

一种简便实用的 K-V 分析方法

周 锦 南

(地质矿产部石油地质中心实验室, 无锡 214151)

本文介绍一种简便的 K-V 分析方法。该方法采用对热释产物进行色谱分段定量分析, 从而解决过去分析技术的复杂性和后继数据处理繁琐等问题。

关键词 热释产物 色谱分段定量

作者简介 周锦南 男 54岁 高级工程师 分析测试

一、K-V 法原理与色谱分段定量方法之提出

K-V 指纹技术是近年来在国内获得逐步推广的一种地表油气化探方法, 其应用特点是简便、有效而费用低廉。

在地下油气储集体的上方, 由于盖层不可避免地存在一定的渗透性, 烃类物质就会通过“微渗漏现象”而逸向地面, 其数量则随盖层的渗透率和运移距离而异。在渗漏量很大的情况下, 人们可从地表直接发现油苗或残余沥青。大部分情况下, 渗漏是很微量的, 人们不能直观地发现。然而, 在科学技术日新月异的今天, 人们可以通过各种灵敏的检测仪器来发现这些“微渗漏”, K-V 指纹技术就是这些测量方法中的一种。

K-V 指纹技术的测量过程是这样的。将制备好的微量油气采样装置(称为“吸附丝”)放在待测地点深埋 1.5~2m, 一至二周后取出, 放入清洁的玻璃管中, 密封后尽快运回实验室, 用热解气相色谱仪或热解质谱计对试样进行定性和定量分析。对一个地区的测量结果用数理统计方法进行数据处理, 确定异常值的下限并最后圈出可能的油气区。

可是, 在对吸附物如何进行分析以及后继的数据处理问题上, 国内外各实验室迄今尚未取得统一的看法。有的主张直接作热释质谱分析, 得到吸附物的混合质谱图。然后与已知油气区油气产物的质谱图进行相似性对比。将具高相似性者确定为异常油气点。另一些实验室则认为应进行热释色质分析, 即对吸附物进行详细的组份定性和定量分析。然后选用其中的一些敏感组份作为勘探指标, 以它们的量值大小来圈定异常油气区。前一种方法(MS法)的分析速度较快, 然而获取的信息较少。后一种方法(GC/MS法)分析周期较长, 然而可以提供的信息较多, 进行后继数据处理选出有效信息的回旋余地较大。然而, 不管哪一种方法, 技术上都比较复杂, 因而分析成本较高, 难以获得推广。

为降低分析费用, 缩短分析周期, 我们从实验室实际出发, 采用了另一种新的分析方法,

即对热释产物的色谱分段定量分析方法。这一方法的基本出发点是测量油气微渗漏的绝对量,包括烃类总量和按碳数分段的含量。野外试验表明,使用色谱分段定量法提供的测量数据,完全可以对所勘测油气区的油气分布作出正确的评价。

二、色谱分段定量分析过程

一般来说,对气相色谱法的分析要求有两大类,即定性分析与定量分析。定性分析要求的结果是指出被分析混合物由哪几种化合物单体组成,有时还要求提供它们的相对百分含量。定量分析则要求准确测定某个或某些指定化合物的绝对含量(体积或重量)。对色谱分段定量法来说,它兼有定性和定量两方面的要求。不过比之一般气相色谱定性定量分析,它又比较简单易行。分段定量法不要求对全部色谱峰逐一鉴定,而只要求按正构烷碳数分成一些段落,求出每一段内色谱组份的累计含量。

要进行色谱分段定量分析,要求必须先做好下列准备工作:

1. 准备好一个能让吸附丝上吸附的烃类物质全部脱附的高温加热炉:活性碳对烃类物质具有极强的吸附力,必须要有足够的温度才能让吸附物脱附。因此,热释用的加热炉必须能加到 360℃或更高的温度。

2. 画出一条平直的色谱空白曲线:让色谱仪画出一条良好的空白曲线固是一般色谱分析的要求,然而对 K-V 法却有其特别的意义。因为 K-V 法要作定量分析,不仅残余杂峰会影响测量值,过高的基线抬升也会使某些峰的积分面积出现较大的误差。同时,杂峰不仅来自“记忆”效应和柱流失,也会因进样器垫片耐受不了长期的高温而产生。

