

文章编号: 1001-6112(2007)05-0512-04

岩石 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析方法研究

蒋启贵^{1,2}, 张彩明², 张美珍², 张渠²

(1. 中国矿业大学, 北京 100083; 2. 中国石油化工股份有限公司
石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 采用低沸点溶剂密封抽提技术和色谱“程序升温蒸发进样(PTV)切割反吹”分析技术, 选用色谱内标法对岩石样品中 C₆—C₁₅ 轻烃组分进行了定量分析研究。由于轻烃组分的不同挥发性, C₇ 以前的轻烃组分在前处理过程中受到了更多的损失, 故在研究中以 1-己烯做内标物来控制 C₆—C₇ 间烃类物质的定量, 以 1-壬烯做内标物来控制 C₇—C₁₅ 间(含 C₇) 烃类物质的定量。实验研究结果表明: 方法回收率大于 85%, 岩石样品的重复性分析相对误差小于 10%, 方法稳定可靠。分析结果在提供 C₆—C₁₅ 轻烃定量数据的同时还提供了轻烃指纹参数, 因而其资料信息丰富, 在油气田勘探和资源评价领域有一定的推广应用价值。

关键词: PTV 切割反吹; 内标法; 定量分析; 岩石轻烃

中图分类号: TE135

文献标识码: A

RESEARCH ON THE QUANTITATIVE ANALYSIS METHOD OF C₆—C₁₅ LIGHT HYDROCARBON IN SOURCE ROCK SAMPLES

Jiang Qigui^{1,2}, Zhang Caiming², Zhang Meizhen², Zhang Qu²

(1. China University of Mining Technology, Beijing 100083, China; 2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology,
Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: Supported by the low boiling-point solvent extraction technique and the gas chromatography technique of Programmed Temperature Vaporization (PTV) cut-out and back-flow, a quantitative research has been made on the C₆—C₁₅ light hydrocarbon compounds in the source rock samples by means of an internal standard method. It is found that the light components before C₇ lose more than other hydrocarbon components in the sample pre-processing process due to the volatility differences. So 1-hexenes was chosen as an internal standard reference to assure the quantitative analysis of C₆ to C₇, and 1-nonene was chosen as an internal standard reference to assure the quantitative analysis of C₇ to C₁₅ (including C₇). The results show high recovery(>85%) and good reproducibility(with RE<10%), indicating that this quantitative analysis method is stable and reliable. With this kind of analysis, not only the quantitative data of C₆—C₁₅ light hydrocarbons can be provided, the light hydrocarbon fingerprint parameters can also be offered. So it can bring rich geochemical information and has certain application values in the fields of oil and gas exploration and energy resource evaluation.

Key words: PTV cut-out and back-flow; internal standard; quantitative analysis; light hydrocarbon in source rocks

轻烃主要指 C₁₅ 以前的烃类物质。对于轻烃的定量分析报道中主要是指正辛烷以前的气、液态烃的定量分析。气态烃(主要指 C₅ 以前的烃)分析主要采用外标法^[1~4]。对 C₈ 以前的液态烃定量分

析多采用内标法^[5,6], 其内标物质为 2,2-二甲基丁烷或 1-己烯; 而对 C₆—C₁₅ 液态烃的定量分析目前成熟的分析方法不多, 现有的研究主要是针对生排烃模拟实验中排出凝析油的定量分析^[7], 方法

收稿日期: 2006-11-15; 修订日期: 2007-08-08。

作者简介: 蒋启贵(1964—), 男(汉族), 湖北钟祥人, 高级工程师, 博士生, 从事油气地球化学研究工作。

基金项目: 中国石化科技开发项目(P00039)。

本身还存在许多不足之处。针对岩石中 C₆—C₁₅ 液态烃的定量分析国际上鲜有报道,在岩石轻烃分析中,国内外目前大都采用热蒸发法^[8]和低沸点溶剂密封抽提法^[9,10]。这些方法在油气源岩对比中已得到很好应用,但由于只是进行了相对定量分析,没有做到完全定量,故其应用受到限制。本次研究是在岩石轻烃低沸点溶剂密封抽提分析方法的基础上,以 1-己烯和 1-壬烯做内标物质,分别控制 C₆—C₇ 和 C₇—C₁₅ (含 C₇) 组分的定量计算。研究表明方法回收率和重复性都满足设计要求,稳定可靠,在油气源对比和油气资源评价研究中具有很好的应用价值。

