

引用本文:刘清梅,李嘉成,蒋文敏,等.气体中甲烷单组分的色谱—真空低温富集方法及其同位素分馏效应[J].石油实验地质,2024,46(3):621–629.DOI:10.11781/sydz202403621.

LIU Qingmei, LI Jiacheng, JIANG Wenmin, et al. Chromatography–vacuum low temperature method of methane enrichment and isotopic fractionation in gas samples[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2024, 46(3): 621–629. DOI: 10.11781/sydz202403621.

# 气体中甲烷单组分的色谱—真空低温富集方法 及其同位素分馏效应

刘清梅<sup>1,2,3</sup>, 李嘉成<sup>1,2,3</sup>, 蒋文敏<sup>1,2</sup>, 熊永强<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 甲烷( $\text{CH}_4$ )团簇同位素分析在气候变化、能源勘探和行星生命等领域中发挥了重要作用。样品中 $\text{CH}_4$ 的纯度直接影响了高分辨质谱团簇同位素分析的精度和准确性。针对气样中 $\text{CH}_4$ 组分的富集纯化难题,根据气相色谱(GC)组分分离原理,实时监测组分峰形,进一步优化了载气线速、进样量等条件。同时,通过外标法量化回收率,GC组分分析验证纯度,保证纯化的有效性。通过优化色谱—真空低温富集制备方法,确定了IBEX系统载气最佳线速为12 mL/min, $\text{CH}_4$ 进样量需小于12 mL等实验条件,可视化GC峰形确保 $\text{CH}_4$ 峰与相邻 $\text{N}_2$ 干扰峰基本分离,实现了 $\text{CH}_4$ 单组分的高纯富集。当气样中 $\text{CH}_4$ 含量小于70%而空气含量较高时,需要进行二次纯化以提高 $\text{CH}_4$ 纯度。讨论了5Å分子筛等吸附剂在纯化过程中可能引起 $\text{CH}_4$ 同位素分馏的原因,并通过适当延长 $\text{CH}_4$ 收集时间来消除5Å分子筛干扰。目前,该方法单次纯化过程约90 min, $\text{CH}_4$ 的回收率和纯度分别为90.1%~95.7%和97.3%~98.9%,对同位素组成( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ 、 $\Delta^{13}\text{CH}_3\text{D}$ 和 $\Delta^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$ )的差异均小于质谱仪的分析误差,几乎可以忽略不计。

**关键词:** 甲烷;气相色谱;纯度;回收率;同位素分馏

中图分类号:TE135

文献标识码:A

DOI:10.11781/sydz202403621

## Chromatography–vacuum low temperature method of methane enrichment and isotopic fractionation in gas samples

LIU Qingmei<sup>1,2,3</sup>, LI Jiacheng<sup>1,2,3</sup>, JIANG Wenmin<sup>1,2</sup>, XIONG Yongqiang<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Methane ( $\text{CH}_4$ ) clumped isotope analysis plays a crucial role in the fields of climate change, energy exploration, and planetary research. The purity of  $\text{CH}_4$  in samples directly affects the precision and accuracy of high-resolution mass spectrometry in clumped isotope analysis. Addressing the challenge associated with enriching and purifying  $\text{CH}_4$  components in gas samples, this study optimized conditions such as carrier gas line speed and sample injection volume based on the principles of gas chromatography (GC) component separation, with real-time monitoring of component peak shapes. Additionally, the recovery rate was quantified using an external standard method and purity was verified through GC component analysis to ensure the effectiveness of the purification process. By optimizing the chromatography–vacuum low-temperature enrichment preparation method, the optimal carrier gas line speed for the IBEX system was determined to be 12 mL/min, with a  $\text{CH}_4$  injection volume less than 12 mL. This facilitated visualization of GC peak shapes, thus ensured that the  $\text{CH}_4$  peak was essentially

收稿日期 (Received): 2023-06-05; 修订日期 (Revised): 2024-03-28; 出版日期 (Published): 2024-05-28.

作者简介: 刘清梅 (1996—), 女, 博士生, 从事团簇同位素地球化学研究。E-mail: liuqingmei@gig.ac.cn.

通信作者: 熊永强 (1967—), 男, 博士, 研究员, 从事分子有机地球化学研究。E-mail: xiongyq@gig.ac.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目“深层油气中甲烷团簇同位素地球化学研究”(42073065)资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

separated from the adjacent  $N_2$  interference peak, achieving high-purity enrichment of the  $CH_4$  single component. When the  $CH_4$  content in gas samples was less than 70% and the air content was high, secondary purification was required to improve  $CH_4$  purity. The causes of  $CH_4$  isotopic fractionation during purification using adsorbents like  $5\text{\AA}$  molecular sieves were discussed, and extending the  $CH_4$  collection time was proposed to eliminate the interference from the  $5\text{\AA}$  molecular sieve. Currently, this method requires approximately 90 min for a single purification process, with  $CH_4$  recovery and purity ranging from 90.1% to 95.7% and 97.3% to 98.9%, respectively. The differences in isotopic composition ( $\delta^{13}C_{VPDB}$  and  $\delta D_{VSMOW}$ ,  $\Delta^{13}CH_3D$ , and  $\Delta^{12}CH_2D_2$ ) are all less than the analytical error of the mass spectrometer, making them almost negligible.

