

许智超, 孙玮琳, 王晓芳, 等. 沉积岩中总有机碳测定的自动预处理方法[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1230-1239. doi: 10.15898/j.ykcs.202208240157.

XU Zhichao, SUN Weilin, WANG Xiaofang, et al. Automatic Pretreatment Methods for Determination of Total Organic Carbon in Sedimentary Rocks[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1230-1239. doi: 10.15898/j.ykcs.202208240157.

## 沉积岩中总有机碳测定的自动预处理方法

许智超<sup>1</sup>, 孙玮琳<sup>1\*</sup>, 王晓芳<sup>2</sup>, 杨佳佳<sup>1</sup>, 沈斌<sup>1</sup>, 徐学敏<sup>1</sup>, 张小涛<sup>1</sup>, 秦婧<sup>1</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 北京宝德仪器有限公司, 北京 100233)

**摘要:** 总有机碳 (TOC) 是衡量烃源岩有机质丰度的首要指标, 实现其高效准确测定具有重要的现实意义。在 TOC 整体测试流程中, 用稀盐酸去除无机碳的样品预处理过程目前主要采用手动法进行, 存在周期长、氯化物残留等问题, 成为制约整体测试效率的首要因素。学者们研究了溶样时间、溶样温度、离心洗样等对 TOC 测定值的影响, 但尚未形成系统的预处理方法, 预处理效率也未得到实质性改善。本文利用自主研发的有机碳自动预处理仪建立了两种自动预处理方法; 根据国家标准《沉积岩中总有机碳的测定》(GB/T 19145—2022) 规定的预处理流程, 采用多种岩性、不同 TOC 水平的国家标准物质和质量控制样品对这两种预处理方法进行了方法验证; 并进一步分析了自动预处理方法的优势。结果表明, 两种自动预处理的方法回收率总体为 96.23%~102.12%, 相对标准偏差为 0.37%~3.23%, 满足标准规定的准确性、重复性和再现性要求, 数据质量较手动法得到进一步提升; 自动预处理法的预处理时长大幅缩短至 4~6h/批, 提高了测试效率; 氯离子活度对洗样次数的变化更为敏感, 且可监测并有效降低样品中氯化物的残留量, 建议作为洗样终点的定量监测指标。建立的两种自动预处理方法可替代手动法进行 TOC 测试的样品预处理, 在保障数据质量和测试效率的前提下又可解放人力, 使总有机碳的测试能力得以显著提升。

**关键词:** 自动预处理; 总有机碳; 方法验证; 氯离子活度; 沉积岩

**要点:**

- (1) 利用有机碳自动预处理仪建立了两种自动预处理方法。
- (2) 自动预处理方法具有优异的数据质量和较高的测试效率。
- (3) 氯离子活度可作为洗样终点的定量监测指标。

**中图分类号:** P588.2; X502

**文献标识码:** A

总有机碳 (TOC) 是衡量烃源岩有机质丰度的首要指标, 是烃源岩分级评价<sup>[1-2]</sup>、页岩油气资源评价<sup>[3-5]</sup>、甜点预测<sup>[6-7]</sup>的重要参数, 同时制约着有机孔隙的结构及其发育规律<sup>[8-9]</sup>, 成为油气地球化学最基础的测试项目<sup>[10-11]</sup>。沉积岩中总有机碳的测试需求量极大, 实现 TOC 的高效准确测定, 对非常规油气勘查具有重要的现实意义。

总有机碳的测试方法主要有湿式氧化法<sup>[12-14]</sup>、

灼失量法<sup>[15-16]</sup>、热解法<sup>[17-19]</sup>、差减法<sup>[20-21]</sup>、高频红外碳硫仪法<sup>[22-24]</sup>等, 其中高频红外碳硫仪法具有有机碳转化完全、测试快捷 (3min/样) 等优点, 被国家标准《沉积岩中总有机碳的测定》(GB/T 19145—2022) 采纳为标准方法。该方法的原理是用盐酸去除样品中的无机碳后, 在高温氧气流中燃烧, 将总有机碳完全转化成 CO<sub>2</sub>, 再经红外检测器检测并给出总有机碳的含量。其中, “用稀盐酸去除无机碳”的

收稿日期: 2022-09-16; 修回日期: 2022-11-18; 接受日期: 2023-06-07

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目 (CSJ202206); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20221783)

第一作者: 许智超, 博士, 工程师, 主要从事非常规油气的储层特征研究。E-mail: xuzhichaojerry@163.com。

通信作者: 孙玮琳, 正高级工程师, 主要从事有机地球化学研究。E-mail: sunweilin2003@163.com。

过程被称为“样品预处理”,分为“溶样”、“洗样”、“烘样”等步骤。预处理过程目前多采用手动法进行,长期存在着预处理周期长(1~2工作日/批)、实验人员全程值守等难题,事实上已成为TOC整体测试效率的首要制约因素。因此,学者们针对“样品预处理”涉及的诸多操作细节进行了不断提升和完善。在“溶样”过程中,王贺等<sup>[25]</sup>指出溶样时间过长可能会导致总有机碳分析结果偏小,建议溶样时间控制在2h以内;耿海燕等<sup>[26]</sup>认为加酸次数控制在2~4次(1mL/次)可使TOC测定值趋于稳定;表明合理的溶样时长可以保障无机碳的完全溶解,进而保障TOC测试的准确性。喻涛等<sup>[27]</sup>认为碳酸盐的盐酸酸解反应是放热反应,升高温度不仅不会提升无机碳的去除效果,反而会因为加速有机质分解并降低酸浓度而对总有机碳测定产生负面影响。李剑等<sup>[28]</sup>用10%磷酸替代盐酸溶液去除无机碳,得到了精密度RSD小于5%的TOC测试结果,为降低盐酸挥发、改善实验环境提供了替代酸。在“洗样”过程中,周平等<sup>[29]</sup>采用反复“离心-水洗”的洗样方式将全部预处理时间由36h缩短为22h。顾涛等<sup>[30]</sup>发现“洗样”中的抽滤操作对数据的准确度和精密度影响不大,可作为缩短预处理时长的措施之一。上述研究为“样品预处理”提供了可改进的参数和方向,但尚未形成完整的方法体系;“预处理周期长”的难题尚未得到实质性改善;同时一个新的问题被提出:样品中残留的中性氯化物,在高温灼烧阶段对碳硫仪部件产生较严重腐蚀,导致仪器部件维修或更换频繁<sup>[26,30]</sup>。

