

气相色谱法测定油气化探样品中酸解烃的研究

陈卫明, 肖细炼, 李庆霞, 薄 玮, 张 勤

(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要: 本文通过改进传统制备酸解烃样品的单套脱气装置, 采用多套酸解烃脱气装置, 建立了自动进样-毛细管柱气相色谱法测定油气化探样品中酸解烃的分析方法, 并对主要仪器分析条件及质量监控方法进行了讨论。结果表明, 样品在真空 40℃ 水浴条件下酸解反应 10 min, 酸解烃脱出气储存于密封瓶中供气相色谱检测, 方法检出限为 0.007~0.057 $\mu\text{L}/\text{kg}$, 精密度(RSD, $n=12$)为 0.8%~1.1%。对 105 件样品 2 次独立测试结果的相对偏差为 0.01%~19.66%, 平均值为 7.81% (以甲烷计算)。该方法能够满足油气化探酸解烃样品分析的质量要求, 并在天然气水合物勘查中取得了较好的应用效果。

关键词: 气相色谱法; 酸解烃; 天然气水合物; 油气化探样品

中图分类号: O657.63; TE122 **文献标识码:** A

酸解烃方法是地表烃类气体测量法中的一种, 是油气化探的重要指标。20 世纪 70 年代, 美国 Horvitz^[1] 报道了将样品酸解加热处理并进行脱气的方法。我国化探研究者引进了这一技术, 在进行大量摸索实验的基础上探索出我国现行的酸解烃处理和测试技术, 对应的测试方法主要有油气地球化学勘探试样测定方法 GB/T 29173—2012。酸解烃方法不仅在地表油气地球化学勘查中取得了较好的勘探效果, 在海上油气地球化学勘查及天然气水合物的异常指示方面也取得了成功^[2-11]。酸解烃样品前处理的关键技术在于酸解烃脱气装置的真空度和密闭性, 随着色谱分析技术和数据处理技术的发展, 酸解烃测试技术也得以不断进步。为了适应不同油气化探样品的分析需要和提高酸解烃的前处理效率, 各实验室不断对酸解烃脱气装置进行优化和改进^[12-18]。目前, 酸解烃样品制备普遍为单套脱气装置, 样品需要量大, 检测方式为手动注射进样, 工作效率低, 很难满足大批量油气化探样品分析测试的要求, 并且尚未建立除甲烷以外的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 组分的质量要求。因此, 急需研究建立准确、高效的酸解烃分析新技术, 为油气化探、多目标地球化学调查等提供实验测试技术支撑。本文研究了酸解烃样品的称

样质量、酸解温度、酸解反应时间等前处理条件, 并对自动进样-毛细管柱气相色谱法测定油气化探样品中酸解烃的分析方法以及质量保证和质量控制方法进行了具体讨论。

1 实验部分

1.1 仪器装置和主要试剂

GC-2010 气相色谱仪(配 AOC5000 自动进样器、FID 检测器, 日本岛津公司); HP-PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ 石英毛细管柱(50 m \times 0.53 mm ID \times 15 μm 液膜厚); 电热恒温水浴锅(HH-4 型, 北京科伟永兴仪器有限公司); 旋片式真空泵(2X-8 型, -0.1 MPa, 上海真空泵厂有限公司); 10 mL 气密性注射器(澳大利亚 SGE 公司); 250 μL 气密性自动注射器(汉密尔顿有限公司); 2.0 mL 自动进样瓶(美国安捷伦公司)。

酸解烃脱气装置: 由真空泵、真空表、恒温水浴锅、玻璃下口瓶、止血钳、密封塞、玻璃脱气管、平底烧瓶(500 mL)、硅胶管、玻璃三通、玻璃直通等组成的真空系统。

$\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 混合标准气体 1 ($\mu\text{L}/\text{L}$): 甲烷 99.5、乙烷 10.0、乙烯 9.6、丙烷 10.4、丙烯 10.0、异丁烷

