

doi: 10.11720/wtyht.2021.1482

胡斌,李广之.油气化探分析测试质量监控与评估方法探讨[J].物探与化探,2021,45(4):1043-1047.http://doi.org/10.11720/wtyht.2021.1482

Hu B, Li G Z. A discussion on quality monitoring and evaluation methods for oil and gas geochemical analysis and testing[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2021, 45(4): 1043-1047. http://doi.org/10.11720/wtyht.2021.1482

油气化探分析测试质量监控与评估方法探讨

胡斌,李广之

(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 214126)

摘 要: 油气化探分析测试质量的监控与评估在现行各标准规范中规定不够详尽,质量要求上也存在一定的差异。本文通过对现行有效的国家标准、行业标准和企业标准相关内容的比较并结合多年质量管理经验,对油气化探分析测试工作中常用的监控和评估方法进行了系统的分析和评价。同时,在对比研究各标准对允许误差和合格率规定的基础上,指出了其他标准在质量规定上低于国家标准,需要及时对其进行制修订,并呼吁加快研制油气化探标准,保证量值准确溯源,促进和提升油气化探分析测试质量监控水平。

关键词: 油气化探;分析测试;质量监控;质量评估

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2021)04-1043-05

0 引言

油气化探作为油气资源勘探的重要辅助手段和工作方法,需要通过分析测试技术对勘探研究区内大量样品进行各类油气地球化学指标的分析测试,然后根据测试结果并结合地质实际开展区域内含油气性的预测和解释评价^[1-3]。所以说分析测试数据是开展油气化探工作必不可少的重要基础支撑,其质量的优劣程度直接影响到油气化探解释评价的准确性、可靠性。

通常情况下,油气化探项目动辄要分析数以千、万计的样品,平均每件样品 3~5 个测试项目,工作量巨大,耗时短则十余天,长则需要数月,对于分析测试的质量监控和管理是一项重要的系统工程^[4]。除了常规的实验室质量保障体系外,还需要根据样品类型、工作区域、项目设计以及测试项目等因素预先做好分析测试质量的监控方案,样品分析测试完成后还需要对全部监控结果进行统计分析,进而对分析测试数据整体进行质量评估。

本文深入研究了现行国家标准、行业标准及企业标准中对油气化探测试质量监控和评估有关规定

的内容,结合作者多年质量管理经验,较为系统地分析了油气化探测试中 6 种常用质量监控方法的使用方法和监控效果。同时,结合对各标准中有关允许误差和合格率等质量评估规定的对比研究结果,可以清晰了解各标准对质量要求的差异,从而指导测试人员及质量管理人员在实际分析测试工作中,如何科学运用质量监控方法组合,保证整批样品分析测试质量,进而为油气化探后续解释评价工作提供准确、可靠的分析数据。

1 质量监控与评估的方法依据

当前,我国油气化探工作的实施主要依据国家标准《石油与天然气地表地球化学勘探技术规范》(GB/T 31456—2015),其中“8.2”测试要求条款中,对于样品测试的要求主要参照国家标准《油气地球化学勘探试样测定方法》(GB/T 29173—2012)执行,测试质量监控应按经认证或认可的该实验室质量管理体系程序文件检查^[5]。GB/T 29173—2012“14.2”中对于测试质量仅以精密度作为衡量指标,在同一实验室内,在同一测试条件下对同一样品进行的两次独立测试结果,其绝对差值不得超过重复

收稿日期: 2020-10-13; 修回日期: 2021-02-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC0604902)和中国石化科技部项目(P20041-2)联合资助

作者简介: 胡斌(1971-),男,高级工程师,主要从事油气地球化学分析测试技术研究工作。Email:hubin0551@sina.com

性限(repeatability limit, r),或超过重复性限 r 的情况不超过 5%,并给出了当前油气化探常规的 9 种测试方法的重复性限 r 计算公式^[6]。根据国家标准《测量方法与结果的准确度(正确度和精密度)第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2—2004),此公式一般由标准起草单位组织多家实验室进行比对试验后根据结果确定^[7]。一般在正常测试工作中,一个批次的油气化探样品不涉及不同实验室进行测试,所以不适用再现性限(reproducibility limit)作为精密度衡量方法。

除国标外,涉及油气化探测试工作的还有一些行业标准,前面提及的 GB/T 31456—2015 和 GB/T 29173—2012 分别是由石油天然气行业标准 SY/T 6062—2008 和 SY/T 6009—2003 升级而成,现在这两个行标已经废止。现行有效的是地质矿产行业标准《石油天然气地球化学勘查技术规范》(DZ/T 0185—1997),其“6.4”条款中专门对测试质量的监控做了要求,涉及了监控的方式、误差允许范围和评估标准等^[8]。另外,地质矿产行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范第 14 部分:石油地质样品测试》(DZ/T 0130.14—2006)中也提及了油气化探测试的过程控制,并要求参照油气化探行业标准执行,其“3.6.8”条款中,对酸解烃等 9 个测试方法的重复分析的相对偏差允许范围做了规定^[9]。

