

文章编号: 1673-064X(2015)06-0097-04

# 天然气中 $\text{SF}_6$ 等多种氟化物 气体示踪剂的气相色谱检测

龚山华 李补鱼 杜辉 李宗芳

(中原油田 石油工程技术研究院 河南 濮阳 457000)

**摘要:** 为了监测气驱油藏中的气体示踪剂,利用 GC/ECD 建立了一种分析天然气中多种氟化物气体示踪剂的方法。该方法选用 GDX-104 色谱柱,排除了样品中空气峰对检测的干扰,通过正交试验优化最低灵敏度组分的检测条件,并以此作为同时检测天然气或空气中多种气体示踪剂( $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$  和  $\text{C}_4\text{F}_8$ )的条件,其中  $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$  和  $\text{C}_4\text{F}_8$  的检出限分别为  $1 \times 10^{-6}$ 、 $1 \times 10^{-5}$  和  $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$ ,重复进样 7 次的相对标准偏差不大于 7%。通过对中原油田天然气驱油藏的气体示踪剂的监测,得到了示踪剂的产出曲线,弄清了该区块的非均质性和注采井的连通关系。该检测方法快速、简便,所需样品量少,可实现多种示踪剂同时检测,不仅适用于天然气中微量气体示踪检测,而且适用于大气环流的微量气体示踪检测。

**关键词:** 气相色谱法; 电子捕获检测器; 气体示踪剂; 氟化物; 天然气  
**中图分类号:** TE39 **文献标识码:** A

示踪剂能够进入油藏并携带出油藏信息,已广泛应用于油田勘探开发中。特别是近年来,用于油藏注气开发的示踪气相流体的气体示踪剂,逐渐引起关注。

目前报道的气体示踪剂主要包括六氟化硫和氟代烃类物质<sup>[1-8]</sup>。对这类气体示踪剂,多采用 GC/ECD、极性的色谱柱子<sup>[9-12]</sup>或 GC/MS(气质联用)的方法检测<sup>[13-14]</sup>。GC/MS(气质联用)价格昂贵,普通实验室难以配备。ECD 价格相对便宜,更适合普通实验室使用,而且它对气体示踪剂(六氟化硫和氟代烃类物质)组分中的氟原子有很高的灵敏度。但实际天然气样品中含有少量空气峰,对于多种氟化物共存的情况有干扰(采用极性柱子,空气峰出在六氟化硫和另一个被测组分之间,干扰严重)。而且 ECD 是比较难操作的检测器之一,多组分中对 ECD 响应低的物质往往检测不到。为此,本文采用

GC/ECD,更换为非极性的柱子检测,改变了空气峰的出峰位置,避免了对后面组分的干扰;充分考虑不同物质对 ECD 灵敏度的不同,通过正交试验优化最低灵敏度组分的检测条件,并以此条件作为天然气或空气中的多种气体示踪剂的检测条件,使得六氟化硫和氟代烃类物质被较大限度地检测出来。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

GC3420 气相色谱仪 配 ECD(瓦里安 美国)。

空气为平衡气,标准气体各种组分质量浓度(mg/L):  $\text{SF}_6$ (六氟化硫) 3.0、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ (二氟二溴甲烷) 10.5、 $\text{C}_4\text{F}_8$ (八氟环丁烷) 100.3,北分海谱科技有限公司。

### 1.2 实验步骤

进混合标样,得到检测谱图。计算每种组分的

收稿日期: 2014-10-22

作者简介: 龚山华(1979-),女,硕士,工程师,主要从事油田示踪监测技术研究。E-mail: 630803218@qq.com

相对响应值,并将其由高到低排列,找出灵敏度最低组分。

通过正交试验设计对色谱各操作条件进行优化,找到灵敏度最低组分的最优检测条件,并将此条件作为检测样品的检测条件。

### 1.3 气相色谱条件

色谱柱: GDX-104 填充柱(3 m×3.0 mm)(北分瑞利);进样量 1.0 mL,不分流进样;高纯氮气(99.999%),柱流量 25 mL/min,进样器温度 110℃;柱箱温度 110℃(非程序升温);检测器温度 230℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柱子的选择

