

气相色谱-热导检测器测定页岩气组分的研究

蔡小虎,蔡述伟,邵威,时磊

(中国地质调查局南京地质调查中心,江苏 南京 210016)

摘要:建立了气相色谱-热导检测器法测定页岩气中氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、乙烷、丙烷、异丁烷和正丁烷等组分的方法,检测数据利用仪器工作站采集和输出,采用保留时间定性,校正归一(扣除空气)法定量计算。方法的相对标准偏差($n=6$)为0.03%~4.88%,检出限为0.03%~0.06%,相对误差 $\leq 4\%$,方法具有较好的准确度和精密度,且快速、简便,可用于大批量页岩气样品组分的分析。

关键词:页岩气;组分;气相色谱;校正归一法

中国分类号:O657.7

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2018)06-0032-03

Determination of Shale Gas Composition by Gas Chromatography

CAI Xiao-hu, CAI Shu-wei, SHAO Wei, SHI Lei

(Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing, Jiangsu 210016, China)

Abstract: The components of nitrogen, methane, carbon monoxide, carbon dioxide, ethane, propane, isobutane and n-butane in shale gas were determined by gas chromatography coupled with thermal conductivity detector. The test data were collected and output by the instrument workstation. Retention time was used for qualitative analysis and correction normalization method was adopted for quantitative analysis (by subtracting air). The relative standard deviations ($n=6$) of the measured value were between 0.03% and 4.88%, and the volume percentage of the detection limit were between 0.03% and 0.06%. The results show that the relative error of the measured value were less than 4%, which indicates that the method has good accuracy and precision. Also, the method is rapid and simple, and can be used for the analysis of composition of bulk shale gas sample.

Key words: Shale-gas; Composition; Gas chromatograph; Correction normalization

页岩气是指赋存于富有机质泥页岩及其夹层中、以吸附和游离状态为主要存在方式的非常规天然气,成分以甲烷为主,是一种清洁、高效的能源资源和化工原料,主要用于居民燃气、城市供热、发电、汽车燃料和化工生产等,用途广泛^[1-3]。而且其开采寿命长,在清洁能源中倍受青睐,加之我国又是页岩气储量大国,随着国民经济的快速发展,页岩气的开发利用受到国家的关注。因此,建立页岩气准确快速的组分分析方法非常必要。

测定页岩气组分的方法有气相色谱-热导检测器(GC-TCD)法、气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID)法、热重-红外-质谱法^[4]等。现使用GC-TCD法分析页岩气成分,采用保留时间定性,采用峰面积校正归一法定量^[5-6],被测组分体积分数用相应组分的峰面积校正因子进行修正计算,方法操作简单,方便快捷,可应用于大批量页岩

气样品的分析^[7-9]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-7890型气相色谱仪(上海传昊仪器有限公司),具填充柱,双通道,配热导检测器;SHF-II型高精度含气量解吸仪(河南顺同地质科技有限公司);HF-500型氢气发生器(山东滕州市广润仪器设备有限公司);GA-2009型空气发生器(上海传昊仪器有限公司);填充柱:5A分子筛(4 mm \times 2 m,用于分析氧气、氮气、甲烷),silicone 200 chromosorb P AW(4 mm \times 10 m,分析其余组分),两柱串联使

收稿日期:2018-09-10;修订日期:2018-10-18

基金项目:中国地质调查局地质调查基金资助项目(DD20160180);国家重点研发计划基金资助项目(2017YFF0206804)

作者简介:蔡小虎(1988—),男,工程师,硕士,主要从事有机分析工作。

用;1 mL 定量环;50.0 mL 带阀 SGE 气密性注射器;500 mL 带软塞玻璃瓶;500 mL 量筒。

标准混合气体(编号 CC 07139, 济宁协力特种气体有限公司)。

1.2 仪器工作条件

载气为氢气,总流量 20 mL/min;助力气为空气;柱箱温度 80 ℃;热导检测器温度 100 ℃;进样量 50 mL。

1.3 实验方法

将装有岩芯的密封罐放入解吸仪内,设置岩芯所处地层的温度进行解吸,采用排水法收集气体于玻璃瓶内,具塞倒立放置,确保瓶内无水流出。用气密性注射器抽取 50.0 mL 气体样品,注入气相色