本文利用自主研发的有机碳自动预处理仪<sup>[31]</sup>根据国家标准GB/T 19145—2022规定的预处理流程建立了两种自动预处理方法,采用多种岩性、不同TOC水平的国家标准物质和质量监控样品从准确性、重复性、再现性等角度进行方法验证,最终形成完整的有机碳自动预处理方法。通过对自动预处理方法和现行的手动法在数据质量、处理效率等方面进行对比分析,并提出新的“洗样”终点监测指标,为提高“样品预处理”效率、解放人力、降低中性氯化物损害等提供解决思路和方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验器材

#### 1.1.1 实验仪器

岩石总有机碳自动预处理仪(TOC-AP80,国家地质实验测试中心研制,图1),碳硫分析仪(LECO CS-744),天平(Sartorius Quintix224-1,精度0.0001g),

氯离子电极(KOZE CL-3000),马弗炉。

#### 1.1.2 实验材料和主要试剂

碳硫坩埚(透水型,美国LECO公司):经1000℃灼烧2h后冷却待用)。盐酸(分析纯),pH试纸(1~14;0.5~5.0;5.5~9.0),钨粒/铁屑(助熔剂,美国LECO公司),氧气(纯度≥99.999%)。

#### 1.2 实验样品

选取国家标准物质和质量控制样品作为本次实验样品,这两类样品均经过不同实验室间的比对定值且量值具有良好的长期稳定性<sup>[32]</sup>,可以满足方法验证的要求。同时选用多种岩性、不同TOC值分布水平的测试样品,以满足样品代表性和方法普适性的需求。本实验所用样品均由国家地质实验测试中心提供,具体信息见表1。

#### 1.3 样品预处理方法

样品预处理是为了最大限度地去除无机碳,保障总有机碳测试的准确性。本文采用的三种预处理方法均参照国家标准GB/T 19145—2022规定的预处理流程,但在具体操作方式上有所差别。

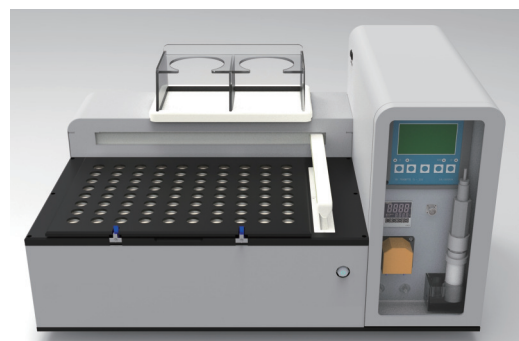


图1 TOC-AP80型岩石总有机碳自动预处理仪

Fig. 1 Automatic pretreatment instrument for total organic carbon in sedimentary rock.

表1 实验样品

Table 1 Selected samples for comparison experiment.

| 样品编号        | TOC含量 (%)  | 岩性    | 样品类型   |
|-------------|------------|-------|--------|
| GBW(E)00314 | 0.53±0.06  | 黑色页岩  | 国家标准物质 |
| GBW(E)00317 | 4.72±0.26  | 黑色页岩  | 国家标准物质 |
| GBW(E)00318 | 6.61±0.34  | 泥岩    | 国家标准物质 |
| GBW(E)00320 | 1.87±0.10  | 灰岩    | 国家标准物质 |
| QC01        | 1.40±0.14  | 硅质泥页岩 | 质量控制样品 |
| QC38        | 8.13±0.47  | 碳质泥页岩 | 质量控制样品 |
| QC18        | 18.30±1.23 | 油页岩   | 质量控制样品 |
| QC14        | 63.95±5.28 | 煤     | 质量控制样品 |

注:国家标准物质的TOC用“标准值及不确定度”表示;质量控制样品的TOC为参考值。

### 1.3.1 手动法

手动法是样品测试及标物定值所通用的预处理方法。具体操作流程为:称取一定量的样品放入透水坩埚内,在 60℃ 环境下缓慢滴加盐酸溶液(浓盐酸:水=1:7,体积比)直至无气泡产生;用蒸馏水反复淋洗直至滤液为中性,单次加水量以样品不随水溢出为宜,水的渗滤为重力作用下的常压渗滤;洗样完毕后于 60℃ 鼓风干燥箱中烘干待用。

### 1.3.2 自动加液常压渗滤法

自动加液常压渗滤法(自动法 A)是仪器按照设定的程序,定时定量滴加盐酸和蒸馏水,水的渗滤为常压渗滤。具体操作流程为:称取一定量的样品放入透水坩埚内,连同坩埚一起放置在有机碳自动预处理仪上;设置单次加酸量为在 8s 内滴加 1mL 盐酸,反应温度为 60℃,加酸间隔时间(单次反应时间)为 30min,加酸次数为 4 次;设置单次加水量为在 8s 内滴加 1mL 蒸馏水,加水间隔为 30min,洗样的终点判据为 Cl<sup>-</sup>离子活度  $a(\text{Cl}^-) \leq 50 \times 10^{-3} \text{mg/g}$ ;洗样完毕后于 60℃ 烘干待用。自动法 A 适用于样品颗粒较细,或者经酸溶后颗粒破碎较为严重的样品。

### 1.3.3 自动加液负压渗滤法

自动加液负压渗滤法(自动法 B)的流程和参数与自动法 A 类似,不同的是在水的渗滤阶段,坩埚顶部予以局部密封,同时在坩埚底部空间施加一定的负压,该操作可在单次加水量相同的情况下,使得加水间隔大幅缩减至 5min。自动法 B 适用于样品颗

粒较粗且酸溶后颗粒少有破碎的样品。国家标准 GB/T 19145—2022 增加了样品粒径的上下限要求(0.075 ~ 0.18mm),降低了因渗滤造成样品漏失的可能,这也是自动法 B 推荐样品适用范围的主要考量,既可以提高预处理效率又可以保障样品测试的准确性。

