

ICS 75-010  
E 11  
备案号：57609—2017

# SY

## 中华人民共和国石油天然气行业标准

**SY/T 5119—2016**

代替 SY/T 5119—2008

---

### 岩石中可溶有机物及原油族组分分析

**Analyis mothed for family composition  
of rock extracts and crude oil**

2016 — 12 — 05 发布

2017 — 05 — 01 实施

---

国家能源局 发布

## 目 次

前言	II
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 柱层析法	1
3.1 方法提要	1
3.2 仪器和设备	1
3.3 试剂和材料	1
3.4 分析步骤	2
3.5 计算	2
4 薄层色谱法	3
4.1 方法提要	3
4.2 仪器和设备	3
4.3 试剂和材料	3
4.4 检测条件	3
4.5 分析步骤	3
4.6 计算	4
5 质量要求	5

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准代替 SY/T 5119—2008《岩石中可溶有机物及原油族组分分析》，与 SY/T 5119—2008 相比，主要技术变化如下：

- 修改了标准的适用范围（见第1章，2008年版的第1章）；
- 删除了规范性引用文件（2008年版的第2章）；
- 修改了柱层析法的试剂与材料（见第3章，2008年版的第4章）；
- 修改了章的名称（见第4章，2008年版的第5章）；
- 修改了薄层色谱法的方法提要（见第4章，2008年版的第5章）；
- 增加了薄层色谱法的薄板色谱法分离步骤（见第4章）；
- 修改了计算（见第4章，2008年版的第5章）；
- 删除了安全防护与环境保护（见2008年版的第6章）；
- 修改了质量要求（见第5章，2008年版的第7章）；
- 删除了附录A（规范性附录）（见2008年版的附录A）。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由石油地质勘探专业标准化委员会归口。

本标准主要起草单位：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、中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心、中国海洋石油有限公司能源发展工程技术分公司中海油实验中心（湛江）、中国石油天然气股份有限公司大庆油田勘探开发研究院、中国石油天然气股份有限公司辽河油田分公司勘探开发研究院、中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司勘探开发研究院。

本标准主要起草人：郑伦举、王汇彤、黄凌、郑家锡、黄合庭、吴志峰、徐勤、李培新、王忠等。

本标准代替了 SY/T 5119—2008。

SY/T 5119—2008 的历次版本发布情况为：

- SY 5119—1986，SY/T 5119—1995。

# 岩石中可溶有机物及原油族组分分析

## 1 范围

本标准规定了柱层析法和薄层色谱法分离与测定岩石中可溶有机物及原油族组分的方法和质量要求。

本标准适用于岩石中可溶有机物及原油（不含轻质原油和凝析油）的族组分分析。

## 2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 2.1

#### 族组分 family composition

利用不同极性有机溶剂对岩石可溶有机物和原油中不同族性成分和结构的化合物进行选择分离所得到若干物理化学性质相近的混合物。一般分为饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质四种族组分。

## 3 柱层析法

### 3.1 方法提要

用正己烷沉淀、过滤岩石可溶有机物或原油中的沥青质溶液，其滤液分别采用不同极性的有机溶剂进行淋洗，依次获取饱和烃、芳香烃和胶质溶液；各族组分溶液挥发溶剂至恒重，称量，求得试样中各族组分的质量分数。

### 3.2 仪器和设备

3.2.1 层析柱：内径为 7mm ~ 10mm，有效长度为 100mm ~ 150mm。

3.2.2 分析天平：感量为 0.1mg。

3.2.3 电热干燥箱。

3.2.4 箱式高温电阻炉。

3.2.5 旋转蒸发器。

3.2.6 具塞称量瓶：25mL ~ 50mL。

3.2.7 超声波清洗器。

3.2.8 具塞三角瓶：250mL。

### 3.3 试剂和材料

#### 3.3.1 试剂：

- a) 正己烷：分析纯；有害物质，相关操作或保存要采取安全措施！
- b) 二氯甲烷：分析纯；有害物质，相关操作或保存要采取安全措施！
- c) 无水乙醇：分析纯。

d) 氯仿：分析纯；有害物质，相关操作或保存要采取安全措施！

3.3.2 层析硅胶：0.149mm ~ 0.075mm。

3.3.3 中性氧化铝：0.149mm ~ 0.075mm。

3.3.4 脱脂棉。

### 3.4 分析步骤

3.4.1 所用试剂均需精馏纯化，并用气相色谱检查无明显杂质峰才可使用。

3.4.2 原油纯化：称取一定量原油用氯仿溶解后，经塞有脱脂棉的漏斗过滤到称量瓶中，滤液在温度小于或等于 40℃ 的条件下挥发溶剂至干，并恒重后才可作为族组分分析的试样。

