

天然气中烃类单体化合物 氢同位素分析涂炭方法优化

张文龙, 黄凌

(中国石油勘探开发研究院 石油地质实验研究中心, 北京 100083)

摘要:涂炭方法对于单体烃氢同位素分析结果有重要影响。分别对正己烷或甲烷进样口注入、甲烷逆向注入3种涂炭方法对氢同位素值测定的影响进行了考察和对比。结果显示,在每次样品分析前采用甲烷逆向注入的涂炭方法,可保证高温裂解炉管中涂炭效果的一致性,使天然气烃类单体化合物氢同位素测定值具有最好的重复性和准确性。

关键词:天然气;氢同位素;分析方法;涂炭方法

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Optimization of compound-specific hydrogen isotope analysis of natural gas

ZHANG Wenlong, HUANG Ling

(Central Laboratory of Geological Sciences, Research Institute of Petroleum
Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: The conditioning method has an important influence on the compound-specific analysis results of hydrogen isotope ratios. The effects of three methods (injection of *n*-hexane or methane in the inlets, the reverse injection of methane) on the determination of hydrogen isotope values were investigated and compared. The results showed that the method of reverse injection of methane before each sample analysis can ensure the consistency of conditioning in the pyrolysis furnace tube, and can provide the best repeatability and accuracy of the compound-specific hydrogen isotope determination of natural gas.

Key words: natural gas; hydrogen isotopes; analysis method; conditioning method

氢和碳是天然气中烃类化合物的2类最重要元素^[1],其同位素组成和变化规律是油气地球化学学科的关注热点^[2-5]。随着常规和非常规天然气勘探开发研究的不断深入,天然气烃类化合物氢同位素分析数据发挥着越来越重要的作用^[6-11]。作为自然界中元素质量最轻且同位素质量差异最大的元素,氢元素的同位素精确分析技术对实验方法和参数的优化、以及技术细节的要求更高^[12-14]。与碳同位素分析相比,烃类组分氢同位素受来源和环境等多因素影响^[15-16],其分析结果重现性较差^[17],分析标准中对2次测量值的双差的最大值限定为10‰。除了需要优化色谱分离度、质谱灵敏度和线性范围等相关条件之外,样品分析前的涂炭环节对氢同位素结果的重复性和准确性有着直接影响。由于缺少涂炭环节将导致测量值偏小且

非常不稳定,已有文献对该技术环节的实现方式和实验效果进行了一些报道^[18-21]。但到目前为止,各实验室对涂炭均没有统一的方法,并且对于涂炭后的最佳稳定时间也没有确定结论^[22-23]。因此,寻找和优选高效、稳定的涂炭方法对于提高氢同位素分析质量是十分必要的。笔者在前人研究的基础上,对涂炭方法开展了考察实验,对多种涂炭方式的效果进行了说明和讨论。本实验结果可为天然气烃类单体化合物氢同位素分析数据的重复性和准确性提供保障。

1 实验过程

1.1 仪器和标样

选用美国 Thermo 公司 MAT253 气体稳定同位素质谱仪,以 GCC III 连接辅助设备 Trace GC Ultra

收稿日期:2018-08-03;修订日期:2018-08-30。

作者简介:张文龙(1960—),男,高级工程师,从事有机地球化学分析研究。E-mail: zhangwenlong@petrochina.com.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目“天然气中轻烃单体氢同位素分布规律及其应用研究”(41473020)和中国石油天然气股份有限公司重点项目“复杂油气成藏示踪技术开发与应用”(2016A-0205)联合资助。

气相色谱仪;美国 Varian 公司色谱柱 Pora Plot Q(25 m×0.32 mm);天然气碳氢同位素标样为国家标准物质 GBW4478。

1.2 天然气单体氢同位素分析实验条件

色谱柱从 33 ℃ 以 8 ℃/min 升温速率升温到 80 ℃,再以 5 ℃/min 升温到 250 ℃;进样口温度 200 ℃;进样口分流比 10:1;色谱柱载气恒流流量 1.2 mL/min;高温裂解炉温度 1 450 ℃;离子源高压 9.5 kV;离子源真空度 2.1×10^{-4} Pa;质谱稳定性 (δ_{zero}) 小于 0.5‰;线性小于 5 permil/V;高纯甲烷气压力 2×10^4 Pa。

