

文章编号: 1001- 6112(2008)02- 0196- 04

标定氢同位素工作标准气的一种新方法

杨华敏, 陶 成, 把立强, 李广友, 张美珍

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 氢同位素实验分析的准确性需要一种工作标准物质作为前提。钢瓶氢气可作为氢同位素实验分析的工作标准气来衡量仪器的误差及稳定性。实验过程中氢同位素分馏很大, 准确标定工作标准气显得尤为重要。在进行天然水中氢同位素实验分析时, 以 $H_2-H_2O(l)$ 体系氢同位素分馏平衡方程的理论计算为依据, 实现了氢同位素工作标准气的标定, 其结果与高温裂解铬还原法一致。用标定出的数值对国家标准水 GBW 04401 和 GBW04403 进行验证, 准确度和精度都符合要求, 可用于氢同位素实验分析之中。

关键词: 标准气; 氢同位素; 标定方法; $H_2-H_2O(l)$ 平衡体系

中图分类号: TE135

文献标识码: A

A NEW METHOD FOR CALIBRATING HYDROGEN ISOTOPE OF WORKING STANDARD GAS

Yang Huamin, Tao Cheng, Ba Liqiang, Li Guangyou, Zhang Meizhen

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: The accuracy of hydrogen isotope analysis results needs a kind of working standard gas as a prerequisite. The steel-bottled hydrogen gas can be used as the working standard gas to measure the stability and the error of the instrument during the analyses of hydrogen isotopes. The hydrogen isotope fractionates greatly during the experiment, making the calibration of the standard working gas more important. Based on the theoretical results calculated from the hydrogen isotopic fractionation equilibrium equation of the $H_2-H_2O(l)$ system, the calibration of the working standard gas has been carried out in the experimental analysis of the hydrogen isotope of the natural water. The results are consistent with those analyzed by the Cr reduction method under high temperature conversion conditions. Two kinds of national standard water, Gbw04401 and Gbw04403, are used to testify the effectiveness of the calibration method. The results show that both the accuracy and the precision of this calibration method accord with the demands, and thus it can be used for hydrogen isotope analysis.

Key words: standard gas; hydrogen isotope; calibration method; $H_2-H_2O(l)$ equilibrium system

氢和碳一样是石油、天然气等有机物最基本的组成元素, 近年来, 氢同位素研究在油气勘探等方面显示了重要作用。石油中的氢同位素组成标记了其原始母质及生成环境、演化程度、油气运移等特征^[1], 因此可与碳同位素互相补充作为研究手段。原油中的氢同位素变化还与源岩沉积时的水介质环境密切相关, 不同沉积环境产出的油其氢同位素值有明显的变化^[2-3]。而天然气中的有机烷烃

气氢同位素组成主要受源岩沉积环境、成熟度和有机物类型因素的制约, 其中成熟度起着重要作用, 有些氢同位素可以反映烷烃组分是否为混合气或者是否遭受细菌氧化及细菌氧化的次生改造^[4]。因此, 氢同位素实验分析具有重要的理论和实用意义。

实际工作中一般用国际标准水, 如 VSMOW (维也纳标准平均海洋水), 采用锌还原法制样^[5], 通过气体直接进 Double-inlet (双路) 系统来标定工

收稿日期: 2007- 08- 28; 修订日期: 2008- 03- 07。

作者简介: 杨华敏(1979—), 女, 助理工程师, 从事稳定同位素实验分析与应用研究。E-mail: yanghm7984@163.com。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技部项目(ZS-KJB002-1)。

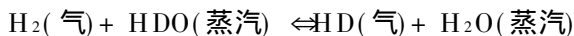
作标准氢气,得出的数据精度和准确度都较高。以此方法标定的氢气作工作标准气,广泛地应用于气相色谱—高温裂解(GC-TC)装置进行天然气、饱和烃等样品的氢同位素分析。目前,还出现了商品化的高温裂解转化装置(TC/EA),配有 Conflo ④接口。这是一种在线连续流分析氢同位素比值的设备,通过高温(大于 700 °C)裂解国际标准水产生的氢气作工作标准气。我们在氢同位素比值测定时,一般采取双路进样方式,一路进样品气,一路进工作参考气,气体以脉冲形式分别进入离子源。整个时间被记录下来然后将整个峰积分,通过对样品气与参考气进行比较,就可计算出样品的氢同位素比值[氢同位素组成(δD)采用 VSMOW 标准给出,下同]。而钢瓶氢气既可作为工作参考气对仪器进行零富集测试,用来监测仪器日常工作状态的稳定性、可靠性,也可用作工作标准气来定量地估计仪器的系统误差。

