

~~~~~  
 { 方法与试验 }  
 ~~~~~

天然气中甲、乙、丙烷碳氢 同位素分析样品的制备

申歧祥

廖永胜

张仲录

(中国科学院兰州地质所)

(胜利油田地质科学院)

(国家地震局地质所)

天然气中甲、乙、丙烷碳氢同位素的组成与气源母质类型和成熟度有密切关系, $\delta^{13}\text{C}$ 、 δD 已成为气源研究、气源对比和类型划分的重要地化指标。在煤成气地球化学特征的研究中, 我们建成了天然气甲、乙、丙烷碳氢同位素测定样品制备系统, 填补了我国同位素研究中的一项空白, 在国内首次提供了甲、乙、丙烷氢同位素数据, 并由徐永昌¹⁾等人在国内许多油田煤成气地球化学特征的研究中得到有效的应用。

该系统是用气相色谱仪使天然气得到分离, 根据分离单体烃的滞留时间, 将甲、乙、丙烷分别导入燃烧氧化系统氧化为 CO_2 和 H_2O , 净化之后将二者分离, 接收 CO_2 , 在质谱计上测定其碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 。再将 H_2O 用金属锌还原而得氢, 用活性炭在低温下吸收, 测定氢同位素 δD 。测定样品量按纯甲烷计约 1 ml 左右, $\delta^{13}\text{C}$ 测定相对误差 0.1%, δD 相对误差 1.5%。

制备系统是由以下几部份组成的:

1. 分离天然气的气相色谱仪;
2. 将被分离的单体烃直接导入氧化部份的一组电磁阀;
3. 氧化部份, 包括玻璃冷阱、石英燃烧管、导向活塞、样品管 and 高温炉等;
4. 还原制氢部份, 包括联接导向活塞、冷阱、水样进样口、高温还原管和高温炉等;
5. 活化活性炭部份。吸收氢的活性炭先在此处活化, 在 1×10^{-2} Torr 真空下加热 370°C , 1 小时;
6. 系统真空部份。整个系统真空度为 10^{-3} torr。

色谱用高纯氮作载气, 填充柱, 双柱双流路, 甲烷在室温下分离, 乙烷分离温度 95°C , 丙烷 150°C , 出峰顺序依次为: 空气、甲烷、二氧化碳、乙烷、水、丙烷、异丁烷、正丁烷等。气体进样量 1—3 ml, 载气流速 14 ml/min 左右。

烃类气氧化用石英氧化炉, 内装氧化铜, 加热温度为 850°C 。制氢采用锌法, 锌炉用硬质玻璃制成, 反应温度 398°C 。

为检查锌法制氢准确度, 采用北京地矿所标准水 QYTB 对其进行了多次测定, 结果如表 1。

现列举一组样品甲烷测定结果如表 2。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n(n - 1)}}$$

甲、乙、丙烷碳氢同位素测定结果举例列入表 3。

该系统是在中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研制的, 参加研制人员有: 质谱测定: 文启彬、彭韵硕、制备: 邵波、张亚玲等。

1) 《气态烃碳氢同位素组成特征及煤型气判识》, 沈平、申歧祥、徐永昌, 《中国科学》, 待刊。

表1 标样QYTB的测定结果

Table 1 δD determination of standard water samples

水 样	$\delta D_{SMOW}\%$			σ	$\sigma_{\bar{x}}$	工作标准	测定仪器
	原定值	测定值	平均值				
QYTB	-61.9	-61.0	-61.2	0.28	0.20	QYTB	MAT -251
		-61.4					
		-62.9	-63.1	0.22	0.16	美 国 标 准 水	
		-63.2					
		-63.0	-63.4	0.57	0.40	V-SMOW	
		-63.8					

表2 平行测定样品甲烷 δD 结果表

Table 2 Results of the precision of samples

气 样	测 定 结 果					测定仪器
	$\delta^{13}C_{PDB}\%$	$\delta D_{SMOW}\%$	δD 平均值	σ_{λ}	σ	
濮-2-219井	-39.1	-209.2	-208.7	0.50	0.71	MAT -251
文-33-69井	-41.2	-208.2				
		-206.1	-205.9	0.25	0.44	
		-206.2				
自6井	-33.2	-205.4	-154.6	0.20	0.28	
		-154.8				
文-13井	-43.8	-216.8	-217.1	0.25	0.36	
		-154.4				
		-217.3				

表3 中原油田两口气井样品甲、乙、丙烷测定结果表

Table 3 Results of determination of methane, ethane and propane in gas samples

井 号	层 位	深 度	样品类型	$\delta^{13}C_{PDB}\%$	$\delta D_{SMOW}\%$
桥 20	Es ₄	4649~4580	CH ₄	-40.03	-179.23
			C ₂ H ₆	-26.65	-124.08
			C ₃ H ₈	-24.08	-115.99
文 242	Es ₄	4426.5~4374.1	CH ₄	-40.09	-178.36
			C ₂ H ₆	-26.09	-126.3.
			C ₃ H ₈	-24.13	-