3.4.3 脱脂棉经氯仿抽提至无荧光，置于磨口瓶中备用。

3.4.4 层析硅胶用氯仿抽提至无荧光，在 200℃ 的电热干燥箱中活化 4h，冷却后装入磨口瓶中，置于干燥器中保存备用。保存时间不超过三周。

3.4.5 中性氧化铝在 400℃ ~ 450℃ 的箱式高温电阻炉中活化 4h，冷却后装入磨口瓶中，置于干燥器中保存备用。保存时间不超过两周。

3.4.6 在分析天平上用具塞称量瓶称取 15mg ~ 50mg 岩石中可溶有机物或纯化原油试样。

3.4.7 逐渐加入约 30mL 正己烷，超声溶解，当试样和正己烷完全混合后，再静置 12h 以上，充分沉淀试样中的沥青质。

3.4.8 用塞有脱脂棉的短颈漏斗过滤沥青质，用具塞三角瓶承接滤液，以正己烷洗涤具塞称量瓶及脱脂棉至滤液无色为止。再换上已恒重的称量瓶承接沥青质溶液，用氯仿溶解、洗涤具塞称量瓶、漏斗和脱脂棉上的沥青质至滤液无色。

3.4.9 用旋转蒸发器将正己烷洗涤滤液浓缩至 2mL ~ 3mL，用作柱层析分离。

3.4.10 层析柱应安装在温度为 10℃ ~ 30℃、湿度不大于 70% 的通风柜中。在层析柱底部填塞少量脱脂棉，加入 3g ~ 4g 层析硅胶、2g ~ 3g 中性氧化铝，通过敲打层析柱管壁使固定相填充均匀，并立即加入适量正己烷润湿层析柱中固定相。

3.4.11 当润湿层析柱的正己烷液面接近固定相顶端界面时，将试样浓缩液转入层析柱，用正己烷每次 3mL ~ 5mL 淋洗，共 30mL 分离出饱和烃，用已恒重的称量瓶承接。

3.4.12 当最后一次加入的正己烷液面接近固定相顶部界面时，以每次 3mL ~ 5mL 二氯甲烷与正己烷混合溶剂（体积比 2 : 1）共 20mL 淋洗出芳香烃。当第一次加入的混合溶剂流进固定相约 3mL 时，用少量正己烷冲洗层析柱出口后，取下承接饱和烃的称量瓶，换上承接芳香烃的称量瓶。

3.4.13 当最后一次加入的混合溶剂液面接近固定相顶部界面时，先用大约 10mL 无水乙醇，后用大约 10mL 氯仿淋洗胶质。当无水乙醇流进固定相内约 3mL 时，用少量混合溶剂冲洗层析柱出口后，取下承接芳香烃的称量瓶，换上承接胶质的称量瓶。

3.4.14 将上述分离好的饱和烃和芳香烃组分在温度不高于 40℃ 条件下挥发溶剂至干；而胶质和沥青质组分则在温度不高于 60℃ 的条件下挥发溶剂至干。

3.4.15 在相同条件下，空称量瓶每间隔 30min 称量一次，两次称量之差不大于 0.2mg 视为恒重；装有族组分的称量瓶在溶剂挥发至干后每间隔 30min 称量一次，两次称量之差不大于 0.3mg 视为恒重。

3.4.16 按上述步骤对每批试样做一空白值。

### 3.5 计算

试样中各族组分质量分数按公式 (1) 计算，所得结果应修约到二位小数。

$$X_i = \frac{(G_1 - G_2) - G_3}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$G_1$ ——称量瓶加族组分加空白的质量，单位为克（g）；

$G_2$ ——称量瓶质量，单位为克（g）；

$G_3$ ——组分空白值，单位为克（g）；

$m$ ——试样质量，单位为克（g）。

$i$  用 S, A, N 和 B 代替，则  $X_i$  分别表示饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质质量分数。

## 4 薄层色谱法

### 4.1 方法提要

岩石中可溶有机物或原油用氯仿溶解，点在硅胶层析棒或层析薄板上，依次将试样中的饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质分离，用硅胶层析棒分离的四个族组分经火焰离子化检测器检测，以峰面积归一化法计算每个族组分的质量分数；用薄板色谱法分离的四个族组分，经切割分离后，用重量法求得试样中各族组分的质量分数。

### 4.2 仪器和设备

4.2.1 棒薄层火焰离子化分析仪：具硅胶层析棒、火焰离子化检测器和数据处理装置等。

4.2.2 层析缸。

4.2.3 恒湿缸：相对湿度保持在  $65\% \pm 2\%$ 。

4.2.4 氢气发生器或氢气瓶。

4.2.5 薄板：5cm × 15cm 玻璃板。

4.2.6 硅胶 H：0.075mm ~ 0.045mm。

4.2.7 层析薄板。

4.2.8 荧光灯。

### 4.3 试剂和材料

#### 4.3.1 试剂：

- a) 正己烷：分析纯；**有害物质，相关操作或保存要采取安全措施！**
- b) 二氯甲烷：分析纯；**有害物质，相关操作或保存要采取安全措施！**
- c) 氯仿：分析纯；**有害物质，相关操作或保存要采取安全措施！**
- d) 异戊醇：分析纯。