**Key words:**  $CH_4$ ; gas chromatography; purity; recovery rate; isotopic fractionation

甲烷( $CH_4$ )是大气、热液和岩浆化学反应以及微生物代谢的产物和反应物,同时也是商业油气矿床的主要组分,其稳定同位素与团簇同位素组成在研究气候变化、能源勘探和行星生命等领域中发挥着重要作用<sup>[1-9]</sup>。长期以来, $CH_4$ 的稳定同位素组成( $\delta^{13}C_{VPDB}$ 、 $\delta D_{VSMOW}$ )一直是地球化学研究的重点<sup>[10]</sup>,而 $CH_4$ 团簇同位素(多取代同位素: $^{13}CH_3D$ 和 $^{12}CH_2D_2$ )研究则是继传统稳定同位素之后的一项极具潜力的革命性技术<sup>[11]</sup>。与此同时,衍生了新的同位素分析手段——甲烷团簇同位素(Clumped isotope)分析,并引入了团簇同位素的丰度特征量化指标“ $\Delta$ ”<sup>[11-12]</sup>。 $\Delta = (R/R_{sto} - 1) \times 1000$ ,其中, $i$ 表示目标团簇同位素体, $R$ 表示目标团簇同位素体与未取代的同位素体的丰度比, $sto$ 表示同位素随机分布状态。EILER等<sup>[13]</sup>首先报道了基于高分辨率同位素质谱原型机(Thermo Scientific MAT253 Ultra,简称Ultra)所进行的 $\Delta_{18}$ 联合测量( $^{13}CH_3D$ 和 $^{12}CH_2D_2$ ),其质量分辨率约为27 000。随后,YOUNG等<sup>[14]</sup>以大于40 000的分辨率,在Nu Panorama质谱仪上首次实现了 $^{13}CH_3D$ 与 $^{12}CH_2D_2$ 的独立测试。除质谱仪外,ONO等<sup>[15-16]</sup>先后报道了可调谐红外激光直接吸收光谱法 $^{13}CH_3D$ 与 $^{12}CH_2D_2$ 的精确测定。此外,核磁共振光谱(Nuclear magnetic resonance,简称NMR)作为一种可定量光谱,已成功应用于几种重要的生物分子同位素组成(如烷烃<sup>[17]</sup>、乙醇<sup>[18-19]</sup>)分析,随着技术发展亦有望用于团簇同位素组成的测定<sup>[20]</sup>。尽管分析仪器不同,但对于 $CH_4$ 气样纯度要求均较高(质量数相近的干扰组分含量需小于1%)<sup>[21]</sup>,因此, $CH_4$ 团簇同位素分析的首要步骤是气样预处理保证 $CH_4$ 纯度。

目前, $CH_4$ 富集纯化的预处理方法主要基于低温冷凝分离或气相色谱分离。其中,低温冷凝分离通常与玻璃系统连接使用<sup>[21-22]</sup>,根据天然气中各组分的蒸汽压不同将 $CH_4$ 与其他烃类化合物

( $C_{2+}$ )、氢气( $H_2$ )等分离。该方法纯化后气样中 $CH_4$ 纯度可高达99.8%;同时,同位素分析结果表明,纯化过程对 $CH_4$ 稳定同位素及团簇同位素 $\Delta_{18}$ 测定几乎无影响<sup>[21]</sup>。然而纯化过程中低温步骤较为繁琐,极度依赖温度及压力计的准确性,且人工操作重复性较低。气相色谱(gas chromatography,简称GC)的引入有效解决了重复性低的难题<sup>[23-24]</sup>。WANG<sup>[23]</sup>将GC与低温冷凝技术结合,成功从气样中提纯 $CH_4$ 。随后,YOUNG<sup>[4]</sup>采用相同的方法纯化 $CH_4$ ,利用高分辨质谱Panorama分析了气样纯化前后的碳、氢同位素、团簇同位素( $\delta^{13}C_{VPDB}$ 、 $\delta D_{VSMOW}$ 和 $\Delta^{13}CH_3D$ 、 $\Delta^{12}CH_2D_2$ ),结果表明纯化造成的同位素组成差异可忽略不计。但是,上述方法均未详细报道纯化后气样纯度及回收率。

本文根据GC组分分离原理,实时监测组分峰形,进一步优化了载气线速、进样量等条件。同时,通过外标法量化回收率,GC组分分析验证纯度,保证纯化的有效性。对于 $CH_4$ 含量较低的混合气样,进行二次纯化以较高回收率、纯度提取其中的 $CH_4$ 组分。最后,通过高分辨质谱测定纯化后样品的碳、氢及团簇同位素组成( $\delta^{13}C_{VPDB}$ 、 $\delta D_{VSMOW}$ 、 $\Delta^{13}CH_3D$ 和 $\Delta^{12}CH_2D_2$ ),验证了纯化方法的可行性。

## 1 实验方法

### 1.1 实验样品

气体样品1(SG-1)为高纯 $CH_4$ 气样(粤佳气体有限公司), $CH_4$ 含量高于99.99%。气体样品2(SG-2)为含 $CH_4$ 的混合气样(捷和气体有限公司),其具体组分体积百分含量如下: $CH_4$ :47.380%, $C_2H_6$ :26.500%, $C_3H_8$ :18.800%, $C_4H_{10}$ :5.320%, $C_5H_{12}$ :0.999%, $H_2$ :0.999%。混合气(MG)为SG-1与高纯 $N_2$ (西城工业气体及设备有限公司)按一定比例混合的气体样品。

### 1.2 气体组分分析

气态烃及无机气体组分采用Agilent®7890B

气相色谱仪测定, 烃类气体检测器为 FID, 无机气体检测器为 TCD。色谱柱采用 HP-PLOT-Q 柱 ( $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ , Agilent<sup>®</sup>), 载气为氦气。升温程序如下: 初始温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 保留  $1\text{ min}$ , 以  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  后继续以  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温至  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持  $4.3\text{ min}$ 。分流比为  $5:1$ 。

GC 进样口与体积固定 ( $17.1\text{ mL}$ ) 并可抽真空的玻璃系统连接, 待系统抽至真空后, 用带阀气样针将样品在密闭条件下注入系统, 通过开关阀门将气体导入 GC 中进行成分分析, 采用外标法定量。

### 1.3 甲烷纯化

$\text{CH}_4$  的纯化富集采用帝国理工 Isotopologues Batch Extraction System (IBEX; 图 1)。IBEX<sup>[4]</sup> 是一套全自动  $\text{CH}_4$  样品制备系统, 主要由进样系统、分离系统、样品导出系统和真空系统组成。进样系统由进样口及 U 型冷阱 1 组成, 冷阱内部填充有硅胶吸附剂 (Thermo Fisher Scientific<sup>®</sup>) 可加速气样吸附, 冷阱外部缠绕电阻丝用于加热升温。分离系统主要由一台气相色谱 (GC, Agilent<sup>®</sup> 8860) 构成。GC 内串联有两根不锈钢 (Stainless Steel, SS) 填充柱, 填充柱 1 ( $2.74\text{ m} \times 1/8\text{ inch} \times 2\text{ mm}$ ) 填料为  $5\text{ \AA}$  分子筛, 填充柱 2 ( $2\text{ m} \times 1/8\text{ inch} \times 2\text{ mm}$ ) 填料为 HayeSep D 多孔聚合物。样品导出系统是指 U 型冷阱 2 与收集端, 与 U 型冷阱 1 类似, U 型冷阱 2 也配备有硅胶吸附剂及电阻丝。真空系统包括一台爱德华 DX85 涡轮分子泵、一台爱德华 RV5 真空泵及相应的皮拉尼真空计 (Edwards<sup>®</sup>), IBEX 系统真空水平可达  $1 \times 10^{-4}\text{ mbar}$ 。

