



中华人民共和国国家标准

GB/T 39540—2020

页岩气组分快速分析 激光拉曼光谱法

Fast determination of shale gas composition—Laser Raman spectroscopy

2020-11-19 发布

2021-06-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 仪器设备 2

 4.1 激光拉曼气体分析仪 2

 4.2 激光器 2

 4.3 检测模块 2

 4.4 信号处理和用户界面 2

 4.5 进样和过滤模块 2

5 试剂与材料 2

 5.1 零点气 2

 5.2 基准校准气体 3

 5.3 工作校准气体 3

 5.4 氢氧化钠溶液 3

6 测定步骤 3

 6.1 准备 3

 6.2 零点标定 3

 6.3 基准标定 3

 6.4 测定标定 3

 6.5 样品分析 3

 6.6 尾气处理 3

7 结果表示 4

8 重复性 4

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院、北京中首世佳科技有限责任公司、国家石油天然气产品质量监督检验中心、中国海洋石油有限公司湛江分公司。

本标准主要起草人:朱华东、周理、王成达、常宏岗、顾菁华、罗勤、孙晓艳、米洪刚、王晓琴、白志远、周代兵、李世强、吴宇。

页岩气组分快速分析 激光拉曼光谱法

1 范围

本标准规定了用激光拉曼光谱法测定页岩气主要化学组成的分析方法。
本标准适用于表 1 所示范围的页岩气组分分析,也适用于页岩气中一个或几个组分的测定。

表 1 页岩气组分及浓度范围

| 组 分 | 浓度(摩尔分数)范围/% |
|--|--------------|
| 氮气 | 0.02~20 |
| 二氧化碳 | 0.02~20 |
| 甲烷 | 50~100 |
| 乙 烷 | 0.1~20 |
| 丙 烷 | 0.01~10 |
| 注:激光拉曼光谱法可测的页岩气组分浓度范围可以更宽,但其测量结果的可信度不在本标准的规定范围内。 | |



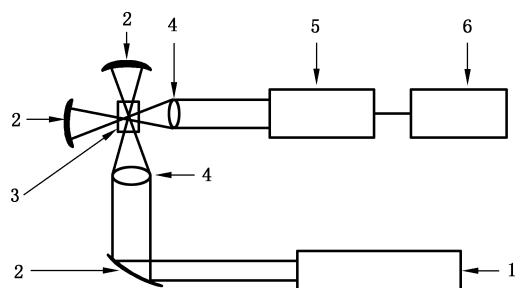
2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5274.1 气体分析 校准用混合气体的制备 第 1 部分:称量法制备一级混合气体
SY/T 7433 天然气的组成分析 激光拉曼光谱法

3 方法原理

激光拉曼页岩气组分分析应按照 SY/T 7433 规定的方法原理,如图 1 所示,激光器发射激光到气体样品池,激光与页岩气组分碰撞后发出拉曼散射光,经检测模块处理后转换为拉曼信号,传送到信号处理和用户界面后输出测定结果。由于不同组分的拉曼散射光谱是特定的,通过检测样品中不同分子的特定光谱频率与强度,并与已知标准气的拉曼光谱频率及强度对比,从而得到样品的组分及含量。



说明：

- 1——激光器；
- 2——反射镜；
- 3——样品池；
- 4——透镜；
- 5——检测模块；
- 6——信号处理和用户界面。

图 1 激光拉曼页岩气组分分析原理示意图

4 仪器设备

4.1 激光拉曼气体分析仪

基础分析仪单元包含激光器,光路控制系统,样品池,检测模块,信号处理和用户界面。分析仪的灵敏度应足以检测表 1 中给出的分析范围内的组分。零点标定后应保持稳定状态。

4.2 激光器

激光功率输出应不小于 0.5 W,长期(一年)激光功率波动应小于 $\pm 5\%$,短期(几分钟)激光功率波动应小于 $\pm 0.5\%$ 。激光光带宽度应不大于 1 cm^{-1} 。

4.3 检测模块

检测模块应具有足够高的分辨率,光谱通量和稳定性,推荐采用光谱范围为 $150\text{ cm}^{-1}\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率不大于 7 cm^{-1} ,光谱热稳定性漂移不大于 $0.1\text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ 的检测模块。