1.3 涂炭方法考察实验

方法一:设定气路阀门连通组合,使涂炭物质从进样口注入后经色谱柱进入温度为 1 450 ℃ 的裂解管。在 GC 进样口温度 250 ℃、分流比 10:1 的条件下,从 GC 进样口注入 6 μ L 正己烷,色谱柱箱温度在 100 ℃ 下保持 1 min,然后以 1 ℃/min 的速率升温到 105 ℃ 并保持 6 min。重复进 6 次同体积正己烷后,仪器稳定 40 min。

方法二:采用与方法一中相同的气路阀门连通组合。GC 进样口温度为 250 ℃、分流比 10:1,色谱柱箱保持恒温 100 ℃ 的条件下,从 GC 进样口连续 40 次注入 10 μ L 甲烷气体,每次间隔 30 s,仪器稳定 40 min。

方法三:如图 1 所示,将甲烷气体通入 GCC 装置原氧气气路,设定气路阀门连通组合,使甲烷气体从温度为 1 450 ℃ 的裂解管后端逆向进入后从 GC 排空口排出。设定甲烷气压力 2×10^4 Pa,每次连通甲烷气体 10 s 后再稳定 8 min 即可直接分析样品。

2 结果与讨论

表 1 为采用 3 种涂炭方式同日连续 10 次用国内石油行业多家权威实验室联合研制的实验室内标准样品进行的实验结果。图 2 为采用方法一和方法二涂炭后氢同位素分析结果随时间的变化情况。表 2 为 3 种涂炭方式连续 9 日对同一实验室内标准样品测定的分析结果。从两表中的数据可知,3 种涂炭方法的同日内和 9 日间的测量误差绝对值都小于 5‰,测量偏差都小于 5‰,均能满足单体氢同位素分析准确度和重复性的要求。由图 2 中的测量值和趋势可以看出,随着单日测量时间的增加,同一样品的甲烷、乙烷和丙烷氢同位素值都呈略微增加的趋势。随着碳数的增加,氢同位素值的测量值偏差依次变大。但 2 种涂炭方法测定的氢同位素值日内极差均小于 10‰,符合测量要求。

由此可以看出,上述 3 种涂炭方法都能较好地营造还原环境,在 3~4 h 内确保烷烃发生高温裂解反应,满足天然气中烃类化合物氢同位素分析准

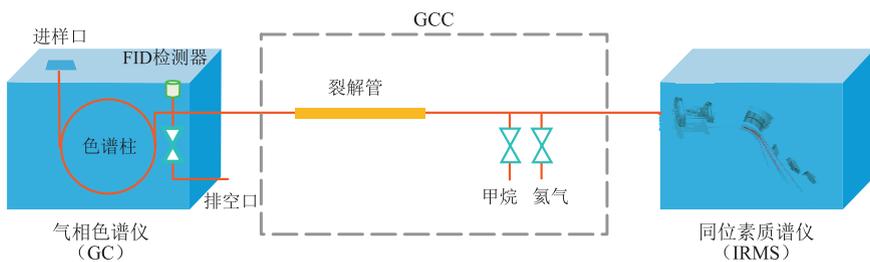


图 1 GCC 装置气路调整示意图

Fig.1 Schematic diagram of gas path adjustment of GCC

表 1 3 种涂炭方式同日连续分析 10 次实验室内标准样品的分析结果

Table 1 Internal laboratory standard samples analyzed 10 times continuously in 1 day using 3 conditioning methods