气体示踪剂选用填充柱,进样量大,可以保证示踪物质被较大限度地检测出来。采用 2 种极性不同的柱子进行比较发现,空气峰的出峰位置明显不同,即采用极性的 5A 分子筛柱子(见图 1)样品中或标样中的空气峰出现在 2 个被测组分之间,容易干扰后一个组分的检测;采用非极性 GDX-104 柱子(见图 2)空气峰最先出峰,与相邻的六氟化硫分离良好。所以,选用 GDX-104 柱子进行检测。

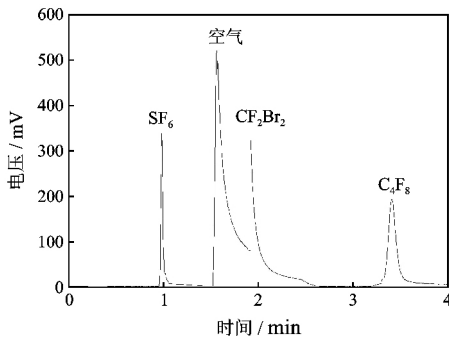


图 1 采用 5A 分子筛柱子检测谱图  
Fig. 1 Gas chromatography obtained by 5 A molecular sieve column

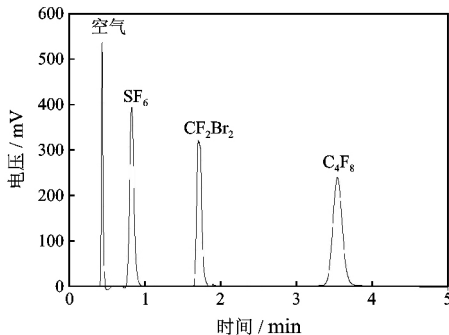


图 2 采用 GDX-104 柱子检测谱图  
Fig. 2 Gas chromatography obtained by GDX-104 chromatographic column

### 2.2 灵敏度实验

不同组分对 ECD 检测器的响应情况不同,以六氟化硫为参比,计算相对响应值  $S$

$$S = \frac{A_1/\rho_1}{A_0/\rho_0} \quad (1)$$

式中:  $A_0$ 、 $A_1$  分别为组分和参比气体的峰面积;  $\rho_0$ 、 $\rho_1$  分别为组分和参比气体的质量浓度。

表 1 各组分参数及相对响应值  
Tab. 1 Parameters and relative response values of components

气体示踪剂	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$A/(mV \cdot s)$	$S$
SF <sub>6</sub>	3.0	1 836 299	1
CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	10.5	3 517 719	0.547
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	100.3	520 958	0.008

由表 1 可见,在上述的检测条件下,CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 和 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 都没有 SF<sub>6</sub> 对 ECD 检测器的响应好, SF<sub>6</sub> 的响应比 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 大 100 多倍。

### 2.3 优化实验条件

以混合标气为检测样,设计正交试验,以 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 峰高为指标,寻找较佳检测条件。

由于所进样品各组分均是气态,把进样器温度和色谱柱温度统一为一个因素考虑,称为气路温度。优化的 3 个因素为:气路温度、检测器温度和载气流速。各因素安排 3 个水平,选择正交表 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)。

优化实验因素水平见表 2。

表 2 优化实验因素水平表  
Tab. 2 Factors and levels of optimization experiment

水平	气路温度/℃	(B) 检测器温度/℃	(C) 载气流速/(mL·min <sup>-1</sup> )
1	90	230	30
2	110	280	20
3	130	300	25

