



中华人民共和国国家标准

GB/T 18602—2012
代替 GB/T 18602—2001

岩石热解分析

Rock pyrolysis analysis

2012-12-31 发布

2013-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 分析参数符号	1
3 方法原理	2
4 样品制备	2
5 试剂、材料	2
6 仪器、设备	3
7 分析条件、要求和步骤	3
8 分析精密度	4



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 18602—2001《岩石热解分析》。

本标准与 GB/T 18602—2001 相比主要变化如下：

——表 1 中，烃源岩分析的最终热解分析温度由原来的 600 ℃ 提高到 800 ℃。

——第 8 章中，在用标准物质校正仪器时，采用“分析精密度”，而在仪器稳定后的样品分析时，增加“相对双差”和“偏差”。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会(SAC/TC 355)归口。

本标准起草单位：中国石油勘探开发研究院、中国石油天然气集团公司新疆石油管理局地质录井公司、中国石油天然气股份有限公司大庆油田有限责任公司勘探开发研究院、中国石油化工集团公司胜利石油管理局地质录井公司、中国石油化工集团公司河南石油勘探局勘探开发研究院。

本标准主要起草人：邬立言、张振苓、李斌、胡书林、鄢仁勤、腾玉明、李玉桓、马文玲。

本标准于 2001 年首次发布，本次为第一次修订。

岩石热解分析

1 范围

本标准规定了岩石热解分析的参数符号、方法原理、岩样挑选和预处理、试剂、材料和标准物质、分析条件、分析要求和步骤、分析精密度及相对双差和偏差。

本标准适用于泥岩、碳酸盐岩、碎屑岩及其他岩石矿物中的气态烃、液态烃、热解烃、有机二氧化碳、有机一氧化碳及残余有机碳的测定。

2 分析参数符号

2.1 烃源岩热解分析参数符号

烃源岩热解分析参数符号见表 1。

表 1

符 号	含 义	单 位
S_0	90 °C 检测的单位质量烃源岩中的烃含量	mg/g
S_1	300 °C 检测的单位质量烃源岩中的烃含量	mg/g
S_2	>300 °C ~ 600 °C 或 >300 °C ~ 800 °C 检测的单位质量烃源岩中的烃含量	mg/g
S_3	>300 °C ~ 400 °C 检测的单位质量烃源岩中的有机二氧化碳含量与 >300 °C ~ 500 °C 检测的单位质量烃源岩中的有机一氧化碳含量	mg/g
S_4	单位质量烃源岩热解后的残余有机碳含量	mg/g
T_{max}	S_2 峰的最高点相对应的温度	°C

2.2 储集岩热解分析参数符号

2.2.1 三峰分析方法参数符号见表 2。

表 2

符 号	含 义	单 位
S_0'	90 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_1'	300 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_2'	>300 °C ~ 600 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_4'	单位质量储集岩热解后的残余有机碳含量	mg/g
T'_{max}	S_2' 峰的最高点相对应的温度	°C

2.2.2 五峰分析方法参数符号见表 3。

表 3

符 号	含 义	单 位
S_0	90 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_{11}	200 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_{21}	>200 °C ~ 350 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_{22}	>350 °C ~ 450 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_{23}	>450 °C ~ 600 °C 检测的单位质量储集岩中的烃含量	mg/g
S_i'	单位质量储集岩热解后的残余有机碳含量	mg/g

3 方法原理

由氢火焰离子化检测器检测岩样在载气流热解过程中排出的烃。有机质热解生成的一氧化碳与二氧化碳和热解后的残余有机质加热氧化生成的二氧化碳,由热导检测器或红外检测器检测,或催化加氢生成甲烷后再由氢火焰离子化检测器检测。

4 样品制备

4.1 样品挑选

- 4.1.1 挑选未经烘烤、本层代表性强的岩屑;岩心和井壁取心取其中心的部位。
- 4.1.2 现场录井储集岩屑样品随钻挑选。

4.2 样品预处理

- 4.2.1 送实验室分析的储集岩岩屑样品,密封保存。
- 4.2.2 储集岩岩屑样品应除去污染物,用滤纸吸干水分后分析。
- 4.2.3 烃源岩样品粉碎后,粒径应在 0.07 mm ~ 0.15 mm 之间。

5 试剂、材料

5.1 试剂及材料

- 5.1.1 氮气:纯度>99.99%。
- 5.1.2 氮气:纯度>99.99%。
- 5.1.3 氢气:纯度>99.99%。
- 5.1.4 空气:经干燥净化。
- 5.1.5 无水硫酸钙。
- 5.1.6 二氧化碳吸附剂。
- 5.1.7 二氧化锰。
- 5.1.8 氧化铜。
- 5.1.9 5Å 分子筛:颗粒直径 2 mm。
- 5.1.10 镍催化剂。

5.2 岩石热解标准物质

国家二级岩石热解标准物质。

6 仪器、设备

6.1 岩石热解分析仪。

6.2 残余有机碳分析仪。

6.3 天平:感量 0.1 mg。

7 分析条件、要求和步骤

7.1 分析条件

7.1.1 各分析参数的分析条件见表 4。

表 4

分析参数	分析温度 ℃		恒温时间 min	升温速率 ℃/ min
	起始	终止		
S_0, S'_0	90	90	2	—
S_1, S'_1	300	300	3	—
S_2, S'_2	300	600 或 800	1(600 ℃或 800 ℃)	25,50
S_3	300	400 与 500	—	25,50
S_4, S'_4	600	600	7~15(可选)	—
S_{11}	200	200	1	—
S_{21}	200	350	1(350 ℃)	50
S_{22}	350	450	1(450 ℃)	50
S_{23}	450	600	1(600 ℃)	50
T_{max}, T'_{max}	300	600 或 800	—	25,50

