

ICS 75 - 010

E 11

备案号: 24302—2008

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 5119—2008

代替 SY/T 5119—1995, SY/T 6338—1997

岩石中可溶有机物及原油族组分分析

Analysis method for fractions of rock extract and crude oil

2008—06—16 发布

2008—12—01 实施

国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 柱层析法	1
4.1 方法提要	1
4.2 仪器和设备	1
4.3 试剂和材料	1
4.4 分析步骤	2
4.5 计算	2
5 棒薄层火焰离子化检测法	3
5.1 方法提要	3
5.2 仪器和设备	3
5.3 试剂和材料	3
5.4 检测条件	3
5.5 分析步骤	3
5.6 计算	4
6 安全防护与环境保护	4
7 质量要求	4
附录 A (规范性附录) 族组分质量校正系数的测定	5

前 言

本标准代替 SY/T 5119—1995《岩石可溶有机物和原油族组分柱层析分析方法》和 SY/T 6338—1997《岩石可溶有机物和原油族组分棒薄层火焰离子化分析方法》。

本标准与 SY/T 5119—1995 和 SY/T 6338—1997 相比，主要变化如下：

- 变更了标准的名称；
- 重新规定了标准的适用范围；
- 增加了规范性引用文件的条款；
- 增加了第 3 章“术语和定义”；
- 在“柱层析法”中，更改了 SY/T 5119—1995 中层析柱的内径范围，对滤液浓缩装置和方式以及试样的溶解方法不再做具体规定，对滤液浓缩温度做了规定，删除了 SY/T 5119—1995 中 3.6，对各族组分溶剂挥发及称量的温度条件与恒重要求做了重新规定；
- 在“棒薄层火焰离子化检测法”中，增加了对所用试剂质量检查的条文，对计算公式的表达方式进行了简化；
- 参照 SY/T 5119—1995 和 SY/T 6338—1997 中的质量要求确定了本标准的质量要求；
- 新增了安全防护与环境保护的内容；
- 删除了 SY/T 6338—1997 中的附录 B，而将其附录 A 作为本标准的附录 A。

本标准的附录 A 是规范性附录。

本标准由石油地质勘探专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所、中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院石油地质实验研究中心。

本标准起草人：郑伦举、王汇彤、孟建华、徐勤。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- SY 5119—1986，SY/T 5119—1995；
- SY/T 6338—1997。

岩石中可溶有机物及原油族组分分析

1 范围

本标准规定了应用柱层析法和棒薄层火焰离子化检测法（TLC/FID）测定岩石中可溶有机物及原油族组分的分析方法和质量要求。

本标准适用于各类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 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

SY 6014—1994 石油地质实验室安全规定

3 术语和定义

3.1

族组分 fractions

利用不同有机溶剂对岩石中可溶有机物或原油的不同族性成分和结构的化合物类型进行选择分离所得若干物理化学性质相近的混合物。一般分离为饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质四种族组分。

3.2

胶质 resins

仅指原油沥青中一种相对分子质量较高的含硫、氮、氧等杂原子的复杂有机化合物的暗色胶状混合物，与“非烃”术语等同使用。

4 柱层析法

4.1 方法提要

岩石中可溶有机物、原油中的沥青质用正己烷沉淀，其滤液部分通过硅胶氧化铝层析柱，采用不同极性的溶剂，依次将其中的饱和烃、芳香烃和胶质组分分别淋洗出，挥发溶剂，称量恒重，求得试样中各族组分的含量。

4.2 仪器和设备

4.2.1 层析柱：内径 7mm~10mm，长 400mm~500mm。

4.2.2 分析天平：感量 0.1mg。

4.2.3 电热干燥箱。

4.2.4 箱式高温电阻炉。

4.2.5 浓缩装置。

4.3 试剂和材料

4.3.1 试剂：所用试剂均需精馏纯化，并用色谱检查无杂峰方可使用。

a) 正己烷：分析纯。

注意：正己烷为有毒物质，相关操作要在通风柜中进行！

b) 二氯甲烷：分析纯。

注意：二氯甲烷为有毒物质，相关操作要在通风柜中进行！

c) 无水乙醇：分析纯。

d) 氯仿：分析纯。

注意：氯仿为有毒物质，相关操作要在通风柜中进行！

4.3.2 层析硅胶：选取粒径为 0.177mm~0.149mm（80 目~100 目）的层析硅胶，用氯仿抽提至无荧光，在 140℃~150℃的电热干燥箱中活化 8h，在干燥器中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。