收稿日期: 2014-11-14; 修回日期: 2015-10-30; 接受日期: 2015-11-08

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(12120114004101, 12120113015400); 中央级公益性科研院所基本科研业务费资助项目(AS2010J03)

作者简介: 陈卫明, 硕士, 高级工程师, 主要从事化学分析测试及研究。E-mail: chenweiming320@163.com。

10.4、正丁烷 10.6、异戊烷 10.1、正戊烷 11.1,由北京市华元气体有限公司配制。

$C_1 \sim C_5$ 混合标准气体 2 ($\mu\text{L/L}$): 甲烷 11.2、乙烷 1.8、乙烯 1.8、丙烷 1.9、丙烯 1.8、异丁烷 1.9、正丁烷 1.9、异戊烷 1.9、正戊烷 1.9,由北京市华元气体有限公司配制。

1.2 酸解烃样品前处理实验

将土壤样品在阴凉通风处自然晾干,破碎,过 0.419 mm(40 目)筛,混匀。缩分后取约 200 g 储存于牛皮纸样品袋中,待测。酸解烃法是在真空和水浴恒温条件下,试样经稀盐酸分解,释放出来的气体经碱液吸收除去二氧化碳。剩余气体驱赶至量气管,计量所脱出的气体体积并用排水集气法将其保存在密封的密封瓶中备用。注入一定量所脱出的气体,进行气相色谱测定,用外标法进行定性和定量计算含量。酸解烃脱气装置和脱气方法参考国家标准 GB/T 29173—2012。

1.3 气相色谱分析条件

进样口温度 180℃,高纯氮气载气,柱压力 60.9 kPa,柱流速 5.82 mL/min;氢气流量 47 mL/min,空气流量 400 mL/min,尾吹氮气流量 30 mL/min;检测器温度 230℃;进样模式为分流进样(分流比 5:1),自动进样速度 100 $\mu\text{L/s}$,进样量 100 μL 。

$C_1 \sim C_5$ 混合标准气体升温程序:初始温度 90℃,保持 1 min;以 40℃/min 升至 180℃,保持 2.1 min。该程序用时 5.35 min。

2 结果与讨论

2.1 酸解烃样品分析方法

2.1.1 酸解烃脱气装置的改进

在国标 GB/T 29173—2012 中单套酸解烃脱气装置的基础上,实验安装了 10 联脱气管的酸解烃脱气装置。整个装置达到真空要求后,可用止血钳将脱气管的连接处断开使之成为 10 套独立的系统。

在制样过程中,将脱气装置抽真空至接近 -0.1 MPa,关掉真空泵,15 min 后压力降低量不超过 0.01 MPa 即能满足制样所需的真空度。系统的真空度对脱气体积有直接的影响,而系统真空度的高低取决于真空泵的抽气功率。经实验发现,采用旋片式真空泵对改进后的脱气装置抽真空 4~5 min,关掉真空泵 15 min 后压力几乎没有降低,能够达到实验所需的真空要求。酸解烃样品的脱气体积一般为 4~9 mL。改进后的酸解烃脱气装置每个制样周期可同时制备 10 个样品,替代了国标中每次只能制备

1 个样品的前处理方法,有效地提高了脱气效率。

2.1.2 盐酸浓度

分别用浓度为 1:6 和 1:3 (V/V) 的盐酸酸解样品,统计酸解烃甲烷 C_1 、酸解烃 ΣC_{2+} (重烃,乙烷至戊烷之和)测定结果。1:6 盐酸比 1:3 盐酸酸解得到的甲烷总含量略高,32 件样品酸解烃甲烷总含量的相对偏差为 0.48%。1:6 盐酸比 1:3 盐酸酸解得到的 ΣC_{2+} 总含量略低,32 件样品酸解烃 ΣC_{2+} 总含量的相对偏差为 7.79%,两种酸度测定结果并无显著的差异。统计 1:6 和 1:3 盐酸两种酸度条件下的 7 组重复样酸解样品,得到甲烷的相对偏差为 0.01%~5.62% (平均值 2.42%) 和 0.43%~24.64% (平均值 6.69%)。可见,浓度为 1:6 的盐酸的酸解烃甲烷结果更稳定些,重现性更好。因此,盐酸浓度的条件实验中确定盐酸浓度为 1:6。值得注意的是,盐酸极易腐蚀管路,使用中要定期检查酸解烃脱气装置的密闭性,及时更换被腐蚀的硅胶管。