谱仪进样口,缓缓压气 20 s,进行检测。待气相色谱仪柱箱温度达到 90 ℃,点火,拔掉高压线,打开遮光帽,氢气设置 0.07 MPa,空气设置 0.15 MPa,点着火后,盖上遮光帽,插上高压线,空气调回 0.10 MPa,打开工作站,仪器稳定后进样检测。

2 结果与讨论

2.1 定性和定量分析

2.1.1 定性分析

标准混合气体各组分的体积分数、保留时间及体积校正因子见表 1,标准混合气体的色谱图见图 1。由图 1 可知,在 17 min 内可完成全部样品的检测,且色谱峰分离较好。

表 1 标准混合气体各组分体积分数、保留时间及体积校正因子

组分	氮气	一氧化碳	二氧化碳	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	甲烷
体积分数/%	1.62	1.00	1.01	8.01	3.96	0.50	0.50	83.40
保留时间/min	1.833	4.109	9.595	9.786	11.163	14.932	16.753	2.783
体积校正因子/10 ⁻⁴	2.16	4.52	2.89	2.44	1.96	1.70	1.71	3.87

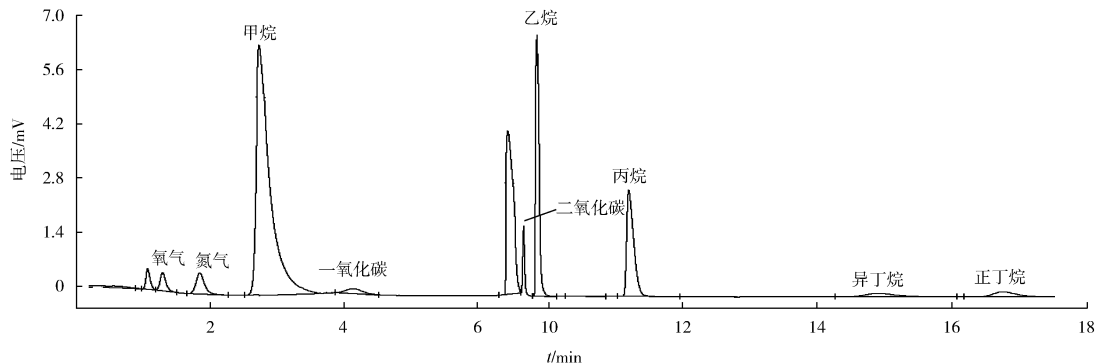


图 1 标准混合气体色谱图

2.1.2 定量分析

通过“体积校正因子 = 气体体积分数/气体峰面积”公式,气体组分体积分数用外标面积归一化法计算,公式如下:

$$V_i = \frac{A_i \cdot f_{vi}}{\sum_{i=1}^n A_i \cdot f_{vi}}$$

式中: V_i ——某组分 i 的体积分数; A_i ——某组分 i 的峰面积; f_{vi} ——某组分 i 的体积校正因子。

2.2 定量方法的优化

定量方法可采用校正归一(扣除空气)法和校正归一(不扣空气)法,2 种方法的比较见表 2。

表 2 2 种定量方法得到的各组分的体积分数 %

气体组分	校正归一(扣除空气)法	校正归一(不扣空气)法
氧气	0.00	1.06
氮气	0.00	1.07
甲烷	85.52	83.71
一氧化碳	0.99	0.97
二氧化碳	0.00	0.00
乙烷	8.24	8.07
丙烷	4.12	4.03
正丁烷	0.55	0.53
异丁烷	0.58	0.57