气体组分	氢同位素值 $\delta D_{VSMOW}/\text{‰}$	涂炭方法	δD_{VSMOW} 测量平均值/ ‰	测量次数	δD_{VSMOW} 误差/ ‰	SD/ ‰
甲烷	-215.00	1	-216.87	10	-1.87	2.62
		2	-215.34	10	-0.34	1.39
		3	-216.18	10	-1.18	1.89
乙烷	-176.00	1	-175.88	10	0.12	2.76
		2	-177.61	10	-1.61	1.12
		3	-175.08	10	0.92	1.17
丙烷	-146.00	1	-148.00	10	-2.00	4.37
		2	-146.95	10	-0.95	2.34
		3	-146.85	10	-0.85	2.30

表2 3种涂炭方式连续9日对实验室内部标准样品的分析结果

Table 2 Internal laboratory standard samples analyzed over 9 days using 3 conditioning methods

气体组分	氢同位素值 $\delta D_{VSMOW}/\text{‰}$	涂炭方法	δD_{VSMOW} 测量 平均值/ ‰	测量 次数	δD_{VSMOW} 误差/ ‰	SD/ ‰
甲烷	-215.00	1	-217.53	9	-2.53	1.49
		2	-218.03	9	-3.03	1.06
		3	-216.30	9	-1.30	1.27
乙烷	-176.00	1	-178.00	9	-2.00	2.20
		2	-179.05	9	-3.05	1.77
		3	-174.57	9	1.43	2.41
丙烷	-146.00	1	-147.68	9	-1.68	2.13
		2	-147.53	9	-1.53	1.92
		3	-146.56	9	-0.56	1.86

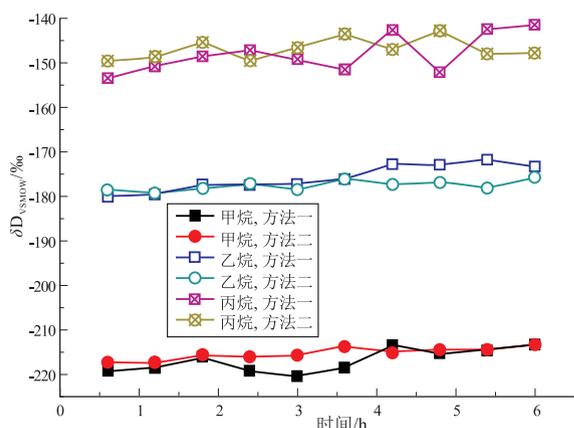


图2 采用方法一和方法二涂炭后氢同位素分析结果随时间的变化情况

Fig.2 Variation of hydrogen isotope analysis results with time after conditioning with methods 1 and 2

确性的要求。但使用方法一和方法二涂炭,都需要用较长时间涂炭并稳定 40 min 后才能开始样品分析。并且,仪器通过这 2 种方法涂炭,高准确度和高精度的保持时间略短。例如,仪器在使用 3~4 h 或空置 2 h 后,分析方法的重复性和准确性下降,需要进行再次涂炭。而且方法一的涂炭过程刚完成时,高温裂解炉内产生的炭数量相对较多,容易发生堵塞裂解炉管的现象;方法二需要在进样口频繁地注入甲烷,也容易造成注射器针头堵塞和进样口进样隔膜漏气的情况。这些都导致方法的准确度和精密度下降。方法三只需要在每次样品分析前,仪器软件控制进行一次短时间的涂炭,避免了每天在开始样品分析前花较长的时间进行繁琐的涂炭过程,极大减少了涂炭后仪器的稳定时间。综合分析比较 3 种涂炭方法,虽然每次样品分析都有补充炭的效果,但在方法一和方法二中,样品开始分析时和样品分析一段时间后高温裂解炉内炭的数量随着分析时间的增加逐渐较少,无法保持相