2.1.3 称样质量

将同一样品分别称取 2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 g 进行酸解脱气,3 次平行实验测定的平均值见表 1。随着称样质量减少,甲烷和 ΣC_{2+} 含量有所下降,特别是低含量的 $C_4 \sim C_5$ 组分,仪器分析灵敏度明显降低。本次样品酸解烃甲烷分析相对偏差能够满足我国地质矿产行业标准 DZ/T 0130—2006 的规定,称样量为 2.0 g 和 40.0 g 时,酸解烃甲烷含量与平均值相比偏离较大。样品量少,分析灵敏度不够则影响分析结果的准确度和重现性;样品量过大,则酸解反应剧烈,浪费试剂并在仪器分析过程中容易产生记忆效应。由实验可得,当样品含量较高时,可适当减少称样质量,称取 10.0 g 样品即能满足仪器分析灵敏度的要求。大多数油气化探酸解烃样品的称样量为 20.0 g 时,谱图清晰,组分检出率较高,与 40.0 g 称样质量的分析结果无显著差异,能够满足酸解烃样品分析的需要。

2.1.4 酸解反应温度

将同一样品分别在 20℃ 室温条件下和水浴温度为 30℃、40℃、50℃ 加热条件下酸解样品,3 次平行实验测定的平均值见表 2。水浴温度在 20~50℃ 范围内,随着水浴温度升高,甲烷和 ΣC_{2+} 含量有所增加。本次样品酸解烃甲烷分析相对偏差能够满足行业标准 DZ/T 0130—2006 的规定,在 20℃ 和 50℃ 水浴温度条件下酸解烃甲烷的含量与平均值偏离较大。实验发现,水浴加热能够加快反应速度,水浴温

度越高,样品反应越剧烈,产生气泡快速增多。测试结果证实,水浴温度低,酸解烃分析结果的重现性较差。综合考虑,确定酸解烃分析的水浴温度为40℃。

2.1.5 酸解反应时间

酸解样品时,缓慢加入稀盐酸,边加酸边摇晃样品瓶使样品充分反应。将同一样品分别设定酸解反应时间为5、10、15、30 min,3次平行实验测定的平均值见表3。酸解反应时间在5~15 min范围内,随着时间增加,甲烷和ΣC₂₊含量略微升高;继续延长反应时间,甲烷含量有所降低,可能是受到酸解烃脱气装置的密闭性影响。本次样品酸解烃甲烷分析相对偏差能够满足行业标准DZ/T 0130—2006的相关

规定,各反应时间条件下酸解烃甲烷的含量与平均值偏离不大。本研究分析的油气化探样品多为油田和天然气水合物区地表土壤样品,一般酸解反应时间为10 min左右即可反应完全,而且能够得到较高的灵敏度和较好的重现性。

2.2 气相色谱分析条件的确定

2.2.1 自动进样与定性定量分析方法

实验中采用AOC5000自动进样器-GC-2010气相色谱仪、HP-PLOT Al₂O₃/KCl毛细管柱对气体样品进行检测。进样器配备了CTC 250 μL自动进样针套装,进样量设定为100 μL。通过软件设置,可一次性完成98个酸解烃样品的分析检测,分析效率大为提高。

表1 不同称样质量酸解烃分析结果

Table 1 Analytical results on the determination of acidolysis hydrocarbons at different sample weight