实验方案及结果见表 3。

表 3 实验方案及结果  
Tab. 3 Experimental plans and results

实验号	A	B	空列	C	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> 峰高/mV
1	1	1	1	1	44 105
2	1	2	2	2	48 423
3	1	3	3	3	88 436
4	2	1	2	3	508 142
5	2	2	3	1	279 915
6	2	3	1	2	244 969
7	3	1	3	2	105 833
8	3	2	1	3	77 431
9	3	3	2	1	57 139

按照表 3 进行实验,对实验结果进行极差分析,见表 4。

表 4 极差分析结果  
Tab. 4 Range analysis results

K1	$1.81 \times 10^5$	$6.58 \times 10^5$	$3.67 \times 10^5$	$3.81 \times 10^5$
K2	$1.03 \times 10^6$	$4.06 \times 10^5$	$6.14 \times 10^5$	$3.99 \times 10^5$
K3	$2.40 \times 10^5$	$3.91 \times 10^5$	$4.74 \times 10^5$	$6.74 \times 10^5$
k1	$6.03 \times 10^4$	$2.19 \times 10^5$	$1.22 \times 10^5$	$1.27 \times 10^5$
k2	$3.44 \times 10^5$	$1.35 \times 10^5$	$2.05 \times 10^5$	$1.33 \times 10^5$
k3	$8.01 \times 10^5$	$1.30 \times 10^5$	$1.58 \times 10^5$	$2.25 \times 10^5$
极差 R	$8.52 \times 10^5$	$2.68 \times 10^5$	$2.47 \times 10^5$	$2.93 \times 10^5$
因素主→次	A C B			
最优方案	A2 B1 C3			

以 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 的峰高为指标,从极差看出,因素对指标的影响由主到次顺序是: A、C、B,即柱温、载气流速、检测器温度。

经上面实验可知,检测 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 的最优方案是 A2B1C3(方案都在正交试验中),即气路温度 110℃,检测器 230℃,流速 25 mL/min。此方案即为同时检测本文中的 3 种氟化物的检测条件。

2.4 工作曲线、检出限及精密度

把混合标气用氮气稀释,分别得到稀释 10 倍、100 倍、1 000 倍、10 000 倍的样品,根据 2.3 节的分析条件进行色谱检测,每个样品重复测试 3 次,取其

平均值;再以各种气体的峰面积 X 为横坐标,以气体组分的质量浓度 Y( mg/L) 为纵坐标,绘制工作曲线,得到 3 种气体组分的线性方程和相关系数(见表 5)。其中 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 的响应较差,稀释倍数最大的一组数据不用于计算线性方程。

根据 2.3 节的分析条件检测样品,把标准气体用氮气逐级稀释,直到气体峰与噪声信号的峰高比为 3:1 时的样品量,为最低检测限量。标准气体样品重复进样 7 次,分别计算 SF<sub>6</sub>、CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 和 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 3 种组分检测的相对标准偏差。结果见表 5。

表 5 3 种组分的线性方程、相关系数、线性范围、检出限及精密度

Tab. 5 Linear equation, correlation coefficient, linear range, detection limit and precision of three components

气体示踪剂	线性工作曲线	相关系数 r	线性范围 / ( μg · L <sup>-1</sup> )	最低检测限 / ( μg · L <sup>-1</sup> )	精密度 / %
SF <sub>6</sub>	$Y = 2.732 \times 10^6 + 1.242 \times 10^5 X$	0.940 5	0.3 ~ 3 000	$1 \times 10^{-6}$	4.2
CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$Y = 9.101 \times 10^5 + 7.432 \times 10^4 X$	0.959 6	$1.05 \sim 1.050 \times 10^4$	$1 \times 10^{-5}$	6.3
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	$Y = -456.2 + 250.7X$	0.989 9	$100.3 \sim 1.030 \times 10^5$	$1 \times 10^{-3}$	6.9

