

# 气相色谱仪测定页岩气中硫化氢、氢气、氧气、氮气、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、新戊烷、异戊烷、正戊烷、己烷、庚烷和更重组分含量

马 龙 张朝青 刘 军

新疆维吾尔自治区矿产实验研究所 830000

**摘 要:**页岩密封罐通过解析装置将密封罐中的气体解析出来,将解析气采集到采气袋中,调整好仪器各参数进行检测。方法检出限为 0.02%。用天然气标准物质分析验证了方法的准确度和精密性,分析结果在标准值的允许误差范围之内,样品 12 次测定的 RSD 为 1.27%~3.24%。

**关键词:**页岩气; 气体成分; 天然气

## 1 实验部分

### 1.1 材料及标准

色谱柱: CP7514; HP-PLOT/Q; G3591-8100;

混合气一级标准。

### 1.2 仪器

真空脱气装置、解析装置。

球磨机

托盘天平: 最大称量为 1000g, 感量 1g。

恒温器: 工作温度 30~100℃。

真空泵: 真空度为 70MPa。

干燥塔: 内装有无水氯化钙干燥剂。

气相色谱仪: 安捷伦 6890 和安捷伦 7980。

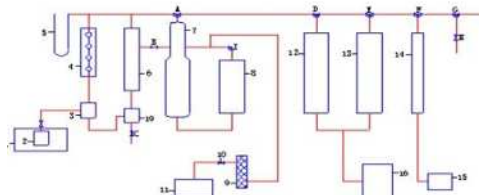


图 1 真空脱气装置

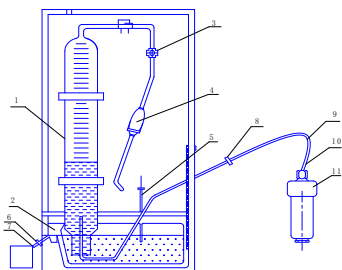


图 2 煤层气解析速度测定装置

### 1.3 气体采集

#### 1.3.1 解析罐解析气体采集

解析罐解析气体采集分为钻井现场采集和实验室采集两种。采集气体时所需温度为岩石样在地壳中的理论温度即从地表起算 50 米内为地表温度,再向下为每 100 米增加 3℃。

使用图 1、图 2 装置进行气体采集采集后将页岩气采集到集气瓶中,并用氯化钠饱和水密封。

#### 1.3.2 样品破碎后气体的采集

解析罐经过气体采集后还需要对罐内样品进行密闭破碎后再次采集。

1) 球磨罐使用前进行气密性检查。

2) 打开密封解析罐,称取密封罐内的岩石样质量,称取 400g 左右的样品装入球磨罐内,拧紧罐盖密封进行破碎。粒度要求有 80% 以上小于 0.2mm。

3) 使用真空脱气装置对破碎后的样品进行脱气。

### 1.4 气体成分的检测

#### 1.4.1 分析色谱柱及检测器

分析色谱柱: HP-PONA、G3591-81003、G3591-81004、G3591-81020

检测器: TCD (O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S)、FiD (C1、C2、C3、C4、C5、C6)。

#### 1.4.2 仪器条件

1) 仪器进样口条件

进样口条件如下表 1 所示:

表 (1) 仪器进样口条件

温度(℃)	压力(psi)	总流量(mL/min)	吹扫流量(mL/min)	分流比
250	21.338	53.5	3	100:1

2) 检测器条件

检测器条件如下表 2 所示:

表 (2) 仪器检测器条件

检测器	温度(℃)	空气流量(mL/min)	氢气流量(mL/min)	尾吹流量(mL/min)	柱流量(mL/min)	参比流量(mL/min)

FiD	250	350	35	30	0.5	-
TCD	150	-	-	2	0.5	45

### 3) 柱箱条件

柱箱起始温度为 60℃, 在该温度保持 6min, 然后以 36℃/min 升温到 200℃, 在该温度保持 5min。

### 4) 进样量

进样量为 15 mL。

#### 1.4.3 工作曲线的绘制

用混合标准气体按表 1 和表 2 仪器条件做检测并绘制工作曲线, 各检测化合物相关系数为 3 个 9 以上。

#### 1.4.4、实验条件优化

##### 1) 柱流量优化

使用国家一级混合气体标准物质对毛细管柱柱流量进行了优化, 取 0.4mL/min、0.5mL/min、0.6mL/min 三个点进行观察, 测定结果如表 4 所示。发现柱流量为 0.4 mL/min 时的峰面积比柱流量为 0.5 mL/min 时的峰面积小, 检测器的灵敏度偏小; 柱流量为 0.6 mL/min 时 C1 和 C2 分离不完全, nC4 和 tC5 也分离不完全。最终柱流量确定为 0.5 mL/min。

