

В. В. Федотов¹✉, М. Н. Балдин¹, В. М. Грузнов¹

Ввод пробы алканов с объемного сорбента в газовый хроматограф для геохимической съемки

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация
e-mail: FedotovVV@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Одним из видов геохимической съемки при оконтуривании месторождения нефти и газа является газовая съемка по легким предельным углеводородам (алканам). Из-за малых значений концентрации алканов в приповерхностном слое земной поверхности приходится применять различные способы обогащения/концентрирования. В настоящей работе развивается метод концентрирования углеводородов C1-C5 на угольных сорбентах, позволяющих эффективно концентрировать эти вещества. Испарение и ввод на анализ углеводородов с очень широким диапазоном температур кипения является не простой задачей. Данная работа посвящена разработке ввода проб легких углеводородов в хроматографическую колонку для использования в полевом хроматографе при проведении газовой съемки. Приведены полученные результаты.

Ключевые слова: газовая хроматография, ввод пробы, термодесорбция, алканы

V. V. Fedotov¹✉, M. N. Baldin¹, V. M. Gruznov¹

The introduction of an alkane sample from a volumetric sorbent into a gas chromatograph for geochemical survey

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
Novosibirsk, Russian Federation
e-mail: FedotovVV@ipgg.sbras.ru

Abstract. One of the types of geochemical survey in the delineation of oil and gas fields is gas survey for light saturated hydrocarbons (alkanes). Due to the low concentration of alkanes in the near-surface layer of the earth's surface, it is necessary to use various enrichment/concentration methods. In this paper, we develop a method for concentrating C1-C5 hydrocarbons on carbon sorbents, which allows for the effective concentration of these substances. Evaporation and analysis of hydrocarbons with a very wide range of boiling points is not an easy task. This work is devoted to the development of introducing of light hydrocarbon samples into a chromatographic column for use in a field chromatograph during gas survey. The obtained results are presented.

Keywords: gas chromatography, sample injection, thermal desorption, alkanes

Введение

Геохимические методы поисков месторождений нефти и газа, в частности, газовая съемка, возникли около ста лет назад, но широкое применение получили только в последние десятилетия 20-го века [1]. Такие их свойства, как отсутствие бурения, относительная малозатратность и малое время проведения делают их весьма привлекательными для проведения поисковых работ и в наши дни [2,3].

В ИНГГ СО РАН развиваются разные направления газовой съемки [4-8]. Это и работы по газам, растворенным в морской воде, и снежная съемка по легким углеводородам, и приповерхностная съемка по аренам.

Данная работа, проводимая в Лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий (574) ИНГГ СО РАН, является развитием газовой съемки для поиска месторождений нефти и газа [7,8], расширяя класс анализируемых веществ на легкие алканы.

Целью работы является создание схемы универсального устройства ввода проб в газохроматографическую колонку с вводом пробы с объемного концентратора, с заранее заданным алгоритмом, с возможностью быстрой смены инжекторов в портативном хроматографе: концентрационного, шприцевого, автодозировочного.

Для реализации этого предложены концентраторы с сорбентом из угольного нетканого материала АНМ, конфигурация которого не препятствует доступу сорбируемых молекул к нетканому материалу, что позволит использовать их в режиме пассивного концентрирования.

Экспериментальная часть

Для углеводородов C1-C5 характерна резко различающаяся летучесть. Для полной термодесорбции их с сорбента необходим длительный нагрев концентратора. Для исключения потерь легколетучих углеводородов типа метан, этан необходимо осуществлять термодесорбцию в замкнутом объеме. Первоначально была создана и реализована схема ввода пробы, обеспечивающая термическую десорбцию пробы с объемного сорбента в полностью герметичном объеме. Схема показана на рис. 1.

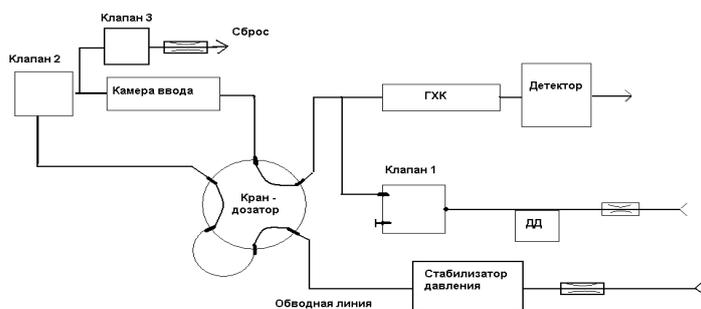


Рис. 1. Газовая схема ввода пробы с краном-дозатором и обводной линией газоносителя. ГХК – мегаборная хроматографическая колонка; детектор – пламенно-ионизационный; клапаны 1-3 электромагнитные; ДД – датчик давления.

