

文章编号 :1000-0550(2001)02-0271-05

天然气中稀有气体同位素的分析技术^①

孙明良

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 在天然气稀有气体同位素分析技术方面,目前国内存在着主机辅助设备不足和检测项目较少等急需解决的问题,为此,本文建立了高真空、低漏率和低本底的天然气进样系统,成功地解决了实验室分析过程中空气 Ar 对天然气样品 Ar 的污染,获得了天然气中⁴⁰Ar/³⁶Ar 的准确值,新测比值较国内外已发表的⁴⁰Ar/³⁶Ar 值普遍高,二者差值的大小与天然气中 Ar 的含量密切相关。同时,应用自制的液氮调温冷阱实现了 Ar 与 Kr+Xe 的粗分离和天然气 Kr 与 Xe 同位素组成的检测。

关键词 天然气 稀有气体同位素 分析技术

作者简介 孙明良 男 1944 年出生 研究员 同位素地球化学

中图分类号 P597 **文献标识码** A

1 引言

1956 年,Reynolds 发明的静态真空质谱计为稀有气体同位素的准确测量提供了强大的技术支撑,使稀有气体地球化学的研究工作在近 50 年来取得了迅速的发展,获得了行星及地球各圈层中不同源区稀有气体浓度和同位素组成的各具特色的基础性数据。在地球化学研究中,稀有气体同位素扮演着原始示踪剂的重要角色,为稳定盆地与扩张盆地中稀有气体的不同来源和运移模式提供着直接证明^[5]。1995 年,徐胜在日本东京大学分析了中国松辽盆地天然气中的全稀有气体同位素,检测到了高³He/⁴He 比值及过剩的¹²⁹Xe 和太阳型 Ne^[6]。一般认为,无论是 CO₂ 气中还是 CH₄ 气中的过剩¹²⁹Xe、²⁰Ne、³He,都是来自地幔的原始稀有气体同位素^[2,3,4]。

在天然气稀有气体分析技术方面,国际上的许多先进实验室都在质谱计的前级加装用于检测稀有气体组分含量的四级杆质谱计和主要用于 He、Ne 分离的 15K 低温泵,做到了一次进样,分步测量样品中稀有气体全部组分含量和其同位素组成,一个样品经一次进样分析,可获得 26 个以上的稀有气体数据,效率很高。相比之下,国内在天然气稀有气体同位素实验技术方面同国外先进水平有较大差距,其原因是,我们在购进主机后,对其外围配套设备的必要性和重要性缺少认识,投入不足,较严重地限制了主机功能的发挥^[1]。表现为,进一次样,只能获得一个或几个数据,效率大约仅是国外先进水平的 10%。为适应国家九·五天然气攻关课题和国家重点基础研究的需要,本文作者在缺

少设备的条件下,建立了一次进样,分步测量天然气中 He、Ar、Kr、Xe 同位素组成的新技术和方法,试图部分地填补国内该项技术的空白,缩小差距,向国外先进水平靠拢。

本文介绍的天然气中稀有气体同位素分析技术与方法主要包括:进样系统改造、净化材料的选择、Ar 与 Kr+Xe 的粗分离和 Kr 与 Xe 同位素组成的检测四个方面。

2 高真空、低漏率和低本底的天然气进样系统

要同时满足天然气中 He、Ar、Kr 与 Xe 同位素的准确测量,需采用不锈钢管线和连接件,高真空低漏率的阀门、减压阀等部件组装天然气进样系统,如图 1 中 V1 以下的部分所示。

为获得图 1 中进样系统高真空,新加装 V5 阀和一套扩散泵机组。与低真空进样系统相比,图 1 所示系统的漏率降低了四个半量级,真空度提高了 4 个量级,将空气 Ar 对样品(天然气)Ar 的污染由原来的百分之几降低到万分之几,从而大大提高了天然气中 Ar 同位素检测的准确度。

表 1 的实验结果表明,应用本文新建装置和方法所获得的天然气中 Ar 同位素数据不但在国内是最准确的,而且达到国际先进水平。

表 1 中的 $\Delta(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})\%$ 是表示样品经不同单位仪器和方法所获得结果的标准百分偏差。该结果说

① 九·五国家重点科技攻关项目资助和国家重点基础研究专项经费资助(G1999043309)