3. 做好色谱定性标样:做好色谱定性标样是色谱分段定量的基础。从野外实地所采样品的色谱分析结果中了解到,吸附丝上的吸附物主要碳数分布范围自 C_6 至 C_{20} 。我们认为把整个谱图分为五个段落较为合适,这些段的分界点为 C_6 正构烷、 C_{11} 正构烷、 C_{13} 正构烷和 C_{15} 正构烷。为了确定这些分界点的保留时间,必须先配制一个定性标样,其中必须包括上列四种正构烷烃(色谱纯)。

4. 做好色谱定量标样:做好色谱定量标样是准确定量的关键。为了控制定量检测误差的范围,就必须配制专门的定量标样。只有在确证不管是低碳数还是高碳数的正构烷均具有相同的检测灵敏度之后,才能确信仪器提供的定量数据是可靠的。

5. 测定色谱峰面积当量:为了测量吸附丝上脱附物的绝对量(μg),必须先求出色谱峰的面积当量。所谓面积当量(或称面积灵敏度),即是单位谱峰面积值所代表的烃类数量,这可从色谱进样器注入一定数量的基准物质后求得。至于选用何种色谱标准化合物作基准为好,我们曾进行了反复的试验和考虑,最后选定为正十四烷。

在完成上述五项分析准备工作之后,即可开始对正式样品的分析。但是要注意在实际测试中应保持同样的实验条件。如果分析样品的数量较多,在分析了一定数量的样品之后,还应插入上述的条件检查,以防止实验条件的缓慢变化而影响分析的准确性。

三、分析结果与应用

在用色谱分段定量作为分析方法的 K-V 指纹技术中,首先要求提供的最重要的数据是所吸附油气的总量,即能代表该测量地点由地下渗漏而来的烃类物质总的绝对量,同时也要求给出由碳数分段所代表的“轻”烃与“重”烃的比例。所以,在我们的报告中,对每一个样品提供下列 6 个数据:

1. 烃类总吸附量,单位微克。其做法是把全部峰面积加和,然后把面积折算成某一选定化合物(现在正十四烷)的重量;
2. nC_9 之前(不含 nC_9)的烃类吸附量,以百分含量表示。若乘以上述的总吸附量,即可得到以重量计的 nC_9 之前的烃类吸附量;
3. nC_9 至 nC_{11} (不含 nC_{11})的烃类吸附量;
4. nC_{11} 至 nC_{13} (不含 nC_{13})的烃类吸附量;
5. nC_{13} 至 nC_{15} (不含 nC_{15})的烃类吸附量;
6. nC_{15} 之后(含 nC_{15})的烃类吸附量。

对所提供数据的处理方法可有多种。如采用先求平均值、标准偏差然后确定异常下限的常规处理方法;或进行趋势面分析再圈定异常区的多元统计方法;或用模糊数学的原理来圈定异常区的新颖数学处理方法。

图 1 所示为青海某地油气化探试验工作所采样品的色谱图,图 1(a)为贫油气地点的色谱图,图 1(b)为富油气地点的色谱图。

在该工区 229 个采样点按上述方法分析得大量的 K-V 指纹数据之后,就采用了常规的方法来处理数据,结果发现,6 个指标均呈对数正态分布。对 6 个指标分别计算了平均值 \bar{x} 和标准差 σ (均为对数值)。在绘制等值线图时,以 $\bar{x}+0.8\sigma$ 确定异常值下限,以 $\bar{x}+1.6\sigma$ 确定中带等值线,以 $\bar{x}+2.4\sigma$ 确定内带等值线。在这种情况下,由异常下限确定的异常几率为 21%。

用这种方法绘制的 K-V 法异常区等值线图如图 2 所示,其中(a)、(b)、(c)、(d)四幅分别以烃类吸附总量、 $<C_9$ 烃类吸附量、 $C_{11}\sim C_{13}$ 烃类吸附量和 $C_{13}\sim C_{15}$ 烃类吸附量为指标。图中虚线圈表示由酸解吸附烃、K-V、荧光、 ΔC 等多种地表化探方法综合确定的预测油气区。由图可见,K-V 各项指标的高值区环绕低值区均围成不连续的“晕圈”,其中的第 I 油气区尤为明显。用 K-V 法的 6 项指标均能画出类似的晕圈图。