Для герметизации объема, в котором осуществляется десорбция пробы между устройством ввода и газохроматографической колонкой, в схеме установлен прогреваемый шестиходовой кран-дозатор. Перед внесением концентратора

в устройство ввода кран-дозатор переключался таким образом, чтобы устройство ввода полностью отсекалось от аналитического тракта.

Для более быстрого и стабильного ввода пробы после десорбции линия подачи газа-носителя выполнена следующим образом: к запирающему электромагнитному клапану была подведена обводная линия газа-носителя с независимым стабилизатором давления и ограничителем потока. Введение обводной линии дало возможность независимо устанавливать давление газа-носителя в момент ввода пробы. Это позволило компенсировать увеличение сопротивления газовых линий из-за вставленного крана-дозатора. Давление в этой линии устанавливалось таким образом, чтобы стабилизировать поток газа-носителя через испарительную камеру устройства ввода в газохроматографическую колонку в момент ввода пробы при переключении электромагнитных клапанов в режим «ввод» и минимизировать изменение фонового тока детектора.

Результаты

Предложенная схема реализована в макете ГХ и достигнута удовлетворительная работоспособность. Пример анализа смеси легких углеводородов с концентрациями по 0,125 ppm приведен на рис. 2. Отбор пробы из виалы объемом 40 мл на концентратор производился в течение 12 ч при комнатной температуре. Параметры проведения анализа: температура десорбции – 270 °С, время десорбции – 1 мин, длительность ввода – 4 сек, расход газа-носителя гелия через хроматографическую колонку – 12 мл/мин [9].

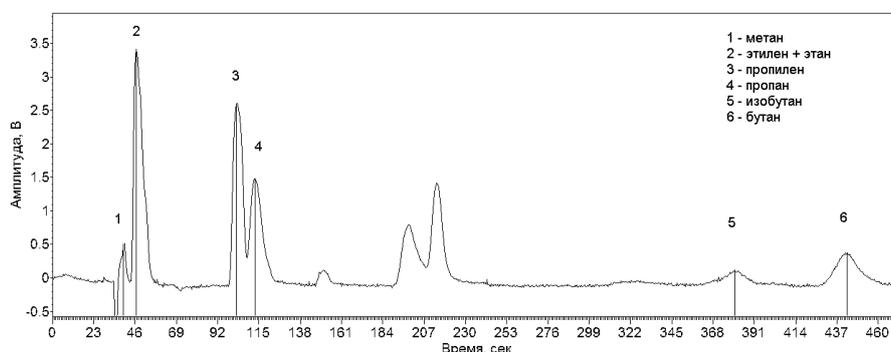


Рис. 2. Хроматограмма тестовой смеси с концентрацией УВ по 0,125 ppm, отобранной концентратором из виалы объемом 40 мл. Колонка Restek MXT-Q-PLOT (30 м*0,53 мм*20 мкм), температура колонки 80 °С, расход через ГХК - 12 мл/мин

Для десорбции пробы в изолированном объеме в режиме, с заранее заданным алгоритмом, схема ввода пробы с краном-дозатором (рис. 1) была модернизирована. В схему ввода пробы введены электромагнитные клапаны, обеспечивающие десорбцию в изолированном объеме, что исключает потери анализируемых веществ при десорбции с концентраторов большой сорбционной емкости и увеличить время десорбции при наличии в пробе веществ с сильно различаю-

щейся летучестью, как в случае алканов C1-C5. Предложенная схема показана на рис. 3. На газохроматографическое устройство ввода проб с предложенной схемой без крана-дозатора с вводом пробы с концентратора, с заранее заданным алгоритмом управления электромагнитными клапанами, получен патент на полезную модель [10].