此外, 值得注意的是, IBEX 系统内包含两条氦流通路, 其中通路 1 由氦流入口 1 进入, 途经 U 型冷阱 1、GC、U 型冷阱 2 至氦流出口 1; 通路 2 由氦流入口 2 进入, 途经 GC 至氦流出口 2。

纯化具体流程如下: 待 IBEX 抽至真空后, 通过带阀气样针定量注入气样。也可将气瓶直接与进样口连通, 通过膜压力传感器来监测不同体积的气样压力, 压力的调节可通过软件自动控制。气样吸附在置于液氮环境的 U 型冷阱 1 内, 由于气样内各组分沸点差异, 无法被吸附的组分 (如无机气体:  $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$  等) 将由真空泵抽走排空。随后, U 型冷阱 1 快速升温至  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 由于硅胶对  $\text{CO}_2$  吸附性较强, 因此气样内除  $\text{CO}_2$  以外的其他组分被载气氦气吹送至 GC。氦流流速为  $12\text{ mL}/\text{min}$ , GC 柱温箱温度恒定为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于 GC 内两根填充柱的填料不同以及各组分在柱内的保留时间差异, 可将色谱分离分为两个阶段: 第一阶段 ( $0\sim 20\text{ min}$ )  $5\text{ \AA}$  分子筛柱将  $\text{H}_2$ 、空气 ( $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{Ar}$  等) 等无机组分与有机组分分离, 并通过排空出口将无机组分排空释放; 第二阶段 ( $20\sim 70\text{ min}$ ), HayeSep D 柱将  $\text{CH}_4$  与  $\text{C}_{2+}$  气态烃等有机组分分离, 同时, 氦流将分离后的  $\text{CH}_4$  吹送至 U 型冷阱 2 内冷冻暂存。随后将金属样品管接入系统, 关闭氦流, 真空泵排空管路 with 样品管内残存气体 (如氦气、空气)。最后, 将 U 型冷阱 2 快速升温至  $60\text{ }^\circ\text{C}$  释放  $\text{CH}_4$ 。由于金属样品管浸泡于液氮环境中且处于相对真空状态, 可通过温差压差将  $\text{CH}_4$  收集于管内, 气样平衡  $10\text{ min}$  后关闭收集端阀门。整个操作过程可完全由电脑控制并能实时显示。

气体纯化制备完成后, 为保证吸附剂的吸附性能最大化, 被吸附于硅胶及色谱柱内的杂质气体需进行解吸释放。将两个 U 型冷阱加热至  $300\text{ }^\circ\text{C}$  烘烤  $1\text{ h}$  或更久, 利用真空泵将解吸释放到 IBEX 管路内的  $\text{CO}_2$  抽走排空。同时, 在  $230\text{ }^\circ\text{C}$  条件下烘烤 GC 柱, 利用氦流反吹 (通路 2), 去除柱内吸附的  $\text{C}_{2+}$  气态烃等杂质气体。烘烤重置步骤能有效提高

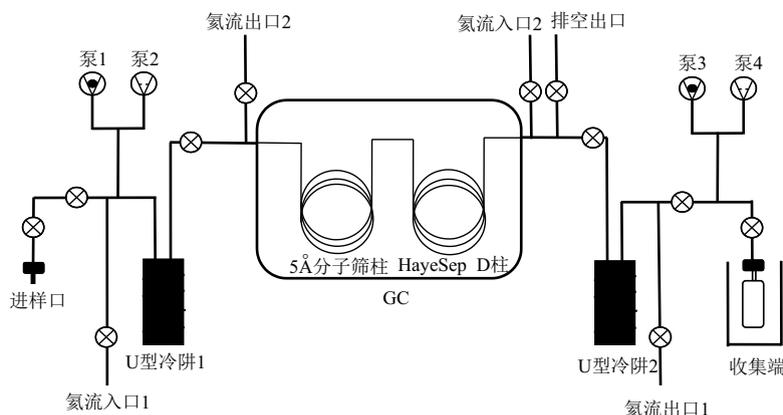


图 1 甲烷纯化系统结构示意图

Fig.1 Schematic structure of methane purification system

纯化的 CH<sub>4</sub>回收率以及保证 CH<sub>4</sub>纯度。

### 1.4 质谱分析

CH<sub>4</sub>碳、氢同位素及团簇同位素分析采用大型超高分辨稳定同位素质谱仪(Nu Panorama),该仪器基于扇形静电场—四极杆—扇形磁场的光学设计,配备大半径静电场分析器(ESA, r=1 017.6 mm)和磁区(r=800 mm),实现了 40 000~80 000 的高分辨能力。双路进样口及 4 个体积可调节的波纹管设置,允许同时分析样品气样与参考气样。

参考 YOUNG 等<sup>[14]</sup>的方法,利用两种狭缝设置进行(图 2)。第一种设置(图 2a)可同时得到样品相对于参考气的<sup>13</sup>CH<sub>4</sub><sup>+</sup>/<sup>12</sup>CH<sub>4</sub><sup>+</sup>、<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>D<sup>+</sup>/<sup>12</sup>CH<sub>4</sub><sup>+</sup> 比值;第二种(图 2b)同时得到<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>D<sup>+</sup>/<sup>12</sup>CH<sub>4</sub><sup>+</sup>、<sup>12</sup>CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>/<sup>12</sup>CH<sub>4</sub><sup>+</sup> 比值。一组完整分析时长约 22~24 h。在笔者团队之前的研究中,参考气样的碳、氢同位素组成已分别校准至国际通用标准(PDB 和 SMOW),团簇同位素组成的参考系为同位素随机分布状态。因此,通过上述测量结果可得样品气样的 δ<sup>13</sup>C<sub>V-PDB</sub>、δD<sub>V-SMOW</sub> 及 Δ<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>D、Δ<sup>12</sup>CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, 测量误差分别约为 0.046‰、0.076‰ 和 0.253‰、0.834‰。

## 2 实验结果

### 2.1 回收率

定量纯化 6 mL SG-1 气样,将回收气样引入 GC 分析,通过外部标定法量化纯化后 CH<sub>4</sub> 体积及回收率。结果表明(图 3),6 mL 的 SG-1 气样经过纯化可回收到约 5.4~5.7 mL,对应回收率为 90.1%~95.7%。