样品 编号	质量 (g)	酸解烃含量 (μL/kg)										甲烷相对偏差 (%)
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	ΣC ₂₊	
787	2.0	146.22	6.74	0.10	3.64	0.11	0.32	0.33	0.37	0.17	11.79	7.19
	5.0	146.52	9.28	0.16	3.48	0.13	1.12	1.27	0.82	0.23	16.49	7.00
	10.0	152.12	9.29	0.19	4.45	0.14	1.33	1.28	0.59	0.20	17.45	3.44
	20.0	163.81	9.82	0.08	4.26	0.10	1.21	1.21	0.73	0.24	17.65	3.97
	40.0	179.05	10.88	0.08	4.90	0.09	1.29	1.21	0.88	0.62	19.94	13.65
666	2.0	525.97	36.68	0.20	17.06	0.11	5.07	4.52	1.97	1.07	66.66	12.18
	5.0	564.78	41.03	0.14	18.75	0.10	5.24	6.20	4.45	2.00	77.91	5.70
	10.0	609.31	43.32	0.13	21.17	0.11	6.53	6.14	4.81	1.74	83.95	1.73
	20.0	636.13	45.85	0.13	21.64	0.07	6.52	6.55	5.09	1.81	87.65	6.21
	40.0	658.47	48.42	0.17	22.77	0.07	6.23	6.49	5.09	1.92	91.14	9.94
727	2.0	1235.61	96.82	0.37	53.15	0.27	17.64	13.36	13.33	3.95	198.87	8.68
	5.0	1276.29	102.45	0.30	57.24	0.24	19.83	17.16	14.76	5.62	217.60	5.67
	10.0	1386.73	115.07	0.23	65.02	0.17	20.38	18.15	18.69	6.84	244.56	2.49
	20.0	1432.70	122.20	0.16	69.06	0.14	21.13	19.28	17.85	6.41	256.22	5.89
	40.0	1433.75	125.79	0.16	70.96	0.17	21.46	19.75	18.30	6.55	263.14	5.97

表2 不同反应温度酸解烃分析结果

Table 2 Analytical results on the determination of acidolysis hydrocarbons at different reaction temperature

样品 编号	温度 (℃)	酸解烃含量 (μL/kg)										甲烷相对偏差 (%)
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	ΣC ₂₊	
819	20	60.55	10.10	0.29	4.26	0.20	0.61	1.41	0.49	0.54	17.92	5.07
	30	63.19	10.13	0.27	4.22	0.23	0.63	1.45	0.49	0.53	17.95	0.94
	40	63.95	10.27	0.31	4.33	0.24	0.57	1.41	0.45	0.55	18.12	0.25
	50	67.46	11.07	0.38	4.69	0.25	0.60	1.59	0.50	0.58	19.67	5.76
35	20	216.51	13.25	0.26	4.84	0.13	1.29	1.27	1.14	0.46	22.65	8.06
	30	234.62	13.92	0.28	5.05	0.22	1.19	1.35	3.16	0.38	25.53	0.37
	40	240.45	14.22	0.28	5.15	0.21	1.07	1.26	4.42	0.44	27.05	2.10
	50	250.42	14.69	0.33	5.30	0.19	1.19	1.35	3.73	0.41	27.18	6.34
33	20	953.57	78.00	0.17	28.54	0.13	8.40	8.25	5.90	3.20	132.594	5.72
	30	1020.38	80.51	0.25	29.30	0.19	8.31	8.69	5.30	2.48	135.039	0.89
	40	1033.13	81.89	0.28	30.67	0.15	8.44	10.12	6.63	3.40	141.587	2.15
	50	1038.51	82.73	0.36	30.88	0.20	9.09	9.91	7.29	3.66	144.129	2.68

表3 不同反应时间酸解烃分析结果

Table 3 Analytical results on the determination of acidolysis hydrocarbons at different reaction time

