

色谱法测定含水饱和度

五普实验室物性组

一、试验原理：

本方法基于水和乙醇可以无限比例的混溶，因此可以用定量的无水乙醇将研碎后的岩心中的水份萃取出来。在一定的色谱测定条件下，将乙醇萃取液注入色谱柱（色谱柱内填充多孔高分子小球（GDX），这种担体具憎水性，对水和极性分子保留时间外，对水和乙醇的混合液有非常好的分离效果）。用热导池检测。水和乙醇的色谱峰大体呈成比例的对称峰形，因此可以利用乙醇/水标准溶液和未知样品之间在同样条件下的对比来定量测定水的含舅。

二、定量测定方法：

由于色谱柱的特定性能，非常适合痕量水的测定。在严格控制的色谱操作条件下，进样舅与半峰宽成正比。因此可以利用定量进样外标法对样品水进行定量测定。

定量进样外标法的计算，首先是根据标准样品测出 K_i 值。

$$K_i = \frac{i \text{ 组份的浓度 (mg/}\mu\text{l) / 进样舅 (}\mu\text{l)}}{i \text{ 组份峰高 (mm)}}$$

$$K_i = \frac{C_i}{h_i}$$

其中 K_i ——每单位峰高所代表的 i 组份含舅

C_i —— i 组份的含舅

h_i —— i 组份的峰高

当进样舅为恒定时，样品浓度与检测信号呈现极好的线性关系， K_i 值成为一个常数。因此上式就是组份含舅与峰高的线性函数关系式，即峰高 h_i 可以相对地表示 i 组份的含舅。但是由于操作条件控制的困难以及操作人员的变换，不可避免的带来操作误差，所以采用乙醇和水的峰高比值来反映水份含舅，以消除上述操作误差，实验效果较好。

在生产试验中，首先配制一系列乙醇/水标准溶液，在选定的试验条件下，注入色谱，得到一系列水和乙醇的峰高，以水和乙醇峰高比值为纵坐标，水份含舅为横坐标作出标准曲线图。

当测定未知样品含水舅时，将测得的水和乙醇峰高的比值，标在标准曲线图上查对，即可得到待测样品的含水舅。

为了验证上述方法，我们把一定数舅的水加到样品中去，在不同时间和不同人的操作条件下进行测定，结果比较理想。

表 1

加入20克干燥样品 1 毫升水的测定结果

加入水(毫升)	1	1	1	1	1	1
测定水(毫升)	0.94	0.97	0.98	1.0	1.0	1.98
测定误差(毫升)	0.06	0.03	0.02	0	0	0.02

三、仪口操作条件的选择

102型气相色谱仪

色谱柱长 2 米，直径 4 毫米，（不锈钢管）

担体：GDX—102（40—60目）；

柱温：130℃±20℃；

载气流速：20~30毫升/分；

载气：氢气；

桥流：150毫安；

记录纸速度：180毫米/小时；

柱子老化：150±10℃条件下通氮气老化20小时以上；

记录仪：量程为10毫伏。

四、标准曲线的绘制

取洗净烘干的25毫升具塞比色管10支，各加入20毫升无水乙醇后分别准确地加入新煮沸过的冷蒸馏水：0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0毫升。摇匀后备用。

分别吸取上述标准溶液 1 微升，注入色谱进行测定，分别测出水和乙醇的峰高（毫米）后在厘米坐标纸上绘制标准曲线。

色谱图和标准曲线的图形见图 1 和图 2。

图 1
色谱图

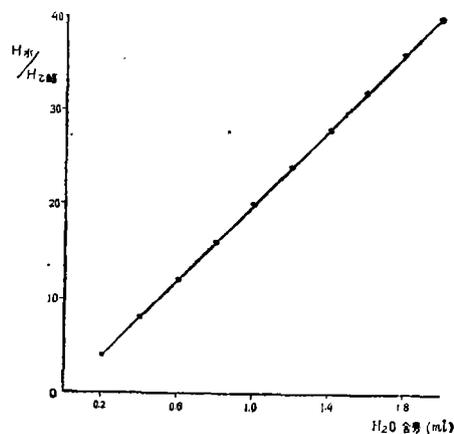
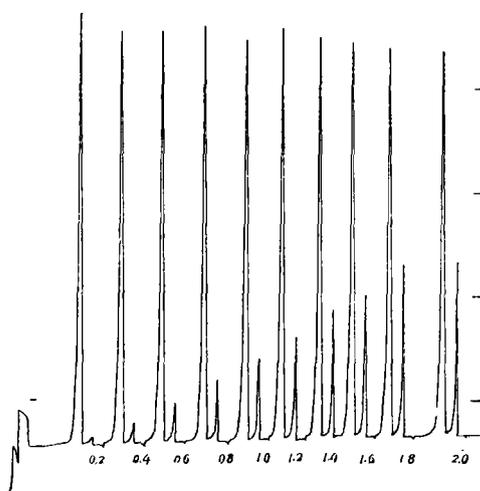


图 2 标准曲线图

五、样品的处理和测定

1. 样品除掉表面污物后，取中间较均匀部分，一分为二。分别称取20克左右，迅速置于磁研钵中，准确加入20毫升无水乙醇。在避风处快速研磨45秒钟。将澄清液吸入密封小瓶中保存待测。另一份样作为检查样，同样处理；