中国地质调查局 2012 年组织编制了地质调查技术标准《海域石油及天然气地球化学勘查技术规范》(DD2012-09),属于企业标准级别,其中第 8 部分对海域油气化探的样品测试做了相应的规定和要求,“8.5”条款专门规定了质量监控的方法以及合格率的判断标准,各测试方法的相对误差允许范围要求与前面所述的地质矿产行业标准基本一致。

2 质量监控方法

油气化探分析测试中的质量监控方法在各标准规范中没有作统一要求,如 DZ/T 0185—1997 中要求做不少于基本样 10% 的平行检查和不少于基本样 3% 的密码检查;DD2012-09 中除了平行样($\geq 10\%$)和密码样(1%~5%)两种方法以外,还规定了使用标准样、空白样、异常点复测等监控方法;国标 GB/T 29173—2012 中对质量监控的方法没有涉及。各实验室可以根据工作实际,选择以下较常使用的质量监控方法组合和监控频次,以保证测试数据的准确可靠。

2.1 标准物质和管理样

分析测试工作中的标准物质是量值溯源的根本依据,也是测试数据准确性的保证。对样品数量较大、分析周期较长的同一批样品,标准物质还承担精密度日常监控的重要作用,通过日常质量监控图来保证分析周期内不会产生明显的系统误差。

遗憾的是,油气化探至今尚没有统一的标准样^[10],各实验室一般使用自制的“管理样”代替标样进行质量监控。在现行常规测试项目中,只有游离烃、顶空气轻烃两个测试项目不需要样品前处理,可以使用标准气体样品准确定量和溯源,其他测试项目因为前处理阶段标样缺失,在量值溯源方面存在缺陷,造成了实验室之间分析数据无法比对,更无法组织有效的能力验证活动,大多油气化探测试项目或参数无法实施外部质量控制。利用管理样进行质量监控时,通常管理样要以密码检查样的方式统一编码,按 3%~5% 比例等间距安插至待测样品中。测试人员自主质量监控,大多情况下也选择使用管理样。

2.2 平行检查样

这里专指明码检查样,主要用于无法分割样品的质量监控,如顶空间轻烃、游离烃等项目采用瓶装样品,无法制备密码检查样,只能采用平行检查的方式进行质量监控。通常标气、异常点、平行检查样品总体数量不得低于总样数的 10%。对于质量管理来说,明码监控属不得已为之,测试人员可通过多次测试选取两个接近结果,故其公信度大打折扣。

2.3 异常点复测

平行样检查的一种方式,对测试结果中异常高值和异常低值样品进行复测检查,确保异常值的真实可靠性,对油气化探后期的异常圈定和评价具有重要意义。异常点复测比例根据测试结果而定,一般比例不超过 3%。

2.4 密码检查样

油气化探测试中最常使用的质量监控方法,也是质量评估的重要依据,比例一般不少于总样数的 5%。要从样品加工阶段进行密码样的部署和安插,密码样与原样品应间隔一定的距离,按检测编号规则和其他样品一起统一编号后流转。

2.5 空白试验

紫外、荧光检测芳烃时,所用萃取溶剂本身可能会含有痕量芳烃^[11],热释汞项目中所用样品舟易污染而造成本底值较高,这些情况都会对检测结果造成较大影响,需要随时监控空白本底。其他油气化探项目一般不需要进行空白试验。

2.6 外检

只有发生较大质量事故或委托方对样品测试质量发生质疑等情况下,才会选择一定比例的样品送至另外一家实验室进行外部质量检查,由于标准样的缺失,加之国内油气化探实验室数量较少,各实验室间技术能力和检测范围参差不齐,该方法操作上有一定的困难。

3 质量评估方法

3.1 允许误差

油气化探分析测试中除国标外,其他标准对于重复分析的结果均采用相对偏差进行衡量,其计算公式为:RE%=[(A-B)/(A+B)]×100%,并根据检测方法和组分含量范围的不同,约定了从 10% 到

30%不等的相对偏差允许范围,含量过低则不计误差或以绝对误差允许值的形式约定。国标 GB/T 29173—2012 中的重复性限 r 的计算通过与两次测试结果平均值 m 的函数关系式得出。由于重复性限 r 建立在各个测试项目大量重复测试的基础上统计得出,所以不同测试项目的 r 有不同的计算公式。