样品 编号	时间 (min)	酸解烃含量 ($\mu\text{L}/\text{kg}$)									甲烷相对偏差 (%)	
		CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{C}_5\text{H}_{12}$		ΣC_{2+}
374	5	959.49	30.70	0.11	11.38	0.14	2.72	3.51	1.76	0.99	51.31	1.12
	10	966.95	32.46	0.26	11.26	0.16	3.39	3.61	1.97	1.02	54.14	0.35
	15	982.46	32.01	0.53	11.88	0.16	3.39	3.50	1.80	1.06	54.34	1.25
	30	972.62	32.02	0.24	12.43	0.14	3.51	3.19	2.02	1.40	54.94	0.23
2	5	2113.93	38.94	0.22	12.97	0.16	2.53	3.67	1.63	1.36	61.48	3.21
	10	2209.69	40.72	0.19	12.95	0.20	2.50	3.68	1.73	1.40	63.36	1.17
	15	2245.27	41.25	0.24	12.85	0.21	2.54	3.77	1.60	1.40	63.85	2.80
	30	2167.66	40.23	0.50	12.26	0.29	2.90	3.76	1.59	1.24	62.76	0.75
11	5	131.18	10.45	0.05	4.80	0.05	1.28	1.18	1.03	0.46	19.30	2.01
	10	134.37	10.64	0.07	4.86	0.08	1.28	1.28	0.91	0.40	19.52	0.37
	15	135.61	10.89	0.06	5.33	0.08	1.25	1.36	1.14	0.55	20.67	1.30
	30	134.34	11.88	0.09	4.93	0.08	1.59	1.67	1.13	0.44	21.81	0.35

不同地区油气化探样品酸解烃含量范围跨度大,甲烷含量在几到几千 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 含量在零点零几到几十 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内变化。为了提高分析结果的准确度,测试中选用了高低两种含量浓度的混合标准气体。酸解烃样品的定性定量分析采用保留时间定性和单点外标法定量。在优化条件下测得的标准气体色谱图清晰,分离效果好,没有明显的杂质干扰,程序可以在 5.35 min 完成检测。

2.2.2 分流进样模式

对分流比为 20:1、10:1、5:1、1:1 和不分流的进样方式分别进行实验。在仪器条件优化实验中,根据色谱图信号强度和实际样品含量确定分流进样较为合适。在分析低含量样品时,可使用较低浓度的混合标准气体 2,采用分流比为 1:1 的进样方式;在分析高含量样品时,可使用较高浓度的混合标准气体 1,采用分流比为 5:1 的进样方式,能够得到较高的仪器灵敏度和准确度。

2.3 方法准确度、精密度和检出限

在优化实验条件下,将 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 混合标准气体 1 按照酸解烃气体收集方法收集于 2.0 mL 自动进样瓶中。收集 12 个标准气体样品放入自动进样器连续进行气相色谱检测,计算标准气体样品含量的相对误差和精密度(表 4)。各组分含量的测定值相对误差在 $-2.12\% \sim 0.02\%$ 之间,精密度为 $0.8\% \sim 1.1\%$ 。以某一酸解烃含量较低的油气化探样品按照 3 倍信噪比对应的浓度计算各气体组分的方法检出限为 $0.007 \sim 0.057 \mu\text{L}/\text{kg}$ 。

2.4 样品分析

对不同含量范围的 6 个酸解烃样品进行了 2 次独立测试,结果显示甲烷含量的相对偏差为 $1.77\% \sim 14.21\%$,能够满足油气化探样品分析的质量要求。

表4 测定酸解烃 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的准确度、精密度和检出限Table 4 The accuracy, precision and detection limits of the method for acidolysis hydrocarbons $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$

组分	浓度 ($\mu\text{L}/\text{L}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{L}/\text{kg}$)
CH_4	99.52	0.02	0.8	0.057
C_2H_6	9.87	-1.31	0.9	0.021
C_2H_4	9.53	-0.74	0.9	0.022
C_3H_8	10.2	-1.94	1.0	0.017
C_3H_6	9.83	-1.73	1.0	0.017
$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	10.25	-1.41	0.9	0.012
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	10.6	0.02	0.9	0.012
$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	9.91	-1.91	1.1	0.008
$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	10.86	-2.12	1.1	0.007