2. 吸取上述溶液1微升，注入色谱仪内；（色谱仪操作条件从略）

3. 准确量取水峰和乙醇的峰高（毫米），计算其水峰/乙醇峰比值；

4. 以水和乙醇的峰高比值查对标准曲线，求出水的含气（毫升）；

5. 计算水饱和度；

$$\text{折标水的含气: } V_A = \frac{G_1}{G_2} \times V_B \text{ (毫升)}$$

$$\text{水饱和度: } S_{\text{水}} = \frac{V_A \cdot r_{\text{岩}}}{M \cdot G_3} \times 100$$

式中：

V_B ——色谱法测出的水份体积（毫升）。

G_1 ——热解法测定油水饱和度的样品重气（克）。

G_2 ——色谱法测定含水气的样品重气（克）。

G_3 ——热解后样品的重气（克）。

M ——有效孔隙度（%）。

$r_{\text{岩}}$ ——岩石视比重。

六、实验数据对比

为校验色谱法测水的准确程度，我们同时采用尻扎克斯抽提法进行了对比实验。实验结果表明，两种方法之间出入很小。在不同时间内，对于不同含水气的样品，测得水体积的误差大部分在0.02~0.07毫升之间，只有个别样品结果超出0.1毫升。（详见表2）

为校验色谱法的准确程度，对同一样品在不同时间内，不同人进行重现性测定，结果相对误差均在0.06以内。（详见表3）

据此，我们认为色谱法测定岩石含水气的方法是可靠的，它可以取代尻扎克斯抽提法测定水。

表 2 抽提法和色谱法测定含水气的结果对比

样品号	油砂重 (g)	抽提水 (ml)	色谱水 (ml)	绝对误差	相对误差
23	19.154	0.44	0.39	+0.05	0.11
24	18.630	0.44	0.51	-0.07	0.137
25	21.705	0.75	0.67	+0.08	0.106
27	17.873	0.71	0.69	+0.02	0.028
30	17.801	0.62	0.73	-0.11	0.150

35	15.872	0.74	0.64	+0.10	0.135
36	21.353	0.83	0.90	-0.07	0.077
42	21.728	0.70	0.67	+0.03	0.042
46	21.106	1.22	1.14	+0.08	0.065
48	21.710	1.27	1.36	-0.09	0.066
63(1)	20.453	1.23	1.11	+0.12	0.097
63(2)	22.984	1.21	1.25	-0.04	0.032
64	16.193	0.74	0.79	-0.05	0.063
70	19.710	1.32	1.25	+0.07	0.053
71	22.809	2.08	2.02	+0.06	0.028
84	21.468	1.12	0.94	+0.18	0.160
88	26.779	1.36	1.29	+0.07	0.051
22	19.721	0.66	0.64	+0.02	0.030
28	24.961	0.82	0.76	+0.06	0.073
45(1)	27.968	1.25	1.63	-0.38	0.233
45(2)	17.991	0.97	1.05	-0.08	0.076
6	28.27070	1.08	1.09	-0.01	0.009
7	31.77465	0.50	0.48	+0.02	0.040
8	36.60525	0.48	0.52	-0.04	0.076
9	45.37820	1.66	1.83	-0.17	0.092
10	41.49290	2.18	2.11	+0.07	0.032

表 3 色 谱 法 测 水 的 重 现 性 对 比 表

样 品 号	第一次测定	第二次测定	绝对误差	相对误差	备 注
23	0.47	0.46	+0.01	0.021	
25	0.66	0.66	0.00	0.00	
24	0.50	0.47	+0.03	0.06	
27	0.73	0.83	-0.10	0.014	
30	0.84	0.83	+0.01	0.012	
35	0.82	0.82	0.00	0.00	
36	0.72	0.69	+0.03	0.041	
42	0.50	0.49	+0.01	0.02	
46	0.94	0.91	+0.03	0.032	
48	1.78	1.72	+0.06	0.034	
63(1)	1.48	1.48	0.00	0.00	
63(2)	1.34	1.39	-0.05	0.037	

64	0.72	0.72	0.00	0.00
70	1.01	1.01	0.00	0.00
71	2.00	2.02	-0.02	0.01
84	0.87	0.83	+0.04	0.046
88	0.90	0.90	0.00	0.00
22	0.73	0.72	+0.01	0.014
28	0.76	0.76	0.00	0.00
45	0.81	0.78	+0.03	0.037
1	1.08	1.09	-0.01	0.009
2	0.40	0.35	+0.05	0.125
3	0.49	0.45	+0.04	0.081
4	0.945	0.923	+0.022	0.023
5	1.39	1.37	+0.02	0.014

七、讨 论

1. 色谱法测定含水饱和度的优点:

- (1) 准确度高, 重现性较好, 一次样品处理后可以多次测定。
- (2) 操作较简单, 测定速度较快。
- (3) 取代扎克斯抽提法后, 避免了大量的使用有机试剂, 降低了成本, 减少了工作环境的污染。
- (4) 因为色谱仪同时可以进行其它项目测定, 所以符合一机多用的方向。

2. 存在的问题及今后改进方向:

- (1) 研磨本身要速度快, 但同时要求能把岩样水萃取干净, 这对较坚硬的岩心来说操作上有一定的困难, 对测定结果有一定的影响。
- (2) 本方法测水和热解法测油, 仍然是采用差减法计算结果, 同时因为采用两块样品进行测定, 由于样品的非均一性, 不可避免的造成测定结果的误差。
- (3) 为了消除上述方法本身对测定结果所造成的误差, 我们准备用同一块样品同时测定油水含气和其它物性参数。方法本身尚未成熟, 还有待于今后努力改进。