1 实验仪器和方法原理

实验仪器为美国瓦里安 CP3800 色谱仪、轻烃振荡抽提仪(本所专利设备)和密封旋转浓缩仪(本所专利设备)等。在 CP3800 色谱仪上配备有两套 EFC 电子流量控制器和 1079PTV 程序升温进样室,分析柱为瓦里安 PONA 柱。方法基本原理是将样品碎至 5 mm 左右,准确称量后放入密封抽提罐中,加入纯化后的低沸点溶剂和定量的标准溶液,加盖密封,在振荡抽提仪上粉碎抽提若干时间后低温过滤,滤液在专利设备上浓缩至一定体积后再进行色谱定量分析^[11]。色谱分析采用色谱仪“PTV 切割反吹”分析技术^[12],对 C₁₅ 以前的轻烃快速分析并保护毛细柱。

2 方法实验

2.1 样品处理对轻烃的影响

在分析样品制备过程中,随着抽提液的过滤、溶剂的挥发,不可避免地会造成轻烃的损失,为了考察样品制备过程中轻烃的损失对分析结果的影响,选用 001843 号原油进行样品制备实验。实验方法如下:称取 50 g 经过氯仿抽提和 850 °C 高温处理过的岩样,加入适量原油和低沸点溶剂进行密封抽提后过滤,滤液用三角瓶承接后放入密封低温旋转浓缩仪浓缩待测,另取一三角瓶加入等量低沸点溶剂和原油,一同浓缩分析。两种样品和原油直接进入样。轻烃指纹分析参数计算结果见表 1。

从表 1 看出,3 种样品的不同制备方式对轻烃指纹参数的影响甚微,这也是岩石低沸点轻烃密封抽提分析方法成功用于油气源岩对比研究的基础。但对于轻烃定量分析来说,不仅要考虑指纹参数的稳定性,还要注意研究整个 C₆—C₁₅ 段的量的变化规律。图 1 是样品 C₆—C₁₆ 各组分峰面积比值的

变化情况。可以看出 C₈ 以上烃类物质分析结果相对稳定,而较轻的烃类组分因制样方式的不同差异较大。具有相同浓缩过程的 2 号样和 3 号样其轻质烃类分析结果相接近,但和 1 号样(原油)相去甚远,说明制样过程中轻质烃的损失不容忽视。相对较重的轻烃自身沸点较高,挥发损失较小,因此其参数量的变化很小。由于岩石吸附和过滤过程中的挥发影响,3 号样轻质烃损失更大,因此其计算参数稍大一些。从图 1 可很直观地看出它们的变化规律。

2.2 色谱定量方法和内标物质的选定

样品的前处理过程对色谱准确定量具有重要影响,为了消除这些影响,采用内标法定量是十分必要的。在样品浓缩实验中,较轻的烃类物质受到更大的前处理影响,而沸点相对较高不容易挥发的

表 1 3 种样品的轻烃指纹参数
Table 1 The light hydrocarbon fingerprint parameters of three types of samples

轻烃参数	1 号样 (原油)	2 号样 (原油+ 溶剂)	3 号样 (岩石+原 油+溶剂)
苯/正己烷	0.081 8	0.096 0	0.069 5
甲基环己烷/正庚烷	2.570 7	2.689 9	2.742 2
甲基环己烷/甲苯	12.720 6	12.202 0	13.683 8
甲苯/正庚烷	0.202 1	0.220 4	0.200 4
二甲环戊烷/正庚烷	0.613 2	0.558 4	0.548 0
甲基环己烷指数	0.614 4	0.634 1	0.639 2
二甲苯/正辛烷	0.375 7	0.301 3	0.380 4