为便于比较不同标准对允许误差的要求区别,我们可以假定一组测试数据,分别按照各标准的规定和要求,计算出超差的测量数据允许的上限值和下限值。由于除国标外,行业标准及其他标准允许误差规定基本一致,故其他标准之间不需再作比较。通过表 1 中数据的对比,可以明显看出,国标中对于误差的允许范围更窄,其极差值仅为其他标准的 50%左右,远远严格于其他标准。

表 1 油气化探常规测试项目不同标准方法允许误差对比
Table 1 Allowable errors of different standard methods for conventional test items

测试项目	假定测定值	行标方法			国标方法		
		下限	上限	极差	下限	上限	极差
酸解烃/ ($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	8.0	4.3	14.9	10.6	5.3	11.7	6.5
	80.0	48.0	133.4	85.4	62.6	100.9	38.3
	180.0	120.0	270.0	150.0	146.8	218.7	71.9
顶空 $\varphi(\text{CH}_4)/10^{-6}$	8.0	4.3	14.9	10.6	5.5	11.3	5.8
	80.0	48.0	133.4	85.4	62.7	96.5	33.8
	180.0	120.0	270.0	150.0	145.7	220.7	75.0
热释烃/ ($\mu\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)	8.0	4.3	14.9	10.6	5.8	10.7	5.0
	80.0	48.0	133.4	85.4	64.7	98.7	34.0
	180.0	120.0	270.0	150.0	146.5	220.9	74.4
荧光 $w(\text{B})/10^{-9}$	30.0	20.0	45.0	25.0	22.7	38.9	16.3
	120.0	88.7	162.4	73.7	99.3	143.6	44.3
蚀变碳酸盐 $w(\Delta\text{C})/10^{-2}$	0.8	0.6	1.1	0.5	0.7	0.9	0.3
	2.2	1.8	2.7	0.9	2.0	2.5	0.5
热释汞 $w(\text{Hg})/10^{-9}$	8.0	5.3	12.0	6.7	5.9	10.2	4.3
	15.0	11.1	20.3	9.2	12.5	17.7	5.2
	25.0	20.5	30.6	10.1	21.8	28.4	6.6

3.2 合格率的判断

标样或管理样肩负测试数据准确性重任,如与标准值差异超出允许范围,必须查清原因,必要时邻近样品乃至同批样品要进行复测检查,因此标样和管理样的密码检查必须无一超差,是 100%的合格率。

平行检查样和密码检查样的合格率各行业标准中规定差异不大,DZ/T 0185—1997 中规定平行检查的合格率达到 85%,密码抽查一次合格率酸解烃和水溶烃法为 80%; ΔC 、测汞、微量元素及轻烃法为 75%;紫外吸收光谱与荧光光谱等其他方法为 70%。DZ/T 0130—2006 中对于石油地质样品要求试样重复分析的相对偏差合格率大于 80%,则判定此批样品分析测试质量合格。DD2012-09 中测试质量合格

的要求是明码检查合格率 85%以上、密码检查合格率 80%以上。国家标准 GB/T 29173—2012 中对合格率表述不够明确,但要求重复分析的绝对差值超过重复性限 r 的情况不超过 5%,可以理解为重复分析监控的合格率应不低于 95%,这样的质量标准要求对于管理样监控偏低,而对于密码样监控则偏高。

3.3 其他评估指标

质量评估中还会关注报出率指标,如 DZ/T 0185—1997 中报出率要求不低于 80%,DD2012-09 中要求报出率要达到 70%以上。对于常规的 9 种化探测试项目,一般实验室所采取的以现代分析仪器为主的分析方案组合基本都能满足检出限要求,主要指标的报出率均可达到 100%。

质量监控图因为是根据标样或管理样的监控数据做出的更直观的表达方式,实验室作为长期质量跟踪和实时监控是很有必要的,但对于某一批次样品的质量评估不是必要的参照指标,可根据分析周期的长短选择使用。

4 发展展望与建议

油气化探分析测试质量的监控和评估是一项重要的工作内容,监控和评估的方法建立在长期经验积累基础上,质量标准要求应以满足油气化探科研生产需要为原则。当前,油气化探根据勘探阶段的不同,划分为概查、普查、详查、精查等4个阶段,各阶段的地质任务和评价目标不同,对测试质量的允许误差要求也应做不同的规定,有时允许误差要求过分严格没有必要,不会对解释评价造成影响,反而有可能造成测试资源的浪费。

测试质量评估关注测试数据的准确度和精密度,油气化探标准样的缺失使得部分项目测试结果的准确性难以精确评估,对分析测试质量的监控和评估造成较大影响,各实验室应在管理样制备、使用以及保存等经验基础上,积极探索研制全国统一的油气化探标准样,促进油气化探测试质量监控和评估方法体系的完善和发展。