1 实验仪器与研究过程

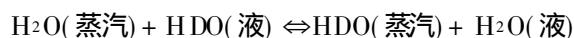
本文以 $H_2-H_2O(l)$ 平衡体系氢同位素分析方法来标定氢同位素工作标准气,即通过 $H_2-H_2O(l)$ 体系氢同位素分馏平衡方程计算某一温度下的氢同位素分馏系数及平衡气相的氢同位素比值,并通过仪器标定出来。实验所用仪器是 Finnigan 公司生产的气体稳定同位素质谱仪 Mat253 及配备的 Gasbench,省去了烦琐的制备氢气环节,实验数据与利用高温裂解的铬还原法(H/D 装置)标定结果一致。

1.1 $H_2-H_2O(l)$ 平衡体系氢同位素分馏原理

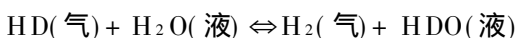
$H_2-H_2O(l)$ 平衡体系的同位素反应经过了动力学同位素交换反应与热力学平衡分馏反应。常温下, $H_2-H_2O(l)$ 平衡体系存在气—液交换,在催化剂作用下,液态水首先变为气态水与 H_2 进行交换,即:



然后水蒸气再与液态水发生如下交换:



总反应为:



在交换反应的同时, $H_2-H_2O(l)$ 体系物相分离前水中氢与混合气体处于同位素平衡状态,发生瑞利分馏,其瞬时平衡分馏系数表示如下:

$$\alpha = \frac{RA}{RB} = \frac{1000 + \delta A}{1000 + \delta B}$$

式中: R 表示同位素比值, δ 表示通用质谱仪测得

的同位素比值, A 为液态 H_2O 中交换的氢, B 为平衡时混合气相中的氢。

理论上可通过量子化学计算 $H_2-H_2O(l)$ 同位素交换体系气相反应的平衡常数,再由相应同位素水的饱和蒸汽压求得气液交换反应的分离因子,然后得出 $H_2-H_2O(l)$ 体系同位素交换分离因子^[6]。通常用分馏系数 α 表示更简便,分馏系数 α 与温度 T 有很大关系。人们在理论计算与实验测定的基础上获得了 $H_2-H_2O(l)$ 体系氢同位素分馏平衡方程^[7]:

$$\ln[\alpha(H_2-H_2O(l))] = 1.047 \cdot 3 + 201.036/T^2 + 2.060 \times 10^9/T^4 + 0.180 \times 10^{15}/T^6 \quad (1)$$

Horibe 和 Craig 给出了 $T = 0 \sim 370$ °C 时 $H_2-H_2O(l)$ 体系的氢同位素分馏平衡方程^[8]:

$$10^3 \ln[\alpha(H_2-H_2O(l))] = 30.2 \times 10^6/T^2 + 355.7 \times 10^3/T - 191.5 \quad (2)$$

1.2 理论计算

根据上述 2 个方程, $T = 300$ K (27 °C) 时国际标准水 VSMOW 在 $H_2-H_2O(l)$ 体系中氢同位素分馏系数 α 计算结果见表 1。VSMOW 水相对于 VSMOW 标准化后,氢同位素比值 $\delta A = 0$, 通过瑞利分馏方程 $\alpha = \frac{RA}{RB} = \frac{1000 + \delta A}{1000 + \delta B}$, 可以计算平衡后气相的氢同位素比值 δB 。表 1 同时列出了由 2 个方程计算出的 $H_2-H_2O(l)$ 平衡体系中氢气的同位素比值 δB 数值。这是通过理论计算出的平衡后氢气的同位素比值, 2 个方程计算出的数据具有一致性,因而可以此理论计算出的 $H_2-H_2O(l)$ 体系平衡后氢气同位素比值来标定工作标准气。

表 1 根据 2 个方程计算出的 $H_2-H_2O(l)$ 体系氢同位素分馏系数 α 和混合气相的氢同位素比值 δB 数据

Table 1 Hydrogen isotopic fractionation coefficients (α) of the $H_2-H_2O(l)$ equilibrium system and the hydrogen isotopes (δB) of the mixture gases calculated by 2 equations

平衡方程	α	$\delta B, \text{‰}$
方程(1)	3.782	-735.6
方程(2)	3.780	-735.4

2 实验结果与验证

2.1 实验结果

本实验运用气体稳定同位素质谱仪 Mat253 及配备的 Gasbench 来测定氢同位素组成。设定恒温样品盘温度为 27 °C, 国际标准水 VSMOW 用小瓶取 2 μL 左右, 放入铂金催化剂, 塞紧瓶盖充