### 1.4 总有机碳测定与数据质量控制

预处理后的样品用碳硫仪进行 TOC 测定,数据质量由标样和重复样予以监控,样品测试过程和数据质量控制均参照国家标准 GB/T 19145—2022 执行。

## 2 实验结果

样品预处理的效果主要依据总有机碳的测定值进行评价,本文从准确性、重复性、再现性等角度分别对两种自动预处理方法进行验证。

### 2.1 自动预处理方法的数据准确性

数据准确度是指在一定实验条件下多次测定的平均值与真值相符合的程度,反映测试的系统误差和随机误差。本文用两种自动预处理方法对标准物质分别测试 4 次来反映方法的准确度水平。测试结果表明,两种自动预处理方法所得数据均在国家标准物质的不确定度范围内,其中自动法 A 的方法回收率为 98.11% ~ 102.12%,自动法 B 的方法回收率为 96.23% ~ 101.27%,准确度评定全部满意(表 2)。

### 2.2 自动预处理方法的数据重复性

数据重复性是某方法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,

表 2 自动预处理方法的 TOC 准确度评价满足国家标准要求

Table 2 Accuracy of tested TOC by automatic pretreatment method meeting the quality control requirements in GB/T 19145—2022.

| 样品编号             | 岩性 | TOC 标准值及不确定度 (%) | 自动法 A       |             |                 | 自动法 B       |             |                |
|------------------|----|------------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|----------------|
|                  |    |                  | TOC 测试值 (%) | TOC 平均值 (%) | 方法回收率 (%)       | TOC 测试值 (%) | TOC 平均值 (%) | 方法回收率 (%)      |
| GBW(E)<br>070314 | 页岩 | 0.53±0.06        | 0.54        | 0.54        | 98.11 ~ 101.89  | 0.51        | 0.52        | 96.23 ~ 100    |
|                  |    |                  | 0.54        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 0.52        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 0.54        |             |                 |             |             |                |
| GBW(E)<br>070317 | 页岩 | 4.72±0.26        | 4.74        | 4.74        | 100.21 ~ 100.85 | 4.69        | 4.75        | 99.36 ~ 101.27 |
|                  |    |                  | 4.73        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 4.76        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 4.74        |             |                 |             |             |                |
| GBW(E)<br>070318 | 泥岩 | 6.61±0.34        | 6.56        | 6.67        | 99.24 ~ 102.12  | 6.62        | 6.58        | 98.18 ~ 100.15 |
|                  |    |                  | 6.72        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 6.63        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 6.75        |             |                 |             |             |                |
| GBW(E)<br>070320 | 灰岩 | 1.87±0.10        | 1.86        | 1.87        | 98.93 ~ 101.07  | 1.85        | 1.84        | 97.86 ~ 98.93  |
|                  |    |                  | 1.89        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 1.87        |             |                 |             |             |                |
|                  |    |                  | 1.85        |             |                 |             |             |                |



并在短期内对相同试样所做的多个单次测试结果的差值。本文将质量监控样品分为 2 组, 每组测试 4 次 ( $n_1=n_2=4$ ), 重复性测试结果以 95% 置信水平表示 (式 1), 重复性限  $r$  参照 GB/T 19145—2022 执行。结果表明两种自动预处理方法所得数据均在标准的重复性要求范围内, 重复性评定全部满意 (表 3)。

$$\text{TOC } D_{95} |\bar{X}_2 - \bar{X}_1| \leq r \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}} = \frac{r}{2} \quad (1)$$

式中: 第一组进行  $n_1$  次测试, 平均值  $\bar{X}_1$ ; 第二组进行  $n_2$  次测试, 平均值  $\bar{X}_2$ ;  $r$  为重复性限。

### 2.3 自动预处理方法测试数据的再现性

数据再现性是指某方法在正常和正确操作情况下, 由不同操作人员, 在不同实验室内对相同试样所做的多个单次测试结果的差值。本文将标准物质样品分送两家实验室, 各自的测试人员使用同一型号的岩石总有机碳自动预处理仪对同一样品进行 4 次测试 ( $n_1=n_2=4$ ), 再现性测试结果以 95% 置信水平表示 (式 2), 再现性限  $R$  参照国家标准 GB/T 19145—2022 执行。测试结果表明, 两种自动预处理方法所得数据均在标准的再现性要求范围内, 再现性评定全部满意 (表 4)。

$$\begin{aligned} \text{TOC } D_{95} |\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1| &\leq \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \\ &= \sqrt{R^2 - 0.75r^2} \end{aligned} \quad (2)$$

表 3 自动预处理方法的 TOC 重复性满足国家标准要求

Table 3 Repetitiveness of tested TOC by automatic pretreatment method meeting the quality control requirements in GB/T 19145—2022.

