

岩石中微量轻烃 (C_2-C_9) 的氢抽提

—毛细管色谱分析方法

武 杰 张以珈

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

本方法主要根据Kolb提出的固体中挥发组份相平衡及不连续气体抽提理论,参照Schaefer等人的氢抽提方法,改进收集系统和毛细柱系统而建立。可测定泥岩、灰岩等沉积岩中 C_2-C_9 烃类,最低检测量对丙烷为1 ppb, C_2-C_9 总烃测定误差小于20%。

一、仪器装置及实验条件

1. 仪器: Σ -2型气相色谱仪(P-E公司)卸去进样系统,或带有毛细管柱系统的其他型号气相色谱仪;数据处理机 Σ 10型(P-E公司)。

2. 氢抽提装置: 装置由与第二路氢连接管线、开关阀、流量计、六通标准气进样伐、标准气钢瓶及减压阀、样品管、收集管等组成(图1)。样品管如图2所示。收集管为长25厘米、内径3毫米的不锈钢管,弯成W型,内填80—100目玻璃珠(英B.D.H.色谱用)。

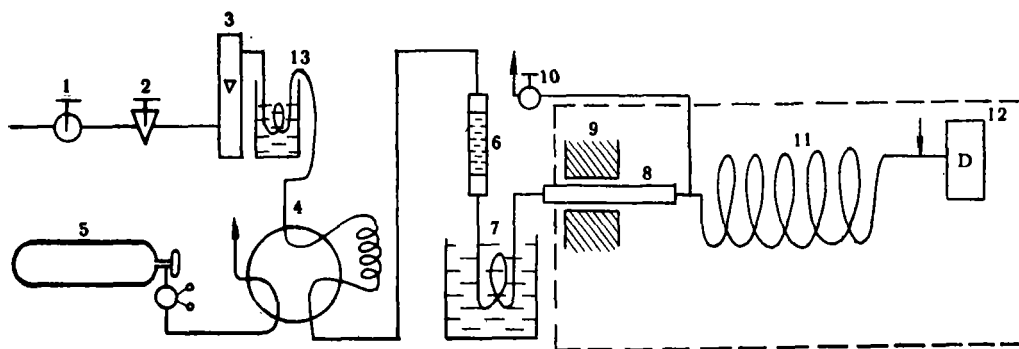


图1 氢抽提装置图

1. 稳压阀 2. 开关阀 3. 流量计 4. 六通阀 5. 标准气钢瓶 6. 样品管 7. 收集管 8. 填充柱
9. 色谱仪汽化室 10. 分流阀 11. 毛细柱 12. 检测器 13. 净化冷阱

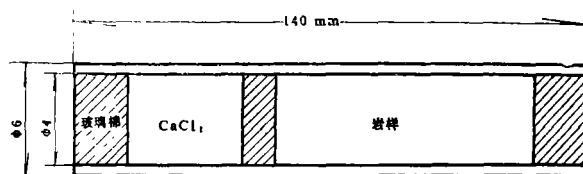


图2 样品管示意图

3. 色谱柱:

(1) 预处理填充柱为长120厘米、内径3毫米的不锈钢管，内填OV—101固定相(5%OV—101涂在80—100目Chromosorb载体上)；(2) 石英毛细管柱：OV—101 WCOT柱，长50米、内径0.22毫米。

4. 实验条件

(1) 氢抽提条件：抽提气流速为10毫升/分、轻烃收集温度为-170°C(液氮)、抽提时间为20分钟、抽提温度为室温(22°C)、样品量0.5—1克(20—60目)；

(2) 色谱分析条件：收集管加热温度90°C(水浴)，载气为H₂10毫升/分，预处理柱恒温100°C(汽化室腔内)，毛细柱内线速16cm/秒(分流比20:1)，柱箱初温40°C 程序升温至130°C、检测器FID150°C、H₂30毫升/分、空气400毫升/分、尾吹N₂20毫升/分。

二、定性定量方法

1. 定性

C₁—C₄组份采用标准天然气样品定性各组份，C₄—C₉正、异构烷采用Van Den Dool保留指数系统，参照OV—101毛细柱上烃类I_{PT}值，进行组份定性(I_{PT}偏差约两位左右)。

2. 定量

采用含量为0.1%氢气中丙烷标准气(北京分析仪器厂配制和标定)，六通阀定量进样的外标法，进行所需组份及轻烃总量的计算。

$$i = \frac{A \cdot K \cdot f}{W}$$

$$f = \frac{V \cdot C \cdot M}{22.4 \cdot A_1} \cdot \frac{273}{(273 + T)}$$

式中：i为某组份在岩石中含量(ng/g)、K为衰减倍数、W为样品重量(g)、A为组份i的峰面积或积分值、f为定量校正系数(ng/单位峰面积)、V为标准气定量管体积、C为标准气浓度、M为标准气分子量、A₁为标准气经收集系统后的峰面积或积分值、T为室温°C。

三、分析操作步骤

将玻璃样品管洗净烘干,在一端填入煅烧过(350°C 4小时)的玻璃棉及一段刚烘过(350°C 4小时)的氯化钙,另一端也填入一段玻璃棉,在万分之一分析天平称重,置干燥器中备用。

将岩屑样品(罐头包装、低温保存)洗去泥浆,用滤纸吸净水分(岩心样品敲去外层选择有代表性岩块)。按岩性分别取15—20克样品,用铜碎样器敲碎,过20—60目筛,迅速用漏斗装入样品管中,并装入抽提系统。从清洗样品至样品管装入抽提系统必须快速,在5分钟内完成全过程。