7.1.2 以泥岩标准物质标定岩样分析各参数,标样分析的升温速率(℃/min)应与岩样分析一致。

7.2 分析要求

7.2.1 电源

独立电源。

7.2.2 供气

气体工作压力为:

- 氮气或氦气:工作压力 0.20 MPa ~0.40 MPa;
- 氢气:工作压力 0.20 MPa ~0.30 MPa;

c) 空气:工作压力 0.30 MPa ~0.40 MPa。

7.3 分析步骤

7.3.1 开机

开机后,进行不少于两次的空白运行。

7.3.2 标样分析

准确称量的同一标准物质,平行分析不少于两次,其 S_2 值及 T_{max} 值应符合分析精密度要求。

7.3.3 岩样分析

7.3.3.1 准确称量待测样品进行分析。

7.3.3.2 连续开机分析超过 12 h,应重新测定一次标准物质,其测定值应符合精密度要求。

7.3.4 关机

切断电源,关闭气源。

8 分析精密度

8.1 标准物质分析精密度

8.1.1 重复性限和再现性限

标准物质热解两次或两次以上分析的 S_2 和 T_{max} 的重复性限和再现性限应符合以下规定:

在正常和正确操作情况下,由同一操作人员,在同一实验室内使用同一仪器,并在短期内,对相同标样所作两个单次测试结果之间的差值超过重复性限,平均 20 次中不多于一次(95%概率水平)。

在正常情况和正确操作情况下,由两个操作人员,在不同实验室内,对相同试样所作两个单次测试结果之间的差值超过再现性限,平均 20 次中不多于一次(95%概率水平)。

如果两个单次测试结果之间的差值超过了相应的重复性限或再现性限数值,则认为这两个测试结果是可疑的。

8.1.2 重复性限和再现性限的计算方法

8.1.2.1 同一实验室内进行两次以上测试

一组进行 n_1 次试验,平均值为 \bar{Y}_1 ;第二组进行 n_2 次测试,平均值为 \bar{Y}_2 。以 $|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1|$ 表示 95% 概率的平均值的临界差值,则该值可表示为式(1)。

$$|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1| \leq \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

\bar{Y}_2 ——实验室进行第二组测试平均值;

\bar{Y}_1 ——实验室进行第一组测试平均值;

- r ——重复性限；
- n_1 ——实验室进行第一组测试次数；
- n_2 ——实验室进行第二组测试次数。

如果 n_1, n_2 均为 1, 式(1)化简为: $|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1| \leq r$

8.1.2.2 两个实验室各进行一次以上测试

第一个实验室进行 n_1 次测试, 平均值为 \bar{Y}_1 ; 第二个实验室进行 n_2 次测试, 平均值为 \bar{Y}_2 , 则 $|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1|$ 可表示为式(2)。

$$|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1| \leq \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- \bar{Y}_2 ——第二个实验室进行 n_2 次测试平均值；
- \bar{Y}_1 ——第一个实验室进行 n_1 次测试平均值；
- R ——再现性限；
- r ——重复性限；
- n_1 ——第一个实验室进行 n_1 次测试；
- n_2 ——第二个实验室进行 n_2 次测试。

如果 $n_1 = n_2 = 1$, 式(2)化简为: $|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1| \leq R$

如果 $n_1 = n_2 = 2$, 式(2)化简为: $|\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1| \leq \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$

岩石热解标准物质分析的 S_2 和 T_{max} 的重复性限 r 和再现性限 R 计算公式见表 5。

表 5

岩石热解分析参数	重复性限 r 计算公式	再现性限 R 计算公式
S_2 mg/g	$r = 0.089m^{0.65}$	$R = 0.4814 + 0.0197m$
T_{max} °C	$r = 1.3044 + 0.0029m$	$R = 2.5821 + 0.0059m$

注: m 为 S_2 或 T_{max} 两次或两次以上分析的平均值。

8.2 烃源岩分析相对双差与偏差

烃源岩热解分析的 S_2, S_3, S_4, T_{max} 平行分析相对双差与偏差应符合表 6、表 7、表 8 和表 9 规定。相对双差值用百分数表示, 其计算式见式(3)。

$$\text{相对双差} = \frac{|A - B|}{(A + B)/2} \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{偏差} = A - B \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- A ——岩样第一次分析值；
- B ——岩样第二次分析值。

表 6

S_2 mg/g	相对双差 %
>3	≤10
>1~3	≤20
>0.5~1	≤30
0.1~0.5	≤50
<0.1	不规定

表 7

S_3 mg/g	相对双差 %
>3	≤10
>2~3	≤20
>0.5~2	≤30
0.2~0.5	≤50
<0.2	不规定

表 8

S_4 mg/g	相对双差 %
>20	不规定
>10~20	≤10
3~10	≤15
<3	不规定

表 9

T_{\max} ℃	偏差 ℃
<450	≤2
≥450	≤5

注： $S_2 < 0.5$ mg/g 时，不规定 T_{\max} 值的偏差范围。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
岩 石 热 解 分 析
GB/T 18602—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2013年5月第一版 2013年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47124 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 18602-2012