##### 2) 填充柱尾吹气优化

使用国家一级混合气体标准物质对填充柱尾吹气流量进行了优化, 取 1.5mL/min、2.0mL/min、2.5mL/min 三个点进行观察。依据检测结果, 最终确定填充柱尾吹气流量确定为 2.0mL/min。

##### 3) 填充柱参比气优化

使用国家一级混合气体标准物质对填充柱参比气流量进行了优化, 取 40mL/min、45mL/min、50mL/min 三个点进行观察。依据检测结果及成本考虑, 最终确定填充柱尾吹气流量确定为 45mL/min。

##### 4) 空气流量和氢气流量确定

空气流量和氢气流量确定一般按照以往经验为 10:1 即 350

mL/min 和 35 mL/min。

### 5) 方法质量水平

#### a 方法精密度与准确度

使用国家一级混合气体标准物质, 按样品分析程序进行 12 次测定, 分别统计计算本方法的精密度(RSD)及准确度(RE)列于表 4。

#### b 方法检出限

根据空白测定结果, 计算标准偏差 S, 并根据  $D=K S$ , K 为 3。求得 D, 本方法检出限 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 为 0.018%; C1-C6 为 0.015%; H<sub>2</sub>S 为 0.46%。

## 2 讨论

2.1 在本次课题研究的过程中, 发现现有的条件对 H<sub>2</sub>S 的检测比较困难, H<sub>2</sub>S 的检出限为 0.46%, 远远高于其他气体成分的检出限, 因此有待于进一步的试验研究。

2.2 在天然气中, 己烷在处理 and 进样时容易变化, 在定量管中积聚, 从而使分析值出现严重的偏差。因此, 应定期在仪器上检查己烷的重复性。

2.3 采集的气样要在室温放置一小时以上和标气在同一个温度基点。

### 参考文献:

- [1] 高登喜, 气相色谱仪原理及应用[M], 北京; 高等教育出版社, 1989;
- [2] 王颖石, 气相色谱在分析中的应用[J], 黑龙江科技信息, 2007, (3); 32;
- [3] 马良涛, 气相色谱法分析天然气成分[J], 光谱实验室, 2000, 17 (5); 605-609;
- [4] GB/T 13609-1999 天然气取样导则[S];
- [5] GB/T13610-2003 天然气组成分析气相色谱法[S]。

表 4 国家一级标准物质测定统计精密度与准确度

标准物质号	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C2	C3	iC4	nC4	nC5	iC5	tC5	C6	H <sub>2</sub> S
检测值	1.01	34.71	8.59	45.28	2.06	1.89	1.71	1.05	1.64	0.94	0.76	0.53	0.78
	1.00	34.73	8.56	45.38	2.05	1.87	1.69	1.08	1.62	0.96	0.72	0.51	0.73
	1.00	34.73	8.59	45.27	2.03	1.89	1.68	1.03	1.69	0.92	0.76	0.49	0.74
	0.99	34.66	8.52	45.31	2.04	1.89	1.66	1.05	1.62	0.92	0.71	0.51	0.79
	1.01	34.68	8.57	45.36	1.98	1.91	1.67	1.03	1.63	0.93	0.73	0.56	0.72
	1.02	34.75	8.50	45.37	1.99	1.81	1.69	1.04	1.61	0.94	0.72	0.53	0.73
	0.99	34.67	8.58	45.24	2.03	1.79	1.73	1.02	1.59	0.91	0.71	0.51	0.71
	1.00	34.71	8.51	45.39	2.05	1.86	1.69	1.03	1.62	0.92	0.73	0.52	0.75
	1.02	34.67	8.49	45.26	2.06	1.89	1.67	1.02	1.64	0.93	0.72	0.50	0.74
	1.02	34.65	8.59	45.36	2.05	1.92	1.72	1.01	1.61	0.91	0.75	0.51	0.73
	1.03	34.63	8.57	45.23	2.04	1.87	1.69	1.01	1.63	0.93	0.72	0.49	0.76
	1.01	34.71	8.55	45.39	2.05	1.88	1.72	1.02	1.69	0.93	0.73	0.52	0.78
标准值	0.99	34.61	8.53	45.28	2.01	1.85	1.75	1.06	1.67	0.96	0.76	0.53	0.78
标准偏差 S	0.013	0.037	0.037	0.061	0.026	0.038	0.022	0.020	0.030	0.014	0.018	0.019	0.026
平均值	1.01	34.69	8.55	45.32	2.04	1.87	1.69	1.03	1.63	0.93	0.73	0.52	0.75
精密度 RSD%	1.26	0.11	0.43	0.14	1.26	2.03	1.32	1.94	1.85	1.51	2.41	3.75	3.44
相对误差 RE/%	1.85	0.24	0.25	0.09	1.29	1.22	3.24	2.59	2.25	3.30	3.95	2.83	4.27