

ICS 75.180

E 90

备案号: 27503—2010



中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 6679.2—2009

综合录井仪校准方法 第2部分: 录井气相色谱仪

Calibration method of mud logging unit—
Part 2: Gas chromatograph

2009—12—01 发布

2010—05—01 实施

国家能源局 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 概述 1

3 术语和定义 1

4 技术要求 1

5 校准条件 2

6 校准项目 2

7 标准方法 3

8 校准结果与校准间隔 6

附录 A（资料性附录） 录井气相色谱仪校准记录格式 7

附录 B（资料性附录） 录井气相色谱仪校准证书背面格式 10

前 言

SY/T 6679《综合录井仪校准方法》分为若干个部分：

- 第1部分：传感器；
- 第2部分：录井气相色谱仪；
-

本部分为 SY/T 6679 的第 2 部分。

本部分的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本部分由油气计量及分析方法专业标准化技术委员会提出并归口。

本部分起草单位：中国石化集团胜利石油管理局地质录井公司、胜利石油管理局技术监督处、大庆石油管理局技术监督中心。

本部分主要起草人：刘宗林、东培亮、姚金志、蔡云军、李莉、普登岗、温勇。

综合录井仪校准方法

第2部分：录井气相色谱仪

1 范围

SY/T 6679 的本部分规定了综合录井仪中录井气相色谱仪（以下简称色谱仪）的技术要求及校准条件、校准项目、校准方法、校准结果和校准间隔。

本部分适用于新制造、使用中和修理后的色谱仪校准。

2 概述

色谱仪的主要功能是对钻井液所携带的地层气体进行在线分析，为油气储层评价解释提供依据。

色谱仪包括全烃检测仪、烃组分检测仪和非烃检测仪。全烃检测仪是通过氢火焰离子化检测器（FID），连续检测全烃；烃组分检测仪是通过氢火焰离子化检测器（FID），采用气相色谱法周期检测甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷七种烃组分；非烃检测仪是通过热导检测器（TCD），采用气相色谱法周期检测二氧化碳和氢气。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于 SY/T 6679 的本部分。

3.1

全烃 total gas

色谱仪所检测到的烃类气体的总和。

3.2

最小检测浓度 minimum dedectability

在色谱仪上所产生的信号是噪声的两倍的气体浓度。

3.3

峰宽 peak width

从色谱峰两侧拐点做切线与基线相交之间的距离。

3.4

分离度 isolation

反映色谱柱将两相邻组分分开的能力，它等于相邻两组分色谱峰保留时间之差的两倍与两组分色谱峰峰宽之和的比值。

4 技术要求

4.1 外观

4.1.1 色谱仪应标明仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号、出厂日期。

4.1.2 色谱仪各调节旋钮、按键、开关、指示灯工作正常。

4.1.3 色谱仪各气体压力、气体流量、柱箱温度、检测器温度显示正常。

4.2 密封性

色谱仪气体管路应无泄漏。

4.3 技术指标

色谱仪主要技术指标见表 1。

表 1 色谱仪主要技术指标

序号	校准项目	技术指标		
		全 烃	烃 组 分	非 烃
1	基线漂移	1.0% (60min)	1.0% (一个分析周期)	1.0% (一个分析周期)
2	最小检测浓度	0.01%	0.003%	H ₂ : 0.01%, CO ₂ : 0.2%
3	测量误差	±3.0%	±3.0%	±2.5%
4	重复性	3.0%	3.0%	2.5%
5	分离度	—	≥1.0	—
6	分析周期	—	≤180s	≤180s

5 校准条件

5.1 校准环境

- 5.1.1 环境温度：5℃～35℃。
- 5.1.2 相对湿度：20%～85%。
- 5.1.3 电源电压：220×(1±10%) V。
- 5.1.4 电源频率：50×(1±5%) Hz。

5.2 安装要求

- 5.2.1 色谱仪应平稳而牢固地安置在工作台或机柜上，接插件应紧密配合。
- 5.2.2 气体管路应使用不锈钢管、铜管、聚四氟乙烯管或尼龙管。

5.3 标准物质

标准物质的配置见表 2。

表 2 标准物质一览表

序号	名 称	技 术 要 求	浓 度 值
1	甲烷标准气体	1. 以氮气为平衡气，不确定度应≤1%。 2. 应使用经国家计量行政部门批准颁布，并具有相应标准物质制造计量器具许可证的单位提供的标准物质	0.01%，1%，10%，100%
2	烃组分标准气体		
3	氢气标准气体		0.01%，0.5%，1%，2%
4	二氧化碳标准气体		0.2%，20%，50%，80%
5	甲烷、乙烷混合标准气体		C ₁ ：10%，C ₂ ：0.1%
6	氢气、二氧化碳混合标准气体		H ₂ ：0.1%，CO ₂ ：10%
注 1：可以选择有代表性的其他浓度值的标准物质。 注 2：气体浓度为体积比（下同）。			