| 样品编号 | 岩性        | TOC 含量<br>参考值<br>(%) | 自动法 A 测试的 TOC 含量 (%) |       |          |          |              | 自动法 B 测试的 TOC 含量 (%) |       |          |          |              | 重复性限<br>(%) |
|------|-----------|----------------------|----------------------|-------|----------|----------|--------------|----------------------|-------|----------|----------|--------------|-------------|
|      |           |                      | 第 1 组                | 第 2 组 | 均值 $X_1$ | 均值 $X_2$ | TOC $D_{95}$ | 第 1 组                | 第 2 组 | 均值 $X_1$ | 均值 $X_2$ | TOC $D_{95}$ |             |
| QC01 | 硅质<br>泥页岩 | 1.40±0.14            | 1.38                 | 1.41  | 1.36     | 1.40     | 0.04         | 1.35                 | 1.31  | 1.33     | 1.37     | 0.04         | ≤0.07       |
|      |           |                      | 1.37                 | 1.39  |          |          |              | 1.31                 | 1.39  |          |          |              |             |
|      |           |                      | 1.36                 | 1.39  |          |          |              | 1.31                 | 1.38  |          |          |              |             |
|      |           |                      | 1.32                 | 1.40  |          |          |              | 1.35                 | 1.38  |          |          |              |             |
| QC38 | 碳质<br>泥页岩 | 8.13±0.47            | 8.06                 | 8.05  | 8.14     | 8.09     | 0.05         | 8.03                 | 8.04  | 8.03     | 8.03     | 0.00         | ≤0.22       |
|      |           |                      | 8.19                 | 8.10  |          |          |              | 8.05                 | 7.98  |          |          |              |             |
|      |           |                      | 8.15                 | 8.13  |          |          |              | 8.01                 | 8.02  |          |          |              |             |
|      |           |                      | 8.14                 | 8.09  |          |          |              | 8.02                 | 8.08  |          |          |              |             |
| QC18 | 油页岩       | 18.30±1.23           | 18.31                | 18.09 | 18.29    | 18.13    | 0.16         | 18.00                | 18.13 | 18.03    | 18.11    | 0.08         | ≤0.38       |
|      |           |                      | 18.30                | 18.02 |          |          |              | 17.94                | 18.19 |          |          |              |             |
|      |           |                      | 18.33                | 18.15 |          |          |              | 18.02                | 18.11 |          |          |              |             |
|      |           |                      | 18.21                | 18.27 |          |          |              | 18.16                | 18.03 |          |          |              |             |
| QC14 | 煤         | 63.95±5.28           | 64.50                | 64.17 | 63.92    | 64.88    | 0.96         | 65.88                | 65.35 | 64.99    | 65.28    | 0.28         | ≤1.26       |
|      |           |                      | 61.76                | 65.26 |          |          |              | 64.30                | 63.85 |          |          |              |             |
|      |           |                      | 64.86                | 65.26 |          |          |              | 63.41                | 65.54 |          |          |              |             |
|      |           |                      | 64.56                | 64.84 |          |          |              | 66.39                | 66.38 |          |          |              |             |

式中: 第一家实验室进行  $n_1$  次测试, 平均值  $\bar{Y}_1$ ; 第二家实验室进行  $n_2$  次测试, 平均值  $\bar{Y}_2$ ;  $R$  为再现性限。

综上所述, 样品经自动法预处理后的 TOC 测定值满足数据准确性、重复性和再现性要求, 表明新建立的两种自动预处理方法准确可靠, 满足总有机碳测试的数据质量要求。

## 3 讨论

### 3.1 自动预处理方法的建立

#### 3.1.1 加液参数的确定

在自动预处理的加液过程中, 用“单次加酸(水)量”和“单次加酸(水)时间”控制加液的多少和速率; 用“单次加酸(水)间隔”控制反应时间和渗滤时间。引入这三个加液参数旨在保障“溶样”和“洗样”过程的平稳运行, 避免样品损失。

单次加酸(水)量: 根据样品量和坩埚高度确定。加酸(水)量的下限须满足完全浸没样品的需求, 而上限则应避免粉末状样品随液面沿坩埚内壁“上爬”导致的样品损失。针对本次所用的坩埚尺寸, 发现当单次加液量不超过坩埚高度的 1/2 时, 反复加液后最终的样品上边沿均不超过坩埚高度的 2/3。基于此, 本文最终设定单次加酸(水)量为 1mL。

表 4 自动预处理方法的 TOC 再现性满足国家标准要求

Table 4 Reproducibility of tested TOC by automatic pretreatment method meeting the quality control requirements in GB/T 19145—2022.

| 标准物质编号       | 岩性 | TOC 含量标准值<br>及不确定度 (%) | 自动法 A 测试的 TOC 含量 (%) |       |          |          |              | 自动法 B 测试的 TOC 含量 (%) |       |          |          |              | 再现性限<br>(%) |
|--------------|----|------------------------|----------------------|-------|----------|----------|--------------|----------------------|-------|----------|----------|--------------|-------------|
|              |    |                        | 第 1 组                | 第 2 组 | 均值 $Y_1$ | 均值 $Y_2$ | TOC $D_{95}$ | 第 1 组                | 第 2 组 | 均值 $Y_1$ | 均值 $Y_2$ | TOC $D_{95}$ |             |
| GBW(E)070314 | 页岩 | 0.53±0.06              | 0.54                 | 0.53  | 0.54     | 0.54     | 0.00         | 0.51                 | 0.53  | 0.52     | 0.50     | 0.02         | ≤0.15       |
|              |    |                        | 0.54                 | 0.54  |          |          |              | 0.53                 | 0.50  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 0.52                 | 0.55  |          |          |              | 0.51                 | 0.48  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 0.54                 | 0.53  |          |          |              | 0.51                 | 0.50  |          |          |              |             |
| GBW(E)070317 | 页岩 | 4.72±0.26              | 4.74                 | 4.73  | 4.74     | 4.75     | 0.01         | 4.69                 | 4.64  | 4.75     | 4.70     | 0.05         | ≤0.61       |
|              |    |                        | 4.73                 | 4.76  |          |          |              | 4.76                 | 4.65  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 4.76                 | 4.77  |          |          |              | 4.78                 | 4.78  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 4.74                 | 4.72  |          |          |              | 4.75                 | 4.73  |          |          |              |             |
| GBW(E)070318 | 泥岩 | 6.61±0.34              | 6.56                 | 6.75  | 6.67     | 6.74     | 0.07         | 6.62                 | 6.63  | 6.58     | 6.55     | 0.03         | ≤1.18       |
|              |    |                        | 6.72                 | 6.68  |          |          |              | 6.62                 | 6.44  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 6.63                 | 6.75  |          |          |              | 6.49                 | 6.51  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 6.75                 | 6.77  |          |          |              | 6.60                 | 6.61  |          |          |              |             |
| GBW(E)070320 | 灰岩 | 1.87±0.10              | 1.86                 | 1.80  | 1.87     | 1.81     | 0.06         | 1.85                 | 1.82  | 1.84     | 1.83     | 0.01         | ≤0.27       |
|              |    |                        | 1.89                 | 1.81  |          |          |              | 1.83                 | 1.83  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 1.87                 | 1.81  |          |          |              | 1.83                 | 1.81  |          |          |              |             |
|              |    |                        | 1.85                 | 1.83  |          |          |              | 1.84                 | 1.85  |          |          |              |             |

单次加酸(水)时间: 根据合理的滴加速度确定。快速的水流会将样品冲溅出坩埚导致样品损失, 过慢的滴加则不利于实现样品浸泡, 进而影响前处理效果。根据加液量和管径, 将 1mL 液体的滴加时间调整为 8s, 可实现平稳的连续“滴”加。