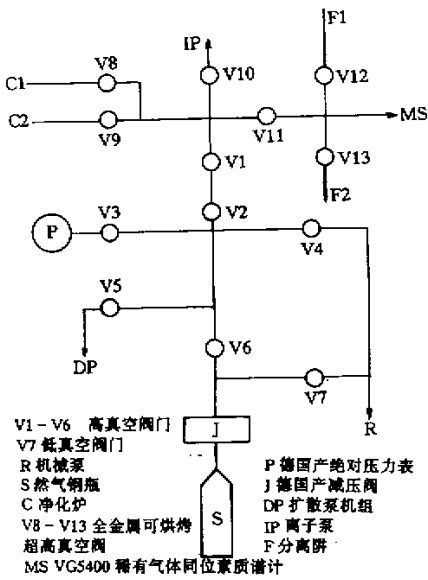


图 1 天然气样品的前处理系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation system for natural gas samples

明,尽管国内外各实验室都重视了空气 Ar 对天然气 Ar 的污染问题,但在技术上都没有很好地克服污染,前人测得的 Ar 同位素比($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)全都比本文所测数据低,有的甚至低到 -60%,这足以证明克服空气 Ar 对天然气 Ar 的污染在技术上有难度的,而此类数据又必然影响研究结论。

从陕 44、陕 9、华 78-7 三口井天然气中 Ar 浓度与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的测量误差看,二者存在着负相关性,即 Ar 浓度越低,测得的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值偏离真值越大, $\Delta(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})\%$ 的绝对值越大。

3 天然气净化材料的选择和条件试验

用锆、铝、钛、碳、氧化铜及其混合料,分别进行其对烃类、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO_2 等活性气体吸附性能和效果的试验,经反复对比选择,最终确定海绵钛的吸附效果最好。其优点有三:首先是它能将天然气中烃类气体、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 等活性气体组分吸附干净。图 2 是榆 12#天然气经图 1 中的 C1 与 C2 两海绵钛炉净化后的质谱扫描峰图。

在图 2 中,从左到右共有 4 个离子峰,它们分别是 $^4\text{He}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{+++}$ 、 $^{20}\text{Ne}^+ + ^{40}\text{Ar}^{++}$ 、 $^{40}\text{Ar}^+$ 。而天然气中的主要组分,如 $m/e = 16$ 的 CH_4 主离子峰和 $m/e = 28$ 的 N_2 离子峰都没有扫出,证明它们基本上都被海绵钛吸附了。海绵钛净化剂的第二个优点是在吸附温度范围内,其稀有气体的空白值很低,如 $^{40}\text{Ar}^+$ 的空白信号

$V_{40} < 5\text{mV}$,与样品信号 $V_{40} \geq n \cdot 10^3\text{mV}$ 相比,其贡献仅为千分之几,完全可以忽略不计。其第三个优点是该净化剂在吸附活性气体的同时,极少吸附稀有气体组分,因而它不会造成被测稀有气体的同位素分馏效应。

图 2 的谱峰中有 He、Ne、Ar(Kr 和 Xe 峰用法拉第杯扫不到,需用倍增器),说明用海绵钛作天然气净化剂,能满足天然气中全稀有气体同位素测量的要求,这为 Kr 和 Xe 同位素测量等后续工作奠定了基础。

4 He + Ne、Ar 与 Kr + Xe 的粗分离

在图 1 所示的系统中,V11 阀右侧的 F1 和 F2 为分离阱。分离依据的原理如图 3 所示。F1 中装有活性炭,在液氮温度下,它吸附 Ar + Kr + Xe,而游离在管道中的 He + Ne 被导入质谱计中分析 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值,随后将 He + Ne 抽掉,放出 F1 中的 Ar + Kr + Xe,将空冷阱 F2 调温在某一特定的低温,冷冻 Kr + Xe,待 Ar 同位素测量结束并抽掉后,加热 F2 释放 Kr + Xe 入 MS 待分析。自行设计加工的调温活性炭金属冷阱如图 4 所示。

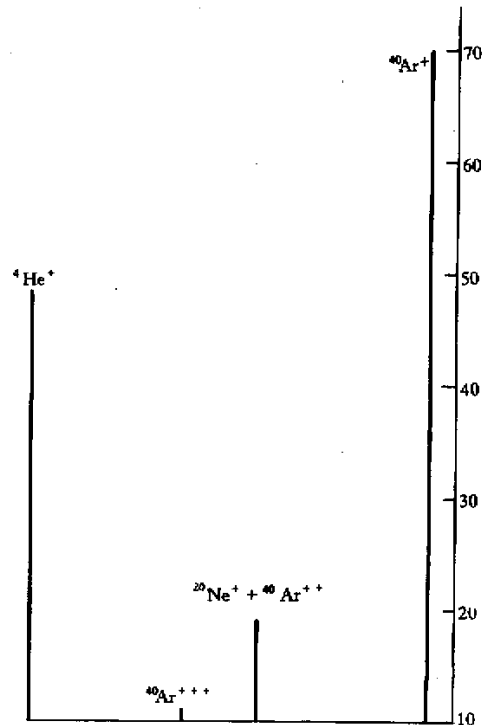


图 2 榆 12# 天然气经净化后的质谱扫描峰
Fig.2 Mass spectrum of noble gases in the natural gas of Well Yu-12