6 校准项目

色谱仪校准项目见表 3。

表 3 校准项目一览表

序 号	校 准 项 目	
1	外观	
2	密封性	
3	全 烃	基线漂移
		最小检测浓度
		测量误差
		重复性
4	烃组分	基线漂移
		最小检测浓度
		测量误差
		重复性
		分离度
		分析周期
5	非 烃	基线漂移
		最小检测浓度
		测量误差
		重复性
		分析周期
注：当色谱仪的分析周期大于 45s 时，烃组分分离度可不校准。		

7 校准方法

7.1 外观

目测检查色谱仪的外观，应符合 4.1 的规定。

7.2 密封性

在正常工作条件下，用试漏液检查气源至色谱仪所有气体通过的管路，应符合 4.2 的规定。

7.3 基线漂移

7.3.1 在正常工作条件下，待基线稳定后，记录全烃初始基线值 C_1 ，并在其后每隔 10min 记录一次基线值 C_s ，连续记录 60min，按式 (1) 计算基线漂移。

$$\delta_s = \frac{|C_{max} - C_1|}{R} \times 100\%$$

..... (1)

式中：

δ_s ——基线漂移；

C_1 ——仪器的初始基线值，单位为毫伏 (mV)；

C_{max} ——与初始基线值偏离最大的值，单位为毫伏 (mV)；

R ——满量程值，单位为毫伏 (mV)。

7.3.2 在正常工作条件下，待基线稳定后，分别记录烃组分和非烃初始基线值 C_1 ，并在其后一个分析周期内记录与初始基线值偏离最大的值 C_{max} ，按式 (1) 计算基线漂移。

7.4 最小检测浓度

7.4.1 注入气体浓度见表 4。

表 4 注入气体浓度

序号	标准气体名称	注入浓度
1	甲烷	0.01%
2	烃组分	0.01%
3	氢气	0.01%
4	二氧化碳	0.2%
注：可以选择有代表性的其他浓度值的标准物质。		

7.4.2 在正常工作条件下，待基线稳定 10min 后，按表 4 的注入浓度要求，分别注入标准气体，每种浓度的气体注入 n 次 ($n \geq 3$)，分别记录稳定的峰高，按式 (2) 计算最小检测浓度。

$$D = \frac{2N \cdot C}{\bar{H}}$$

..... (2)

式中：
D——最小检测浓度，用百分数 (%) 表示；
N——噪声，单位为毫伏 (mV)；
C——标准气体的进样浓度，用百分数 (%) 表示；
 \bar{H} ——峰高的算术平均值，单位为毫伏 (mV)。

7.5 测量误差

7.5.1 注入气体浓度见表 5。

表 5 注入气体浓度

序号	标准气体名称	注入浓度
1	甲烷	1%，10%，100%
2	烃组分	1%，10%，100%
3	氢气	0.5%，1%，2%
4	二氧化碳	20%，50%，80%
注：可以选择有代表性的其他浓度值的标准物质。		

7.5.2 在正常工作条件下，待基线稳定 10min 后，按表 5 的注入浓度要求，分别注入标准气体，每种浓度的气体注入 n 次 ($n \geq 3$)，分别记录其稳定示值 C_i ，按式 (3) 计算示值误差。

$$\Delta = \frac{\bar{C}_i - C}{R} \times 100\%$$

..... (3)

式中：
 Δ ——示值误差；
 \bar{C}_i —— n 次测量示值的算术平均值，用百分数 (%) 表示；
C——标准气体的进样浓度，用百分数 (%) 表示；

R——满量程值，用百分数（%）表示。

7.5.3 取每种气体浓度示值误差中的最大值为该气体的测量误差。

7.6 重复性

7.6.1 注入气体浓度见表 6。

表 6 注入气体浓度

序号	标准气体名称	注入浓度
1	甲烷	10%
2	烃组分	10%
3	氢气	1%
4	二氧化碳	50%
注：可以选择有代表性的其他浓度值的标准物质。		

7.6.2 在正常工作条件下，待基线稳定 10min 后，按表 6 的注入浓度要求，分别注入标准气体，每种浓度的气体连续注入 n 次 ($n \geq 6$)，分别记录其稳定示值 C_i ，按式 (4) 计算重复性。

$$C_v = \frac{1}{\bar{C}_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：
 C_v ——重复性；
 \bar{C}_i —— n 次测量示值的算术平均值，用百分数（%）表示；
 C_i ——第 i 次的稳定值，用百分数（%）表示；
 n ——测量次数。

7.7 分离度

在正常工作条件下，待基线稳定 10min 后，注入甲烷浓度为 10%、乙烷浓度为 0.1% 的混合标准气体。分别记录甲烷峰和乙烷峰的保留时间与峰宽，按式 (5) 计算色谱仪的分离度。

