

生油岩标准物质的研制

周国清 承大光

(地质矿产部石油地质中心实验室, 无锡 214151)

作者选择5块沉积岩样品, 制备成5种生油岩标准物质, 分别送11个实验室进行检验, 然后进行数据汇总和处理, 确定了各项参数的最佳推荐值和参考值。

关键词 生油岩 标准物质 制备与检验

第一作者简介 周国清 男 52岁 高级工程师 分析测试

0 前言

随着我国石油地质事业的发展, 对评价生油岩(也称油源岩)地球化学的数据的准确度和系统性的要求越来越高。有了标准的参考物质就可以统一和监控石油和天然气地化样品的分析, 确保分析质量, 使各个油气盆地的地化数据可以对比, 同时也能推动测试技术的提高。

目前, 国外以法国石油研究院的油显示分析标准物质为主要标准。国内尚无成套的数量较大的生油岩标准物质, 因此, 本工作是石油地质工作中不可缺少而且迫切需要解决的任务。本工作由地质矿产部系统8个实验室和石油工业部系统的3个实验室参加, 共同完成了分析测试工作, 由石油地质中心实验室进行数据的收集汇总, 并进行数据处理。各单位汇总的数据共有953次测定(包括均匀性检查), 参加定值的数据有681个, 共确定5个推荐值, 15个参考值。这些项目是: 有机碳%; 氯仿沥青“A”%; 油显示分析, 包括岩石中热解烃含量 $S_2(\times 10^{-3})$, 及其热解最大值温度 $T_{max}(^{\circ}C)$ 。顺便说明, 以前岩石中热解烃含量 S_2 的单位常表示为毫克烃/克岩, 有的表示为mg/g, 据全国地质标准委员会按计量标准化的要求, 今后都改用 (10^{-3}) , 以往的数值不变, 而单位是无量纲的。

生油岩标准物质的编号为GSPR(Geological Standard Reference Samples Petroleum Rock), 这次研制的是GSPR-I号到GSPR-VI号。

1 样品的采集与地质特征

GSPR-I号样, 采自江苏镇江东风煤矿, 地理位置图见图1。采于井下300m水平, 为煤层顶板, 地层为下三叠统大隆组。岩性为灰色泥岩, 夹有深灰色泥页岩, 泥质松软, 属陆相中成熟生油岩, 泥页岩中油苗普遍。东风13井已采出原油, 饱和烃/芳香烃为2.5/3.2, 干酪根为过渡型, 镜质体反射率为 $R^{\circ}=1\%$ 左右。粘土矿物组成为高岭石32%, 绿泥石10%, 伊利石23%, 伊/蒙混层矿物35%, 混层中蒙皂石层占45%, 见X射线衍射图(图5)。

GSPR-Ⅲ号样,也采自镇江东风煤矿,地理位置同上。样品采自井下350m水平,为煤层底板,地层为二叠系龙潭组,岩性为黑灰色泥岩,固结好,有贝壳状断口,几乎全由泥质组成。粘土矿物组成为:高岭石26%,绿泥石8%,伊利石34%,伊/蒙混层矿物32%,混层中蒙皂石层占42%,见图5。

GSPR-Ⅳ号样,采自安徽省淮南蔡家岗的谢一矿,地理位置见图2,采于井下320m水平,为B₀煤层的顶板,厚0.9m,地层为二叠系石盒子组,岩性为深灰色页岩,粘土矿物组成为:高岭石85%,绿泥石8%,伊利石7%,见图5。为陆相湖盆沉积,成熟度相当于气煤阶段,属于Ⅲ型干酪根的生油岩。

GSPR-Ⅴ号样,采自吉林省德惠县青山口乡青山口村松花江江边上的露头,地理位置见图3。露头稍有风化,取其较深部位的洁净岩石,为深灰绿色泥岩,地层为白垩系松花江群下统青山口组,生油母质好,转化率高,是形成陆相大油田的物质基础,青山口组是大庆油田的最好生油层之一,系大型淡水-微咸水湖盆生油岩,具未成熟的Ⅰ、Ⅱ型干酪根。粘土矿物组成为:伊利石60%,伊/蒙混层矿物33%,混层中蒙皂石层占52%;高岭石2%,绿泥石5%,见图5。

GSPR-Ⅵ号样,采自辽宁抚顺市西露天矿,位置见图4,具体采样点在西露天矿东北部-650m水平,是油页岩富矿,岩性为紫红色致密页岩。粘土矿物组成为:高岭石42%,绿泥石18%,伊利石10%,伊/蒙混层矿物为30%,混层中蒙皂石层占50%,见图5。时代为第三纪,湖相沉积,中等成熟度,是有机质含量很高的油页岩类型。