实际上,在试验油气区中已打了若干口勘探井,其中有的已成为工业油流井,有的则是油气显示井。因此,可以认为这一次地表油气化探试验工作是成功的,采用色谱分段定量法作为 K-V 指纹技术的常规分析方法也是成功的。

四、结 论

采用色谱仪而不是采用质谱计,采用分段定量而不是单体化合物的定量,这一新的 K-V 分析方法在野外油气化探的试验中取得了相当的成功。在已知油气区,它的晕圈效应十

分明显,异常区域与油田范围贴切。综合比较表明,作为一种化探指标,其可信度仅次于酸解吸附烃而优于荧光、紫外、 ΔC 、微量元素等其它各种指标。

我们认为,这一方法的成功不是一种偶然,因为方法的立足点是“量”,即地下油气藏中烃类通过微渗漏现象逸向地表的数量。定量检测好象是让一头嗅觉灵敏的猎犬来追踪猎物的残余气味,这是一种真正的“直接找油”。因此,方法的成功是必然的。之所以我们未用GC/MS对单体化合物作逐一鉴定,再选出某几个作为勘探指标,是因为我们认为微渗漏现象并无这样高分辨的选择性。实样分析表明,油气组份的分布在色谱图上是成“群”的,即高含量组份总是成群地出现在相连的几个碳数范围内。我们对229个样的全部数据进行了相关系数的计算,发现烃类吸附总量与 $C_{13}\sim C_{15}$ 段含量的相关系数高达0.63。即对该地区而言,油气主要出现在 C_{13} 至 C_{15} 这一段范围内,图1清晰地显示了这一点。至于MS方法,由于它未考虑吸附物的“量”,丧失了发现油气最重要的信息,因此对解决这个问题来说我们认为它有着严重的不足之处。