气,平衡约 1 h, 通过操作仪器软件运行程序, 选取表 1 方程(2)的计算结果 $\delta B = -735.4\text{‰}$ 标定工作标准气的氢同位素比值。测定结果见表 2。测出的工作标准气 δD 值标准偏差仅为 0.16, 其平均值与中科院北京地质所铬还原法(H/D 装置)标定值相一致, 在允许误差范围($\pm 2\text{‰}$)之内。

2.2 实验验证

为了进一步说明使用此法标定出的工作标准气数值是否真实可靠, 用国家标准物质的氢同位素数值进行了验证。以我们标定的数值 -185.3‰ 作为工作参考气的标定值, 分别取国家标准水 GBW04401 和 GBW04403 若干进行分析, 测定数值见表 3。

$H_2 - H_2O(l)$ 平衡法进行水中氢同位素分析国外早有论述^[9], 国家标准水和样品水的 δD 值都需通过国际标准水校准求出。依据 Stephen 报道的 V_{smow}/S_{lap} 校准法^[10], 得出相应条件下的一条校正直线方程(图 1):

$$y = 3.8317x + 2809$$

式中: y 表示待测水样的 δD , ‰ ; x 表示水中氢同位素交换平衡后 H_2 的 δD , ‰ 。

用得出的这条校正直线方程计算国家标准水

表 2 工作标准气氢同位素测定值与 H/D 装置标定值

Table 2 Measured hydrogen isotopic values of the working standard gas and the calibration result of the H/D device

测试次数	测定值, ‰	平均值, ‰	标准偏差	标定值, ‰
1	-185.1			
2	-185.3	-185.3	0.16	-182.3
3	-185.5			
4	-185.3			

GBW04401 和 GBW04403 的 δD 值, 测定值 x 和计算值 y 见表 3。从表 3 可以看出, 计算出来的国家标准水 GBW04401 和 GBW04403 的 δD 与实际值(推荐值)之间的误差都介于 $\pm 2\text{‰}$, 而平衡后氢气同位素比值测量标准偏差也小于 2‰ , 准确度和精度都符合要求。进一步说明了用此种方法标定出的标准气体数值真实可靠, 可用来进行氢同位素实验分析。

3 标定方法的影响因素

在对工作标准氢气进行标定时, 由于氢的 2 个稳定同位素相对质量差最大, 氢气同位素分馏效应大约比其它同位素分馏效应大一个数量级。质谱仪离子源内可能会发生下式所示的离子反应: $H_2 + HD^+ \rightarrow H_3^+ + H$ 。 H_3^+ 的含量与氢气压的平方成正比, 而 H_3^+ 与 HD^+ 质荷比相同, 因此会对氢同位素分析产生干扰。所以在每天实验之前应做 H_3^+ 因子的测量, 保证 H_3^+ 含量在分析允许误差范

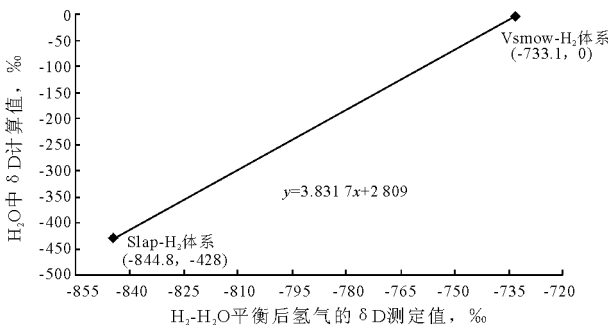


图 1 VSMOW/SLAP 校正直线方程

Fig.1 VSMOW/SLAP linear equation used for calibrating the hydrogen isotope analysis results

表 3 国家标准水 GBW04401 和 GBW04403 氢同位素测定值、计算值与推荐值

Table 3 Measured values, calculated values and recommended values of the national standard water GBW 04401 and GBW04403

国家标准水	测试次数	测定值, ‰	标准偏差	平均值, ‰	计算值, ‰	推荐值, ‰
GBW 04401	1	-733.6				
	2	-733.3				
	3	-732.8	0.58	-733.2	-0.2	-0.4
	4	-733.7				
	5	-732.3				
GBW 04403	1	-782.5				
	2	-782.0				
	3	-783.1	0.65	-782.8	-190.5	-189.1
	4	-783.7				
	5	-782.6				

围内且不发生较大的变化,是实验分析的前提。

$H_2 - H_2O(l)$ 平衡体系氢同位素动力学分馏反应往往是制备氢同位素分析样品时的主要误差来源。若反应未进行到底,则反应完成分数 f 没有达到 1, 氢同位素组成的相对偏差就会很大。本法利用疏水性铂作催化剂进行水样与 H_2 的平衡。这种以铂为活性成分, PTFE(聚四氟乙烯)或 SDB(苯乙烯-二乙烯)苯共聚物为憎水性材料的催化剂,由于表面的疏水性能而能很好地保持其催化活性。Ohumid 和 Fujino 证明了这种催化剂做天然水中氢同位素分析的可行性^[11]。国内很早也有相关方面的研究^[12],但它的还原平衡时间较长,需要长达几小时。本法把装有水样的小瓶密封后,用混有 2% H_2 的 He 向瓶内充气带走瓶内空气,这样大大缩短了反应平衡时间,提高了工作效率。通过试验确定一个最优反应平衡时间也是实验成功的关键。