2.5 质量保证与质量控制

为了逐渐完善质量监控方案,建立了酸解烃样品分析的质量保证与质量控制方法。根据行业标准 DZ/T 0130—2006 规定,酸解烃甲烷含量 $> 100.00 \mu\text{L}/\text{kg}$ 时,相对偏差允许限为 20%;酸解烃甲烷含量为 $10.0 \sim 100.00 \mu\text{L}/\text{kg}$ 时,相对偏差允许限为 25%;酸解烃甲烷含量为 $1 \sim 10.0 \mu\text{L}/\text{kg}$ 时,相对偏差允许限为 30%;酸解烃甲烷含量 $< 1.0 \mu\text{L}/\text{kg}$ 时,绝对误差允许限为 $0.5 \mu\text{L}/\text{kg}$ 。标准气体的质量要求为相对误差 $\leq \pm 12\%$,相对标准偏差 $\leq 10\%$ 。每 10 个样品插入 1 个标准气体管理样和 1 个重复样。目前,油气化探样品的轻烃分析中,对于 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 组分的测试结果还没有相应的质量保证和控制规范。本文酸解烃 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 各组分的质量要求均参照酸解烃甲烷的质量控制方法,样品合格率在 90% 以上,有望为今后制定相应的质量管理规范提供依据。

按照上述质量控制方法对 13434 批酸解烃样品分析结果进行统计。该批样品共 1287 件,其中包括插入的 129 件 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 混合标准气体管理样和 105

件重复样,由2名检测人员完成,统计结果见表5。可见,标准气体管理样的相对误差为 $-2.05\% \sim 0.71\%$,相对标准偏差 $\leq 5.3\%$,合格率为100%。酸解烃甲烷的相对偏差为 $0.01\% \sim 19.66\%$,平均 7.81% ,合格率为100%。由于大多数油气化探样品中的气态烃特别是 $C_3 \sim C_5$ 各组分存在含量较低、检出率低、重现性误差较大等问题,因此,对其制定相应的质量规范比较困难,轻烃分析的质量保证和控制还需要进一步建立和完善。

表5 13434批酸解烃样品质量控制结果

Table 5 Analytical results on quality control of 13434 batch acidolysis hydrocarbon samples

组分	标准气体管理样					重复样		
	标准值 ($\mu\text{L/L}$)	平均值 ($\mu\text{L/L}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	合格率 (%)	相对偏差 (%)	平均值 (%)	合格率 (%)
CH_4	99.5	99.59	0.09	1.5	100	0.01~19.66	7.81	100
C_2H_6	10.0	9.79	-2.05	4.5	100	0.12~29.14	4.94	100
C_2H_4	9.6	9.52	-0.88	5.3	100	0.00~0.46 ^①	0.09 ^①	100
C_3H_8	10.4	10.43	0.27	2.6	100	0.00~32.01	5.04	99
C_3H_6	10.0	9.89	-1.12	5.1	100	0.00~0.33 ^①	0.06 ^①	100
$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	10.4	10.29	-1.10	3.5	100	0.07~42.29	13.91	90
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	10.6	10.66	0.53	4.9	100	0.09~38.50	13.17	92
$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	10.1	10.17	0.71	2.9	100	0.15~23.22	7.65	100
$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	11.1	11.15	0.47	2.7	100	0.19~34.97	11.98	97

注:标注①的单位为 $\mu\text{L/kg}$ (样品中 C_2H_4 、 C_3H_6 含量均 $< 1.0 \mu\text{L/kg}$)。

3 结论

本文在国家标准 GB/T 29173—2012 的基础上,通过改进酸解烃脱气装置和采用自动进样方式对酸解烃样品进行检测,大大提高了酸解烃样品的分析效率。通过制定质量保证与质量控制体系,对酸解烃样品的分析结果进行考核,本方法能够保证样品分析数据的准确性和重现性,对研究和勘探油气藏和天然气水合物资源提供了科学依据。