表 1 不同方法测量的天然气中 Ar 同位素结果比较

Table 1 Comparison of Ar isotopic compositions obtained by different methods

	榆 12	准 807	陕 9	陕 44	华 78-7	测试单位	文献
储层	O	P	P _{1s2}	O _{1m}	J _{1y9}		
Ar 浓度 (× 10 ⁻⁶)	62.8	45.6	29.0	8	180		
³⁸ Ar/ ³⁶ Ar	0.1889	0.1890				日本东京大学	徐胜等,1996 科学通报, Vol.41 No.2 115~118
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	910 ± 6	930 ± 8					
³⁸ Ar/ ³⁶ Ar	0.1993	0.1926	0.1987	0.2064	0.1899	中科院兰州地质所 VG5400 机组	本文研究成果
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	1402	1425	1382	1115	372.6		
⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar			1134	456	367	中科院兰州地质所 MAT271	张同伟等,1998 专题报告: 96-110-01-6-04 P45
Δ(⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar)%	-35	-35	-18	-59	-2		

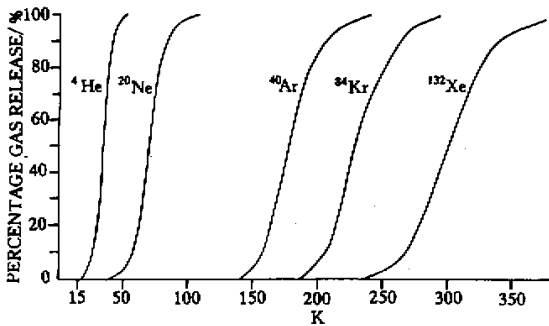


图 3 稀有气体各组分的分离率与温度之关系
 Fig.3 Relation between the charcoal trap temperature and the percentage of noble gases released from the trap

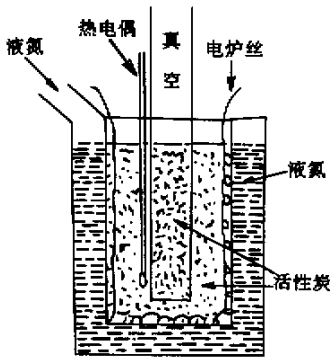


图 4 调温活性炭冷阱结构图
 Fig.4 Schematic diagram of the temperature-modulated charcoal trap

实验中观察到, F1 在吸附 Ar + Kr + Xe 时, 同时有少量 Ne 被吸附在 F1 中, 吸附 Ne 量的多少与 Ne 分压大小有关; F2 冷冻 Kr + Xe 的同时, 亦有一定量的 Ar 被冷冻在 F2 中, 而且 Ar 的量往往比 Kr + Xe 的总量还多, 冷冻的 Ar 量主要与 Ar 分压的大小和冷冻的温度及时间长短有关。

实验证明, 上述粗分离的结果, 基本能满足天然气

中 He 和 Ar 同位素准确测量的需要; 在 Kr、Xe 量相对系统空白值高 1 个量级时, ⁸²Kr、⁸³Kr、⁸⁴Kr、⁸⁶Kr 与 ¹²⁹Xe、¹³⁰Xe、¹³¹Xe、¹³²Xe、¹³⁴Xe、¹³⁶Xe 诸同位素丰度能粗略地给出测量结果。图 5 是它们的质谱扫描图。

关于天然气中 Ne 同位素的测量, 目前无法实现。表 2 列出了烃类天然气中 ²¹Ne 与 ⁴He 的含量比。由表 2 知, 中国中西部盆地天然气样品中的 ²¹Ne/⁴He ~ n · 10⁻⁸。实验已证明^[2], 进入质谱计内的 He 最佳控制量应为 n · 10⁻⁷ cm³ · STP · ⁴He, 在 He + Ne 不能分离的情况下, 无法单独增大 Ne 的进样量。中国中西部天然气样品中的 Ne 含量原本就很微, 加之分离时在 F1 中有丢失, 所以随 He 进入质谱计内的 ²¹Ne 量 < n · 10⁻¹⁵ cm³ · STP, 再加上 ⁴⁰Ar⁺ 和本底的干扰, 即使用光电倍增器也难以检测到样品 Ne 的真实信息。