对恒定,从而造成高温裂解效果变差,分析结果的重复性和准确性降低。方法三不仅确保每次涂炭和样品分析时高温裂解炉中炭的数量足以满足高温裂解的需求,炭的数量还能较好地保持相对一致。而炭数量和还原环境的相对一致性确保了分析数据的高重复性和准确性。并且,方法三的涂炭过程完全由软件自动控制完成,每次样品分析前涂炭量比较适宜且无需较长的仪器稳定时间,同时也避免了方法一和方法二中分析状态维持时间较短、大量或高频涂炭容易产生堵塞炉管的情况,以及出现注射器针头堵塞和进样口进样隔膜漏气等现象。

3 结论

氢同位素分析结果的重复性和准确性与每次分析时高温裂解炉管中涂炭程度的一致性密切相关,好的涂炭方法和频次的控制是氢同位素分析结果质量的重要保证。本实验证实将 GCC 的氧气气路改接甲烷气钢瓶,通过仪器控制软件控制涂炭气体流动方向和注入时间,在每次样品分析前通入甲烷气体进行涂炭 10 s 并稳定 500 s,可以提供足以维持天然气中各单体裂解的还原环境并保证高温裂解效果,从而确保天然气中烃类化合物氢同位素分析的重复性和准确性。

参考文献:

- [1] FARAMAWY S,ZAKI T,SAKR A E.Natural gas origin, composition, and processing; a review[J].Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 34: 34-54.
- [2] SHARP Z.Principles of stable isotope geochemistry[M].New Jersey: Pearson Education, 2007.
- [3] 戴金星,倪悦云,黄士鹏,等.煤成气研究对中国天然气工业发展的重要意义[J].天然气地球科学, 2014, 25(1): 1-22.
DAI Jinxing, NI Yunyan, HUANG Shipeng, et al. Significant function of coal-derived gas study for natural gas industry development