2.5 实际样品分析

以中原油田文 88 断块的文 88 - 15 和 88 - 25 井组为例,这 2 个井组都是注天然气开发的井组,为了弄清目前注气层段油井与注气井连通状况、注气区前沿气体推进速度、气驱前缘位置以及断块内小断层对天然气驱是否有遮挡作用,进行了示踪剂监测。对应的监测井中有公共井,故这 2 个井组选用了 2 种不同的示踪剂(文 88 - 15 用 SF<sub>6</sub>,文 88 - 25 用 CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)。2 个井组经过了 60 多天的监测,基本实现了监测目的。其中公共监测井 88 - 45 气样中通过本文优化的色谱条件,一次进样同时检测到 2 种示踪剂产出,2 种示踪剂的产出曲线见图 3 和图 4。

结果显示,88 - 45 井与 2 个注入井均连通;产出曲线上、下降具有典型的厚层单通道突破的特征,建议采油地质部门对文 88 - 45 井的优势通道进行封堵,控制注气,提高了气驱效果。表 6 给出了

88 - 45 井示踪剂突破点和曲线最高点的检测数据。

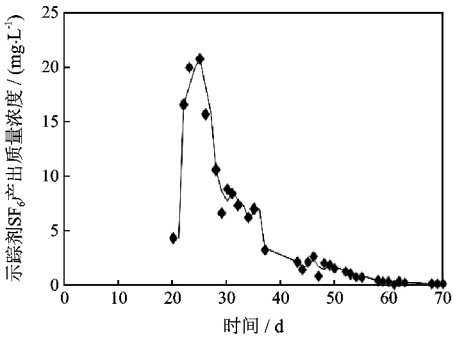
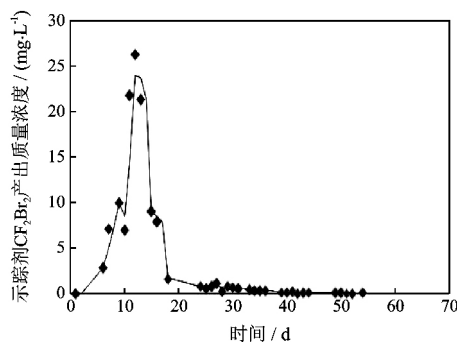


图 3 88 - 45 井示踪剂 SF<sub>6</sub> 产出曲线  
Fig. 3 Tracer( SF<sub>6</sub> ) production curve of 88-45 well

表 6 88 - 45 井气样的部分检测数据  
Tab. 6 Detection data of gas samples from 88-45 Well

气体示踪剂	突破点质量浓度 / ( μg · L <sup>-1</sup> )	最高点质量浓度 / ( μg · L <sup>-1</sup> )
SF <sub>6</sub>	4.310	19.621
CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2.813	26.311

图4 88-45井示踪剂  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  产出曲线Fig. 4 Tracer ( $\text{CF}_2\text{Br}_2$ ) production curve of 88-45 well

### 3 结 论

本文建立的检测天然气中多种氟化物气体示踪剂的分析方法,充分考虑不同物质对ECD的响应不同,以灵敏度最低的气体示踪剂最优检测条件为检测条件,保证几种气体示踪剂被最大限度检出。该方法快速、简便,不仅适用于天然气中微量气体示踪检测,而且适用于大气环流的微量气体示踪检测。