4.3.3 中性氧化铝：选取粒径为 0.149mm~0.075mm（100 目~200 目）的中性氧化铝，在 400℃~450℃的箱式高温电阻炉中活化 4h 后，移入干燥器中冷却后装入磨口瓶中，再置于干燥器中保存备用。保存时间不超过两周。

4.3.4 脱脂棉：经氯仿抽提至无荧光。

4.4 分析步骤

4.4.1 称取 20mg~50mg 岩石中可溶有机物或原油试样（原油需脱水、除去杂质）。

4.4.2 逐渐加入 30mL 正己烷，当试样和正己烷完全混合后，静置 12h 以上使试样中的沥青质充分沉淀。

4.4.3 用塞有脱脂棉的漏斗过滤沥青质，用 250mL 具塞三角瓶承接滤液，以正己烷洗涤称样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，用氯仿溶解及洗涤称样三角瓶、漏斗和脱脂棉上的沥青质至滤液无色。

4.4.4 在温度不大于 80℃的条件下将滤液浓缩至 3mL~5mL，用作柱层析分离。

4.4.5 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，先加入 3 g 层析硅胶，再加入 2 g 中性氧化铝，轻击柱壁使固定相填充均匀，并立即加入适量正己烷润湿层析柱。

4.4.6 当润湿层析柱的正己烷液面接近固定相顶部界面时，将试样浓缩液转入层析柱，以每次 3mL~5mL 正己烷共六次淋洗出饱和烃，用已恒重的称量瓶承接。

4.4.7 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（2：1，体积比）共四次淋洗出芳香烃。当第一次加入的混合溶剂流进固定相 3mL 时，取下承接饱和烃的称量瓶，换上承接芳香烃的称量瓶。

4.4.8 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 3mL 时，取下承接芳香烃的称量瓶，换上承接胶质的称量瓶。

4.4.9 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℃条件下挥发溶剂至干。

4.4.10 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。

4.4.11 按上述步骤对每批试样做一空白值。

4.5 计算

试样中各族组分质量分数按式（1）计算，所得结果应修约到两位小数。

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

式中：

X_i —— i 用 S, A, N 和 B 代替时，分别表示饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的质量分数，以百

分数表示；

G_1 ——称量瓶加族组分加空白的质量，g；

G_2 ——称量瓶质量，g；

G_3 ——组分空白值，g；

m ——试样质量，g。

5 棒薄层火焰离子化检测法

5.1 方法提要

岩石中可溶有机物、原油用氯仿溶解，点在烧结的硅胶层析棒上，选择不同极性的溶剂，依次将试样中的饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质分离，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。