以上五只标准物质中都含有数量不等的石英及少量长石。

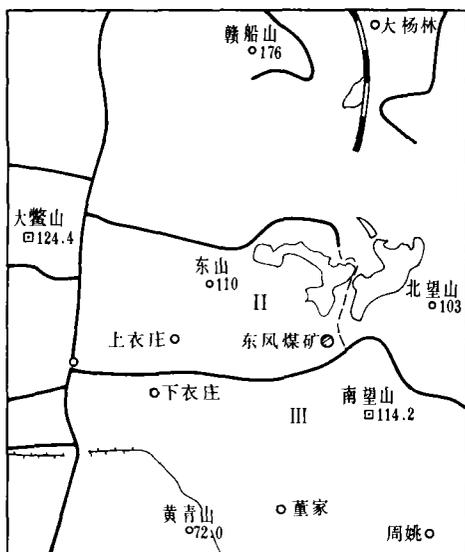


图1 生油岩Ⅰ、Ⅲ号样采样点地理位置图

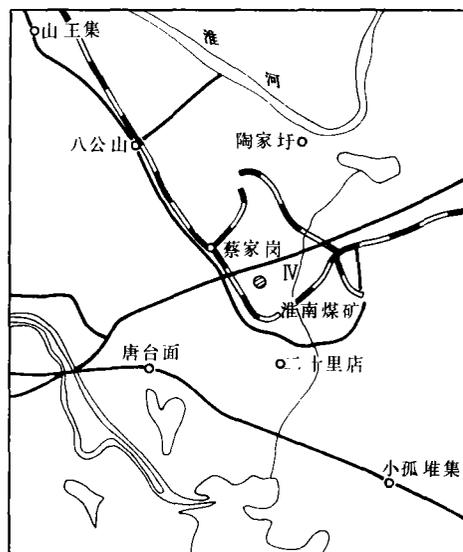


图2 生油岩Ⅳ号样采样点地理位置图

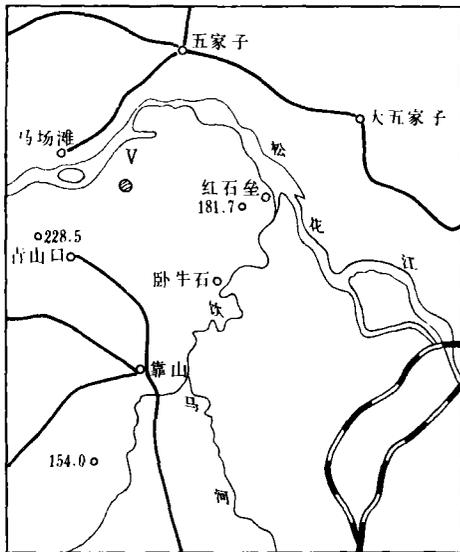


图3 生油岩V号样采样点地理位置图

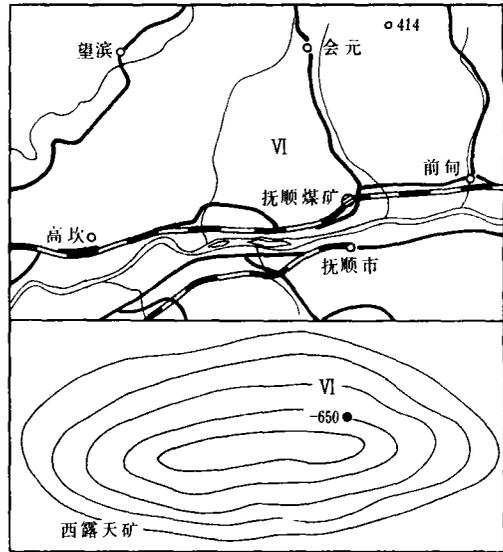


图4 生油岩VI号样采样点地理位置图

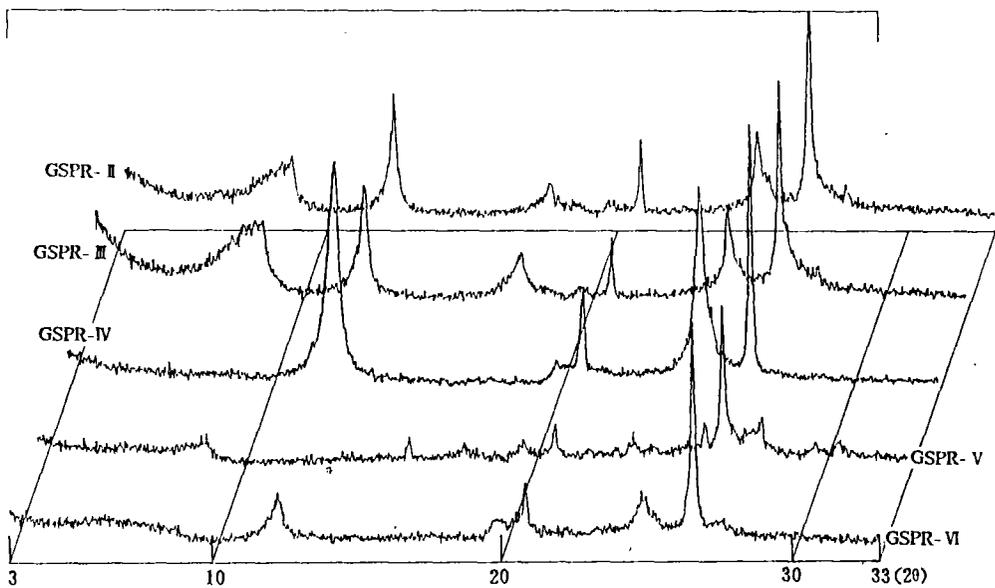


图5 生油岩X射线衍射图

2 样品制备

样品置于自制的简易型球磨机中研细加工,滚筒直径80cm,筒长120cm。加工流程图见图6。这套标准物质经球磨机加工后全部通过了100目筛孔(<0.154mm),用扫描电镜和筛

析沉析法测定了各个样品的粒度分布。

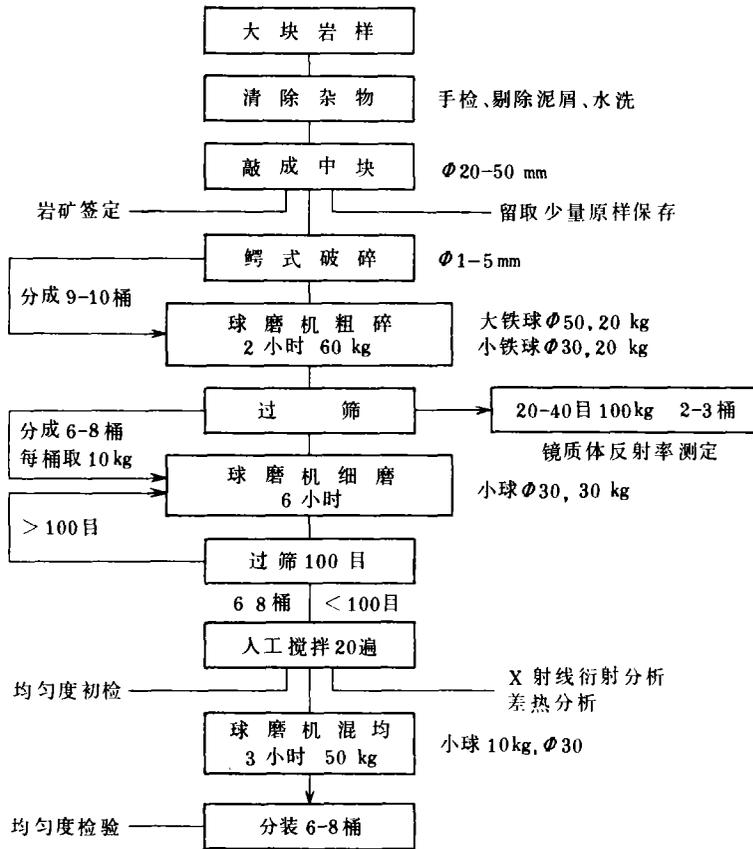


图 6 样品加工流程图

3 均匀性检验

标准物质应该是很均匀的,在规定的细分范围内其特性值应保持不变。在我们日常用作分析的最小取样量 100mg 内,其特征值应保持不变。为了检验其均匀性,用精度高的测量仪器和方法,由一个人测定取自不同大桶和桶内不同部位的多个样品(均属同一个大样)进行测定,以排除其它不一致的影响因素。我们用美国 Leco 公司的碳硫测定仪 CS-244 型进行测定,样品不经任何处理,以减少操作过程带入误差,称取 100mg 装入坩锅,在高频电炉中加热,由红外检测器接收其总碳量,考察其均匀性。根据 1986 年 6 月中国计量院制定的《一级标准物质》讨论稿中规定的最小单元抽样数要求为 $3\sqrt{N}$,我们研制的标准物质重量为 220~250kg,根据可能分装的瓶数,抽样数应为 25 只,我们对已分装和未分装的不同部位随机取样,已取 30~36 只作总碳测定,对其数据用方差分析作计算检验。

方差分析的原理是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无统计误

差,如果两者的比小于统计检验的临界值,则认为样品是均匀的。按下列公式计算

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (X_i - X)^2 \quad \text{组间平方和}$$

$$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - X_i)^2 \quad \text{组内平方和}$$

$$V_1 = m - 1, \quad V_2 = N - m$$

作统计量 $F = \frac{Q_1/V_1}{Q_2/V_2}$

该统计量是自由度为(V_1, V_2)的 F 分布变量。

根据自由度(V_1, V_2)及给定的显著性水平 α ,可由 F 表(Fisher 分布)查得临界 F_c 值,若按测量数据算得的 F 值有: $F < F_c$,则认为组内与组间无明显差异,即样品是均匀的。若干 $F > F_c$,则各组间有系统误差,即样品之间存在差异。