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中：
 R ——分离度；
 t_1 ——第一个色谱峰的保留时间，单位为秒（s）；
 t_2 ——第二个色谱峰的保留时间，单位为秒（s）；
 W_1 ——第一个色谱峰的峰宽，单位为秒（s）；
 W_2 ——第二个色谱峰的峰宽，单位为秒（s）。

7.8 分析周期

7.8.1 查看并记录色谱仪设定的分析周期，分析周期应符合 4.3 的规定。
7.8.2 在正常工作条件下，待基线稳定 10min 后，分别注入 1% 的烃组分标准气体和氢气浓度为 0.1%、二氧化碳浓度为 10% 的混合标准气体，可以选择有代表性的其他浓度值，观察并记录出峰情况，在一个分析周期内，注入的所有气体组分应全部出峰完毕。

8 校准结果与校准间隔

- 8.1 色谱仪校准结果填入“录井气相色谱仪校准记录”，格式参见附录 A。
- 8.2 色谱仪经校准后，签发《校准证书》，证书背面格式参见附录 B。
- 8.3 色谱仪校准间隔可根据使用环境条件、频繁程度和重要性来确定，建议不超过 12 个月。

附录 A
(资料性附录)
录井气相色谱仪校准记录格式

录井气相色谱仪校准记录格式见表 A.1～表 A.3。

表 A.1 全烃检测仪校准记录

送检单位					制造厂名				
仪器名称				仪器型号				出厂编号	
校准日期				校准人				审核人	
校准环境		温度：____，相对湿度：____，其他：____							
标准物质		名称：____，编号：____，有效期至：____							
外观									
密封性									
基线漂移	初始基线值，mV								
	实测基线值，mV								
	基线漂移，%								
最小检测浓度	注入浓度，%								
	实测峰高值，mV								
	最小检测浓度，%								
测量误差	注入浓度，%								
	实测浓度，%								
	示值误差，%								
	测量误差，%								
重复性	注入浓度，%								
	实测浓度，%								
	重复性，%								

表 A.2 烃组分检测仪校准记录

送检单位				制造厂名								
仪器名称				仪器型号				出厂编号				
校准日期				校准人				审核人				
校准环境		温度：_____，相对湿度：_____，其他：_____										
标准物质		名称：_____，编号：_____，有效期至：_____										
外观												
密封性												
基线漂移	初始基线值，mV											
	实测基线值，mV											
	基线漂移，%											
最小检测浓度	注入浓度，%											
	实测峰高值，mV											
	最小检测浓度，%											
测量误差	注入浓度，%											
	实测浓度，%											
	示值误差，%											
	测量误差，%											
重复性	注入浓度，%											
	实测浓度，%											
	重复性，%											
分离度	注入浓度，%											
	实测值	甲烷峰保留时间 s				乙烷峰保留时间 s				甲烷峰峰宽 s		
	分离度											
分析周期	设定分析周期，s											
	注入浓度，%											
	出峰情况											

表 A.3 非烃检测仪校准记录

送检单位					制造厂名						
仪器名称				仪器型号				出厂编号			
校准日期				校准人				审核人			
校准环境		温度：_____，相对湿度：_____，其他：_____									
标准物质		名称：_____，编号：_____，有效期至：_____									
外观											
密封性											
基线漂移	初始基线值，mV										
	实测基线值，mV										
	基线漂移，%										
最小检测浓度	注入浓度，%										
	实测峰高值，mV										
	最小检测浓度，%										
测量误差	注入浓度，%										
	实测浓度，%										
	示值误差，%										
	测量误差，%										
重复性	注入浓度，%										
	实测浓度，%										
	重复性，%										
分析周期	设定分析周期，s										
	注入浓度，%										
	出峰情况										

附 录 B
(资料性附录)
录井气相色谱仪校准证书背面格式

录井气相色谱仪校准证书背面格式见表 B. 1。

表 B. 1 录井气相色谱仪校准证书背面格式

校 准 结 果	
<div>1. 外观：</div> <div>2. 密封性：</div> <div>3. 基线漂移：</div> <div>4. 最小检测浓度：</div> <div>5. 测量误差：</div> <div>6. 重复性：</div> <div>7. 分离度：</div> <div>8. 分析周期：</div>	
不 确 定 度	

中华人民共和国
石油天然气行业标准
综合录井仪校准方法
第 2 部分：录井气相色谱仪
SY/T 6679.2—2009

*

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
石油工业出版社印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

880×1230 毫米 16 开本 1 印张 26 千字 印 1—1000
2010 年 2 月北京第 1 版 2010 年 2 月北京第 1 次印刷
书号：155021·6435

版权专有 不得翻印