4 结论

本文采用气体稳定同位素质谱仪 Mat253 及配备的 Gasbench, 结合 $H_2 - H_2O(l)$ 体系氢同位素分馏平衡方程的理论计算,实现了氢同位素工作标准气的标定。实验数据与高温裂解的铬还原法(H/D 装置)标定结果基本一致。通过国家标准水 GBW04401 和 GBW0440 的验证,测量数据也符合推荐值。这种标定方法简便快捷,没有烦琐的制备氢气环节,只需仪器工作状态稳定正常,样品反应平衡时间适合,测得的数值可用于氢同位素实验分析。

参考文献:

- 王大锐. 有机物中氢同位素分析及在石油勘探中的应用[J]. 石油勘探与开发, 1991, 18(1): 31~ 36
- 沈平. 轻烃中碳氢同位素组成特征[J]. 中国科学(B 辑), 1993, 23(11): 1216~ 1226
- 王万春. 天然气、原油、干酪根的氢同位素地球化学特征[J]. 沉积学报, 1996, 14(增刊): 131~ 135
- 戴金星. 我国有机烷烃气的氢同位素的若干特征[J]. 石油勘探与开发, 1990, 17(5): 27~ 32
- 郑淑惠, 郑斯成, 莫志超. 稳定同位素地球化学分析[M]. 北京: 北京大学出版社, 1986. 147~ 148
- 钟正坤, 张莉, 孙颖. 氢-水同位素交换分离因子理论计算[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2): 147~ 151
- Horita J, Wesolowski D J. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 3425~ 3437
- Horbe Y, Craig H. D/H fractionation in the system methane-hydrogen-water[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 5209~ 5217
- Wong W W, Klein P D. A review of the techniques for the preparation of biological samples for mass spectrometric measurements of H^2/H^1 and O^{18}/O^{16} isotope ratios [J]. Mass Spectrometry Reviews, 1986, 5: 313~ 342
- Stephen T. A simple, practical methodology for routine VSM OW/SLAP normalization of water samples analyzed by continuous flow methods [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2000, 14: 1044~ 1046
- Ohsumi T, Fujino H. Isotope exchange technique for preparation of hydrogen gas in mass spectrometric D/H analysis of natural waters [J]. Anal Sci, 1986, 80: 1064~ 1067
- 毛世奇, 缪增星, 李洪等. 用于氢/水同位素交换的 Pt-SDB 疏水性催化剂的研究[J]. 核化学与放射化学, 1997, 9(1): 34~ 37

(编辑 吴传芝)

(上接第 195 页)

- 严启团, 谢增业, 李剑. 应用环境扫描电镜实现烃源岩生排烃过程的可视化新技术[J]. 石油实验地质, 2003, 25(4): 202~ 204
- 王一刚, 龔立荣, 文应初等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组高含硫气藏 H_2S 成因研究[J]. 地球化学, 2002, 31(6): 517~ 523
- 江兴福, 徐人芬, 黄建章. 川东地区飞仙关组气藏硫化氢分布特征[J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 24~ 27
- 朱光有, 张水昌, 李剑等. 中国高含硫化氢天然气田的特征及其分布[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(4): 18~ 21
- 朱光有, 张水昌, 梁英波等. 川东北飞仙关组 H_2S 的分布与古

- 环境的关系研究[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 65~ 69
- 朱光有, 张水昌, 梁英波等. 四川盆地高含 H_2S 天然气的分布与 TSR 成因证据[J]. 地质学报, 2006, 80(8): 1208~ 1218
- 张奎华. 川东北地区三叠系飞仙关组高硫化氢气藏成因探讨[J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(2): 47~ 49
- 岳长涛, 李术元, 丁康乐等. 甲烷和固态硫酸钙的热化学还原反应模拟实验初步研究[J]. 地球化学, 2003, 32(6): 601~ 605
- 岳长涛, 李术元, 丁康乐等. 碳酸盐岩系 TSR 系统中铁的硫化物生成模拟实验研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 743~ 749
- 谢增业, 魏国齐, 李剑等. 川西北地区发育飞仙关组优质烃源岩[J]. 天然气工业, 2005, 25(9): 26~ 28

(编辑 吴传芝)