F 检验的结果见表 1。 F 表明,五只样品的 F 实测值均小于 F_c 临界值,即各桶间和桶内无系统误差,样品是均匀的。

样品的不均匀性还可以通过考察全部测定值的离散程度来检查。对每只标准物质的全部测定值总体中,可用几种总体参数来考察。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - X_a)^2}{m(n-1)}}$$

1) 标准偏差

2) 相对标准偏差 $RSD\% = S/X_a \cdot 100$

3) 极值差 $R = R_{max} - R_{min}$

4) 相对极差 $RPD = R/X_a \cdot 100$

由于有机物分析的要求,不能对样品加工得过细,这就不可能达到细粒级(例如通过 200 目以上)样品那样好的均匀性。所以日常分析的误差范围要宽些。这五只样品的 RSD 和 RPD 远小于日常分析的要求(见表 1),它们同仪器测定的精度基本处于同一数量级。我们对 GSPR-IV 号样品中抽出的一瓶内取 5g 样品,又再作一次混匀操作,可以认为该样品是极均匀的了,用上述方法测定总碳含量 10 次,其 RPD 也达到 3.14%。可见测量误差与总体误差处于同一量级。

表 1 均匀性检验结果

样号	F 检验		总体参数					
	临界值	实测值	X_a	$RSD(\%)$	X_{max}	X_{min}	R	$RPD(\%)$
GSPR-I	2.62	0.689	0.894	1.44	0.915	0.870	0.045	5.03
GSPR-II	2.62	1.83	0.7995	1.35	0.819	0.781	0.038	4.75
GSPR-IV	2.53	0.30	2.05	1.02	2.099	2.017	0.082	4.00
GSPR-V	2.62	1.54	3.909	0.78	3.992	3.857	0.135	3.45
GSPR-W	2.62	1.29	12.661	0.79	12.92	12.46	0.46	3.63

综上所述,根据五只标准物质的总体参数均远小于规定的分析误差,并且 F 检验也小于临界值,因此可以认为这五只标准物质是均匀的。

4 样品测试

一般地说,若各个实验室的水平相当,则协作测定的实验室越多,每个实验室测定的次数越多,其定值越接近真值。根据我们的实际情况,决定采取各个实验室分析的方法。但由于有些分析项目,只有少数几个实验室能进行,所以不同项目参加的实验室不等。参加协作测定的实验室对有机碳测定来说有 11 个实验室,油显示分析具相同型号的仪器只有六个实验室,不同类型的仪器还有 3 个实验室,氟仿沥青 A 有 10 个实验室参加测定。

(1) 标准物质中有机碳含量的测定基本是按《中华人民共和国地质矿产部标准》DZ48-87 号“岩矿中有机碳分析方法”进行的。其中的干烧红外法(简称 Leco 仪法)是准确度和精密度较高的方法。其方法是样品先经 10% 盐酸处理,除去无机碳,经洗净、烘干后在高频感应电炉中燃烧,在高纯氧通入下仅 1 分钟左右就可燃烧完全,温度可达 1100℃ 以上,转化成二氧化碳气体,用红外检测器对二氧化碳的特征频率上进行检测,再经微机计算,打印出碳含量。

有机碳测定的全部数据中,Leco 法占了较大比重。其它方法有干烧容量,干烧重量法,干烧非水滴定法。

(2) 沥青“A”抽提物分析是采用《中华人民共和国地质矿产部标准》DZ49-87 号“岩石和沉积物中有机抽提物分析方法”。标准方法是把岩样粉末置于脂肪抽提器中,用氟仿抽提,将溶解有沥青的抽提液蒸去溶剂、称重,即得氟仿沥青“A”抽提物的定量分析结果。这种方法称为索氏抽提法,95% 的数据是由索氏抽提法提供的,其余是由搅拌抽提法提供的。

(3) 油显示分析是测定生油岩样品中几种特征的烃含量及其热解峰温。由于 S_0 、 S_1 是游离烃,受到样品存放时间和环境的影响较大,没有列入标准物质的数据中。而热解烃 S_2 , 用相同的装置在相同的实验条件下,同一岩粉中热解出来的烃含量是相同的,而且热解的峰温也是固定的。本标准主要使用法国科梅夫公司的 III 型油显示分析仪(OSA)的测定数据进行定位,可供相同仪器的测试作标准物质使用,对不同类型的仪器,该参考值仅供参考。

5 数据处理与定值

为确定标准物质的最佳推荐值和参考值,采用数理统计方法处理汇总的分析数据,这是标准物质研制工作的重要组成部分。在进行数据处理之前,先审查分析方法有无问题,然后对可疑数据的单位协商进行复验或剔除,或补充数据,再进行数理统计。

5.1 检验原始数据,剔除可疑值

采用的检验准则有:

5.1.1 狄克逊准则检验(Dixon)

将几个测量数据由小到大顺序排列得:

$X_{(1)} \leq X_{(2)} \leq \dots \leq X_{(n-1)} \leq X_n$,按表 2 计算 r 值,查出 $r_{(\alpha,n)}$ 若 $r > r_{(\alpha,n)}$,则应剔除 $X_{(1)}$

或 $X_{(n)}$ 。其中 $r_{(\alpha, n)}$ 值是与显著性水平 α 和测量个数 n 有关的统计量值。

表2 狄克逊检验的统计量与临界值表

n	统计量	显著性水平(α)		n	统计量	显著性水平(α)	
		0.01	0.05			0.01	0.05
3	$r_{10} = \frac{X_n - X_{(n-1)}}{X_n - X_1}$	0.988	0.941	14	$r_{22} = \frac{X_n - X_{(n-1)}}{X_n - X_3}$	0.641	0.546
4		0.889	0.765	15		0.616	0.525
5		0.780	0.642	16		0.595	0.507
6	$r_{10} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$	0.698	0.560	17	0.577	0.490	
7		0.637	0.507	18	0.561	0.475	
8	$r_{11} = \frac{X_n - X_{(n-1)}}{X_n - X_2}$	0.683	0.554	19	0.547	0.462	
9		0.637	0.512	20	0.535	0.450	
10		0.597	0.477	21	0.524	0.440	
	$r_{11} = \frac{X_2 - X_1}{X_{(n-1)} - X_1}$			22	0.514	0.430	
				23	0.505	0.421	
11	$r_{21} = \frac{X_n - X_{(n-2)}}{X_n - X_2}$	0.679	0.576	24	0.497	0.413	
12		0.642	0.546	25	0.489	0.406	
13	$r_{21} = \frac{X_3 - X_1}{X_{(n-1)} - X_1}$	0.615	0.521				

例 GSPR-I 号样 OSA 原始数据的狄克逊检验。

S_2 的数据由小到大排列: 0.108, 0.108, 0.108, 0.120, 0.123, 0.130, 0.133, 0.175

检验 X_n ,
$$r_{(8)} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2} = \frac{0.175 - 0.133}{0.175 - 0.108} = 0.627$$

因为 $r_{(0.05, 8)} = 0.554$ 。所以 $r_{(8)} > r_{(0.05, 8)}$, 0.175 应剔除。

检验 X_1 :
$$r_1 = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1} = \frac{0.108 - 0.108}{0.133 - 0.108} = 0$$

因此 $r_1 < r_{(0.05, 8)}$ 所以 0.108 不应剔除。

I 号样剔除一个大极值后, 再进行狄克逊检验, 计算结果确认其余数均不需剔除。

5.1.2 格鲁布斯(Grubbs)检验准则

用格便布斯准则检验离群值时, 用统计量

$$G = \frac{|X_i - X_n|}{S}$$

方法是: 首先计算某组数据的算术平均值 X_n 及标准偏差 S 。若某数据 $X_i - X_n \geq G_{(\alpha, n)} \times S$, 则 X_i 应被剔除, 式中显著性水平 $\alpha = 0.05$, n 为数据个数。 $G_{(\alpha, n)}$ 同表3可查得。

用格鲁布斯检验准则是较好的检验离群值的方法, 给出的结果较为严格。当剔除某个离群值后再重新计算算术平均值和标准偏差, 进行 G 检验, 直到不需剔除为止。

例: 检验 OSA GSPR-V 号样的 S_2 数据。

$$G_{*} = \frac{|13.50 - 12.97|}{0.557} = 1.15$$

表3 格鲁布斯检验临界值 $G_{(\alpha,n)}$

n	α		n	α		n	α	
	0.01	0.05		0.01	0.05		0.01	0.05
3	1.15	1.15	12	2.55	2.29	21	2.91	2.58
4	1.49	1.46	13	2.61	2.33	22	2.94	2.60
5	1.75	1.67	14	2.66	2.37	23	2.96	2.62
6	1.94	1.82	15	2.70	2.41	24	2.99	2.64
7	2.10	1.94	16	2.74	2.44	25	3.01	2.66
8	2.22	2.03	17	2.78	2.47	30	3.10	2.74
9	2.32	2.11	18	2.82	2.50	35	3.18	2.81
10	2.41	2.18	19	2.85	2.53	40	3.24	2.87
11	2.48	2.24	20	2.88	2.56	50	3.34	2.96

$$G_{\text{小}} = \frac{|11.60 - 12.97|}{0.557} = 2.46$$

极值 13.50 和 11.60 的 G 值均小于 G 临界值 ($n=39$ 时, $G_{2.85}$) 故均不需剔除。经格鲁布斯检验后需剔除的原始数据有 2 个。

5.1.3 罗马诺夫斯基准则 (ПОМАНОВСКИЙ)

