

ICS 75 - 010
E 11
备案号 : 57649—2017

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 6188—2016

代替 SY/T 6188—1996

岩石热解气相色谱分析方法

Analysis method for rock pyrolysis gas chromatography

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 分析原理	1
3 仪器和试剂	1
4 样品制备	1
5 分析条件	2
6 分析方法	2
7 热解产物确定	2
8 计算方法和分析报告	2
9 质量要求	3
附录 A (资料性附录) 标准谱图	4
附录 B (资料性附录) 分析结果报告格式	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 6188—1996《岩石热解气相色谱分析方法》，与 SY/T 6188—1996 相比，主要技术变化如下：

- 增加了标准英文名称；
- 修改了标准的适用范围（见第1章，1996年版的第1章）；
- 修改了仪器设备的要求（见第3章，1996年版的第3章）；
- 修改了材料（见第3章，1996年版的第4章）；
- 修改了样品制备（见第4章，1996年版的第5章）；
- 修改了分析条件（见第5章，1996年版的第6章）；
- 修改了分析步骤中的设备和条件（见第6章，1996年版的第7章）；
- 修改了质量要求（见第9章，1996年版的第9章）。

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：中国石油大庆油田勘探开发研究院、中国石化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实验研究中心、中国石油勘探开发研究院廊坊分院、中国石化胜利油田公司勘探开发研究院。

本标准主要起草人：鄢仁勤、蒋启贵、李松花、孙东、钱门辉、王宇蓉、李海臣、孙德兰、徐兴友、胡国艺、李志生。

岩石热解气相色谱分析方法

1 范围

本标准规定了岩石热解气相色谱分析的符号、方法原理、岩样挑选、预处理、试剂、材料、检测条件、分析要求和步骤、分析精密度及重复性和重现性。

本标准适用于岩石、天然沥青、煤、干酪根的热蒸发烃和热裂解烃气相色谱检测。

2 分析原理

通过热裂解装置精密控制温度和时间，将样品中的残留烃和热裂解烃脱附出来。在惰性气体携带下经毛细管色谱柱分离成各种单体化合物，由氢火焰离子化检测器进行检测。

3 仪器和试剂

- 3.1 热解装置：具有热解炉、捕集阱、程序升温功能，控温上限不低于 600℃。
- 3.2 气相色谱仪。
- 3.3 样品纯化炉：控温上限不低于 350℃。
- 3.4 低温装置。
- 3.5 天平：感量小于 1mg。
- 3.6 色谱柱：非极性毛细管色谱柱长度 30m 以上，内径 0.22mm ~ 0.53mm。
- 3.7 载气：He 或 N₂，纯度 99.99% 以上。
- 3.8 燃气：氢气，纯度 99.99% 以上。
- 3.9 助燃气：净化空气。
- 3.10 低温物质：液氮。
- 3.11 装样舟。
- 3.12 标准筛：孔径 0.18 mm。
- 3.13 研钵。
- 3.14 保温瓶、保温杯、液氮桶。
- 3.15 定性物质：苯、甲苯、苯乙烯，色谱纯。