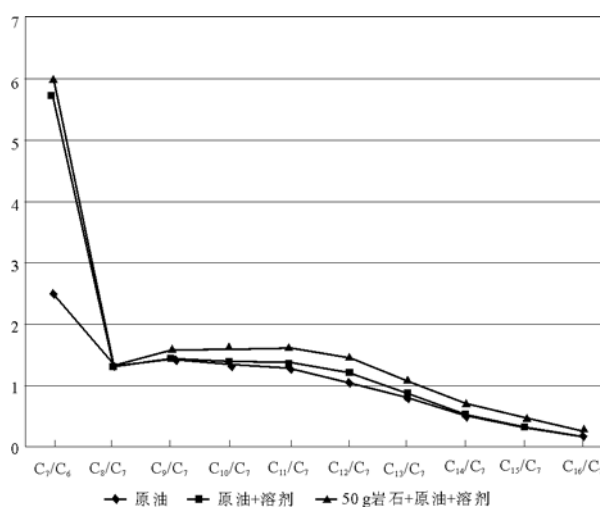


图 1 样品前处理对分析参数的影响

Fig. 1 Effect of sample pre-processing on the analysis results

物质表现较稳定,因此必须选用两个内标物来分别控制 C₆—C₁₅ 烃的不同烃组分的定量分析。研究表明在岩石烃类物质中鲜有烯烃的报道,所以利用 α 烯烃作为内标物是较好的选择。本次研究以 1—己烯做内标来控制 C₆—C₇ 间烃类物质的定量,以 1—壬烯做内标来控制 C₇—C₁₅ 间(含 C₇) 烃类物质的定量。

2.3 方法回收率实验

方法的回收率是验证方法有效性的重要指标,理论上回收率越接近 100% 越好。由于轻烃定量的复杂性,在项目设计中要求本研究方法的回收率达到 85% 以上。不同岩性的岩石样品经过空白化处理加入低沸点溶剂和定量的标准溶液(标准溶液为混合正构烷烃),再加入定量的内标物质后进行密封抽提。完成样品制备后进行色谱定量分析。将测定结果和原已知量相比,即可得到分析方法的回收率。

色谱定量计算公式见式(1),表 2 是来自文献[13]的部分物质的响应因子。研究中为简化计算,将内标物 1—己烯用于组分 C₆ 的计算,内标物 1—壬烯用于 C₇—C₁₅ 的计算,C₇—C₁₅ 各物质的相对校正因子均取 1.14。据此可得到分析组分的含量计算公式:

$$W = W_{C_6} + W_{C_7-15} = \frac{1.09 A_{C_6}}{1.14 A_{S_1}} W_{S_1} + \frac{1.14 \sum_{C_7}^{C_{15}} A_i}{0.98 A_{S_2}} W_{S_2} \quad (1)$$

式(1)中,A 为峰面积,W 为重量,S₁ 指 1—己烯,S₂ 指 1—壬烯。

根据式(1)对色谱分析的 3 个制备回收率实验样品进行了计算,结果见表 3。分析表明,本研究方法具有较好的回收率,完全达到方法对回收率的要求(大于 85%)。HS—B 样品回收率稍低,但也接近 90%,说明方法有很好的准确度。

表 2 部分化合物的 FID 校正因子

Table 2 The FID correction factors of some sample compounds

物质名称	校正因子	物质名称	校正因子
C ₆	1.09	间—二甲苯	1.08
C ₇	1.12	邻—二甲苯	1.10
C ₈	1.15	1—壬烯	0.98
C ₉	1.14	1—己烯	1.14
苯	1.00	1,2,3—三甲苯	1.14
甲苯	1.04	1,2,4—三甲苯	1.15
对—二甲苯	1.12	1,3,5—三甲苯	1.14

注:以苯为基准物质。

表 3 标准样品的回收率

Table 3 Recovery ratio of the standard samples

分析样品	标准物质重量/(0.006 mg)	样品体积/mL	进样量/μL	回收重量/(0.006 mg)	回收率,%
HS—A	111.23	1	4	107.70	96.83
HS—B	111.23	1	4	99.52	89.47
HS—C	111.23	1	4	103.32	92.89

2.4 方法稳定性实验

为了考察样品浓缩体积和进样量对方法稳定性的影响,对 HS—A 样品进行了相应的回收率影响实验。实验表明在一定体积范围内方法具有很好的稳定性,回收率均在 85% 以上,见表 4。偏差分析结果见表 5。表 5 是对同一样品 5 次平行制样分析测量结果的计算统计,统计结果表明方法具有很好的精密度。

3 岩石样品 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析

分析样品取自渤海湾盆地东营凹陷某井,共采集 6 个样品。采用上述轻烃定量分析方法对样品进行 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析。