表 2 的数据表明, 中国东部松辽盆地烃类天然气中 Ne 的含量较中西部的高 1~2 个量级, 对它们是能

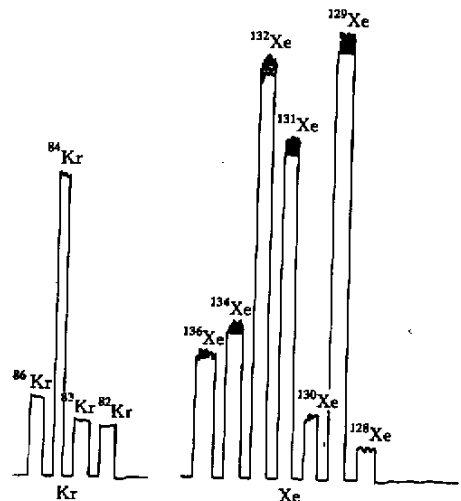


图 5 天然气中 Kr、Xe 同位素谱图
 Fig.5 Mass spectrum of Kr and Xe in the natural gas

表 2 烃类天然气中 Ne 与 He 的含量对比 (据徐胜, 1995 数据整理)

Table 2 Ne and He contents and isotope composition in natural gases (After Xu Sheng, 1995)

井号	榆 12	威远	807	轮南	万 5	万 6	万 9	乾 7-9	红 201	农 28	空气
^4He (V/V · 10 ⁻⁸)	330	1310	240	340	0.76	16.9	4.7	1840	90	330	5.2
R/Ra	0.028	0.004	0.032	0.032	4.10	4.99	4.08	4.16	2.10	0.68	1.0
^{21}Ne (V/V · 10 ⁻¹²)	27.5	144	20	24	1.72	10.7	4.26	558	102	87.6	4.93×10^4
$^{21}\text{Ne}/^4\text{He}$ (10 ⁻⁸)	8.3	11.0	8.3	7.1	226	63	91	30	113	26	9.5×10^5

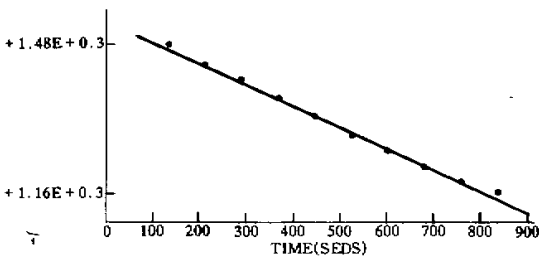
够进行 Ne 同位素粗略测量的。在 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} > 10^3$ 的 He + Ne 混合状态下, 大量 He 的存在, 仍会对少量 Ne 形成较大的测量干扰, 质量歧视效应较严重, 所以, 对天然气中 Ne 同位素实现准确测量的必备条件应是加装 10K 的低温 He、Ne 分离泵。

5 He、Ar、Kr、Xe 同位素的质谱测量

He 同位素和 Ar、Kr、Xe 同位素的检测方法不同。有关天然气中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的质谱峰高比测定方法, 在作者 1991 年的论文中已作过详细介绍, 本文不再重复。下面仅就 Ar、Kr、Xe 的检测分别进行说明。

5.1 Ar 同位素的检测方法

与 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值检测方法不同, 天然气中 Ar 同位素的检测, 在 VG5400MS 软件程序中是采用“峰跃迁法”。分析磁场依序跳到 ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 和 ^{40}Ar 的峰顶值上, 它们的离子流用同一接收放大器检测, 共循环 11 次, 所获得的 ^{36}Ar 、 ^{38}Ar 、 ^{40}Ar 11 个时刻的各 11 个值经计算机线性回归后, 分别求出进样时刻的各峰强度和 $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的比值, 图 6 是个例子。

图 6 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的线性回归图Fig. 6 Linear regression of the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios with time

5.2 Kr 与 Xe 同位素的检测方法

Kr 与 Xe 同位素的测量与 Ar 同位素的检测方法基本相同, 不同的是天然气样品中 Kr 与 Xe 的含量较 Ar 低约 6 个量级, 通常为 $n \cdot 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{STP}$, 即使分离时无丢失, 其进入质谱计内供分析用的绝对量仍是很微的。所以在实际工作中, 经常采用电子倍增器 + 离子计数器或德利 + 光电倍增器去检测 Kr 与 Xe 同位素。