针对油气化探样品中油气主要组分(烃类)检测,未来的发展趋势主要集中在两个方面:一是一些传统的样品前处理技术(如酸解法、顶空法、低沸点溶剂密封抽提法等)被广泛应用的同时,研发简便、稳定、高检出率的痕量轻烃提取的现代样品前处理新技术;二是现代气相色谱技术分析的灵敏度和分离效率是迄今其他技术难以媲美的,开发和建立以气相色谱法为主的灵敏、高效、简单、快速的烃类及非烃类混合气体分析新技术,以适应油气化探样品气体量少、部分组分含量低、检出率低的特点,是未来分析研究的主攻方向。

4 参考文献

- [1] Horvitz L. Vegetation and Geochemical Prospecting for Petroleum [J]. American Association of Petroleum Geologists, 1972, 56(5): 925-940.
- [2] 张志攀. 羌塘盆地天然气水合物勘察的酸解烃、热释光特征初探[D]. 北京:中国地质大学, 2006.
Zhang Z P. A Primary Discussion in the Character of Acidolytical Hydrocarbon and Thermoluminescence Related with Gas Hydrate in Qiangtang Basin [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.
- [3] 蒲晓强, 陶小晚, 张会领. 南海北部陆坡天然气水合物存在的地球物理和地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(4): 620-626.
Pu X Q, Tao X W, Zhang H L. Geophysical and Geochemical Characters of Natural Gas Hydrate Occurrence in Northern Continental Slope of South China Sea [J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(4): 620-626.
- [4] 李广之, 尹红军, 袁子艳, 等. 五种赋存状态轻烃在我国相关油气藏上的石油地质意义[J]. 物探与化探, 2010, 34(6): 772-777.
Li G Z, Yin H J, Yuan Z Y, et al. Petroleum Geological Significance of Five Occurrence Modes of Light Hydrocarbon in the Study of Related Oil and Gas Reservoirs in China [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2010, 34(6): 772-777.
- [5] 李双林, 李兴, 董贺平, 等. 南黄海中部海底沉积物烃类气体地球化学特征及成因类型[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报), 2013, 35(1): 20-25.
Li S L, Li X, Dong H P, et al. Geochemistry and Genetic Types of Hydrocarbon Gases from Seabed Sediments in the Center of South Yellow Sea [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2013, 35(1): 20-25.
- [6] 杨志斌, 周亚龙, 孙忠军, 等. 祁连山木里地区天然气水合物地球化学勘查[J]. 物探与化探, 2013, 37(6): 988-992.
Yang Z B, Zhou Y L, Sun Z J, et al. Geochemical Exploration of Natural Gas Hydrate in Muli Permafrost Area in the Qilian Mountain [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2013, 37(6): 988-992.
- [7] 邢学文, 刘松, 周红英, 等. 木里冻土带天然气水合物赋存区浅层土壤地球化学特征及指示意义[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(1): 159-166.
Xing X W, Liu S, Zhou H Y, et al. Geochemical Behaviors of Shallow Soil in Muli Permafrost and Their Significance as Gas Hydrate Indicators [J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(1): 159-166.
- [8] 李双林, 冉涛, 董贺平, 等. 南黄海盆地北部坳陷海底沉积物酸解烃类气体地球化学异常与深部油气属性[J]. 海洋地质前沿, 2014, 30(7): 34-40.
Li S L, Ran T, Dong H P, et al. Geochemical Anomalies and Oil and Gas Attribution of Acid Hydrocarbon Gases from Seabed Sediments in the Northern Depression, South Yellow Sea Basin [J]. Marine Geology Frontiers,