4.3.2 微量注射器：1.0  $\mu\text{L}$ ，5.0  $\mu\text{L}$ 。

4.3.3 玻璃点样毛细管。

### 4.4 检测条件

4.4.1 环境条件：室温为  $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ ，相对湿度小于或等于 65%。

4.4.2 空气流量：2000mL/min。

4.4.3 氢气流量：160mL/min ~ 180mL/min。

4.4.4 扫描速度：每次 30s。

### 4.5 分析步骤

4.5.1 试剂与原油的纯化方法见 3.4.1 与 3.4.2；硅胶 H 活化方法见 3.4.4。

#### 4.5.2 棒薄层火焰离子化检测法分析步骤为：

- 取一定量的岩石中可溶有机物或经过纯化的原油试样，用氯仿溶解，并配制成浓度为 10mg/mL ~ 20mg/mL 的溶液。
- 用微量注射器抽取 0.5 μL ~ 1.0 μL 的试样溶液，分 5 ~ 6 次点到活化过的硅胶层析棒离末端约 0.5cm 处。
- 硅胶层析棒置于恒湿缸内保持 10min。
- 将该硅胶层析棒放入装有正己烷的层析缸内展开，使溶剂上升 8cm ~ 9cm。
- 硅胶层析棒在室温下放置 2min 挥发溶剂后，再置于恒湿缸内保持 10min。
- 再放入装有二氯甲烷与正己烷混合溶剂（体积比 1 : 1）的层析缸内展开，使溶剂上升 4cm ~ 5cm。
- 依次重复 e）分析步骤。最后放入装有正己烷与异戊醇混合溶剂（体积比 90 : 10）的层析缸内展开，使溶剂上升 1.5cm ~ 2.0cm。已分离好试样的硅胶层析棒在室温下放置 2min 挥发溶剂。
- 打开棒薄层火焰离子化分析仪的电源总开关和其他开关，并按 4.4 的规定调节仪器的各个参数。将已分离好试样的硅胶薄层棒放入仪器内检测，分析结果由数据处理装置给出。

#### 4.5.3 薄板色谱法分离步骤为：

- 层析薄板的制备：称取 2.5g 硅胶 H，加入 6.5mL 12.5% 磷酸氢二钠和 0.25% 羧甲基纤维素钠溶液，搅拌均匀涂于玻璃板上，水平放置，待凝固后置于烘箱中，110℃ 干燥活化 1h，放入干燥器中备用。
- 在分析天平上用具塞称量瓶称取小于 15mg 岩石中可溶有机物样品，加入少量氯仿，超声溶解，用玻璃毛细管吸取一定的样品，点于层析薄板离末端约 0.5cm 处。
- 点好样的层析薄板，放于装有正己烷的层析缸内展开，待溶剂前沿到达薄板的上端时，取出，在室温下放置 2min 挥发溶剂。
- 将层析薄板置于荧光灯下确定四个族组分的位置，其中饱和烃在溶剂的前沿 1cm 附近，发蓝紫色荧光条带为芳烃，胶质界于芳烃与原点之间，沥青质停滞于原点。
- 将已定位的四个族组分分别从层析薄板上刮下，置于塞有脱脂棉的短颈漏斗中，用氯仿冲洗，用已恒重的称量瓶承接。
- 按照 3.4.14 与 3.4.15 步骤挥发溶剂与恒重。

## 4.6 计算

### 4.6.1 棒薄层火焰离子化检测法结果计算

试样中各族组分质量分数按公式（2）计算，所得结果应修约到二位小数。

$$X_i = \frac{A_i}{A_S + A_A + A_N + A_B} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$i$  用 S, A, N 和 B 代替，则：

$X_i$ ——饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的质量分数；

$A_i$ ——饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的峰面积；

$A_S, A_A, A_N, A_B$ ——饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的峰面积。

### 4.6.2 薄板色谱法分析结果计算

试样中各族组分质量分数按照 3.5 的规定进行计算。

## 5 质量要求

**5.1** 用柱层析法分析试样中族组分时，饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质四个组分总回收率要求达到85.00% ~ 105.00%。

**5.2** 用薄板色谱法分析试样中族组分时，饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质四个组分总回收率要求达到75.00% ~ 115.00%，否则，该试样应做平行样分析。

**5.3** 每批试样均需要进行重复性测试，重复测试的样品量不低于每批试样量的10%，在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值应符合表1的给定值，以大于表1给定值不超过5%为前提。

**表1 重复性测试允许绝对差值范围对照表**

柱层析法		棒薄层色谱法	
组分质量分数范围 %	重复性限 %	组分质量分数范围 %	重复性限 %
≤ 3.00	—	≤ 5.00	—
> 3.00 ~ 10.00	< 1.50	> 5.00 ~ 20.00	< 3.00
> 10.00 ~ 30.00	< 2.50	> 20.00 ~ 50.00	< 5.00
> 30.00 ~ 50.00	< 3.50	> 50.00	< 10.00
> 50.00 ~ 70.00	< 4.50		
> 70.00	< 5.00		