4 样品制备

4.1 热蒸发烃类样品制备

- 4.1.1 去除岩屑或岩心样品污染物。
- 4.1.2 油砂碎样不应用研磨方式。

4.2 热裂解烃类样品制备

4.2.1 去除岩屑或岩心样品污染物。

4.2.2 岩石样品粒径小于 0.18mm。

4.2.3 样品应在纯化炉中 300℃ 下，恒温 10 min 将可蒸发的烃除掉。

5 分析条件

5.1 热解炉设置

5.1.1 热蒸发温度：300℃ 恒温 10min。

5.1.2 热裂解温度：初始温度 300℃，升温速率 25℃ /min，终温 600℃。

5.2 色谱条件

5.2.1 色谱柱线速：15cm/s ~ 30cm/s。

5.2.2 初始温度不高于 80℃，恒温 3min。

5.2.3 升温速率 3℃ /min ~ 5℃ /min。

5.2.4 终温不低于 300℃，恒温至组分完全流出。

6 分析方法

6.1 打开热解装置、气相色谱仪，设定分析条件，至仪器稳定。

6.2 将冷阱置于液氮中。

6.3 称量样品放入热解装置中，启动热解炉程序。

6.4 捕集结束后对冷阱快速加热至 320℃，进行气相色谱仪检测。

7 热解产物确定

可综合运用色谱峰保留指数、保留时间、标准谱图比对、标准物质及色谱—质谱进行定性。标准谱图参见附录 A。

8 计算方法和分析报告

8.1 计算方法

岩石热蒸发烃和热裂解烃分别用归一化法计算，在计算中不加校正因子。每个单体烃及单体化合物质量分数见公式 (1)：

$$W_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

W_i ——第 i 个组分的质量分数；

A_i ——第 i 个组分的峰面积。

8.2 分析报告

8.2.1 岩石热蒸发烃气相色谱检验报告格式参见表 B.1。

8.2.2 岩石热裂解烃气相色谱检验报告格式参见表 B.2。

9 质量要求

9.1 色谱图

9.1.1 热蒸发烃：正十七烷和姥鲛烷峰高分离度不小于 90%。

9.1.2 热裂解烃：正十六烯-1 和正十六烷的峰高分离度不小于 90%。

9.2 热蒸发烃重复性和再现性

9.2.1 热蒸发烃重复性：同一实验室分析人员用相同的分析法对同一样品重复测定结果之间的相对标准偏差。

热蒸发烃重复性按公式 (2) 计算：

$$r = \frac{20.2645}{1 + m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

r ——重复性；

m ——水平范围，值为 0.12 ~ 19.95 之间。

9.2.2 热蒸发烃再现性：不同实验室的分析人员用相同分析法对同一被测对象测定结果之间的相对标准偏差。

热蒸发烃再现性按公式 (3) 计算：

$$R = \frac{27.3647}{1 + m} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

R ——再现性；

m ——水平范围，值为 0.12 ~ 19.95 之间。

9.3 热裂解烃重复性

热裂解烃重复性按公式 (4) 计算：

$$r_p = \frac{25.5638}{1 + m} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