- 2014,30(7):34-40.
- [9] Sun Z J, Xie X J. Nationwide Oil and Gas Geochemical Exploration Program in China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 201-206.
- [10] Sun Z J, Yang Z B, Mei H, et al. Geochemical Characteristics of the Shallow Soil above the Multi Gashydrate Reservoir in the Permafrost Region of the Qilian Mountains, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 160-169.
- [11] 冯兴雷, 付修根, 谭富文, 等. 羌塘盆地戈木错地区泥火山群沉积及浅表地球化学特征[J]. 沉积与特提斯地质, 2015, 35(1): 50-56.
Feng X L, Fu X G, Tan F W, et al. Sedimentary and Geochemical Characteristics of the Mud Volcanoes in the Gemucuo Lake Area, Qiangtang Basin, Northern Xizang [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2015, 35(1): 50-56.
- [12] 张居和, 方伟, 闫燕. 高碳酸盐土壤酸解烃分析条件及影响因素研究[J]. 大庆石油地质与开发, 1998, 17(3): 10-11.
Zhang J H, Fang W, Yan Y. Analyzing Requirements and Effect of Acidolysis Hydrocarbon in High Carbonate Content Soil [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 1998, 17(3): 10-11.
- [13] 饶竹, 王亚平, 李松, 等. 海洋沉积物中吸附态轻烃的气相色谱分析[J]. 岩矿测试, 2004, 23(4): 256-259.
Rao Z, Wang Y P, Li S, et al. The Analysis of Light Hydrocarbons in Marine Sediments by Gas Chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(4): 256-259.
- [14] 卢振权, 白瑞梅, 罗续荣, 等. 海底沉积物酸解烃脱气装置的改进[J]. 地球学报, 2006, 27(1): 91-96.
Lu Z Q, Bai R M, Luo X R, et al. Experiments with Refitted Apparatus of Gas Releasing in the Acid Degassing Method for Marine Sediments [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2006, 27(1): 91-96.
- [15] 贺行良, 朱志刚, 张媛媛. 海底沉积物酸解烃分析方法[J]. 物探与化探, 2011, 35(6): 825-828.
He X L, Zhu Z G, Zhang Y Y. The Analytical Method for Acidolysis Hydrocarbons in Marine Sediments [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2011, 35(6): 825-828.
- [16] 陈卫明, 徐仁廷, 李庆霞, 等. 吸附态轻烃气相色谱分析方法及其在天然气水合物测定中的应用[J]. 物探与化探, 2012, 36(5): 775-782.
Chen W M, Xu R T, Li Q X, et al. An Analysis of Light Hydrocarbons by Gas Chromatography and Its Application in Natural Gas Hydrate [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2012, 36(5): 775-782.
- [17] 李广之, 胡斌. 中国油气化探分析技术新进展与发展方向[J]. 天然气地球化学, 2013, 24(6): 1171-1185.
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): 1171-1185.
- [18] 肖细炼, 陈卫明, 李庆霞, 等. 气相色谱法测定高碳酸盐土壤样品中酸解烃[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(12): 1517-1520.
Xiao X L, Chen W M, Li Q X, et al. GC Determination of Acidolysis Hydrocarbons in High Carbonate Soil Samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(12): 1517-1520.

Determination of Acidolysis Hydrocarbons in Oil/Gas Geochemical Exploration Samples by Gas Chromatography

CHEN Wei-ming, XIAO Xi-lian, LI Qing-xia, BO Wei, ZHANG Qin

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: A method for the determination of acidolysis hydrocarbons in oil/gas geochemical exploration samples by autosampler-GC-FID using multiple acidolysis devices was developed based on the improvement of traditional single set acidolysis equipment. The optimization of the main analytical conditions and quality control are also discussed in detail in this paper. The acidolysis of samples was carried out in vacuum in a 40°C water bath for 10 min. The emitted gases of acidolysis hydrocarbons were stored in sealed bottles for gas chromatography determination. The detection limit of this developed method was 0.007-0.057 $\mu\text{L}/\text{kg}$ with relative standard deviation (RSD) of 0.8%-1.1%. The relative deviation (RD) of two independent tests for 105 samples varied from 0.01% to 19.66% with an average of 7.81% (calculated by methane). This proposed method is suitable for the determination of acidolysis hydrocarbons in oil/gas geochemical exploration samples and has been successfully used in natural gas hydrate prospecting.

Key words: Gas Chromatography; acidolysis hydrocarbons; natural gas hydrate; oil/gas geochemical exploring samples