计算出不包括可疑数据的平均值 X_s 及标准偏差 S , 则当可疑值 X_r 有 $|X_r - X_s| > K_{(\alpha,n)} S$ 时, X_r 应被剔除。这里 $K_{(\alpha,n)}$ 为与测量数及显著性水平 α 有关的数值。表 4 列出了 $K_{(\alpha,n)}$ 值。

表4 $K_{(\alpha,n)}$ 值

$n \setminus \alpha$	0.01	0.05	$n \setminus \alpha$	0.01	0.05
4	11.46	4.97	16	3.08	2.22
5	6.53	3.56	17	3.04	2.20
6	5.04	3.04	18	3.01	2.18
7	4.36	2.73	19	3.00	2.17
8	3.96	2.62	20	2.95	2.16
9	3.71	2.51	21	2.93	2.15
10	3.54	2.43	22	2.91	2.14
11	3.41	2.37	23	2.90	2.13
12	3.31	2.33	24	2.88	2.12
13	3.23	2.29	25	2.86	2.11
14	3.17	2.26	30	2.81	2.08
15	3.12	2.24			

例: GSPR-VI 样的有机碳测定原始数据中有一个值为 10.04, 怀疑其正确性, 则计算出去掉该值后其余数的平均值 $X_s = 11.363$, $S = 0.318$; 查表 $K_{(0.05, 13)} = 2.29$, $|X - X_s| = |10.04 - 11.363| = 1.323$, $KS = 2.29 \times 0.318 = 0.728$, $1.323 > 0.728$, 所以应剔除 10.04。

对本次研制的五只标准物质的测定数据, 进行了罗马诺夫斯基准则检验, 除上例所提及

数据需剔除外,其余均不需剔除。

5.2 测量数据的不确定度计算

(1)方法:测量列中单次测定的不确定度可表示为 $\Delta X = t_{(\alpha, n-1)} S$, 这里 $t_{(\alpha, n-1)}$ 为与显著性水平 α 及测量次数 n 有关的因子,称为 t 分布置信系数,其值列于表 5 中。当数据为正态分布,且测量数据足够多时,对置信概率为 95%(即显著性水平为 5%),可取 $t = 1.96$,即单次测量的不确定为 $\pm 1.96S$ 。

测量列算术平均值的不确定度可表示为 $t_{(\alpha, n-1)} \cdot S / \sqrt{n}$ 其中 n 为测量次数。

(2)例:GSPR- I 号样的沥青“A”统计数据的不确定计算。

单次测量不确定度: $\Delta X = t_{(\alpha, n-1)} \cdot S$, 查表 5, $t_{(0.05, 38)} = 2.02$, 所以 $\Delta X = 2.02 \times 0.18 = 0.$

4

测量列算术平均值的不确定度: $\Delta X = t_{(\alpha, n-1)} \cdot S / \sqrt{n}$, 查表 5, $t_{(0.05, 38)} = 2.02$, $\Delta X = 2.02 \times 0.18 / \sqrt{38} = 0.6$ 。

表 5 $t_{(\alpha, k)}$ 数值 (K 为自由度)

k/α	0.01	0.05	k/α	0.01	0.05	k/α	0.01	0.05
1	63.7	12.7	14	2.98	2.14	27	2.77	2.05
2	9.92	4.30	15	2.95	2.13	28	2.76	2.05
3	5.84	3.18	16	2.92	2.12	29	2.76	2.04
4	4.60	2.78	17	2.90	2.11	30	2.75	2.04
5	4.03	2.57	18	2.88	2.10	40	2.70	2.02
6	3.71	2.45	19	2.86	2.09	60	2.66	2.00
7	3.50	2.36	20	2.84	2.09	120	2.60	1.98
8	3.36	2.31	21	2.83	2.09	∞	2.28	1.96
9	3.25	2.26	22	2.82	2.08			
10	3.17	2.23	23	2.81	2.07			
11	3.11	2.20	24	2.80	2.06			
12	3.06	2.18	25	2.79	2.06			
13	3.01	2.16	26	2.78	2.06			

考虑到实际使用此套标准物质时可能会出现误差,故把按上述公式计算的不确定范围作适当放宽。每个样品参数的推荐和参考值的不确定度列于表 8。

5.3 最佳推荐值和参考值的确定

标准物质的最佳参考值可通过七种主参数的选择平均值“XPTV”和其他所用分析方法的子参数的选择平均值“XPCT”的平均值“RV”来确定。这七种主参数是:

(1)算术平均值 $X_s = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$; (2)选择平均值 X_r 为 $X \pm 1S$ 以内的算术平均值, $n > 3$

时计算, S 为标准偏差;

(3)中位值 M : 剔除离群值后的分析数据由小到大顺序排列,数据个数为奇数时,中间的数字为中位值;数据个数为偶数时,中间两个数的平均值即为中位值;

(4)几何平均值: $X_g = \sqrt{X_1 \times X_2 \times X_3 \cdots X_n}$; (5)Gaswirth 中位值: $GAS = 0.4M + 0.3(VT + LT)$ 式中 M 为中位值, VT 和 LT 是把是指把数据组分为三等份, 将前后两端 1.3 的数据剔除后的最高值和最低值。

