

水中可溶气态烃和苯系物联测的新技术

张 秋¹, 梁 敏², 谭志伟¹, 董 娟¹

ZHANG Qiu¹, LIANG Min², TAN Zhi-wei¹, DONG Juan¹

1. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712;

2. 中国石油辽河油田公司生产运行处水电信管理中心, 辽宁 盘锦 124010

1. Daqing Oilfield Co., Ltd. Exploration and Development Research Institute, Daqing 163712, Heilongjiang, China;

2. Water Telecommunications Management Center, Production and Operation Department,

China Petroleum Liaohe Oilfield, Panjin 124010, Liaoning, China

摘要:地下水中的可溶气态烃和苯系物是水化学找油法的直接指标。应用直接抽取法, 在色谱仪上同时测试 C_1-C_4 的烃类气体和苯系物, 与传统的测试方法相比, 具有无毒、无污染、简便、快速、灵敏度高、重现性好、自动化程度高的特点, 有较高的实用价值。

关键词:地下水; 可溶气态烃; 苯系物; 气相色谱

中图分类号: P618.13; P632

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2009)11-1686-04

Zhang Q, Liang M, Tan Z W, Dong J. The new technology of soluble gaseous hydrocarbons and benzene homologues in groundwater joint test. *Geological Bulletin of China*, 2009, 28(11):1686-1689

Abstract: Soluble gaseous hydrocarbons and benzene homologues in groundwater is the direct indicator of hydrochemical to find oil. The direct extraction method is used in this text to test C_1-C_4 hydrocarbon gases and benzene homologues at the same time in the chromatography. Compared with the traditional test methods. The direct extraction has non-toxic, pollution-free, simple, rapid, high sensitivity, good repeatability, high degree of automation features, and has high practical value.

Key words: groundwater; soluble gaseous hydrocarbon; benzene homologues; gas chromatograph

石油和天然气的形成、运移、聚集与地下水密切相关, 溶于水中的有机物质及其含量直接反映了油气信息。因此, 分析检测地下水的可溶气态烃和苯系物, 可为油气勘探开发提供地球化学依据。国内外学者对地下水中可溶气态烃和苯系物的分析检测方法研究比较早, 但都是分别测试, 而且分析测试方法比较繁杂, 如可溶气态烃需要先在真空条件下脱出气体, 抽气经色谱分析; 苯系物需要先用处理过的化学试剂萃取水样, 保留萃取液, 解析后做色谱分析^[1-7]。笔者创建了直接抽顶空-气相色谱联测水中可溶气态烃和苯系物的方法, 在油气水文地球化学勘查应用中取得了良好的地质效果。

1 基本原理

可溶气态烃系指溶解于水中的甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等, 它不带电荷, 既不能极化附近的水离子, 也不与水中的电解离子产生电解反应, 多以分子的形式存在。苯系物虽然也可以呈游离状态, 但主要是以金属化合物的盐类状态存在, 如钠盐等。二者都有较高的溶解度, 赋存在水分子之间的“空穴”中, 也就是说, 它们在水中的存在主要决定于水的结构。本方法通过一定频率的振荡作用, 削弱电解质离子与水分子之间的相互作用, 促进水分子的布朗运动, 破坏水分子之间的结合形式, 从而降低烃类气体和苯系

物的溶解系数,分解出它们的组分与含量。

2 主要仪器与试剂

气相色谱仪:PE 公司(美国)Autosystem XL GC (FID)。色谱柱:HP-INNOWAX 50m×0.32mm×0.3μm;柱温:45℃保持 3min,11℃/min 升温至 150℃,保持 5min;进样口与检测器温度均为 250℃。

进样器:PE 公司 TurboMatrix 16 自动顶空进样器。

数据处理工作站:PE 公司 Turbochrom Navigator。自动振荡仪:国产。

试剂:①标准物质:甲烷、乙烷、丙烷、丁烷混合标准气;苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、3-乙基甲苯、正癸烷、1-甲基 4-丙基苯、羟胺、四氢化萘。②氯化钠:分析纯。