### 2.2 纯度

纯化混合气样 SG-2,对比纯化前后峰面积(图 4),采用面积归一法(CH<sub>4</sub> 峰面积与所有组分

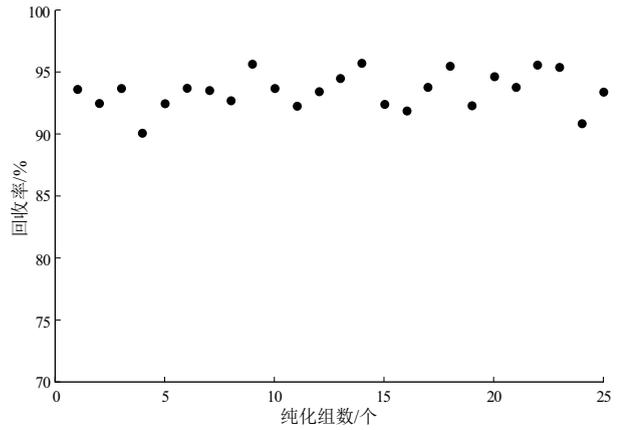


图 3 纯化气样 SG-1 甲烷纯化回收率

Fig.3 Methane purification recovery rate of purified gas sample SG-1

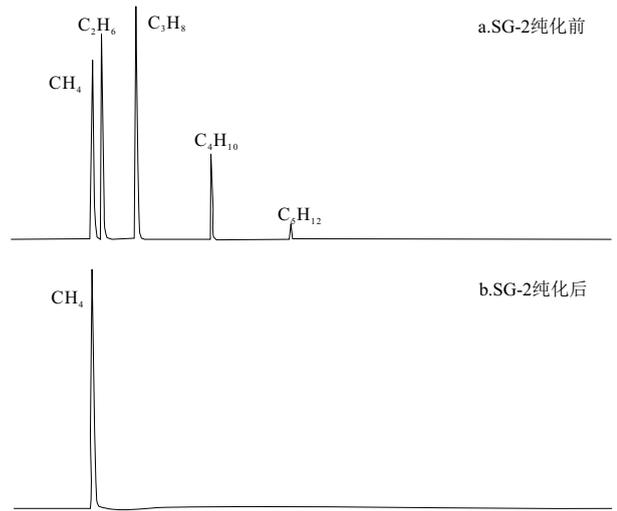


图 4 混合气样 SG-2 纯化前后气相色谱(GC)组分分析

Fig.4 GC component analysis of mixed gas sample SG-2 before and after purification

峰面积之和的比值)计算 CH<sub>4</sub> 纯度。结果表明,通过纯化 CH<sub>4</sub> 纯度可高达 97.3%~98.9%,仅含少量氮气(讨论详见 3.1)。

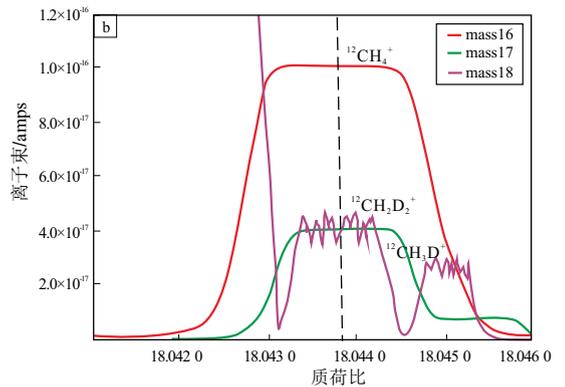
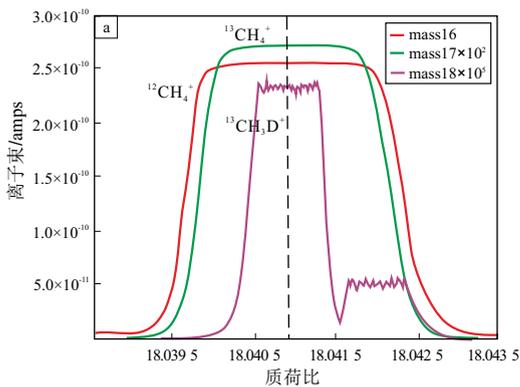


图 2 甲烷同位素分析峰形

Fig.2 Peak shapes of methane isotopic analysis

### 2.3 同位素组成

将同等体积纯化前、后的高纯  $\text{CH}_4$  气样 (SG-1) 引入 Panorama 分析, 判断纯化过程是否造成显著的同位素分馏。分析使用同一参考气。质谱分析结果表明 (表 1), 纯化前后  $\text{CH}_4$  碳、氢同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 、 $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ ) 分馏较小, 偏差分别为  $0.07\text{‰} \pm 0.047\text{‰}$ 、 $0.04\text{‰} \pm 0.124\text{‰}$ , 与自然界中  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta\text{D}$  的变化相比, 影响几乎可忽略不计。团簇同位素组成  $\Delta^{13}\text{CH}_3\text{D}$ 、 $\Delta^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$  平均差异分别为  $0.26\text{‰} \pm 0.451\text{‰}$  和  $0.64\text{‰} \pm 1.381\text{‰}$ , 小于质谱仪的单次分析误差 (团簇同位素体  $^{13}\text{CH}_3\text{D}$  和  $^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$  单次分析误差标准分别为  $0.30\text{‰}$  和  $1.00\text{‰}$ )。综上所述, 纯化过程不会造成显著的同位素分馏。

## 3 讨论

质谱分析中气样需具有“原始”的同位素组

成, 因此, 应保证纯化过程不会造成显著的同位素分馏。众所周知, 当气样回收不完全则会发生同位素分馏<sup>[4,21]</sup>, 而纯化的气样回收率和气样纯度可作为判断气样是否回收完全的指标。此外, 测量纯化后气样同位素组成也可直接判识是否发生分馏。本章讨论了纯化过程中可能造成同位素发生分馏的影响因素。

### 3.1 回收率及纯度的影响因素

纯化过程中最难分离的“物质对”为  $\text{N}_2$  与  $\text{CH}_4$ , 其分离效率直接决定了纯化的回收率及回收  $\text{CH}_4$  的纯度。为探讨纯化过程中回收率及纯度的影响因素, 通过控制变量开展了系列对比实验。实验结果表明 (表 2), 改变载气流速和进样体积, 回收率及纯度有显著差异。其中, 在柱温  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、载气流速  $12\text{ mL/min}$  的条件下, 回收率和纯度相对最高, 即  $\text{N}_2$  与  $\text{CH}_4$  分离度最大。同时, 在此条