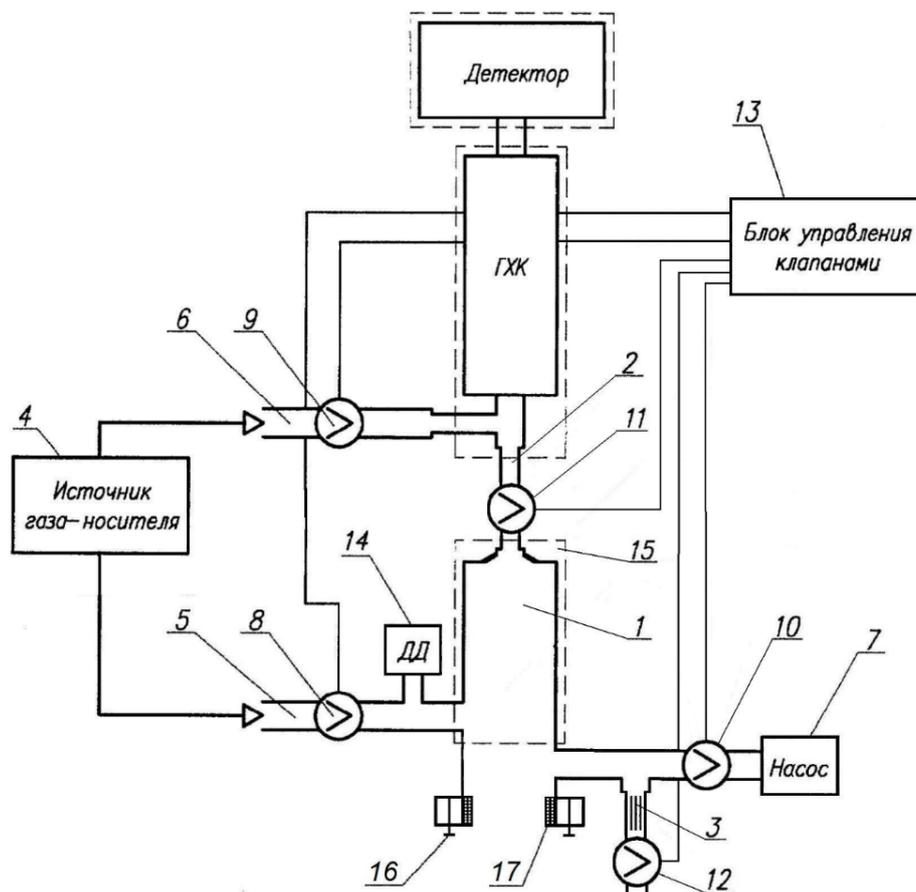


Рис. 3. Принципиальная схема устройства ввода пробы с концентратора, с заранее заданным алгоритмом управления электромагнитными клапанами, и с универсальным устройством ввода проб с возможностью смены инжекторов: концентрационного, шприцевого и автодозировочного.

Устройство ввода проб (рис. 3) содержит: 1 – универсальную камеру ввода; 2 – линию ввода пробы; 3 – ограничитель потока; 4 – источник газа-носителя; 5 и 6 – линии газа-носителя; 7 – насос; 8-12 – электромагнитные клапаны; 13 – блок управления клапанами; 14 – датчик давления; 15 – термостат; 16 – универсальный узел крепления взаимозаменяемых инжекторов; 17 – уплотнительный элемент.

Функциональная схема работы устройства ввода проб с концентратора показана на рис.4.

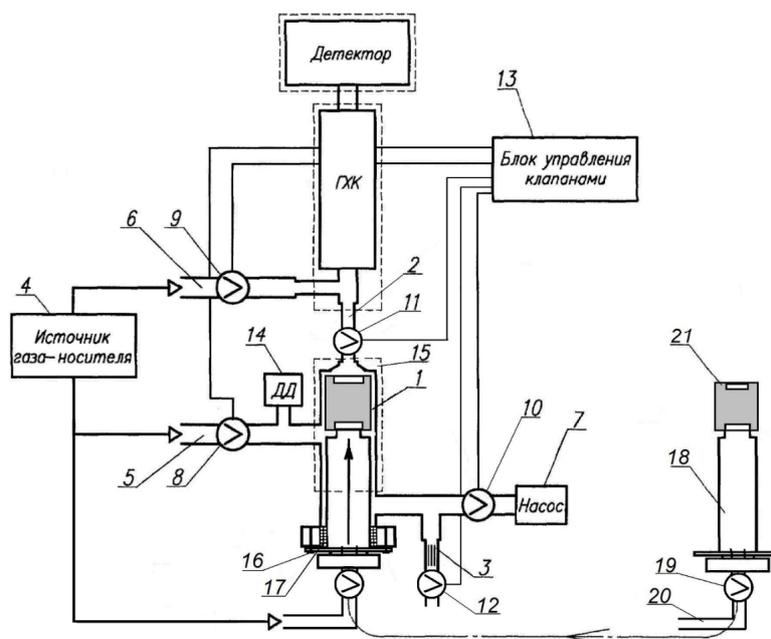


Рис. 4. Функциональная схема устройства ввода проб с концентрационным инжектором для ввода проб с концентратора