(5)修正中位值: $TRI = (2M + HQA + LQA) / 4$

把数据组分为 4 等份, 将前后两端各 1/4 的数据剔除后, 余下的最高值为 HQA 和最低为 LQA , M 仍为中位值。

(7)众值(DCM)系根据算术平均值 X_a 和标准偏差 S 来计算。先剔除 4 倍 S 的端值, 再计算 X_a 和 S ; 再剔除 3 倍 S 的端值, 计算 X_a 和 S , 按表 6 列出的标准偏差递减, 如此反复剔除, 直到以下三种情况出现为止。①剩下的分析数据只有 5 个; ②直到全部分析数据相等; ③循环到 20 次, 标准偏差为 1.001 时。上述情况余下的分析数据的平均值即为众值。

表 6 循环次数(N)与标准偏差倍数(K)的关系

N	K	N	K	N	K
1	4	8	1.7	15	1.05
2	3	9	1.6	16	1.02
3	2.6	10	1.5	17	1.01
4	2.3	11	1.4	18	1.005
5	2	12	1.3	19	1.002
6	1.9	13	1.2	20	1.001
7	1.8	14	1.1		

我们在 CASIO FP6000 计算机上用 C86-BASIC 语言计算了众值(DCM), 并计算了数据呈现率直方图。直方图直观地了解了各参考测试数据的分布状况, 从直方图(见图 7)看出, 大部分参考数的数据都集中形成单峰形式分布, 呈正态分布或接近正态分布。

五只标准物质的有机碳含量%, 由显示 S_2 , T_{max} 和沥青“A”%含量, 都用计算最佳估计值的主参数和分析方法的子参数进行了计算, 其计算实例见表 7。表中 N 为各种方法测定的数据总个数, LN 为参与测定的实验主数, RSD 为相对标准偏差, $(S/X * 100)$, RV 为最佳推荐值或参考值 U_{ncer} 为不确定度。根据上述标准物质推荐值、参考值计算方法, 经过反复计算, 最终确定的五只标准物质的各种定值汇总于表 8。

6 样品的贮运

生油岩标准物质的保存应倍加重视。不宜放在阳光下照晒, 应装在棕色磨石瓶里避光保存, 不能用橡皮、塑料作瓶塞。不可放在高温热源附近, 不要长期敞开在空气中, 有条件时最好充氮气保存。我们对这些样品已作了些时间考察。从 1988 年 6 月到 1990 年 12 月的测定数据来看, 总的变化是不大的, 都在允许的测定误差范围内, 说明这套标准物质还是比较稳定的。

另外也作过运输实际考察, 考察它是否在运输过程中因颠簸而造成重力分异而导致不

均匀。把五只标准物质盛于玻瓶中，放在汽车上长期储载，经行程 2000 余公里后然后对各瓶中取上中下三层样品进行总碳测定，结果未发现明显差异。因此这些标准物质受震的稳定性是令人满意的。