#### 参 考 文 献:

- [1] 杨道永,张琪.混相驱中的气体示踪剂监测技术[J].石油大学学报:自然科学版,1999,23(3):37-40.  
YANG Dao-yong,ZHANG Qi. Gas tracer monitoring technology of miscible flooding[J]. Journal of the University of Petroleum, China: Natural Science Edition, 1999, 23(3): 37-40.
- [2] 邹信芳,张作祥,巩吉海,等.新型气体示踪剂的优选及检测[J].大庆石油地质与开发,2005,24(2):67-68,108.  
ZOU Xin-fang,ZHANG Zuo-xiang,GONG Ji-hai, et al. Optimization and testing of new type gas tracer[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2005, 24(2): 67-68, 108.
- [3] 鲜波,熊钰,孙良田.混相驱中气体示踪剂优选方法研究[J].海洋石油,2006,26(2):39-43.  
XIAN Bo,XIONG Yu,SUN Liang-tian. Research of optimum screening method for gas tracers in miscible flooding[J]. Offshore Oil, 2006, 26(2): 39-43.
- [4] 张翼飞,唐武艺.气体示踪技术在油田中的应用和研究现状[J].中国石油和化工标准与质量,2011,31(5):188-189.  
ZHANG Yi-fei,TANG Wu-yi. Gas tracer technology application and research status in oil field[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2011, 31(5): 188-189.
- [5] 万国赋,刘同敬,祝奎,等.低渗透油藏 $\text{CO}_2$ 驱 $\text{SF}_6$ 微量气体示踪实验研究[J].西南石油大学学报:自然科学版,2011,33(5):141-145,201.  
WAN Guo-fu,LIU Tong-jing,ZHU Kui, et al. Experiment research of  $\text{SF}_6$  trace gas tracer in low permeability reservoirs of  $\text{CO}_2$  flooding[J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2011, 33(5): 141-145, 201.
- [6] 王德发,盖良京,吴海.红外光谱法、气相色谱法和气相色谱/质谱法分析检测痕量 $\text{SF}_4$ 的比较[J].分析仪器,2010(3):38-41.  
WANG De-fa,GAI Liang-jing,WU Hai. Comparison of methods for analyzing trace  $\text{SF}_4$  by FTIR, GC and GC/MS[J]. Analytical Instrumentation, 2010(3): 38-41.
- [7] Kleven R, Hravirw O, Opdal S T, et al. Non-radio active tracing of injection gas in reservoirs [C]. SPE 35651, 1996: 675.
- [8] 羊衍秋,杨通在,邢丕峰.全氟碳化合物示踪技术及应用[J].气候与环境研究,2003,8(4):485-494.  
YANG Yan-qi, YANG Tong-zai, XING Pi-feng. Perfluorocarbon tracer technology and application [J]. Climatic and Environmental Research, 2003, 8(4): 485-494.
- [9] 宋新魁,关世忠.气相色谱法测定空气中的六氟化硫[J].中国卫生检验杂志,2001,11(3):331-332.  
SONG Xin-kui,GUAN Shi-zhong. Gas chromatography for determination of Sulfur hexafluoride in air [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2001, 11(3): 331-332.
- [10] 李扬扬,杜新黎.气相色谱法分析大气示踪物 $\text{SF}_6$ [J].陕西环境,2003,10(6):75-76.  
LI Yang-yang, DU Xin-li. Gas chromatography for determination of sulfur hexafluoride in air [J]. Shaanxi Environment, 2003, 10(6): 75-76.
- [11] 钱桂平,鲍显松.工作场所空气中六氟化硫的气相色谱-电子捕获检测法[J].现代预防医学,2013,40(5):923-924.  
QIAN Gui-ping, BAO Xian-song. Determination of sulfur hexafluoride in the workplace air by gas chromatography with ECD detection [J]. Modern Preventive Medicine, 2013, 40(5): 923-924.
- [12] 王迎红,王跃思.奥运前后北京及其周边大气六氟化硫浓度的变化[J].中国环境科学,2010,30(7):941-945.  
WANG Ying-hong, WANG Yue-si. Atmospheric sulfur hexafluoride in Beijing and near cities during the summer of 2008 [J]. China Environmental Science, 2010, 30(7): 941-945.
- [13] Eva Ljosland. Perfluorocarbon tracer studies at the gullfaks field in the North sea [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1993(10): 27-38.
- [14] Cubillos H, Torgersen H, Gonzalez O, et al. Application of tracer technology for optimising RKF miscible gas injection recovery-field cases [C]. SPE 94139, 2005: 13.