单次加酸(水)间隔: 根据坩埚中液体的渗滤情况确定。经过反复测试, 坩埚在湿润状态下常压渗滤 1mL 液体所需时间约 25~35min, 负压渗滤需要 5~8min, 因而在自动法 A 中设定加酸(水)间隔为 30min; 在自动法 B 中设定加酸(水)间隔为 5min。

### 3.1.2 检测终点的确定

标准 GB/T 19145—2022 对“溶样”终点的要求是“反应完全”, 最直观的现象是加酸后不再产生小气泡(CO<sub>2</sub>)。实验首先尝试监测了 CO<sub>2</sub> 气体浓度, 发现在开放的环境中 CO<sub>2</sub> 气体浓度的测定值波动较大、递减规律不明显, 并不适合作为终点识别指标。本文最终通过加入足量的盐酸且给予充分的反应时间, 来保证页岩反应完全: 一是单次加酸量(1mL)完全浸没样品; 二是增加加酸次数, 实验发现对于不同岩性的样品, 加酸 2~3 次后已无明显气泡产生, 但为确保无机碳彻底去除同时满足标准对溶样时间的要求(2h 以上), 将加酸次数确定为 4 次(30min/次), 这与前人的研究结果一致<sup>[26]</sup>; 三是自动预处理后的 TOC 测定值稳定且均处于标准值不确定度范围内, 证实了参数设置的科学性和合理性。

国家标准 GB/T 19145—2022 对“洗样”终点的要求是“溶液呈中性”。在手动法预处理过程中, 当滤液无明显酸性时(pH≥6)通常被视为“洗样”终点, 然而由图 2 可知, 此时(洗样次数 30~40 次)氯离子活度  $a(\text{Cl}^-)$  的变化依然明显; 随洗样次数进一步增加到 50~60 次时, 滤液 pH≈7,  $a(\text{Cl}^-) \approx 50 \times 10^{-3} \text{mg/g}$ 。由此可知,  $a(\text{Cl}^-)$  不仅可以满足对“洗样”终点的监测要求, 而且在临近终点时的数值变化相较于 pH 更为敏感, 同时样品中较低的 Cl<sup>-</sup> 离子残留还可减缓对后续碳硫仪部件的腐蚀, 基于此, 本文最终确定“洗样”终点的判据为  $a(\text{Cl}^-) \leq 50 \times 10^{-3} \text{mg/g}$ 。

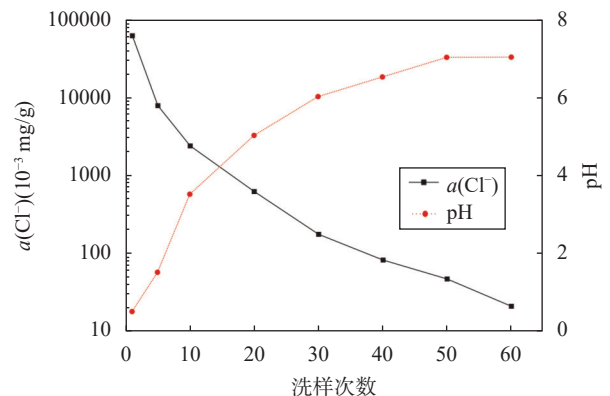


图2 手动法预处理滤液 pH 和  $a(\text{Cl}^-)$  随清洗次数的变化趋势  
Fig. 2 Changes in pH and  $a(\text{Cl}^-)$  with washing number of times in manual pretreatment method.

### 3.2 自动预处理方法的优势

#### 3.2.1 自动预处理方法的数据质量

在方法验证的基础上,本文进一步从极差(R)、标准偏差(SD)、相对标准偏差(RSD)等方面对比分析了三种预处理方法的数据精密度水平。结果表明,在0.5%~65%的TOC水平范围内,手动法的RSD范围为1.56%~4.80%,自动法A的RSD范围为0.37%~2.04%,自动法B的RSD范围为0.37%~3.23%;两种自动预处理方法的RSD相较于手动法均有不同程度地下降(图3),极差R和标准偏差SD也具有相同的趋势,表明自动预处理法可以进一步提升测试数据的精密度水平。这得益于自动法的预处理过程具有定时、定量、定速、定终点的特性,保证了样品处理程度的一致性,最大可能地避免了人

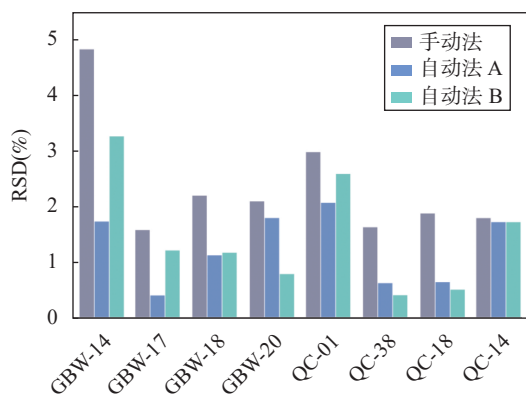


图3 自动预处理方法测定 TOC 的相对标准偏差相较于手动法均有不同程度地降低

Fig. 3 Lower RSD of tested TOC showed by two automatic pretreatment methods compared with manual pretreatment method.