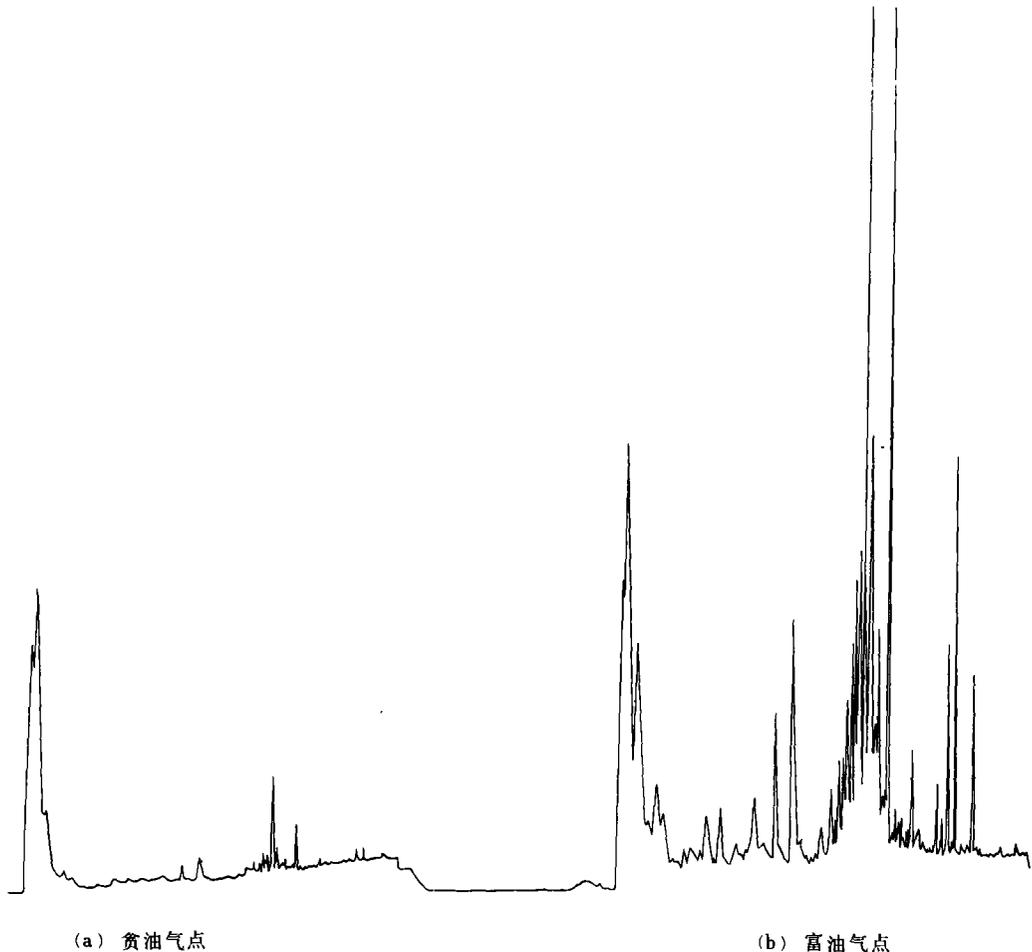


图1 青海某地油气化探样品色谱图

与其它化探方法相比,除了高的可信度外,色谱分段定量法的其它特点还有:

1. 与化探有效性最高的酸解吸附烃法相比,本方法能反映轻重组份的变化特征,有助于了解地下油气藏的馏份性质。

2. 与各种化探指标相比,它的变异系数(标准偏差与平均值之比)、衬值(异常平均值与异常下限之比)均居冠首,因此反映的异常值、异常区均较其它指标清晰。

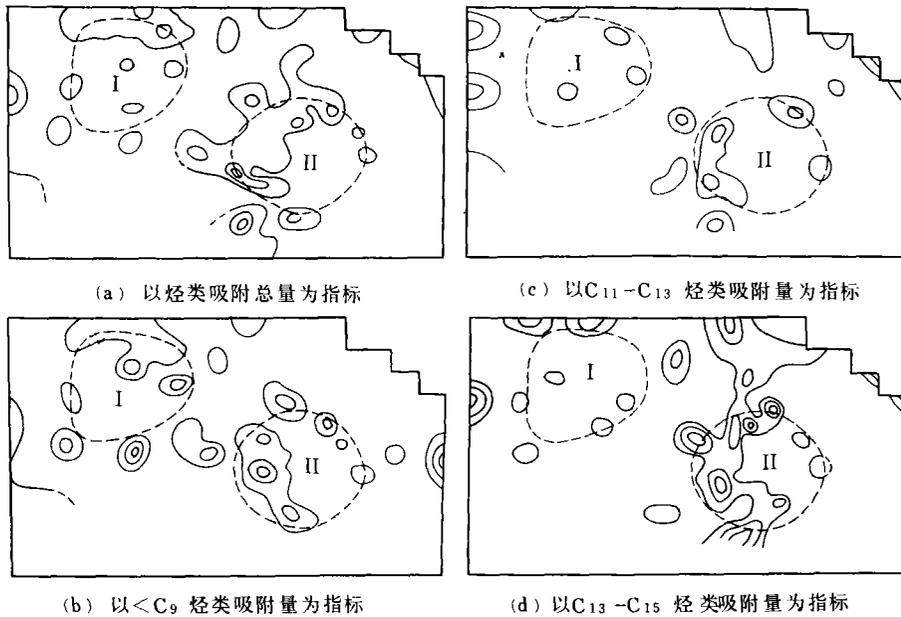


图2 K-V法异常等值线图

总之,与MS和GC/MS两种方法相比,色谱分段定量法的分析成本较低,分析周期较短,而勘探成功率又较高。因此,如果期望K-V指纹技术能在油气化探领域得到广泛的采用,我们提出的这一分析方法不失为一种新型而简便实用的方法。

毋庸讳言,色谱分段定量方法也有其不足之处,那就是若该地区存在严重的环境污染,靠色谱本身就无法进行辨别,这时将求助于GC/MS等其它的分析手段。

(收稿日期:1990年9月1日)

A SIMPLIFIED MEASUREMENT OF K-V ANALYSIS

Zhou Jinnan

(Central Laboratory of Petroleum Geology , MGMR)

Abstract

The paper introduces a simplified measurement of K-V analytical method, by using which the pyrolytically released hydrocarbons can be quantitatively analysed with chromatogram in sections. Therefore, it would simplify the procedures of analyses and improve the subsequent data process.