表 1 甲烷气样 SG-1 纯化前后同位素组成对比

Table 1 Comparison of isotopic composition of methane gas sample SG-1 before and after purification

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$	$\Delta^{13}\text{CH}_3\text{D}/\text{‰}$	$\Delta^{12}\text{CH}_2\text{D}_2/\text{‰}$	样品数
纯化前	-43.23	-182.78	2.65	2.14	5
纯化后	-43.30	-182.82	2.91	1.50	5

表 2 通过改变载气线速纯化气样后甲烷回收率及纯度数据  
Table 2 Recovery and purity data of methane after purification of gas sample by varying carrier gas line speed

样品	体积/ mL	柱温/ °C	载气流速/ (mL/min)	峰面积			回收率/ %	纯度/%
				$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$		
SG-1	6	30	30	80.8	310.2	22 372.9	82.1	98.3
MG-20%	6	30	30	183.4	3 020.3	18 167.3	83.6	85.0
SG-1	6	30	20	99.1	347.4	23 279.6	85.5	98.1
MG-20%	6	30	20	187.2	1 804.5	18 913.2	87.1	90.5
SG-1	6	30	15	145.9	408.3	24 157.7	88.7	97.8
MG-20%	6	30	15	195.7	1 076.7	19 235.5	88.6	93.8
SG-1	6	30	12	112.2	353.6	25 940.1	95.2	98.2
MG-20%	6	30	12	177.3	415.1	20 831.4	95.9	97.2
SG-1	6	30	10	136.8	348.1	25 673.3	94.2	98.1
MG-20%	6	30	10	189.5	394.4	20 374.8	93.8	97.2
SG-1	9	30	12	92.7	384.2	38 221.7	93.1	98.8
SG-2	9	30	12	109.8	401.1	18 284.2	95.0	97.3
SG-1	12	30	12	112.4	434.1	47 589.2	86.8	98.9
SG-2	12	30	12	87.3	397.5	24 442.7	94.8	98.1
SG-1	18	30	12	124.4	468.3	70 179.5	85.1	99.2
SG-2	18	30	12	97.6	445.8	36 950.7	95.1	98.6
MG-10%	8	30	12	128.4	331.3	30 912.2	94.4	98.5
MG-20%	8	30	12	133.6	358.2	27 098.3	93.2	98.2
MG-30%	8	30	12	115.1	3 197.8	23 289.8	91.7	87.5
MG-30%-2nd	8	30	12	88.3	405.6	22 868.9	90.0	97.9
MG-50%	8	30	12	150.9	5 266.9	16 851.1	93.4	75.7
MG-50%-2nd	8	30	12	73.6	409.4	16 491.9	91.4	97.2

注: 样品名中, 百分比表示气样中  $\text{N}_2$  含量, “2nd” 表示二次纯化。

件下,当  $\text{CH}_4$  进样量大于 12 mL 时回收率及纯度会略有降低。

所分析的气样被载气带入气相色谱的色谱柱,根据组分的极性、沸点或物理化学性质不同,分布于固定相和流动相之间,同时不断被固定相吸附、解吸,导致各组分流出色谱柱的速率以及在色谱柱中的保留时间不同<sup>[25]</sup>。根据速率理论,柱温、载气流速及进样体积等是 GC 分离效率的重要限制因素<sup>[26]</sup>,同时直接决定了纯化  $\text{CH}_4$  的回收率和纯度。由于  $\text{N}_2$  与  $\text{CH}_4$  的沸点差异较小且保留性质相似,本文采用恒温分析法进行分离。一般而言,柱温越高,组分流速越快,保留时间越短,则无法与固定相充分作用,从而严重影响分离结果<sup>[25]</sup>。因此,保留了接近实验室环境温度的柱温设置(30 °C),通过优化载气线速和气样体积的方式提高分离效率。

### 3.1.1 载气线速对分离效率的影响

理论板高度( $H$ ,单位 cm)是反映 GC 柱性能的重要指标之一, Van Deemter 方程<sup>[25]</sup>表明载气线速( $u$ ,单位 cm/s)直接影响理论板高度。存在一个最佳载气线速,使理论板高达最小值,即色谱柱效达最大值(图 5)。本文通过改变载气线速,分别纯化 6 mL 的 SG-1、MG-20% ( $\text{CH}_4:\text{N}_2=8:2$ ) 气样后收集,对应的回收率及纯度如表 2 所示。结果表明,  $\text{CH}_4$  回收率及纯度在载气线速 10 mL/min、12 mL/min 左右有峰值,其中 10 mL/min 的线速设置  $\text{CH}_4$  在柱内的保留时间比 12 mL/min 的长约 30 min。

在恒定的色谱条件下,一定体积气样所对应的峰形及其面积是稳定的,可以用峰的强度与宽度比来描述峰的形状,峰面积大致是峰宽度和峰强度的

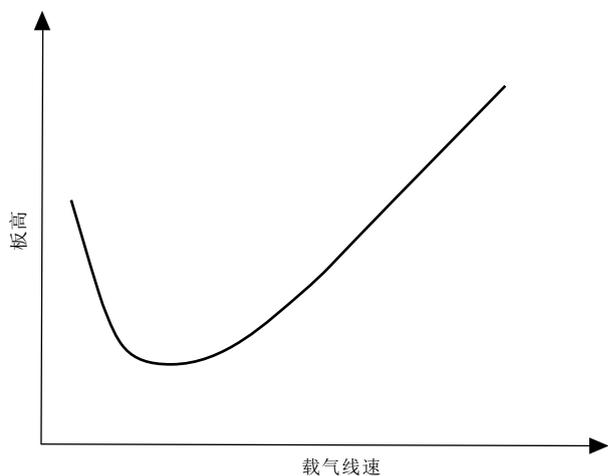


图 5 气相色谱的板高与载气线速关系

Fig.5 Relation curve between plate height and carrier gas line speed for gas chromatography