3 分析条件

在样品温度、进样针温度、传输线温度均为 45℃的条件下,气相循环时间为 25min,加热时间为 40min,加压时间为 0.5min,进样时间为 0.5min,抽样时间为 0.5min。

对 16 种苯系物的标准样品分别进行测定,各有机物质分离很好(图 1),表明没有干扰。

4 标准曲线的实验与制作

4.1 理论依据

气相色谱分析所得的挥发性组分 i 的峰面积 A_i 与组分 i 的蒸气压 p_i 成正比:

$$A_i \propto p_i \tag{1}$$

写成方程式,则为

$$A_i = S_i \times p_i \tag{2}$$

式中: S_i —单位 i 的物质质量在所用检测器上的特定响应值; p_i —组分 i 的蒸气压。

通常表达为:

$$A_i = p_0 \times X_i \times R_i \tag{3}$$

式中: p_0 —纯组分 i 在测定温度下的饱和蒸气压; X_i —溶解(或附着)于样品中的组分 i 的含量; R_i —组分 i 在样品中的活度系数。

由式(2)、(3)可得分析结果为:

$$X_i = A_i^2 / (S_i \times p_0 \times R_i) \tag{4}$$

由于 S_i 、 p_0 、 R_i 三项乘积为一个常数,组分含量 X_i 与色谱面积 A_i 成正比。

4.2 标样配制

向一茶色容量瓶(50mL)中加入适量的蒸馏水,放于 1/10000 的天平上,清零,用微量注射器量取有机物标准液,滴入容量瓶中,配成浓度为 10mg/L 的苯系物母液,置于 4℃的冰箱中贮存。此为标准储备液。

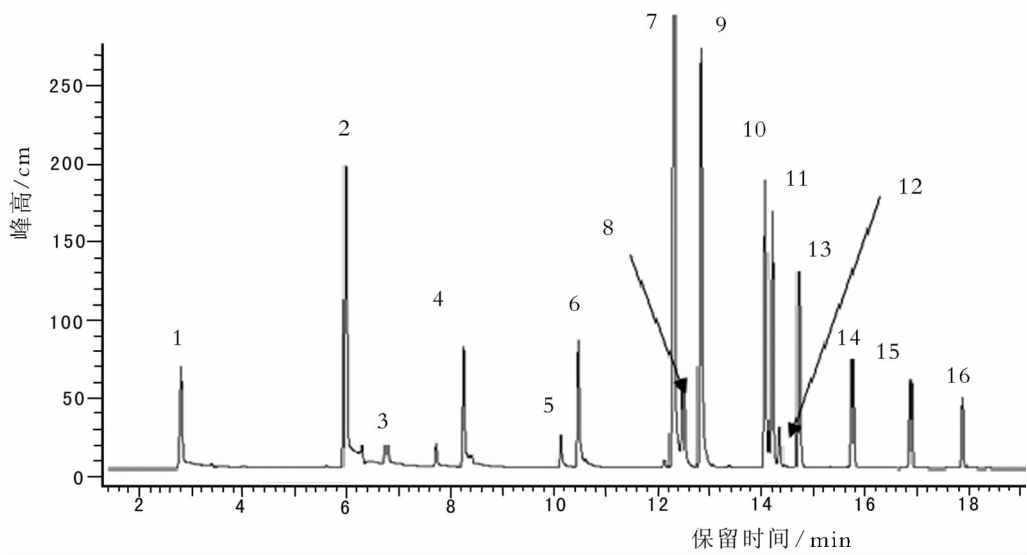


图 1 标准样品的色谱图

Fig. 1 The chromatogram of standard samples

1—甲醇;2—正己烷;3—苯;4—正庚烷;5—甲苯;6—正辛烷;7—对二甲苯;8—正壬烷;9—邻二甲苯;10—1,3,5-三甲苯;11—1,2,4-三甲苯;12—3-乙基甲苯;13—正癸烷;14—1-甲基 4-丙基苯;15—羟胺;16—四氢化萘