Для съема пробы с концентратора, концентратор 21 с отобранной пробой устанавливается на шток 18 концентрационного инжектора, причем со стороны штока остается доступ газа к концентратору. Шток 18 вместе с концентратором 21 вводится в горячую камеру 1 устройства ввода проб, герметизируется с помощью уплотнительного элемента 17 и фиксируется на универсальном узле крепления 16. После того как шток 18 с концентратором 21 установлен в камеру ввода 1, по изменению давления в камере ввода 1 и, как следствие, изменению сигнала датчика давления 14 запускается цикл ввода пробы с концентратора в анализатор. В начале цикла ввода пробы происходит нагрев концентратора 21 и десорбция анализируемой пробы в камеру ввода 1. Во время нагрева концентратора клапан 9 открыт, а клапаны 8, 10, 11, 12 и 19 закрыты, таким образом, камера ввода пробы 1 с концентратором 21 герметизируется, что обеспечивает сохранность и представительность пробы с концентратора 21, десорбирующейся в камере ввода 1. Одновременно газ-носитель через линию газа-носителя 6 и клапан 9 поступает в анализатор, проходит через ГХК и детектор, обеспечивая их нормальное функционирование во время нагрева пробы, при этом через загерметизированную клапанами камеру ввода пробы 1 с концентратором 21 поток газа-носителя отсутствует. По истечению времени десорбции (время задается блоком управления 13) закрывается клапан 9, а клапаны 11 и 19 открываются, и десорбированная проба в виде узкой «пробки» из камеры 1 через клапан 11 и линию ввода пробы 2 потоком газа-носителя из линии газа-носителя 20 продавливается (поступает) в анализатор. После окончания ввода десорбированной пробы из камеры ввода 1 в ГХК анализатора (время задается блоком управления 13), клапан 19 закрывается, клапаны 9 и 12 открываются, газ носитель из линии газа-носителя 6 проходит через клапан 9 и разделяется на два потока. Один больший поток

газа-носителя поступает в ГХК и детектор, обеспечивая разделение анализируемой пробы на ГХК анализатора и детектирование, а другой меньший поток проходит через клапан 11, камеру ввода 1 с концентратором 21, ограничитель потока 3, клапан 12 и сбрасывается в атмосферу, производя таким образом очистку камеры ввода 1 и концентратора 21. После окончания анализа шток 18 с концентратором 21 извлекается из камеры ввода 1.

Заключение

Показана работоспособность пассивных концентраторов на основе угольного нетканого материала АНМ. Получено обогащение пробы на уровне 10-20 для алканов C₂-C₄. Ведется проработка методики для проведения полевых анализов. Планируется полевое испытание концентраторов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации, проект FWZZ-2022-0027 (ИНГГ СО РАН) «Новые технологии внелабораторного химического анализа и контроля, прецизионных измерений физических полей природных и техногенных объектов», руководитель к.т.н. А.Л. Макась.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соколов В. А. Методы исследования природных газов. – М.; Ленинград: ОНТИ НКТП СССР Нефтяное издательство, 1932. – 256 с.
2. Sechman H. Detailed analysis of gaseous components in soil gases around petroleum wells - An effective tool for evaluation of their integrity // Applied Geochemistry. – 2022. – V. 142. – P. 105346.
3. Хисамов Р. С., Войтович С. Е., Чернышова М. Г. и др. Способ поиска залежи углеводородов на основе принципа пассивной адсорбции / Патент RU 2499285. Дата подачи заявки: 31.10.2012, опубликовано: 20.11.2013 Бюл. № 32.
4. Вышемирский В. С., Доильницын Е. Ф., Красавчиков В. О., Шугуров В. Ф. Прямые геохимические поиски нефти и газа на шельфе Черного моря. – Новосибирск: Наука, 1991. – 92 с.
5. Конторович А. Э., Фомин А. Н., Сенников Н. В., Зайцев А. И., Зубова Е. А. и др. Прямые поиски залежей углеводородов на территории степного Алтая методом газогеохимической съемки по снегу // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2007. – Новосибирск : СГГА, 2007. – Т. 5. – С. 60-65.
6. Тимшанов Р. И., Белоносков А. Ю., Шешуков С. А. Применение геохимической съемки на разных стадиях геолого-разведочных работ // Геология нефти и газа. – 2018. – № 3. – С. 103-109.
7. Карташов Е. В., Балдин М. Н., Грузнов В. М. Особенности применения пассивных концентраторов для геохимической съемки при поиске залежей нефти и газа // Интерэкспо Гео-Сибирь-2012. – Новосибирск: СГГА, 2012. – Т. 1 – С. 177-182.
8. Балдин М.Н., Белоносков А.Ю., Прямов М.В., Грузнов В.М. Опыт геохимической съемки с пассивными концентраторами на сильно обводненной территории Тевризского газоконденсатного месторождения // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2016. – Новосибирск : СГУГиТ, 2016. – Т. 5. – № 2. – С. 113-116.
9. Федотов В. В., Балдин М. Н., Грузнов В. М. Универсальный газохроматографический ввод органических веществ для исследования объектов окружающей среды // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 5 (57). – С. 144-148.
10. Федотов В. В., Балдин М. Н., Грузнов В. М. Газохроматографическое устройство ввода проб / Патент на полезную модель № 217236 RU. Приоритет от 22.09.2022 г. Дата государственной регистрации 23.03.2023 г. Опубликовано: 23.03.2023. Бюл. № 9.

© В. В. Федотов, М. Н. Балдин, В. М. Грузнов, 2025