5.2 仪器和设备

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

5.2.2 层析缸。

5.2.3 恒湿缸：相对湿度保持在 $65\% \pm 2\%$ 。

5.2.4 氢气发生器或氢气瓶。

5.3 试剂和材料

5.3.1 试剂：所用试剂均需精馏纯化，并用色谱或紫外光（200 nm~400 nm）检测器检查无杂峰方可使用。

a) 正己烷：分析纯。

注意：正己烷为有毒物质，相关操作要在通风柜中进行！

b) 二氯甲烷：分析纯。

注意：二氯甲烷为有毒物质，相关操作要在通风柜中进行！

c) 氯仿：分析纯。

注意：氯仿为有毒物质，相关操作要在通风柜中进行！

d) 异戊醇：分析纯。

5.3.2 微量注射器：1.0 μ L，5.0 μ L。

5.4 检测条件

5.4.1 环境条件：室温 20 $^{\circ}$ C~30 $^{\circ}$ C，相对湿度 $\leq 65\%$ 。

5.4.2 空气流量：2000mL/min。

5.4.3 氢气流量：160mL/min~180mL/min。

5.4.4 扫描速度：每次 30 s、每次 25 s。

5.5 分析步骤

5.5.1 试样棒薄层分离

a) 取一定量的岩石中可溶有机物、原油试样（原油需脱水、除去杂质），用氯仿溶解，并配制成浓度为 10mg/mL~20mg/mL 的溶液。

b) 用微量注射器抽取 0.5 μ L~1.0 μ L 的试样溶液，分五至六次点到距活化过的硅胶层析棒末端约 0.5cm 处。

c) 硅胶层析棒置于恒湿缸内保持 10min。

d) 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。

e) 在室温下放置 2min 挥发溶剂。

f) 硅胶层析棒于恒湿缸内保持 10min。

g) 再放入装有二氯甲烷与正己烷混合溶剂（1:1，体积比）的层析缸内展开，使溶剂上升 4cm

~5cm。

- h) 依次重复 e) 和 f) 步骤一次, 然后放入装有正己烷与异戊醇混合溶剂 (90:10, 体积比) 的层析缸内展开, 使溶剂上升 1.5cm~2.0cm。
- i) 已分离好试样的硅胶层析棒在室温下放置约 2min 挥发溶剂。

5.5.2 试样色谱分析

- a) 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 5.4 要求调节仪器。
- b) 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。

5.6 计算

试样中各族组分质量分数按式 (2) 计算, 所得结果应修约到两位小数。

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

式中:

i 用 S, A, N 和 B 代替, 则:

X_i ——分别表示饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的质量分数, 以百分数表示;

A_i ——分别表示饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的峰面积;

F_i ——分别表示饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的质量校正系数;

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

F_S, F_A, F_N 和 F_B ——饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的质量校正系数。

试样各族组分质量校正系数的测定方法见附录 A。

6 安全防护与环境保护

- 6.1 所用试剂正己烷、氯仿、二氯甲烷等为有毒物质, 相关操作要在通风柜中进行。
- 6.2 所有废弃试剂均应按 SY 6014—1994 中 4.2, 4.8 的规定进行处理。

7 质量要求

- 7.1 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%, 低于上述规定该试样应作平行样分析。
- 7.2 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		棒薄层火焰离子化检测法	
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	≤0.80	≤5	≤2
>3.00~10.00	<1.50	>5~20	<3
>10.00~30.00	<2.50	>20~50	<5
>30.00~50.00	<3.50	>50	<8
>50.00~70.00	<4.50		
>70.00	<5.00		

附 录 A
(规范性附录)

族组分质量校正系数的测定

对不同类型的试样，应选择其中具有代表性的试样进行各族组分质量校正系数测定，其测定方法如下。

A.1 按本标准中“柱层析法”将试样分离为饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质四个组分，并分别配制成含量为 10mg/mL~20mg/mL 的氯仿溶液。

A.2 用 4 支微量注射器分别抽取各族组分配制成的溶液各 1.0 μ L，分别点于同一硅胶层析棒的不同部位处。

A.3 在棒薄层火焰离子化分析仪上，按 5.4 检测条件，测出四个族组分各自的峰面积。

A.4 计算：当饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的质量相同，而且饱和烃的质量校正系数 $F_S = 1$ 时，则：

芳香烃的质量校正系数：

$$F_A = \frac{A_S F_S}{A_A} = \frac{A_S}{A_A} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

胶质的质量校正系数：

$$F_N = \frac{A_S F_S}{A_N} = \frac{A_S}{A_N} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

沥青质的质量校正系数：

$$F_B = \frac{A_S F_S}{A_B} = \frac{A_S}{A_B} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

A.5 依次重复 A.2~A.4 测定步骤共六次，总共得到芳香烃的质量校正系数七个、胶质的质量校正系数七个以及沥青质的质量校正系数七个。

A.6 按狄克逊法剔除所得芳香烃、胶质和沥青质各组质量校正系数的异常值。求取它们各自的平均值，即为所测试样的芳香烃质量校正系数 F_A 、胶质质量校正系数 F_N 和沥青质质量校正系数 F_B 。