责任编辑:董瑾

and the foam half-life of the SDS solution of high salinity are all very small and the addition of n-butyl alcohol or isoamyl alcohol can significantly enhance its foaming volume and foam half-life. The synergism of the alcohols increases with the increase of their concentration. In addition, the synergism mechanism of low carbon alcohols with SDS solution is analyzed.

**Key words:** lauryl sodium sulfate; foaming property; low carbon alcohol; synergism effect; carbon number of alcohol; salinity

ZHANG Ding-yong<sup>1</sup>, HU Wei-yi<sup>2</sup>, XU Hui<sup>3</sup>, FAN Heng-jie<sup>3</sup>, FANG Xiao-yun<sup>3</sup>, GU Chang-yue<sup>3</sup>, CAI Xian-jiang<sup>3</sup>, CHEN Ze-hua<sup>4</sup> (1. Xianhe Oil Production Plant, Shengli Oilfield Co., Ltd., Dongying 257000, Shandong, China; 2. Staff Training Center for Drilling Engineering, Shengli Oilfield, Dongying 257000, Shandong, China; 3. Shanghai Branch, CNOOC, Shanghai 200030, China; 4. Faculty of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China) JXSYU 2015 V. 30 N. 6 p. 93-96

#### Detection of fluoride gas tracers in natural gas by gas chromatography

**Abstract:** In order to monitor the gas tracers in gas flooding reservoirs, a method for analyzing several fluoride gas tracers in natural gas by GC/ECD is proposed. GDX-404 chromatographic column is used in the analysis method, which eliminates the interference of the air peak in the sample to the detection results. The testing conditions of the fluoride gas tracer with the lowest sensitivity are obtained by orthogonal experiments, and they are as the conditions for detecting several gas tracers (sulfur hexafluoride, two fluorine dibromomethane and eight fluorine cyclobutane) in air or natural gas at the same time. The detection limit of SF<sub>6</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> is 1 × 10<sup>-6</sup>, 1 × 10<sup>-5</sup> and 1 × 10<sup>-3</sup> μg/L respectively, the relative standard deviation of 7 samples is not more than 7%. The gas tracer output curves of the gas flooding reservoirs in Zhongyuan oilfield are obtained using the analysis method, and the heterogeneity of the reservoir and the connectivity between gas injection wells and production wells in the block are clarified. This fluoride gas tracer detection method is fast and simple, and can be used to detect many kinds of tracers at the same time, which is suitable for the detection of trace gases not only in natural gas but also in atmospheric circulation.

**Key words:** gas chromatography; electron capture detector (ECD); gas tracer; fluoride; natural gas

GONG Shan-hua, LI Bu-yu, DU Hui, LI Zong-fang (Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Zhongyuan Oilfield, Puyang 457000, Henan, China) JXSYU 2015 V. 30 N. 6 p. 97-100

#### Research of detecting and locating method of casing defect based on alternating-current impedance

**Abstract:** The formulas for calculating the electrical field, the magnetic field and the complex Poynting vector in a good conductor are derived based on the electromagnetic field theories, and the propagation law of electromagnetic field in the good conductor is analyzed. A detecting and locating method of casing defect based on alternating-current impedance is put forward according to the principle that the alternating current impedance of metal casing changes with frequency. A three-dimensional model of the metal casing with limited length is established using multiple physical field coupling software COMSOL, the electrical field and potential distribution curves in ideal casing and eroded casing are obtained through simulation calculation, and the variation rule of the curves is analyzed. The simulation experiment results show that: it can be determined whether there is defect in casing according to the alternating current impedance changing law in defected casing, and the radial range of the defect can be located through changing the current frequency. This method is also applicable to the defect detecting and locating of other metal conductors.

**Key words:** detection of casing defect; alternating-current impedance detection; three-dimensional casing model; skin effect

WU Yin-chuan, ZHANG Jia-tian, YAN Zheng-guo, SU Juan (Key Laboratory of Education Ministry for Photoelectric Logging and Detecting of Oil and Gas, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, Shaanxi, China) JXSYU 2015 V. 30 N. 6 p. 101-107