收集管套上液氮浴(保温杯),开启氢抽提装置,以10毫升/分流量抽提20分钟,取下液氮浴。用90°C热水浴,加热收集管,使轻烃从收集管蒸发出来并引入色谱柱系统。然后启动程序升温,即可在数据处理机上得到色谱图及各组份的积分值(在记录器上也可得到轻烃色谱图),进而可进行各组份和总烃定量。

开启标准气钢瓶及减压阀,使标准气流通过六通阀定量管,数分钟把定量管的空气完全赶走,在收集管上套上液氮浴,转动六通阀使标准气通过抽提系统,在收集管上吸收,未吸收的丙烷进入色谱柱系统得到一个丙烷峰。10分钟后,取下液氮浴,用90°C水浴加热收集管,丙烷经色谱柱系统得到丙烷积分值(用于计算校正值)。一般每天进标准气5次。每次进样得到的收集前后丙烷峰值可计算收集效率。

五、讨 论

1.本方法采用氢气在室温下仅能抽提出岩样中的部分轻烃(C_2-C_9),根据Kolb不连续气体抽提原理,在固定的试验条件下,测试和计算的数据具有实用意义。从图3表1可以看出,不同层位的轻烃含量具有可比性;

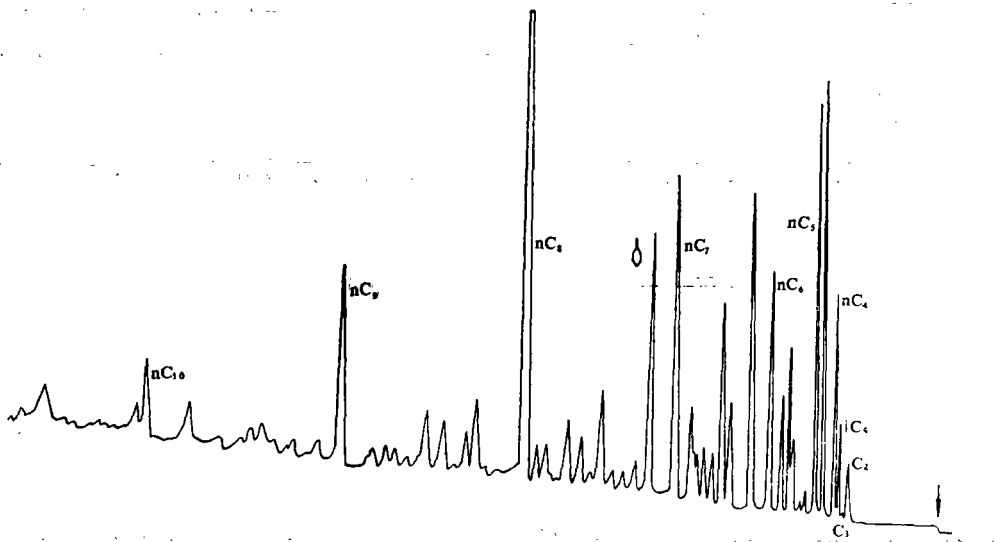


图3 C_2-C_9 轻烃色谱图

某井三个层位岩屑轻烃(C₂—C₉)含量及其他测试数据表 表1

井深范围	2260~2540m	2540~3140m	3140~3320m	
样品数目	15	30	7	
COT%	0.5—1.24	0.09—1.10	0.88—2.76	
I _H mg/g	124—437	8—57	129—589	
I _o mg/g	44—114	97—280	23—32	
干根酪类型	Ⅱ、Ⅰ	Ⅱ、Ⅰ	Ⅰ	
C ₂ ~C ₉ 总量ng/g岩石	336—7120	73—4693	1459—25044	
轻烃各组分含量	C ₃ ng/g岩石	2—168	1—86	15—1294
	C ₄ ng/g岩石	4—162	1—68	52—2403
	C ₅ ng/g岩石	9—295	4—140	62—1795
	C ₆ ng/g岩石	7—167	2—77	34—990
	C ₇ ng/g岩石	5—153	1—69	26—566
	C ₈ ng/g岩石	15—211	2—121	36—164
	C ₉ ng/g岩石	10—206	3—103	30—335

2. 收集管采用内填80—100目玻璃珠，对0.1%丙烷标准气(8毫升)的收集效率可达94%，不用填料仅40%；

3. 预处理填充柱。一方面起到滤除样品中粉尘的作用；另一方面与毛细管柱相配合完成分离检测；

4. 样品的处理必须在5分钟内完成清洗、粉碎及装样等过程，根根试验，样品粉碎后放置2小时C₂—C₉轻烃损失>40%，4小时损失>60%。

(收稿日期：1984年5月8日)

参 考 文 献

- [1] B.Durand and J.Esplitalic, 1971, Adv.Org. Geochem., P.455.
[2] R.Gedsuk, 1966, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem., Vol.19, P.720.
[3] J.M.Hunt, 1975, Nature(London), P.254, 411.
[4] B.Kold/P.Pospisil, 1977, Chromatographic, Vol.10, No.12.
[6] Rainer, G.Schaefer, et al., 1978, Anal Chem, Vol.5, No.13, P.1848.

A METHOD FOR ANALYSING MICRO—LIGHT
HYDROCARBON (C₂—C₆) IN ROCKS

Wu Jie Zhang Yijia

(Scientific Research Institute of Petroleum
Exploration & Development, Ministry of petroleum Industry)

Abstract

This method is a Modification of the hydrogen extraction method of Schaefer et al, and referring to the theory of the phase balance of volatile components in solids and the discrete gas extraction suggested by Kolb.

This method can be used to determine C₂—C₆ hydrocarbons in the sedimentary rocks, limestone etc. The limit of detection is 1 ppb. The error in determination of the total amount (C₂—C₆) is 20%.