表 1 回归方程及相关系数

Table 1 Regression and correlation coefficients			
组 分	检测限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	回收率/%
苯	1	1.7	99
甲苯	0.6	1.4	98
对二甲苯	0.05	1.3	100.1
邻二甲苯	0.03	3.5	96.5
甲烷	0.5	4.6	95.5
乙烷	0.4	3.2	97.5
丙烷	0.3	2.2	98.5

表 2 检测限、精密度和回收率(n=5)

Table 2 Limits、RSDs and Recoveries		
组 分	回归方程	相关系数
苯	$y=8721.4x-7480.8$	0.9993
甲苯	$y=5740.1x-4105.6$	0.9994
对二甲苯	$y=5106x-2976$	0.9998
邻二甲苯	$y=125762x+92751$	0.9992
甲烷	$y=53526x+110989$	0.9993
乙烷	$y=74617x+68023$	0.9992
丙烷		0.9987

根据检测器的灵敏度、线性要求与地下水中有机的含量范围，取标准储备液配成有机物浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mg/L 的标准系列，按选定的分析条件进行分析，然后绘制出浓度-峰面积标准校正曲线(表 1)。

4.3 方法的检测限、精密度和回收率

在样品量、实验条件和进样量一定不变的情况

下，各有机物的最低检测限在 0.03~1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。对含不同浓度有机物的同一样品，在同一实验条件下进行重复测定,精密度(RSD)为 1.3%~4.6%。在同一样品中加入 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准物后进行测定,回收率为 99.5%~100.1%。详细情况见表 2。

5 样品的分析步骤

(1)水样的采集和贮存

在采样现场将所取的地下水样经定性滤纸过滤,除去悬浮物质后,用抽过真空的玻璃瓶灌取水样 500mL,密封保存,在温度不超过 4℃的条件下于 2 周内分析测试。

(2)样品的分析

在分析测试时，将水样瓶经振荡器振荡 5min (频率 300 次/min),静置 30min 后,抽取 10mL 水样，置于 22mL 顶空瓶中,加入 2g 氯化钠加盖密封。按选定的分析条件,启动顶空进样器和气相色谱仪,以保留时间进行定性分析、以峰面积(或峰高)进行定量分析。分析测试结果见图 2,从图中可以看出,获得 C₁—C₆(甲烷—己烷)完整的可溶气态烃的组成和苯系物的主要组分，而且各单体组分的峰高与峰面积比较清晰，表明图谱的分离条件较好。

6 结束语

应用新方法与传统方法对同一样品进行对比分析,不仅获得可溶气态烃和苯系物相同的组分,而且

表 3 内蒙古海拉尔盆地地下水中有机组分对比

Table 3 Organic components in groundwater in Hailar Basin

地区	样号	可	溶	气	态	烃	苯		系	物
		甲烷	乙烷	丙烷	丁烷	苯	甲苯	对二甲苯	邻二甲苯	
背景值	12-1	1.41	0.34	0.04	0.70	0.08	0.13	0.09	0.06	
	14-1	4.97	2.10	0.64	2.17	0.49	0.25	0.20	0.10	
	28-1	1.67	0.09	0.00	0.19	0.07	0.16	0.08	0.04	
	19-2	7.48	2.33	4.25	3.21	0.77	0.49	0.24	0.12	
	40-1	2.54	1.11	0.22	0.66	0.37	0.07	0.05	0.03	
	40-3	4.95	1.16	3.08	6.96	3.20	0.44	0.67	0.50	
	均值	3.84	1.19	1.37	2.32	0.83	0.26	0.22	0.14	
异常区	巴斜 2	77.11	62.05	54.88	19.17	23.30	6.21	8.07	2.52	
	42-2	22.51	6.16	8.26	3.25	1.73	1.89	0.74	0.34	
	均值	49.81	34.10	31.57	11.21	12.52	4.05	4.41	1.43	