油气化探分析测试质量的监控和评估仅仅依据分析测试方法标准还远远不够,其质量管理应是一个系统工程,必须和实验室的质量管理体系进行紧密结合,并使之有效运行,从“人、机、料、法、环”等各环节进行全方位把控,鉴于油气化探分析测试具有一定的学科领域特殊性,建议各实验室结合自身实际编制质量监控和评估的作业指导书,规范质量管理。

5 结论

1) 油气化探测试质量监控和评估方法在现行各标准规范中未做统一具体规定,其质量要求亦存在较大差别。

2) 不同质量监控方法使用条件和监控目的有所不同,应根据测试项目及分析条件选择适合的监控方法组合和监控频次。

3) 现行国标 GB/T 29173—2012 在允许误差和合格率要求上远远严格于其他标准,根据标准的选用原则,应优先选用国家标准。行业标准、企业标准等其他标准需要及时启动标准修订工作。

参考文献 (References):

- [1] 李广之,胡斌.中国油气化探分析技术新进展及发展方向[J].天然气地球科学,2013,24(6):1178-1180.
Li G Z, Hu B. The latest progress of the analytical techniques of the petroleum geochemical exploration in China: Problems and development direction[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(6): 1178-1180.
- [2] 汪双清,孙玮琳.油气地球化学勘查中的分析测试技术与方法[J].岩矿测试,2005,24(4):271-274.
Wang S Q, Sun W L. A review on methodology in oil and gas geochemical exploration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(4):271-274.
- [3] 蒋涛,汤玉平,李武,等.分析和认识我国油气化探技术[J].物探与化探,2011,35(1):7-10.
Jiang T, Tang Y P, Li W, et al. A tentative discussion on some problems concerning oil and gas geochemical exploration technique in China[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2011, 35(1):7-10.
- [4] 王强,王刚峰,李强.油气化探测试技术与质量保证[J].科技创新导报,2015,33(1):143-144.
Wang Q, Wang G F, Li Q. Testing technology and quality assurance of geochemical exploration samples for oil and gas[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2015, 33(1):143-144.
- [5] GB/T 31456—2015 石油与天然气地表地球化学勘探技术规范[S].北京:中国标准出版社,2015.
GB/T 31456—2015 Technical specification for surface oil and gas geochemical exploration[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [6] GB/T 29173—2012 油气地球化学勘探试样测定方法[S].北京:中国标准出版社,2013.
GB/T 29173—2012 Determination method for samples of geochemical exploration for oil and gas[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [7] GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[S].北京:中国标准出版社,2005.
GB/T 6379.2—2004 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [8] DZ/T 0185—1997 石油天然气地球化学勘查技术规范[S].北京:中国标准出版社,2004.
DZ/T 0185—1997 Technical specification for oil and gas geochemical exploration[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.
- [9] DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].北京:中国标准出版社,2007.
DZ/T 0130—2006 The specification of testing quality management for geological laboratories[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [10] 谢学锦,孙忠军.油气化探全国扫面计划[J].地质通报,2009,28(11):1536-1538.
Xie X J, Sun Z J. Hydrocarbon surface geochemistry—national reconnaissance[J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(11):1536-

1538.

[11] 胡斌,李广之,吴向华,等.岩屑荧光录井技术及荧光指标量化方法[J].天然气地球科学,2007,18(1):121-122.

Hu B, Li G Z, Wu X H, et al. Discussion on cutting fluorologging technique and quantitative method [J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1):121-122.

A discussion on quality monitoring and evaluation methods for oil and gas geochemical analysis and testing

HU Bin, LI Guang-Zhi

(Wuxi Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, Sinopec, Wuxi 214126, China)

Abstract: The quality monitoring and evaluation of oil and gas geochemical analysis and testing are not detailed enough in the current standards and specifications, and there are also some differences in quality requirements. Based on a comparison of related contents of the effective national standards, industry standards and enterprise standards and combined with many years of experience in quality management, this paper systematically analyzes and evaluates the monitoring and evaluation methods commonly used in oil and gas geochemical analysis and testing. At the same time, based on the comparative study of the allowable error and the qualified rate of each standard, it is pointed out that the other standards are lower than the national standards in quality and need to be revised in time. This paper also calls for speeding up the development of standard samples for oil and gas geochemical exploration, ensuring the accurate tracing of quantitative values, and promoting and improving the quality monitoring level of oil and gas geochemical analysis and testing.

Key words: oil and gas geochemical exploration; analysis and testing; quality monitoring; quality evaluation

(本文编辑:蒋实)