4.4 信号处理和用户界面

拉曼光谱软件用于处理检测器数据并提供用户界面,应能够指示测量的气体、计算气体浓度、跟踪关键的诊断因素包括光谱强度和激光功率,并维护检查仪器校准和漂移。

4.5 进样和过滤模块

进样和过滤模块应由惰性、非吸附性且对气体样品中的组分不可渗透的材料制成,过滤器应可以滤除样品中粒径大于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物。

5 试剂与材料

5.1 零点气

氩气、氮气或其他稀有气体,纯度(摩尔分数)不低于 99.999%。

5.2 基准校准气体

用于设定软件参数的基准校准气体应为工作标准纯气体或 GB/T 5274.1 制备的二元混合物。二元气体混合物由混合零点气和页岩气中各个组分组成,建议使用 5% CO_2/Ar , 3% N_2/Ar , 3% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar}$, 2% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Ar}$, 95% CH_4/Ar (摩尔分数)。

5.3 工作校准气体

分析需要的标准气可采用国家二级标准物质,或按 GB/T 5274.1 制备。标准气的所有组分应处于均匀的气态。标准气中不应含有丁烷及更重组分,对于样品中的被测组分,标准气中相应组分的浓度,应与实际样品气中浓度接近,应不低于样品中组分浓度的一半,也不大于该组分浓度的 2 倍。标准气中组分的最低浓度(摩尔分数)应大于 0.01%。

5.4 氢氧化钠溶液

氢氧化钠溶液(200 g/L),称取氢氧化钠(工业纯)溶于洁净水中配制。

6 测定步骤

6.1 准备

确保实验环境温度和相对湿度分别为 15℃~35℃, 10%~75%,再将零点气,基准量校准气体,工作校准气体和样品依次连接到仪器。根据仪器说明书设置激光拉曼气体分析仪。

6.2 零点标定

将零点气(见 5.1)与激光拉曼气体分析仪相连,调节压力和流量至实验条件,进入零点标定界面标定,观察信号值,稳定后,更新背景。

6.3 基准标定

在进行样品测量之前,应进行基准校准,以克服由温度,压力和一般电子波动引起的仪器漂移,并通过校准交叉干扰因子最大限度地消除气体中多种成分引起的交叉干扰。将基准量校准气体(见 5.2)与激光拉曼气体分析仪相连,调节压力和流量至实验条件,进入基准标定界面标定,观察信号值,调整交叉干扰因子,直到干扰信号达到合理值(通常在-1~3 的范围内)。

6.4 测定标定

将工作校准气体(见 5.3)与激光拉曼气体分析仪相连,调节压力和流量至实验条件,进入测定标定界面标定,当信号值稳定后更新标定参数。

6.5 样品分析

将页岩气样品与激光拉曼气体分析仪相连,调节压力和流量至实验条件,进入测定界面测定,当测定信号稳定后直接读取测定结果。

6.6 尾气处理

所有尾气均应经氢氧化钠溶液(见 5.4)处理,如有含硫气体则被溶液吸收。

7 结果表示

在测量状态,仪器显示的分析结果即样品中各组分的含量,记录3次分析结果,取平均值作为最终测量结果,其有效位数应与工作校准气体的有效位数一致。

注:测试结果的参考条件与工作校准气体的参考条件相同。

8 重复性

由同一操作人员使用同一仪器,对同一样品连续两次测定结果的差值不超过表2规定的数值。

表2 重复性要求

| 组分 | 浓度(摩尔分数)范围/% | 重复性 |
|------|--------------|------|
| 甲烷 | 50~90 | 0.40 |
| | 90~100 | 1.30 |
| 乙烷 | 0.1~1 | 0.20 |
| | 1~20 | 0.10 |
| 丙烷 | 0.01~1 | 0.03 |
| | 1~10 | 0.10 |
| 氮气 | 0.02~1 | 0.02 |
| | 1~5 | 0.05 |
| | 5~20 | 0.4 |
| 二氧化碳 | 0.02~1 | 0.06 |
| | 1~20 | 0.5 |