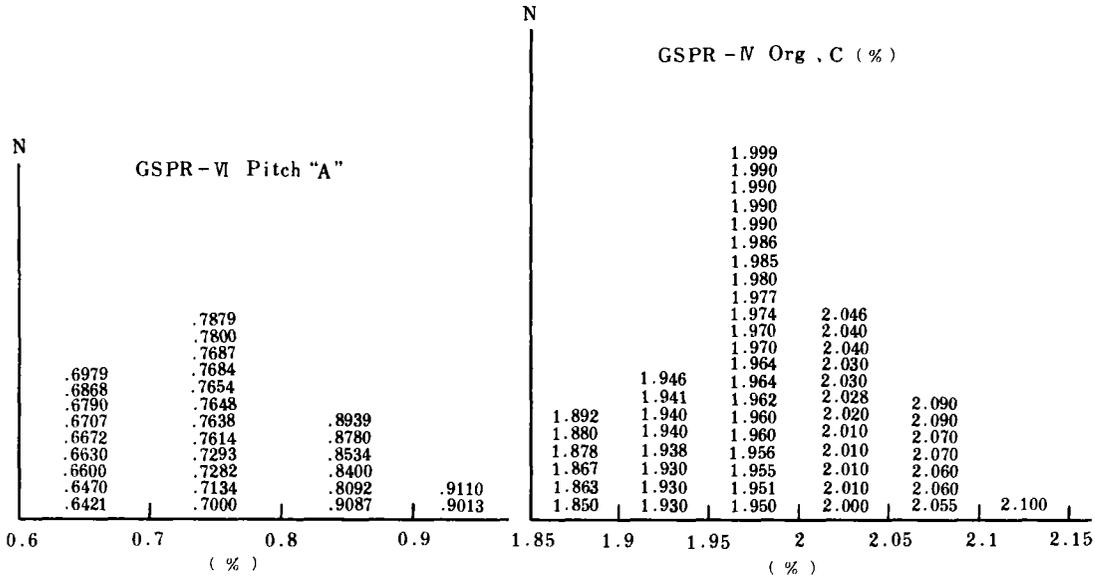


图 7 测定数据的直方图

表 7 最佳估计值计算表

GSPR-N C%											
METH	LN	N	S	RSD	X_s	X_t	X_p	M	GAS	TRI	DCM
TT	11	55	0.0593	2.99	1.982	1.981	1.979	1.980	1.983	1.983	1.976
LECO	4	26	0.0526	2.62	2.010	2.010	2.011	2.010	2.005	2.010	1.960
DVOL	3	7	0.0741	3.79	1.956	1.955	1.94	1.96	1.96	1.96	1.988
MHVOL	2	8	0.0695	3.58	1.938	1.937	1.948	1.935	1.935	1.933	1.897
DGR	2	14	0.0280	1.42	1.969	1.968	1.971	1.97	1.97	1.97	1.984
		XPTV=1.981		XPCV=1.967		R.V=1.974		UNCER=0.02			
GSPR-V C%											
METH	LN	N	S	RSD	X_s	X_t	X_p	M	GAS	TRI	DCM
TT	10	54	0.0774	2.76	2.810	2.802	1.820	2.819	2.819	2.820	2.791
LECD	4	25	0.0508	1.80	2.823	2.823	2.810	2.82	2.819	2.820	2.791
DVOL	2	7	0.0976	3.61	2.707	2.706	2.66	2.68	2.689	2.62	2.660
MHVOL	2	8	0.0976	3.47	2.813	2.811	2.799	2.799	2.799	2.810	2.800
DGR	2	14	0.0587	2.07	2.834	2.834	2.854	2.86	2.851	2.850	2.866
		XPTV=2.812		XPCV=2.786		R.V=2.799		UNCER=0.0035			

表8 生油岩标准物质推荐值(参考值)表

样品	测试项目	单位	推荐值(B.V)	参考值	不确定值(Uncer)	标准偏差(S)	数据数(N)
GSPR- I	C	%	0.530		0.02	0.04	52
	OSA S ₂	10 ⁻³		0.114	0.02	0.02	26
	OSA T _{max}	℃		458.3	0.6	1.4	26
	Pitch“A”	10 ⁻⁴		1.21	0.6	0.2	38
GSPR- II	C	%	0.788		0.02	0.03	48
	OSA S ₂	10 ⁻³		0.246	0.02	0.03	32
	OSA T _{max}	℃		453.5	0.8	2.1	32
	Pitch“A”	10 ⁻⁴		2.18	0.07	0.2	33
GSPR- N	C	%	1.974		0.03	0.06	55
	OSA S ₂	10 ⁻³		2.033	0.04	0.2	36
	OSA T _{max}	℃		441.8	0.5	1.2	36
	Pitch“A”	10 ⁻⁴		5.61	0.2	0.7	37
GSPR- V	C	%	2.799		0.05	0.08	54
	OSA S ₂	10 ⁻³		13.03	0.2	0.6	39
	OSA T _{max}	℃		429.3	0.7	1.9	39
	Pitch“A”	10 ⁻⁴		1.03	0.05	0.2	37
GSPR- VI	C	%	11.36		0.2	0.3	51
	OSA S ₂	10 ⁻³		69.48	1.0	2.8	36
	OSA T _{max}	℃		439.6	0.6	1.8	36
	Pitch“A”	10 ⁻³		7.51	0.4	0.9	29

7 结 语

五只生油岩标准物质制好后,经均匀性检验是全部合格的,又经十一个实验室协作测定,再用数理统计方法确定了最佳推荐值和参考值,这些值是比较客观的。对石油地质实验也是适用。使用这套标样,对我国石油地质实验工作将会起到良好的监控作用,将推动石油地质实验技术上升到更新水平。

最后感谢我部石油海洋局参加研制工作的实验室全力合作,感谢石油部兄弟实验室的大力支持。

(收稿日期:1992年1月27日)

参 考 文 献

1. 储亮修. 标准物质的均匀检验与均匀度测定,地质实验室 1986,1(3)
2. 邓勃. 数理统计方法在分析测试中的应用,化学工业出版社. 1984
3. 韩永志. 测定数据的算术平均值、中位值及不确定度,地质实验室 1989,5(4)
4. 李执等. 沉积岩中分散有机质标准物质的试制,地质实验室 1989,5(1)

ON DEVELOPING STANDARD MATERIALS OF SOURCE ROCKS

Zhou Guoqing Cheng Daguang

(Central Laboratory of Petroleum Geology, MGMR)

Abstract

Selecting 5 sedimentary rock samples, the authors prepared 5 kinds of standard materials of source rocks, which are consequently tested and checked in eleven laboratories, followed by data collection and processing, with optimum recommended and reference values for various parameters determined.