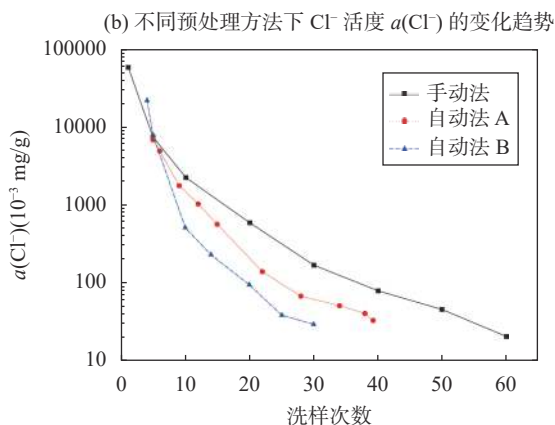
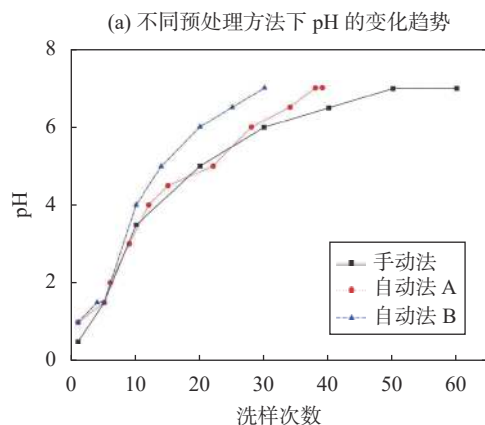


图4 自动预处理方法下的 pH 和 Cl<sup>-</sup>活度快速趋于目标值

Fig. 4 Tend to target values of pH and  $a(\text{Cl}^-)$  more quickly by two automatic pretreatment methods compared with manual pretreatment method.

为因素干扰,从而保证了测试数据具有较高的精密度。

数据准确度方面,自动预处理方法所得的平均值与标准值的绝对偏差更小。这可能是由于自动法提高了水洗效率,使得洗样次数在30次左右即可达到手动法50~60次时的效果,避免了过度洗样导致的有机质损失<sup>[23,25]</sup>。

#### 3.2.2 预处理效率

制约预处理效率的主要因素是“洗样”过程,从“酸溶”后的强酸环境“洗至中性”的洗样次数多(40~50次)且单次洗样时间长(20~30min),这使得手动法整体耗时平均为1~2个工作日。

自动预处理方法针对“洗样”过程中的两个制约因素进行了改进。一是“短时、多次”的加水模式,使得在相同清洗次数下,pH更快接近于“中性”、 $a(\text{Cl}^-)$ 下降更快(图4),从而使清洗次数减少,使自动法A的总耗时缩短至8~12h;二是“局部负压”使得单次清洗时间大幅缩短至5~8min,从而使自动法B的总耗时进一步缩短至4~6h。相较于文献报道的22h预处理时长<sup>[29]</sup>,自动预处理方法对TOC测试效率具有显著提升。

## 4 结论

利用自主研发的有机碳自动预处理仪(TOC-AP80)建立了两种自动预处理方法,方法验证均满足国标《沉积岩中总有机碳的测定》(GB/T 19145—2022)对数据准确性、重复性、再现性等方面的要求,且适用于页岩、泥岩、灰岩等多种岩性的烃源岩样品。与手动预处理法相比,自动预处理方法不仅可以进

一步提升 TOC 测试数据的准确度、精密度水平,而且预处理周期显著缩短至 4~6h/批。此外,氯离子活度既能敏感地指示洗样终点,又可通过监测残余氯化物含量以降低对碳硫仪的腐蚀,建议作为洗样终点的定量监测指标。

总有机碳自动预处理方法的建立,解决了长期以来样品预处理过程中的效率低、分析工作人员长

期值守的问题,大幅提升了测试效率和数据质量,对总有机碳测试能力的提升具有现实意义。本文建立的预处理方法中的参数体系(单次加液量等)是针对本实验所用的坩埚型号而定,其他型号坩埚参考调整即可。为保证样品预处理程度的一致性,“溶样”和“洗样”的终点定量监测指标值得进一步完善。

## Automatic Pretreatment Methods for Determination of Total Organic Carbon in Sedimentary Rocks

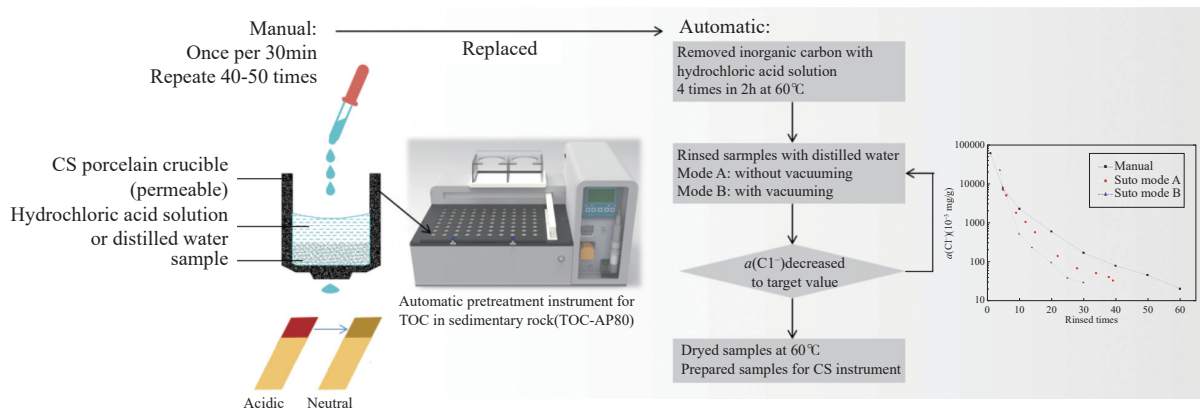
XU Zhichao<sup>1</sup>, SUN Weilin<sup>1\*</sup>, WANG Xiaofang<sup>2</sup>, YANG Jiajia<sup>1</sup>, SHEN Bin<sup>1</sup>, XU Xuemin<sup>1</sup>, ZHANG Xiaotao<sup>1</sup>, QIN Jing<sup>1</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Beijing Baode Instrument Co., Ltd., Beijing 100233, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Two automatic pretreatment methods for the determination of TOC were established based on an automatic pretreatment instrument.
- (2) Both of the automatic pretreatment methods could achieve better data quality and higher test efficiency.
- (3) The activity of chloride ion was introduced to be a quantitative monitoring indicator for the end point of rinsing samples.



### ABSTRACT

**BACKGROUND:** Total organic carbon is the primary indicator to measure the abundance of organic matter in source rocks. It is of great practical significance to achieve the measurement of TOC accurately and efficiently. In the whole process of determination of TOC, a manual pretreatment method was usually used to remove the inorganic carbon with hydrochloric acid, which has become the primary factor restricting the overall testing efficiency because of its long pretreatment cycles and chloride residues. The effects of parameters such as dissolution time had been studied, however, the systematic pretreatment methods had not yet been developed and the efficiency of pretreatment had not been substantially improved.