r_p ——重复性；

m ——水平范围，值为 0.12 ~ 19.95 之间。

附录 A
(资料性附录)
标准谱图

标准谱图参见图 A.1。

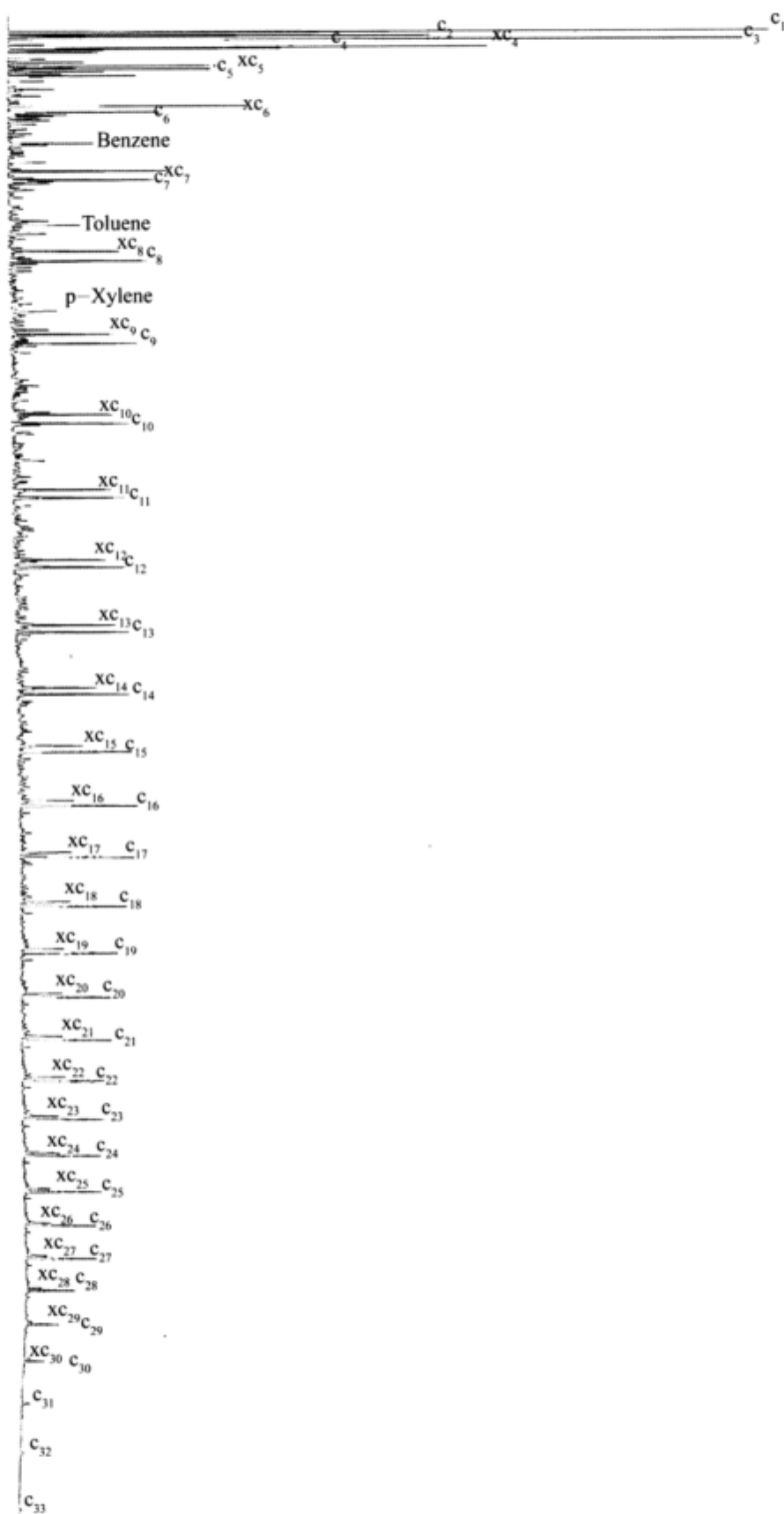


图 A.1 鱼 3 井 1700 m PY-GC 谱图

附录 B
(资料性附录)
分析结果报告格式

B.1 岩石热解蒸发烃气相色谱检验报告见表 B.1。

表 B.1 岩石热解蒸发烃气相色谱检验报告

检测日期： 年 月 日 共 页 第 页

编号	井号	井深, m	层位
样品描述	碳数范围		主峰碳
$\frac{Pr}{Ph}$		$\frac{Pr}{nC_{17}}$	$\frac{Ph}{nC_{18}}$
$\frac{\sum C_{21}^-}{\sum C_{22}^+}$		$\frac{C_{21} + C_{22}}{C_{28} + C_{29}}$	OEP
组分	质量分数, %	组分	质量分数, %
nC_1		nC_{24}	Pr
nC_2		nC_{25}	Ph
nC_3		nC_{26}	
nC_4		nC_{27}	
nC_5		nC_{28}	
nC_6		nC_{29}	
nC_7		nC_{30}	
nC_8		nC_{31}	
nC_9		nC_{32}	
nC_{10}		nC_{33}	
nC_{11}		nC_{34}	
nC_{12}		nC_{35}	
nC_{13}		nC_{36}	
nC_{14}		nC_{37}	
nC_{15}		nC_{38}	
nC_{16}		nC_{39}	
nC_{17}		nC_{40}	
nC_{18}		nC_{41}	
nC_{19}		nC_{42}	
nC_{20}		nC_{43}	
nC_{21}		nC_{44}	
nC_{22}		nC_{45}	
nC_{23}		nC_{46}	

B.2 岩石热裂解烃气相色谱检验报告见表 B.2。

表 B.2 岩石热裂解烃气相色谱检验报告

检测日期： 年 月 日 共 页 第 页

编号		井号		井深, m		层位	
样品描述							
正构烷烃	质量分数 %	正构烯烃	质量分数 %	正构烷烃	质量分数 %	正构烯烃	质量分数 %
nC_1				nC_{31}		nC_{31} 烯	
nC_2				nC_{32}		nC_{32} 烯	
nC_3		nC_3 烯		nC_{33}		nC_{33} 烯	
nC_4		nC_4 烯		nC_{34}		nC_{34} 烯	
nC_5		nC_5 烯		nC_{35}		nC_{35} 烯	
nC_6		nC_6 烯		nC_{36}		nC_{36} 烯	
nC_7		nC_7 烯		nC_{37}		nC_{37} 烯	
nC_8		nC_8 烯					
nC_9		nC_9 烯					
nC_{10}		nC_{10} 烯					
nC_{11}		nC_{11} 烯					
nC_{12}		nC_{12} 烯					
nC_{13}		nC_{13} 烯					
nC_{14}		nC_{14} 烯		芳烃	质量分数 %		
nC_{15}		nC_{15} 烯					
nC_{16}		nC_{16} 烯		苯			
nC_{17}		nC_{17} 烯		甲苯			
nC_{18}		nC_{18} 烯					
nC_{19}		nC_{19} 烯					
nC_{20}		nC_{20} 烯					
nC_{21}		nC_{21} 烯					
nC_{22}		nC_{22} 烯					
nC_{23}		nC_{23} 烯					
nC_{24}		nC_{24} 烯					
nC_{25}		nC_{25} 烯					
nC_{26}		nC_{26} 烯					
nC_{27}		nC_{27} 烯					
nC_{28}		nC_{28} 烯					
nC_{29}		nC_{29} 烯					
nC_{30}		nC_{30} 烯					