3.1 内标物质的配制

低温下称取标准物质 1—己烯 38.17 mg 和 1—壬烯 34.24 mg,在 100 mL 容量瓶中用低沸点溶剂定容待用。

表 4 方法稳定性实验

Table 4 Stability of the analysis method

分析样品	标准物质重量/(0.006 mg)	样品体积/mL	进样量/μL	回收重量/(0.006 mg)	回收率,%
HS—A	111.23	1.0	4	107.70	96.83
		1.5	2	101.81	91.53
		2.0	2	102.23	91.91
		2.5	2	97.17	87.36
		3.0	2	103.09	92.68

表 5 方法的重复性

Table 5 Repeatability of the analysis method

序号	分析结果/mg	平均值 X/mg	X—X _i /mg	相对偏差,%	相对标准偏差,%
1	0.646 20	0.614 4	0.031 80	0.47	3.66
2	0.610 86		0.003 54		
3	0.613 38		0.001 02		
4	0.583 02		0.031 38		
5	0.618 54		0.004 14		

3.2 样品处理

选取新鲜块状样品粗碎至 5 mm 左右,称取样品 60 g 于碎样罐中加入溶剂 100 mL 和标准物质溶液 0.5 mL,密封碎样抽提 2 h,冷冻后过滤,滤液用 250 mL 三角瓶承接后置于密封低温旋转浓缩仪内浓缩,到一定体积后转入样品瓶中低温保存待测。

3.3 色谱分析

色谱仪为瓦里安 CP3800,配备有两套 EFC 电子流量控制器和 1079PTV 程序升温进样器。色谱分析条件如下:前置柱为 HP5 毛细柱,分析柱为瓦里安 PONA 柱,PTV 进样室初始温度为 240 °C,P₁ 为 89.635 kPa,P₂ 为 62.055 kPa,86 min 后 P₁ 以 55.160 kPa/min 降至 34.475 kPa,同时 PTV 进样室温度以 20 °C/min 升至 320 °C 并保持至样品分析结束。

3.4 分析结果

对 5 个烃源岩样品进行了 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析,每个样品都处理成双份进行平行实验,实验结果见表 6。从分析结果可以看出方法具有很好的稳定性,5 个样品的平行分析相对误差均小于 5%,相对双差都小于 10%。G-16 样品分析图谱见图 2,C₆—C₈ 轻烃图谱见图 3,C₆—C₈ 轻烃定性表见参考文献[12]。

4 结论

岩石 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析方法是在岩石低沸点轻烃密封抽提分析方法基础上所做的进一步研究。通过加入二元内标对轻烃物质分段定量计算,成功实现了岩石 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析,方法

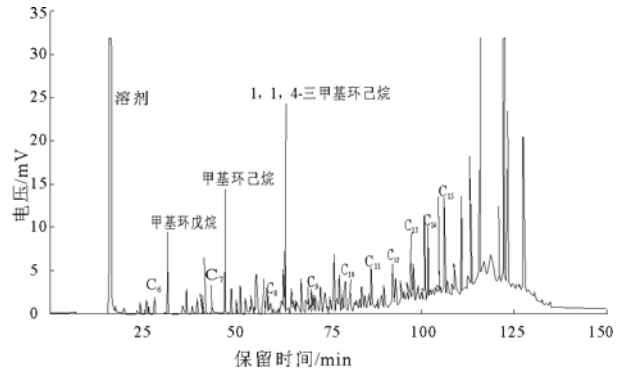


图 2 G-16 岩石样品 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析图谱
Fig. 2 Quantitative chromatogram of C₆—C₁₅ light hydrocarbons in G-16 source rock sample

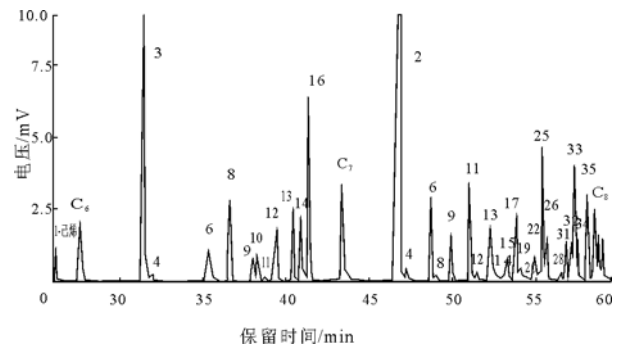


图 3 G-16 岩石样品 C₆—C₈ 轻烃指纹图谱
Fig. 3 Fingerprint chromatogram of C₆—C₈ light hydrocarbons in G-16 source rock sample