**OBJECTIVES:** To improve the effect and efficiency of sample preparation for TOC test.

**METHODS:** (1) To establish automatic pretreatment methods, a set of parameters were established. Dosage, rate, and interval of liquid addition were introduced to ensure stable operation, while reaction period and the activity of chloride ion were introduced to control the direction of the program automatically. (2) According to the pretreatment process specified in GB/T 19145—2022, the two pretreatment methods were validated using national reference materials and quality control samples with various lithologies and TOC levels. (3) Further comparison of two automatic pretreatment methods and a traditional manual method were conducted. Then, the activity of chloride ion was suggested to be a quantitative monitoring indicator for the end point of rinsing samples.

**RESULTS:** (1) The established automatic pretreatment methods were verified to be reliable and effective. The test data showed that the overall recovery of the two automatic pretreatment methods was 96.23%-102.12%, and the relative standard deviation was 0.37%-3.23%. Both of the automatic pretreatment methods met the quality control requirements of data accuracy, repeatability and reproducibility. (2) The automatic pretreatment period was significantly reduced to 4-6h per batch compared with 22-36h of the manual method. This could be attributed to two factors, one was the shortened single rinsing cycle because of the local negative pressure around each crucible, the other was the faster approach to the target value for both pH and  $a(\text{Cl}^-)$  in automatic pretreatment methods (Fig.4). (3) The activity of chloride ion  $a(\text{Cl}^-)$  was introduced to be a quantitative monitoring indicator for the end point of rinsing samples, since it was not only more sensitive to changes in rinsed times than pH, but also better at monitoring the content of soluble chloride in samples and reducing the negative impact of residual chloride effectively.

**CONCLUSIONS:** The two established automatic pretreatment methods could be replaced from the manual method for sample preparation in TOC test owing to better data quality and higher test efficiency. The activity of chloride ion was suggested to be a quantitative monitoring indicator for the end point of rinsing samples.

**KEY WORDS:** automatic pretreatment methods; TOC; method validation; the activity of chloride ion; sedimentary rock

## 参考文献

- [1] Peters K E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis[J]. *Geochemistry Treatise of Petroleum Geology Reprint*, 1988, 7(3): 392-404.
- [2] 陈建平, 梁狄刚, 张水昌, 等. 中国古生界海相烃源岩生烃潜力评价标准与方法[J]. *地质学报*, 2012, 86(7): 1132-1142.  
Chen J P, Liang D G, Zhang S C, et al. Evaluation criterion and methods of the hydrocarbon generation potential for China's Paleozoic marine source rocks[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(7): 1132-1142.
- [3] 曹茜, 王兴志, 戚明辉, 等. 页岩油地质评价实验测试技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 337-349.  
Cao Q, Wang X Z, Qi M H, et al. Research progress on experimental technologies of shale oil geological evaluation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(3): 337-349.
- [4] 宋振响, 徐旭辉, 王保华, 等. 页岩气资源评价方法研究进展与发展方向[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(5): 1038-1047.  
Song Z X, Xu X H, Wang B H, et al. Advances in shale gas resource assessment methods and their future evolution[J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(5): 1038-1047.
- [5] 贾建亮, 刘招君, 孟庆涛, 等. 中国陆相油页岩含油率与总有机碳的响应机理[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2020, 50(2): 368-377.  
Jia J L, Liu Z J, Meng Q T, et al. Response mechanism between oil yield and total organic carbon of non-marine oil shale in China[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2020, 50(2): 368-377.
- [6] 葛勋, 郭彤楼, 马永生, 等. 四川盆地东南缘林滩场地区上奥陶统五峰组—龙马溪组页岩气储层甜点预测