乘积<sup>[26]</sup>。分析过程中由于柱内扩散和传质阻力的存在,峰宽大小受载气线速的影响<sup>[26]</sup>,线速决定了是否能得到“完整而独立”的峰形。通过观察峰宽度和强度变化判断载气线速的影响。研究发现,在一定的进样量下,  $\text{CH}_4$  峰形变化与 Van Deemter 方程预测结果基本一致<sup>[25]</sup>。峰强度几乎保持一致,峰宽首先随着载气线速的增加而减小(10~20 mL/min,主要受分子扩散过程控制);当宽度达到最窄点后,随着载气线速继续增加(30 mL/min,主要受传质过程控制),宽度开始增大出现峰展宽效应(图 6)。在前一个阶段中,随着载气线速的增加,  $\text{CH}_4$  峰面积相应降低,载气对分子扩散和传质过程的影响增大<sup>[26]</sup>,从而造成一定的  $\text{CH}_4$  损失,导致回收率下降,影响了后续定量结果。而后一个阶段,尽管随着载气线速的增加峰面积开始回升,但增幅较小,同时出现严重拖尾现象,考虑到纯化的效率不建议采用过高的载气线速。

同时,由于载气线速的变化  $\text{CH}_4$  出峰时间也稍有差异。如上所述,本文中最难分离的物质对为  $\text{N}_2$  与  $\text{CH}_4$ ,载气线速的增加导致  $\text{CH}_4$  出峰时间略有提前,即  $\text{N}_2$  与  $\text{CH}_4$  峰的重叠度更大,分离度降低从而造成回收气样的纯度降低。

综上所述,载气线速对峰宽度和出峰时间均有影响,为保证较高的回收率和纯度,建议载气线速设定为 12 mL/min。

### 3.1.2 进样体积对分离效率的影响

在一定柱温及载气线速下引入不同体积气样,以评估不同体积下  $\text{CH}_4$  峰形的变化以及对分离效率的影响。结果表明(表 2),存在一个最佳进样量范围使分离效率最高。当进样量超过约 12 mL 时,即使在相同的 GC 条件下(柱温 30 °C,载气线速 12 mL/min),峰宽开始增加并出现拖尾效应。

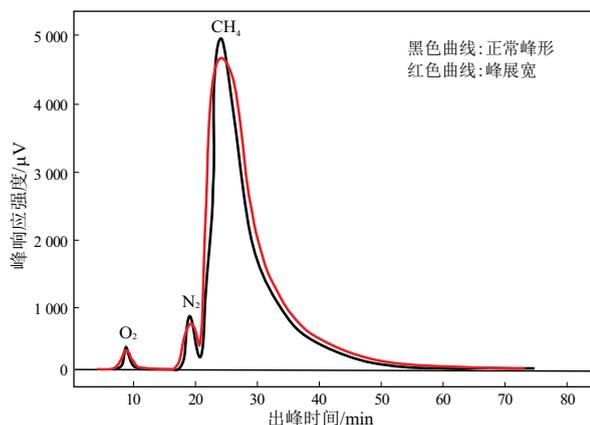


图 6 气相色谱峰展宽效应

Fig.6 Peak broadening effect in gas chromatography

理想情况下,进样体积不超过有效柱体积的10%,此时峰形呈现对称形状(高斯曲线)<sup>[27]</sup>。若进样量过载,则会出现峰形拖尾现象,从而削弱分离效果。此外,研究发现,混合气样进样量过载还会导致峰保留时间发生变化。对于SG-2气样(表2),当其中CH<sub>4</sub>含量过载时,CH<sub>4</sub>峰的保留时间稍有提前,进一步加大了N<sub>2</sub>与CH<sub>4</sub>峰的重叠度,柱效降低。因此,为保证最大回收率,建议实际纯化中,气样中CH<sub>4</sub>实际含量不得高于12 mL。

值得注意的是,在最优GC条件下(柱温30℃,载气线速12 mL/min,CH<sub>4</sub>含量小于12 mL),当气样中空气组分(O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>)含量较高时(CH<sub>4</sub>组分低于70%),纯化后仍含N<sub>2</sub>。这是因为考虑到纯化效率,当载气线速为12 mL/min时,N<sub>2</sub>与CH<sub>4</sub>的峰分离程度并未达基线,而是尽可能降低了N<sub>2</sub>对于CH<sub>4</sub>的干扰。因此,当气样中空气含量较高时,N<sub>2</sub>峰强度和宽度均有一定增长,在固定的切峰时间点(20 min)对CH<sub>4</sub>峰的干扰增加。因此,建议对于空气含量较高的气样,采用二次纯化法以提高CH<sub>4</sub>纯度。将初次纯化气样直接导入进样口,重复纯化。结果表明,低CH<sub>4</sub>含量气样二次纯化后,纯度仍可高达约98%,回收率约91%。因此,当气样中CH<sub>4</sub>含量较低时(如富氮气天然气藏),可通过二次纯化法有效提取CH<sub>4</sub>。

### 3.2 甲烷碳同位素组成的影响因素

为了研究CH<sub>4</sub>纯化过程中色谱柱解吸不完全所造成的同位素分馏效应,向IBEX注入8 mL的SG-1气样,在一系列固定的时间节点采集从色谱柱流出的气体,并分析其碳同位素组成(表3)。实验结果表明,当CH<sub>4</sub>进样量小于有效柱体积(<12 mL)时,CH<sub>4</sub>需约50 min才能完全解吸流出。此外,流出组分即优先解吸的气体组分同位素组成较重,随着组分完全流出, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 逐渐降低至初始值。表明同位素较轻的分子被优先保留在吸附体系中,整体呈现出明显的逆同位素效应。

然而,以往的研究表明,CH<sub>4</sub>的重同位素分子

(<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>)比较同位素分子(<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>)具有更高的吸附亲和力<sup>[28-30]</sup>,因此,<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>分子会优先解吸<sup>[31]</sup>。同样,根据Graham定律<sup>[32]</sup>,<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>的扩散系数比<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>高3%左右,这也将导致<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>分子的优先解吸。但是,值得注意的是,GUNTER等<sup>[33]</sup>在研究气相色谱分离CH<sub>4</sub>的同位素分馏情况中,发现CH<sub>4</sub>通过13Å分子筛洗脱后,洗脱峰的前段相对富集<sup>13</sup>C。STOLPER等<sup>[21]</sup>从填充有5Å分子筛的捕集阱中解吸CH<sub>4</sub>气样,未完全解吸的情况下, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 、 $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ 分别明显变重约0.6‰、1.2‰。综上所述,在不同的多孔介质吸附中观察到不同程度的同位素分馏,表明控制这些体系中同位素分馏的因素是复杂的,不能一概而论。