注:单位为 mg/L

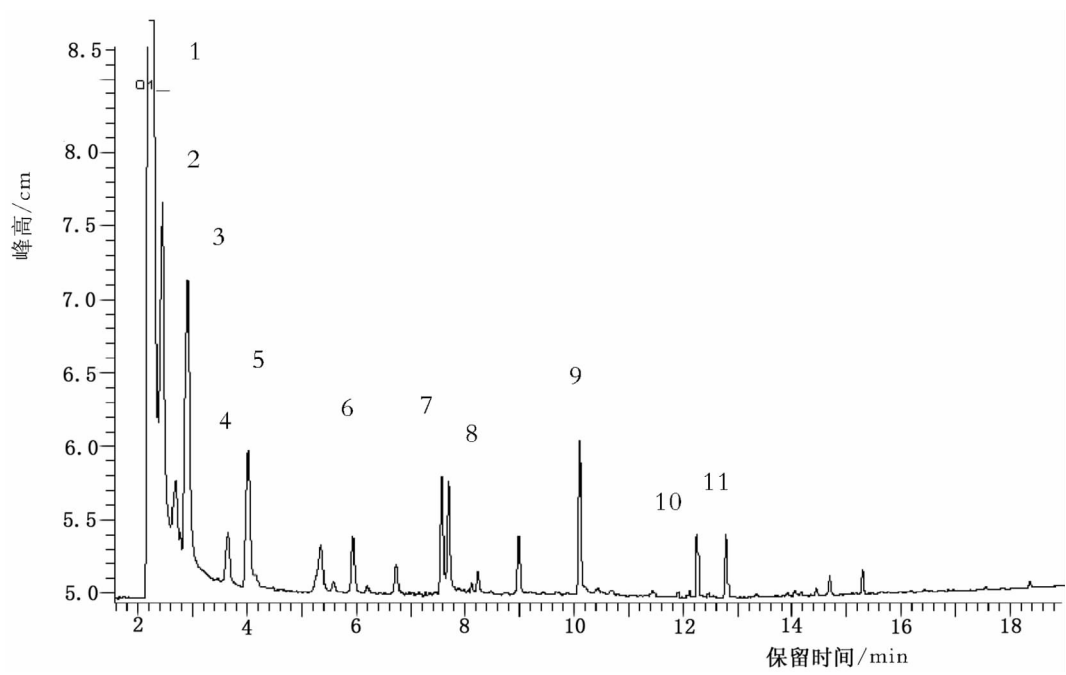


图 2 油田水样品 HS-GC 法色谱图

Fig. 2 HS-GC chromatogram of water sample from oil field

1—甲烷;2—乙烷;3—丙烷;4—异丁烷;5—正丁烷;6—正戊烷;7—苯;8—正己烷;;9—甲苯;10—对二甲苯;11—邻二甲苯

含量相差较小,最大误差小于 0.06%,为水化学找油提供了技术支撑。新方法具有灵敏度、精密度、自动化程度高和速度快的特点,由于不用有机试剂萃取,无毒、无污染,有利于环境保护。应用新方法检测地下水中可溶气态烃和苯系物的组成与含量,预测含油气远景,取得了良好的地质效果。从表 3 可以看出,海拉尔盆地背景区上述有机组分的含量较低,而异常区的含量要高出十余倍,据此评价海拉尔盆地贝尔凹陷的巴斜 2 区和贝 42-2 区是油气富集的有力区块,后来被油气勘探所证实。

致谢: 本文得到中国石化石油勘探开发研究院化探研究所刘崇禧教授级高级工程师的指导和帮助,在此表示感谢。

参考文献

[1]蔡映宝. 地层水中苯系物的色谱分析方法及其石油地质意义[J].石油实验地质,1982,(1):56-60.
[2]崔秀荣. 水中气态烃的脱气方法[J].石油实验地质,1982,(4):304-305.
[3]许涛. 苯系物测定方法的研究[J].四川环境,2003,22(4):44-48.
[4]饶竹,李松,佟伯岭,等.顶空气相色谱法测定水中的苯系物[J].岩矿测定,2004,23(2):97-101.
[5]李凌波,闫松,曾向东,等.油田采出水中有机物组成分析[J].石油化工,2002,31(6):472-475.
[6]高士严,张明时.溴化衍生气相色谱测定痕量苯系物的方法研究[J].贵州师范大学学报(自然科学版),1998,16(2):40-43.
[7]刘崇禧,孙世雄.水文地球化学找油理论与方法[M].北京:地质出版社,1988.