由于 Kr 的量常较 Xe 的多一些, 在 Kr + Xe 呈混合状态进入质谱计时, 一般是先测 Xe 同位素, 后测 Kr 同位素。

对空气标准样, 控制 Kr 的基峰 ^{84}Kr 的信号电压为 $n \cdot 10^3 \text{mV}$, 比 Xe 的基峰 ^{132}Xe 的信号电压 $n \cdot 10^2 \text{mV}$ 高约一个量级, 而天然气样品的 ^{132}Xe 信号较 ^{84}Kr 的通常低约 2 个量级, 所以总体情况是 Kr 同位素的测量精度较 Xe 同位素的高。

作为重稀有气体同位素在天然气成因与示踪研究方面的应用, 作者测量了鄂尔多斯盆地中部气田部分天然气样品中 Kr 与 Xe 同位素的组成, 其结果绘在图 7 中。

图 7 显示, 天然气样品中的 Kr 同位素组成和 $^{126}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ 、 $^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ 比值在测量误差范围内与相应的空气值叠合较好, 而 Xe 的其它同位素比值均有变化, 尤其是 $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ 与 $^{132}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ 的变化范围相对较宽, 这与不同气源岩或储层中 Te、U、Th 等放射性元素的含量有较密切的关系。这种母源与子体元素的对应关系能为天然气的成因和示踪研究提供有用的信息, 该方面的研究报告将另文发表。

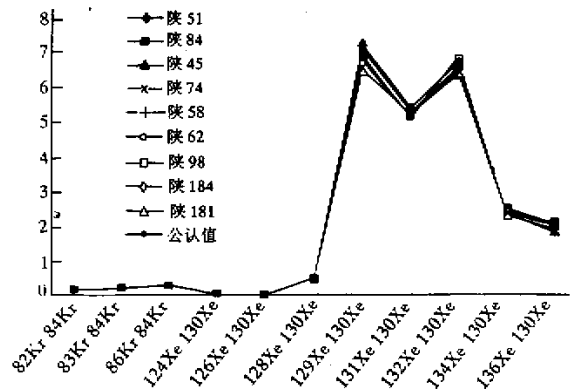


图 7 天然气中重稀有气体 Kr、Xe 同位素组成分布图

Fig. 7 Variation of the Kr and Xe isotopic compositions in natural gases

6 结语

本文介绍的高真空、低漏率和低本底的天然气进样系统, 基本上排除了在实验过程中空气 Ar 对样品

Ar 的污染,使天然气中 Ar 同位素的测量误差较过去大为减少,保证了 Ar 同位素测量的准确度,达到了国际先进水平;可调温低温冷阱进行 Ar 与 Kr + Xe 的粗分离,实现了天然气中重稀有气体 Kr 与 Xe 同位素的检测,增加了主机的检测项目和使用功能,填补了国内空白。希望它们能成为我国气体地球化学基础和应用研究的一项新的技术支持手段。

参 考 文 献

1 孙明良,徐永昌,王先彬.天然气中氦同位素的质谱分析[J].分析测

试通报,1991,5:50~55

2 孙明良,陶明信.天然气氦同位素分布与大地构造环境[J].兰州大学学报(自然科学版),1993,29(4):247~251

3 徐永昌,沈平,刘文汇,陶明信,孙明良,杜建国.天然气中稀有气体地球化学[M].北京:科学出版社,1998

4 戴金星,宋岩,戴春森,陈安福,孙明良,廖永胜.中国东部无机成因气及其成藏形成条件[M].北京:科学出版社,1995

5 O'Nions R K, Oxburgh E R. Helium, volatile fluxes and the development of continental crust[J]. Earth Planet Sci. Lett. 1988, 90:331~347

6 Sheng Xu *et al.* Mantle-derived noble gases in natural gases from Songliao Basin, China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59:4675~4683

Measurement Technology of Noble Gas Isotopes in Natural Gases

SUN Ming-liang

(State Key Laboratory of Gas-Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

A high vacuum purification line with lower leakage and lower background level had been established. The contamination of atmospheric argon to the samples was eliminated. The author determined the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios of the samples analyzed previously using new method. Precise $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio is obtained by this system. The $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio observed by the new method is significantly higher than the previously determined ones, and the discrepancy was related to the Ar content of nature gas. Separating Ar from Kr and Xe is basically successful by temperature-modulated cold finger, Kr and Xe isotopic compositions then can be measured.

Key words natural gas noble gas isotope analyzing technology