实际页岩气中一般不含有氧气,在解析操作过程中可能会有空气混入,影响定量结果。因此采用

校正归一(扣除空气)法,将计算结果中的氧气全部扣除,并按照氧气的体积分数及空气中的氧/氮体积比扣除部分氮气,避免操作过程中空气的影响,使测定结果更接近真实值。

2.3 方法的准确度、精密度和检出限

连续检测 3 次标准混合气体,结果见表 3。由表 3 可知,该方法所测结果准确,数据可靠。表 4 为代表性实际样品重现性测试结果。

表 3 方法的精密度和准确度

%

气体组分	测试结果			平均值	相对标准偏差	相对误差
	1	2	3			
氮气	1.64	1.71	1.64	1.66	2.43	2.47
甲烷	83.45	83.32	83.39	83.39	0.08	0.00
一氧化碳	0.99	1.00	0.99	0.99	0.58	1.00
二氧化碳	0.98	1.00	1.00	0.99	1.17	1.98
乙烷	8.01	7.98	8.00	8.00	0.19	0.12
丙烷	3.98	3.99	3.98	3.98	0.15	0.51
正丁烷	0.49	0.51	0.51	0.50	2.31	0.00
异丁烷	0.46	0.49	0.49	0.48	3.61	4.00

表 4 方法重现性试验 ($n=6$)

%

气体组分	测试结果						平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6		
氮气	40.66	40.64	40.68	40.65	40.66	40.68	40.66	0.04
甲烷	53.82	53.82	53.80	53.84	53.82	53.80	53.82	0.03
一氧化碳	3.13	3.12	3.13	3.15	3.16	3.15	3.14	0.49
二氧化碳	0.50	0.52	0.48	0.48	0.48	0.50	0.49	3.31
乙烷	0.39	0.39	0.35	0.39	0.38	0.38	0.38	4.08
丙烷	0.80	0.80	0.81	0.82	0.80	0.82	0.81	1.22
正丁烷	0.21	0.22	0.21	0.20	0.23	0.22	0.22	4.88
异丁烷	0.49	0.48	0.49	0.48	0.47	0.48	0.48	1.56

由表 4 可知,该方法相对标准偏差 $<5\%$, 低于文献[10]中的相对标准偏差,满足测试要求。实际岩芯样品经过解析后,解析气中氮气体积分数相对较高,原因有两个方面,一是深部岩芯样品本身含有氮气,二是虽然分析过程中扣除了空气中氧气对应比例的氮气,但是岩芯样品接触空气后也会富集氮气。

以空气作为样品进行检测,按照试验方法连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差计算方法的检出限,得到氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、乙烷、丙烷、异丁烷和正丁烷的检出限分别为 0.06% , 0.05% , 0.05% , 0.03% , 0.04% , 0.04% , 0.03% 和 0.03% 。

2.4 实际气体样品测试

按照上述方法,选取某地区二叠系岩芯样品进行测试,结果见表 5。

由表 5 可知,实际样品所处岩性可能是炭质泥岩或者煤层,烃类体积分数较高,含气性好。与样品 1 比较,样品 2 和样品 3 中解析出的甲烷体积分数较高,还含有少量丙烷和正丁烷,非烃类气体较

少。此方法可用于甲烷体积分数较高的页岩气批量样品的测定。

表 5 实际样品测定结果

%

气体组分	测试结果		
	样品 1	样品 2	样品 3
氮气	30.09	18.76	18.68
甲烷	68.65	80.50	79.29
一氧化碳	0.42	—	0.12
二氧化碳	—	—	—
乙烷	0.44	0.58	—
丙烷	—	0.10	1.51
正丁烷	0.34	0.07	0.11
异丁烷	0.06	—	0.28

3 结论

(1) 方法采用保留时间进行定性,采用校正归一法进行定量,比较了不扣空气和扣除空气 2 种校正归一法对气体样品含量的影响。采用校正归一

(下转第 56 页)