- in China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(1): 1-22.
- [4] 司万霞. 有机地球化学实验技术新进展[J]. *中外能源*, 2018, 23(6): 27-32.
SI Wanxia. New progress of organic geochemistry experimental technology[J]. *Sino-Global Energy*, 2018, 23(6): 27-32.
- [5] VINSON D S, BLAIR N E, MARTINI A M, et al. Microbial methane from in situ biodegradation of coal and shale: a review and reevaluation of hydrogen and carbon isotope signatures [J]. *Chemical Geology*, 2017, 453: 128-145.
- [6] 戴金星, 倪云燕, 吴小奇. 中国致密砂岩气及在勘探开发上的重要意义[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(3): 257-264.
DAI Jinxing, NI Yunyan, WU Xiaoqi. Tight gas in China and its significance in exploration and exploitation [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(3): 257-264.
- [7] 杨涛, 张国生, 梁坤, 等. 全球致密气勘探开发进展及中国发展趋势预测[J]. *中国工程科学*, 2012, 14(6): 64-68.
YANG Tao, ZHANG Guosheng, LIANG Kun, et al. The exploration of global tight sandstone gas and forecast of the development tendency in China[J]. *Engineering Science*, 2012, 14(6): 64-68.
- [8] 路清华, 顾忆, 宋振响, 等. 松辽盆地梨树断陷金山地区天然气地球化学特征及其地质意义[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(2): 259-265.
LU Qinghua, GU Yi, SONG Zhenxiang, et al. Geochemical characteristics and geological significance of natural gas in Jinshan area of the Lishu Fault Depression [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2016, 38(2): 259-265.
- [9] 李凯, 孟志勇, 吉婧, 等. 四川盆地涪陵地区五峰—龙马溪组解吸气特征及影响因素分析[J]. *石油实验地质*, 2018, 40(1): 90-96.
LI Kai, MENG Zhiyong, JI Jing, et al. Characteristics and influencing factors of desorption gas in Wufeng—Longmaxi formations in Fuling area, Sichuan Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2018, 40(1): 90-96.
- [10] 赵省民, 邓坚, 饶竹, 等. 漠河盆地浅部气体特征及对天然气水合物形成的意义[J]. *石油学报*, 2018, 39(3): 266-277.
ZHAO Xingmin, DENG Jian, RAO Zhu, et al. Shallow gas characteristics in Mohe Basin, Northeast China and its significance to gas hydrate formation [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(3): 266-277.
- [11] 史江龙, 李剑, 史海龙, 等. 四川盆地高石梯—磨溪地区震旦系—寒武系天然气的地球化学特征及成因[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2017, 32(1): 1-7.
SHI Jianglong, LI Jian, SHI Hailong, et al. Geochemical characteristics and genesis of Sinian—Cambrian natural gas in Gaoshiti—Moxi region, Sichuan Basin [J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2017, 32(1): 1-7.
- [12] WANG Xibin, LI Zhongping, XING Lantian, et al. Development of a new method for hydrogen isotope analysis of trace hydrocarbons in natural gas samples [J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2016, 1(6): 481-487.
- [13] 秦胜飞, 周国晓. 气田水对甲烷氢同位素分馏作用[J]. *天然气地球科学*, 2018, 29(3): 311-316.
QIN Shengfei, ZHOU Guoxiao. The effect of gas field water on hydrogen isotope fractionation of methane [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2018, 29(3): 311-316.
- [14] 雷知生, 曹珺, 刘坚, 等. GC-IRMS 测定白色块状天然气水合物气体中的碳氢同位素[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(1): 23-27.
LEI Zhisheng, CAO Jun, LIU Jian, et al. Measurement of stable carbon and hydrogen isotope in white massive natural gas hydrate by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2015, 24(1): 23-27.
- [15] 刘全有, 金之钧, 刘文汇, 等. 四川盆地东部天然气地球化学特征与 TSR 强度对异常碳、氢同位素影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(3): 471-480.
LIU Quanyou, JIN Zhijun, LIU Wenhui, et al. TSR impact on abnormal carbon and hydrogen stable isotopes in sour natural gas from marine carbonate gas fields in the eastern Sichuan Basin [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(3): 471-480.
- [16] 倪春华, 刘光祥, 朱建辉, 等. 鄂尔多斯盆地杭锦旗地区上古生界天然气成因及来源[J]. *石油实验地质*, 2018, 40(2): 193-199.
NI Chunhua, LIU Guangxiang, ZHU Jianhui, et al. Origin and source of natural gas in the Upper Paleozoic in Hangjinqi area, Ordos Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2018, 40(2): 193-199.
- [17] 王希彬, 李中平, 张铭杰, 等. 固相微萃取—气相色谱—同位素质谱法测定天然气中微量烃类单分子氢同位素组成[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(6): 1084-1091.
WANG Xibin, LI Zhongping, ZHANG Mingjie, et al. Compound-specific hydrogen isotope analysis for trace hydrocarbons in natural gas by using solid phase micro-extraction coupled to gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(6): 1084-1091.
- [18] HILKERT A W, DOUTHITT C B, SCHLÜTER H, et al. Isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13(13): 1226-1230.
- [19] CAO Yunming, LIU Weiguo, SAUER P E, et al. An evaluation of alumina reaction tube conditioning for high-precision $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope measurements via gas chromatography/thermal conversion/isotope ratio mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012, 26(22): 2577-2583.
- [20] BILKE S, MOSANDL A. Measurements by gas chromatography/pyrolysis/mass spectrometry: fundamental conditions in $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope ratio analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2002, 16(5): 468-472.
- [21] GEHRE M, RENPENNING J, GILEVSKA T, et al. On-line hydrogen-isotope measurements of organic samples using elemental chromium; an extension for high temperature elemental-analyzer techniques [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(10): 5198-5205.
- [22] RENPENNING J, KÜMMEL S, HITZFELD K L, et al. Compound-specific hydrogen isotope analysis of heteroatom-bearing compounds via gas chromatography-chromium-based high-temperature conversion (Cr/HTC)-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(18): 9443-9450.
- [23] GRUEN D S, WANG D T, KÖNNEKE M, et al. Experimental investigation on the controls of clumped isotopologue and hydrogen isotope ratios in microbial methane [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 237: 339-356.