目前,已有研究表明<sup>[34-35]</sup>,气体在多孔介质中的流动包括两个阶段:第一个阶段是黏性流体引起的在大孔隙中渗透;第二个阶段包括了吸附、克努森扩散、微孔表面扩散和超微孔扩散。纯化所涉及的吸附剂孔隙以微孔为主,几乎没有中孔和大孔,即可不考虑CH<sub>4</sub>在大孔中的黏性流动扩散。吸附过程会发生化学和同位素分馏,化学分馏是由不同的吸附能力引起的;同时,在不同的吸附形式下,也可以观察到不同的同位素分馏特征。前人通过实验和理论计算研究了CH<sub>4</sub>扩散过程中的同位素分馏<sup>[36-37]</sup>。结果表明,气体扩散在较短的距离内不能产生明显的大于1.5‰的同位素分馏,并且只能使轻同位素分子在流出组分前端轻微富集。在吸附剂孔隙内反复吸附—解吸过程才能导致明显的同位素分馏,分馏程度与孔隙大小直接相关。对于5Å分子筛等微孔吸附剂,轻同位素分子优先进行吸附,吸附位点优先被同位素轻分子占据。同时,本研究中的吸附剂几乎没有中孔和大孔孔隙,同位素轻分子在中孔和大孔中的吸附和扩散也不存在。因此,重同位素分子优先流出吸附体系。

由表3可知,最先流出的组分最富集<sup>13</sup>C,约30~40 min后,同位素组成开始接近初始值,直至50 min

表3 甲烷不充分回收时同位素组成

Table 3 Isotopic composition of CH<sub>4</sub> in inadequate recovery

气样	体积/mL	采样时间/min	回收率/%	纯度/%	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
SG-1	6	5	36.3	98.1	-41.52
SG-1	6	10	54.0	98.6	-42.22
SG-1	6	17	69.4	98.4	-42.68
SG-1	6	30	88.6	97.8	-42.89
SG-1	6	40	90.2	98.0	-43.02
SG-1	6	50	94.1	97.5	-43.39

注:SG-1 初始同位素组成  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB-initial}} = -43.26\text{‰}$ 。

与初始值几乎一致,表明被选择性吸附的轻同位素组分已被完全释放。此外,质谱分析需保证  $\text{CH}_4$  具有“原始”的同位素组成,为避免纯化过程所引起的同位素分馏效应,应确保  $\text{CH}_4$  在柱内的转运时间不小于 50 min,完成所有轻同位素分子的解吸。

## 4 结论

(1) 本文基于团簇同位素分析前的气样预处理,优化了色谱—真空低温富集纯化  $\text{CH}_4$  的方法。载气线速及进样量对照实验结果表明,当 GC 柱箱温度恒定为 30 °C 时,最优载气线速为 12 mL/min。当  $\text{CH}_4$  进样量大于 12 mL 会造成  $\text{CH}_4$  峰明显拖尾,出峰时间略有提前,从而降低  $\text{N}_2$  与  $\text{CH}_4$  分离度影响回收率。此外,当气样中  $\text{CH}_4$  含量低于 70% 而空气含量较高时,需进行二次纯化。进一步讨论了吸附剂对  $\text{CH}_4$  同位素造成的分馏,5 Å 分子筛会优先吸附轻同位素分子而造成纯化后气样明显富集重同位素。为避免该现象,适当延长  $\text{CH}_4$  收集时间 (50 min),保证轻同位素分子被彻底解吸释放。

(2) 目前,色谱—真空低温富集纯化制备  $\text{CH}_4$  的回收率为 90.1% ~ 95.7%,纯度高达 97.3% ~ 98.9%。质谱分析纯化后  $\text{CH}_4$  气样,其同位素组成 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  和  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ 、 $\Delta^{13}\text{CH}_3\text{D}$  和  $\Delta^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$ ) 的差异均小于质谱仪的分析误差,几乎可忽略不计。

致谢:衷心感谢工程师 Simon Davis 在 IBEX 安装、调试阶段提供的帮助!

### 利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

### 作者贡献/Authors' Contributions

刘清梅、蒋文敏参与实验设计;刘清梅、李嘉成完成实验操作;刘清梅、蒋文敏、熊永强参与论文写作和修改。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

The experiment was designed by LIU Qingmei and JIANG Wenmin. The experimental operation was completed by LIU Qingmei and LI Jiacheng. The manuscript was drafted and revised by LIU Qingmei, JIANG Wenmin and XIONG Yongqiang. All authors have read the last version of the paper and consented to its submission.

### 参考文献:

- [1] DOUGLAS P M J, STOLPER D A, SMITH D A, et al. Diverse origins of arctic and subarctic methane point source emissions identified with multiply-substituted isotopologues [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188: 163–188.
- [2] BEAUDRY P, STEFÁNSSON A, FIEBIG J, et al. High temperature generation and equilibration of methane in terrestrial geothermal systems: evidence from clumped isotopologues [J]. *Geochimica et*

*Cosmochimica Acta*, 2021, 309: 209–234.

- [3] GIUNTA T, YOUNG E D, LABIDI J, et al. Extreme methane clumped isotopologue bio-signatures of aerobic and anaerobic methanotrophy: insights from the Lake Pavin and the Black Sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 338: 34–53.
- [4] YOUNG E D, KOHL I E, SHERWOOD LOLLAR B, et al. The relative abundances of resolved  $^{12}\text{CH}_2\text{D}_2$  and  $^{13}\text{CH}_3\text{D}$  and mechanisms controlling isotopic bond ordering in abiotic and biotic methane gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 203: 235–264.
- [5] 马东民,王馨,滕金祥,等.镜煤和暗煤与甲烷界面作用实验研究:以民和盆地低阶煤为例 [J]. *油气藏评价与开发*, 2022, 12(4): 556–563.
- MA Dongmin, WANG Xin, TENG Jinxiang, et al. Experimental study on interfacial interaction between methane and vitrinite and durain: a case study of bituminous coal in Minhe Basin [J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2022, 12(4): 556–563.
- [6] 杨琴,黄亮,周文,等.深层页岩伊利石孔隙中甲烷吸附相密度特征 [J]. *断块油气田*, 2023, 30(5): 799–807.
- YANG Qin, HUANG Liang, ZHOU Wen, et al. Adsorption phase density characteristics of methane in illite pores of deep shale [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2023, 30(5): 799–807.
- [7] 毛港涛,李治平,王凯,等.全可视化双反应釜内甲烷水合物生成与分解特征研究 [J]. *特种油气藏*, 2023, 30(3): 73–80.
- Mao Gangtao, Li Zhiping, Wang Kai, et al. Study on the generation and decomposition characteristics of methane hydrate in Fully Visible Dual Reactor [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2023, 30(3): 73–80.
- [8] 史利燕,李卫波,康琴琴,等. $\text{CH}_4$ -煤吸附/解吸过程视电阻率变化的实验研究 [J]. *油气藏评价与开发*, 2022, 12(4): 572–579.
- SHI Liyan, LI Weibo, KANG Qinqin, et al. Experimental study on variation of apparent resistivity in  $\text{CH}_4$ -coal adsorption/desorption process [J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2022, 12(4): 572–579.
- [9] 张添锦,王延峰,李军,等.注  $\text{CO}_2$  提高页岩吸附甲烷采收率核磁共振实验 [J]. *特种油气藏*, 2023, 30(5): 113–120.
- Zhang Tianjin, Wang Yanfeng, Li Jun, et al. Nuclear magnetic resonance experiment for enhanced recovery of adsorbed methane from shale through carbon dioxide injection [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2023, 30(5): 113–120.
- [10] WHITICAR M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/3): 291–314.
- [11] EILER J M. A practical guide to clumped isotope geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(S18): A157.
- [12] EILER J M. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3/4): 309–327.
- [13] EILER J M, CLOG M, MAGYAR P, et al. A high-resolution gas-source isotope ratio mass spectrometer [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 335: 45–56.