表 6 岩石 C₆—C₁₅ 轻烃定量分析结果

Table 6 The quantitative analysis results of C₆—C₁₅ light hydrocarbons in the rock samples

样品	称样量/g	C ₆ —C ₁₅ 轻烃/(mg·g ⁻¹)	相对误差,%	相对双差,%
G-12-1	60	0.18	2.70	5.40
G-12-2	60	0.19		
G-13-1	60	0.16	3.03	6.06
G-13-2	60	0.17		
G-14-1	60	0.36	4.00	8.00
G1-14-2	60	0.39		
G-16-1	60	0.63	1.56	3.12
G-16-2	60	0.65		
G-17-1	60	0.32	1.59	3.18
G-17-2	60	0.31		

准确性和重复性都满足设计要求,稳定可靠。采用的“PTV 切割反吹”技术不仅保护了分析柱而且减少了分析时间,提高了工作效率。该分析方法在实现 C₆—C₁₅ 轻烃定量的同时又提供了轻烃指纹参数,因而其地质应用信息更为丰富。利用轻烃指纹参数可以进行油气源岩对比、演化环境和成熟度的研究,轻烃的定量结果又可用于油气资源计算,为油气资源评价提供进一步技术支持。另外,该方法也可应用于热模拟轻烃产物或原油轻烃的定量测定,在油气勘探事业中具有推广应用意义。

温度对轻烃的保存影响很大,也是影响方法的关键因素之一。本次研究是在环境温度低于 10 °C 的情况下进行的,整个过程对环境温度都有严格的要求,这也是本方法的局限性所在。另外,岩石样品必须保持新鲜完整。由于分析样品颗粒较粗(颗粒为 5 mm 左右),有机质分布不均匀性对定量分析结果也会有一定的影响。

(下转第 521 页)

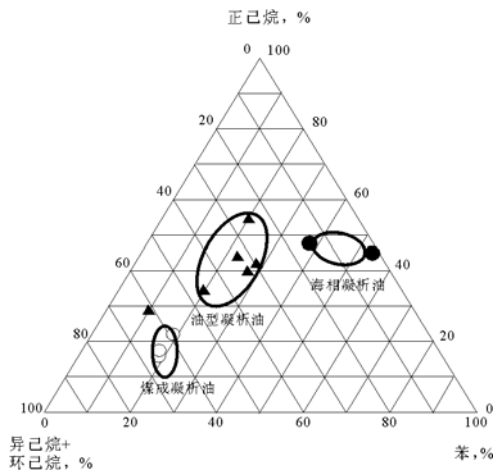


图4 渤海湾盆地东濮凹陷和塔里木盆地凝析油中 C_6 各类化合物组成关系

Fig. 4 Relationship of different types of C_6 components of the condensate oil samples from the Dongpu Sag, the Bohai Bay Basin and the Tarim Basin

3 结论

通过凝析油轻烃组分分析,解决了东濮凹陷深层凝析油研究难题。从甲基环己烷指数、庚烷值、石蜡烃指数、芳烷指数以及 C_6 、 C_6-C_9 各类组分的分布研究可知,东濮凹陷文23气田主要为煤型凝析气藏,其凝析油为煤成凝析油,为高成熟—过成熟阶段的产物;白庙凝析气藏所含的凝析油主要为泥岩层在生油高峰—高成熟阶段生成的凝析油,桥73井与白33井为成熟阶段的凝析油;塔里木盆地中1井2个样品所含凝析油为高成熟—过成熟阶段海相碳酸盐岩地层生成的凝析油,与东濮凹陷文23气田和白庙地区的凝析油存在显著差别。

凝析油的庚烷值、石蜡烃指数随其成熟度增加而增加,甲基环己烷指数则随凝析油成熟度增加而

减小。不同成因的凝析油中正烷烃、异构烷烃、环烷烃、芳烃的相对组成是不同的。海相凝析油芳烃含量较低,陆相凝析油芳烃含量较高,可以通过 C_6-C_9 的异构烷烃、环烷烃和芳烃相对组成特征来区分海相凝析油与陆相凝析油。 C_6 各组分正己烷、异己烷+环己烷以及苯等指标可较好地地区分海相凝析油、陆相煤型凝析油与油型凝析油。

