品可以用井深为纵标,各含量与比值数据为横标,用计算机画出相关曲线,为直观判断有机质演化、油气层位置等研究提供丰富资料。

结 论

用新发展的的大口径毛细管柱,建立了石油钻井岩屑罐顶气分析的新方法,一次进样20分钟即可完成罐顶空气中C₁~C₇轻质烃含量分析。

参 考 文 献

- (1) 武杰等,第二届石油化工色谱学术报告会文集 P. 163, 九江, 1936.
- (2) J. E. Doyle et al., American Laboratory, No. 1, P.54, 1985.
- (3) R. T. Wiedemer et al., American Laboratory, No. 1, P. 17, 1936.

(收稿日期:1987年10月12日)

Light Hydrocarbons Analysis of Tin Head Space Gas of Rock Cappings with Large Bore Capillary Column Gas Chromatography Wu Jie and Zhang Yijia, Scientific Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing

The new analytical method for C₁~C₇ light hydrocarbons of tin head space gas of oil well rock cappings was proposed by using large bore capillary column GC. The column was SE-54, 0.53mm (ID), 49m long. High flow rate (2.5ml/min, N₂) and low split rate(1:5) was applied. The difficult problem of C₁ and C₂ separation in tin gas sample was solved. The plot of HETP of large bore capillary column was given.

煤液化中油的高效液相色谱-气相色谱-质谱分析

赵汝娟

(北京煤炭科学院煤化学研究所)

汪正范 曹 红

(北京理化分析测试中心)

煤液化产品无论是用于制造液体燃料、提供化工原料,还是做为煤液化溶剂,都需要了解它的化学组分。在这方面毛细管气相色谱(GC)及质谱技术具有优越的功能。煤液化油沸程宽,结构类型复杂,组分繁多,单独使用GC或MS技术不可避免峰重叠和非同系物的质量重叠问题^(1, 2),难以得到较好的分析结果。GC/MS联用技术在缺少标样或标准谱图的情况下,对某些化合物也难以确认。

Wise 等人⁽³⁾提出用正相高效液相色谱(HPLC)将烃类按芳环数进行族分离方法后,许多工作者将此技术与其它技术联用,以获得更多的煤液体组成及结构信息⁽⁴⁻⁶⁾。

作者参考文献报道的某些联用技术对液化油的200~320℃蒸馏馏分进行了研究。本研究用NH₂柱将此液化中油按芳环数分离,同时将某些同一环数族组分按不同化合物类型进一步分离,以得到更详细的化合物类型