- [14] YOUNG E D, RUMBLE III D, FREEDMAN P, et al. A large-radius high-mass-resolution multiple-collector isotope ratio mass spectrometer for analysis of rare isotopologues of  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  and other gases [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 401: 1–10.
- [15] ONO S, WANG D T, GRUEN D S, et al. Measurement of a doubly substituted methane isotopologue,  $^{13}CH_3D$ , by tunable infrared laser direct absorption spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(13): 6487–6494.
- [16] GONZALEZ Y, NELSON D D, SHORTER J H, et al. Precise measurements of  $^{12}CH_2D_2$  by tunable infrared laser direct absorption spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(23): 14967–14974.
- [17] GILBERT A, YAMADA K, YOSHIDA N. Exploration of intramolecular  $^{13}C$  isotope distribution in long chain  $n$ -alkanes ( $C_{11}$ – $C_{31}$ ) using isotopic  $^{13}C$  NMR [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 62: 56–61.
- [18] MARTIN G J, GUILLOU C, MARTIN M L, et al. Natural factors of isotope fractionation and the characterization of wines [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1988, 36(2): 316–322.
- [19] GILBERT A, SILVESTRE V, SEGEBARTH N, et al. The intramolecular  $^{13}C$ -distribution in ethanol reveals the influence of the  $CO_2$ -fixation pathway and environmental conditions on the site-specific  $^{13}C$  variation in glucose [J]. *Plant, Cell & Environment*, 2011, 34(7): 1104–1112.
- [20] GILBERT A. The organic isotopologue frontier [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2021, 49(1): 435–464.
- [21] STOLPER D A, SESSIONS A L, FERREIRA A A, et al. Combined  $^{13}C$ -D and D-D clumping in methane: methods and preliminary results [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 169–191.
- [22] STOLPER D A, LAWSON M, DAVIS C L, et al. Formation temperatures of thermogenic and biogenic methane [J]. *Science*, 2014, 344(6191): 1500–1503.
- [23] WANG D T, GRUEN D S, LOLLAR B S, et al. Nonequilibrium clumped isotope signals in microbial methane [J]. *Science*, 2015, 348(6233): 428–431.
- [24] WANG D T, WELANDER P V, ONO S. Fractionation of the methane isotopologues  $^{13}CH_4$ ,  $^{12}CH_3D$ , and  $^{13}CH_3D$  during aerobic oxidation of methane by *Methylococcus capsulatus* (Bath) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 192: 186–202.
- [25] JENNINGS W. *Analytical gas chromatography* [M]. Orlando: Academic Press Inc., 1987.
- [26] CHEN Zhigang, YIN Xijie, ZHOU Youping. Effects of GC temperature and carrier gas flow rate on on-line oxygen isotope measurement as studied by on-column  $CO$  injection [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 50(8): 1023–1030.
- [27] WERRES T, SCHMIDT T C, TEUTENBERG T. The influence of injection volume on efficiency of microbore liquid chromatography columns for gradient and isocratic elution [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1641: 461965.
- [28] STRAPOČD, SCHIMMELMANN A, MASTALERZ M. Carbon isotopic fractionation of  $CH_4$  and  $CO_2$  during canister desorption of coal [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(2): 152–164.
- [29] XIA Xinyu, TANG Yongchun. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 489–503.
- [30] 苏现波, 陈润, 林晓英, 等. 煤吸附 $^{13}CH_4$ 与 $^{12}CH_4$ 的特性曲线及其应用 [J]. *煤炭学报*, 2007, 32(5): 539–543.  
SU Xianbo, CHEN Run, LIN Xiaoying, et al. The adsorption characteristic curves of  $^{13}CH_4$  and  $^{12}CH_4$  on coal and its application [J]. *Journal of China Coal Society*, 2007, 32(5): 539–543.
- [31] WANG Xiaofeng, LI Xiaofu, WANG Xiangzeng, et al. Carbon isotopic fractionation by desorption of shale gases [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 60: 79–86.
- [32] MASON E A, KRONSTADT B. Graham's laws of diffusion and effusion [J]. *Journal of Chemical Education*, 1967, 44(12): 740.
- [33] GUNTER B D, GLEASON J D. Isotope fractionation during gas chromatographic separations [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1971, 9(3): 191–192.
- [34] CUI Xiaojun, MARC BUSTIN R, DIPPLE G. Selective transport of  $CO_2$ ,  $CH_4$ , and  $N_2$  in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data [J]. *Fuel*, 2004, 83(3): 293–303.
- [35] WANG Xiaofeng, LIU Peng, MENG Qiang, et al. Physical selectivity on isotopologues of gaseous alkanes by shale pore network: evidence from dynamic adsorption process of natural gas [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 97: 104252.
- [36] CRANK J. *The mathematics of diffusion* [M]. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [37] 程付启, 金强. 成藏后天然气组分与同位素的分馏效应研究 [J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(4): 522–525.  
CHENG Fuqi, JIN Qiang. Composition and isotope fractionations of accumulated natural gas and their significance [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2005, 16(4): 522–525.

(编辑 黄娟)