参考文献:

- 1 王津义,高林,姚俊祥等. 遵义后坝奥陶系红花园组油苗岩石轻烃特征分析[J]. 石油实验地质,2006,28(6):581~585
- 2 林壬子. 油气勘探与油藏地球化学[M]. 北京:石油工业出版社,1998. 25~38
- 3 彼得斯 K E,莫尔多万 J M. 生物标记化合物指南:古代沉积物和石油中分子化石的解释[M]. 姜乃煌,张水昌,林永汉等译. 北京:石油工业出版社,1995. 41~56
- 4 菲尔普 R P. 化石燃料生物标志物:应用与谱图[M]. 傅家谟,盛国英译. 北京:科学技术出版社,1987. 3~10
- 5 许怀先,陈丽华. 石油地质实验测试技术与应用[M]. 北京:石油工业出版社,2001. 43~62
- 6 王铁冠,张枝焕. 油藏地球化学的理论与实践[J]. 科学通报,1997,42(14):73~78
- 7 王东良,李勇,敬兵等. 塔里木盆地柯克亚地区原油差异与成因分析[J]. 石油实验地质,2007,29(2):192~198
- 8 严永新,袁光喜,马蓉芳等. 焉耆盆地原油物理化学特征及油源对比研究[J]. 石油实验地质,2006,28(5):467~470
- 9 王铁冠. 生物标志物地球化学研究[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1990. 1~154
- 10 陈文义,朱家蔚,许化政. 东濮凹陷不同成因类型天然气、凝析油地球化学特征及鉴别标志[A]. 见:《煤成气地质研究》编委会. 煤成气地质研究[C],北京:石油工业出版社,1987. 118~130
- 11 朱家蔚,许化政. 东濮凹陷煤成气地化指标及其与油气的对比[J]. 石油与天然气地质,1985,6(3):272~279
- 12 林壬子. 轻烃技术在油气勘探中的应用[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1992. 91~110

(上接第515页)

参考文献:

- 1 林壬子. 罐装岩屑轻烃分析技术的应用研究[J]. 江汉石油学院学报,1990,12(4):1~7
- 2 王海清. 石油 C_1-C_7 蒸发烃分离器的研制与实践[J]. 西南石油学院学报,1999,21(4):95~98
- 3 蒋启贵,熊良华,唐少凡等. 酸解剂的 Al_2O_3 填充毛细柱分离分析技术[J]. 石油与天然气地质,1996,17(2):167~168
- 4 武杰,张以珈. 岩石中微量轻烃(C_1-C_9)的分析方法[J]. 石油实验地质,1985,7(1):20~24
- 5 《石油工业技术监督丛书》编审委员会. 原油、轻烃、液化石油气质量检验[M]. 北京:石油工业出版社,2001. 135~142
- 6 Canipa-Morales N K, Galan-Vidal C A, Guzman-Vega M A, et al. Effect of evaporation on C_7 light hydrocarbon parameters

[J]. Organic Geochemistry, 2003,34(6):813~826

- 7 赵政璋,李永铁,叶和飞等. 青藏高原海相烃源层的油气生成[M]. 北京:科学出版社,2000. 107~110
- 8 熊永强,耿安松,王云鹏等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验[J]. 中国科学(D),2001,31(4):315~320
- 9 钱志浩,曹玉兰,荣正光. 热蒸发法测定轻烃[J]. 石油实验地质,1982,4(4):280~284
- 10 钱志浩,荣正光,王兴国. 岩石氟里昂抽提物(C_6-C_{32})的测定及意义[A]. 见:中国地质学会石油地质专业委员会. 有机地球化学论文集[C],北京:地质出版社,1987. 120~128
- 11 蒋启贵,陈伟钧,金聚畅等. 岩石低沸点轻烃指纹分析方法研究[J]. 石油实验地质,2004,26(5):492~495
- 12 张美珍,承秋泉,蒋启贵等. 原油轻烃反吹色谱分析[J]. 石油实验地质,2007,29(2):212~216
- 13 李浩春. 分析化学手册 第五分册[M]. 北京:化学工业出版社,1999. 703~705