

气体组分和气体同位素分析

李立武 文启彬

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

[摘要] 本文报道了采用质谱法测量气体组分和 N、Ar 同位素的一些结果, 供研究与应用参考。

关键词: 质谱 组分 同位素

气体组分分析及气体同位素分析, 在科研和生产方面都具有广泛的意义。天然气组分及同位素的测量, 为油气田勘探提供信息; 温室气体的组分测量, 为环境和全球变化的基础研究提供数据; 高纯气微量组分分析, 为高纯气应用提供依据。

1 实验部分

Finnigan MAT 271 微量气体 质谱计, EI 离子源, 电子能量 86eV, 次级电子倍增器加离子计数检测, 质量范围 1~350amu, 质量分辨率 3000。

2 结果与讨论

2.1 天然气组分的测量

天然气组分的测量方法已经成熟, 因此, 在 MAT271 质谱计上, 只需作 3 到 4 次质量扫描, 就可给出正确结果。表 1 中给出了某天然气 1 次进样(约 2mg), 8 次测量得到的平均值和相对标准偏差 $\sigma\%$ 。

表 1 某天然气样组分测量结果

成 分	H ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₆	Ar	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₄ H ₁₀
平均值(%)	0.0179	0.0119	0.8946	2.5423	0.0669	0.0045	96.1482	0.0697	0.0259
相对标准偏差(%)	20	52	11	7.5	7	21	0.45	15	8

每测量 1 次, 总气体量减少, 分子量小的气体组分减少得快, 分子量大的气体组分减少得慢, 因而测量误差较大。

2.2 空气组分测量

2.2.1 对兰州市皋兰山顶空气组分及 Kr、Xe 同位素组成进行了测定^[1], 其空气组分数据见表 2。

1994 年 1 月 18 日收

表 2 阜兰山顶空气组分测量结果

成分	H ₂	He	Ne	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Kr	Xe
平均值(%)	0.005	0.0005	0.0021	79.09	19.87	0.988	0.04346	0.00014	0.000023
相对标准偏差(%)	36.7	20.3	1	0.4	1.45	2	2.35	4.24	26

2.2.2 对 11 个不同地区稻田上空大气进行测量,将这 11 个样品的组分数据求平均值和相对标准偏差,结果见表 3。

表 3 11 个地区稻田大气组分平均结果

成分	H ₂	He	N ₂	CH ₄	O ₂	Ar	CO ₂
平均值(%)	0.0012	0.0032	79.35	0.0016	19.35	0.81	0.0348
相对标准偏差(%)	34	24	1.4	54	6	8	20

从表中可以看出, H₂、He 含量比表 2 中的高,这可能是由于样品中含水汽较多,对微量组分的测量产生了影响。

2.3 Ar、N 同位素测量

Ar 同位素测量结果以 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 峰强比的形式给出,已测得室外空气的 Ar 同位素比值为 293±6。在天然气中,Ar 的百分含量一般在 10⁻⁴至 10⁻²,而³⁶Ar 的含量比⁴⁰Ar 的含量低 3 个量级以上。因此,测量的主要困难就是³⁶Ar 峰值太低,易受噪声和本底的干扰。目前采用的方法是将天然气通过液氮冷阱再做分析,其结果相对标准偏差仍只能控制在 10%以下。正在研制的燃烧系统有可能降低这种误差。

N 同位素测量结果以 δN 的形式给出。其中

$$\delta N = \left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{\text{样品}} \right) / \left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{\text{空气}} \right)$$

采用表 2 山顶空气作标准,对 6 个天然气样的 N 同位素测量,每个样品测量 7 次,得表 4。

表 4 6 个天然气样 N 同位素测量结果

样号	#1	#2	#3	#4	#5	#6
δN	0.949	1.008	0.994	0.998	0.958	1.019
相对标准偏差(%)	0.84	0.63	0.5	1.94	1.6	0.94

2.4 高纯气组分的测量

高纯气中微量杂质的测量结果受到进样过程中样品污染以及仪器记忆效应的影响,对它的纯度的测量方法还需做更多的试验才能完善。目前测量这类气体的目的是分析其中有害杂质含量。例如,用 GC 制备烃类气体碳同位素样品(CO₂),如果载气中含 CO₂ 过高,就会影响测量结果。又如,用作低温冷冻机循环气的 He,如果其中 CO₂ 冻结在管道中,就会影响冷冻机工作。表 5 中给出了两个高纯气样的测量结果。

表 5 高纯 He 和高纯 Ar 组分测量结果

成分	He	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CO	H ₂
99.999%He	99.9963%	5.83×10 ⁻⁶	—	—	6.79×10 ⁻⁶	1.41×10 ⁻⁶	23.04×10 ⁻⁶
99.999%Ar	—	27×10 ⁻⁶	13×10 ⁻⁶	99.996%	3×10 ⁻⁶	—	—

参 考 文 献

- 1 孙明良,李立武. 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研究年报(1990~1992)

Gas Composition and Gas Isotope Analysis by Mass Spectrometry

Li Liwu, Wen Qibing

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Received 1994-01-14

Abstract

Mass spectrometry (MS) is the only method of choice for accurate, fast, and cost effective analysis of gas mixtures with very wide ranges of concentrations, and allowing very small sample capability. In this paper, some results of gas compositions and N, Ar isotopes obtained by MAT271 mass spectrometer are reported.

Key Words: MS, composition, isotope