- [J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(3): 633–647.
- Ge X, Guo T L, Ma Y S, et al. Prediction of shale reservoir sweet spots of the upper Ordovician Wufeng—Longmaxi Formations in Lintanchang area, southeastern margin of Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(3): 633–647.
- [7] 胡凯. 川西南威远地区五峰—龙马溪组页岩储层特征及甜点分布规律研究[J]. *非常规油气*, 2021, 8(5): 34–44.
- Hu K. Reservoir and sweet spot distribution characteristics of shale gas in Wufeng—Longmaxi Formation, southwest of Sichuan Basin[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 2021, 8(5): 34–44.
- [8] 刘贝. 泥页岩中有机质: 类型、热演化与有机孔隙[J/OL]. *地球科学* [2022-04-05]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20220414.0922.010.html>.
- Liu B. Organic matter in shales: Types, thermal evolution, and organic pores[J/OL]. *Earth Science* [2022-04-05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/42.1874.P.20220414.0922.010.html>.
- [9] 陈维堃, 腾格尔, 张春贺, 等. 页岩纳米有机孔结构表征技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(6): 906–919.
- Chen W K, Tenger, Zhang C H, et al. Research progress on characterization technology of nano organic pore structure in shale[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(6): 906–919.
- [10] 帅琴, 黄瑞成, 高强, 等. 页岩气实验测试技术现状与研究进展[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 931–938.
- Shuai Q, Huang R C, Gao Q, et al. Research development of analytical techniques for shale gas[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 931–938.
- [11] 丁安徐, 李小越, 蔡潇, 等. 页岩气地质评价实验测试技术研究进展[J]. *天然气与石油*, 2014, 32(2): 43–48.
- Ding A X, Li X Y, Cai X, et al. Research progress of shale gas geological evaluation test technology[J]. *Natural Gas and Oil*, 2014, 32(2): 43–48.
- [12] 代海, 马铃, 周智勇, 等. 湿法氧化-非分散红外吸收测定水中总有机碳[J]. *广州化工*, 2016, 44(23): 102–103.
- Dai H, Ma L, Zhou Z Y, et al. Determination of total organic carbon in water by wet oxidation and non-dispersive infrared absorption[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(23): 102–103.
- [13] 唐伟祥, 孟凡乔, 张煜, 等. 不同土壤有机碳测定方法的比较[J]. *土壤*, 2018, 50(3): 6.
- Tang W X, Meng F Q, Zhang Y, et al. Method comparison for determining soil organic carbon[J]. *Soils*, 2018, 50(3): 6.
- [14] 林春茹. 两种测定海洋沉积物中总有机碳方法对比探究[J]. *四川水泥*, 2020(1): 129.
- Lin C R. Comparative study on two methods for determination of total organic carbon in marine sediments[J]. *Sichuan Cement*, 2020(1): 129.
- [15] 邱灵佳, 黄国林, 苏玉, 等. 总有机碳测定方法研究进展[J]. *广东化工*, 2015, 42(9): 107–108.
- Qiu L J, Huang G L, Su Y, et al. An overview on current measurement methods of total organic carbon[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(9): 107–108.
- [16] 齐东子. 总有机碳含量测定方法分析[J]. *科技创新与应用*, 2016(28): 185.
- Qi D Z. Analysis of determination method of total organic carbon content[J]. *Technology Innovation and Application*, 2016(28): 185.
- [17] Hazra B, Dutta S, Kumar S. TOC calculation of organic matter rich sediments using Rock-Eval pyrolysis: Critical consideration and insights[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 169: 106–115.
- [18] Behar F, Beaumont V, Penteado H. Rock-eval 6 technology: Performances and developments[J]. *Oil and Gas Science and Technology*, 2001, 56(2): 111–134.
- [19] 李小辉, 孙慧莹, 刘春霞. 岩石热解法测定页岩中有机碳[J]. *当代化工*, 2017, 46(3): 429–431.
- Li X H, Sun H Y, Liu C X. Application of rock pyrolysis method in measuring organic carbon in shale[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2017, 46(3): 429–431.
- [20] 何海龙, 君珊, 张学宽. 总有机碳(TOC)分析仪测定土壤中TOC的研究[J]. *分析仪器*, 2014(5): 59–61.
- He H L, Jun S, Zhang X K. Analysis of total organic carbon in soil by TOC analyzer[J]. *Analytical Instrumentation*, 2014(5): 59–61.
- [21] 杨海燕. TOC-L总有机碳分析仪测定总有机碳的实验方法探究[J]. *全面腐蚀控制*, 2021, 35(10): 34–38.
- Yang H Y. Study on the experimental method for determination of total organic carbon by TOC-L total organic carbon analyzer[J]. *Total Corrosion Control*, 2021, 35(10): 34–38.
- [22] 罗彦莉, 郭蕊, 张大亮, 等. 总有机碳测定仪在农业检测中的应用研究[J]. *化肥工业*, 2019, 46(6): 27–29.
- Luo Y L, Guo R, Zhang D L, et al. Application research of total organic carbon analyzer in agricultural testing[J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 2019, 46(6): 27–29.
- [23] 高少鹏, 徐柏青, 王君波, 等. 总有机碳分析仪准确测定湖泊沉积物中的TOC[J]. *分析实验室*, 2019, 38(4): 413–416.
- Gao S P, Xu B Q, Wang J B, et al. Measuring total organic carbon precisely in lake sediment in Tibetan

- Plateau by TOC analyzer[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(4): 413-416.
- [24] 韩万兵. 总有机碳分析仪测定土壤中的有机碳[J]. *煤炭与化工*, 2017, 40(9): 72-74.  
Han W B. Determination of organic carbon in soil by total organic carbon analyzer[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2017, 40(9): 72-74.
- [25] 王贺. 沉积岩总有机碳样品处理中溶样时间对分析结果的影响探讨[J]. *石油化工应用*, 2015, 34(10): 87-92.  
Wang H. The influence of sample dissolution time in total organic carbon analysis results of the sedimentary rocks[J]. *Petrochemical Industry Application*, 2015, 34(10): 87-92.
- [26] 耿海燕, 王明芳, 韩文娟, 等. 红外碳硫仪测定烃源岩中总有机碳[J]. *广东化工*, 2019, 46(8): 188-190.  
Geng H Y, Wang M F, Han W J, et al. Determination of total organic carbon in source rocks by infrared carbon and sulfur meter[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(8): 188-190.
- [27] 喻涛, 李春园. 盐酸、温度、时间及粒径对海洋沉积物碳酸盐去除的影响[J]. *热带海洋学报*, 2006, 25(6): 33-38.  
Yu T, Li C Y. Effects of hydrochloric acid, temperature, time and grain size on carbonate removal from marine sediments in Northern South China Sea[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2006, 25(6): 33-38.
- [28] 李剑, 孙友宝, 马晓玲, 等. 离子色谱(IC)前处理法测定土壤中的总有机碳含量[J]. *环境化学*, 2014, 33(8): 1425-1426.  
Li J, Sun Y B, Ma X L, et al. Determination of total organic carbon in soil by ion chromatography (IC) pretreatment[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(8): 1425-1426.
- [29] 周平, 徐国盛, 崔恒远, 等. 沉积岩中总有机碳测定前的预处理方法[J]. *实验室研究与探索*, 2019, 38(1): 45-48.  
Zhou P, Xu G S, Cui H Y, et al. Study on pretreatment method of total organic carbon before determination in sedimentary rock[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2019, 38(1): 45-48.
- [30] 顾涛, 王迪民, 杨梅, 等. 高频红外碳硫仪测定土壤/沉积物中总有机碳研究[J]. *华南地质与矿产*, 2015, 31(3): 306-310.  
Gu T, Wang D M, Yang M, et al. Determination of total organic carbon in soil and sediment by high frequency infrared carbon sulfur analyzer[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2015, 31(3): 306-310.
- [31] 沈斌, 许智超, 王晓芳, 等. 用于岩石总有机碳测试的预处理系统[P]. 201922452256.7[2020-09-22].  
Shen B, Xu Z C, Wang X F, et al. Pretreatment system for determination of total organic carbon in rock[P]. 201922452256.7[2020-09-22].
- [32] 杨佳佳, 孙玮琳, 徐学敏, 等. 高演化烃源岩岩石热解和总有机碳标准物质研制[J]. *地质学报*, 2020, 94(11): 3515-3522.  
Yang J J, Sun W L, Xu X M, et al. Preparation of certified reference materials for rock-eval and total organic carbon of postmature source rock[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(11): 3515-3522.