

天然气中氮同位素组成的测定

文启彬 杜建国 钟山

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 从天然气中分离、接收氮气,用质谱仪测定 $\delta^{15}\text{N}$ 的方法是天然气地球化学研究的新手段。用该方法测得国内首批天然气的 $\delta^{15}\text{N}$ 数据。测得兰州市区大气的氮同位素组成 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 的平均值为 0.00368) 比 Nier (1950) 报道的大气的氮同位素组成 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 的平均值为 0.00361) 稍富集 ^{15}N 。这可能是一种自然现象,也可能是分析方法不同造成的。

主题词 氮同位素 天然气 大气氮

第一作者简介 文启彬 男 50岁 高级工程师 核物理

前 言

研究天然气中氮同位素有助于解决氮的来源、成因过程、气体运移等问题。笔者开发的天然气中氮同位素分析方法填补了我国这方面的空白,为天然气地球化学研究提供了一个新的手段。

测定氮的同位素组成,首先要将含氮物中的氮转化,分离出来,然后用质谱仪测定。完成前一过程的方法较多,这些方法均是由经典的 Dumas (1834) 与 Kjeldahl (1833) 两种方法演化改进而成。Bremner (1965) 评述过各种方法的优缺点,用 Dumas 方法测得氮含量比较高。用 Kjeldahl 方法处理复杂的有机物得不到完全的化学产物 (Minagawa *et al.*, 1984)。

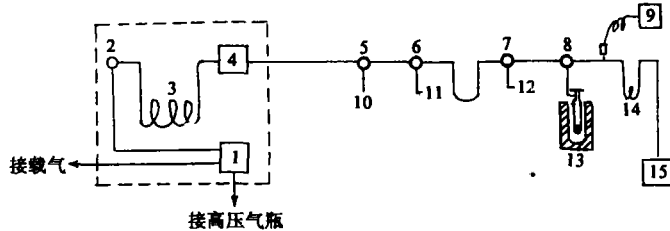
Hut 等 (1984) 报道过用气相色谱仪分离、用液氮冷冻接收天然气中的氮,供质谱仪分析氮同位素,可避免同位素分馏。这种方法目前推广应用困难很大。西德 BGR 是用改进的 Dumas 方法制备天然气中氮同位素样品,制备系统真空度高,自动化程度也高。迄今为止,还未见到国内有关天然气中氮同位素分析的报道。本文介绍的方法适用成批量样品处理的常量氮的同位素样品制备、分析。

一. 实验装置

它由气相色谱仪和接收样品的真空玻璃系统组成 (图 1)。天然气样通过六通阀或用注射器注入色谱柱,使气体组分分离。载气将氮气带入样品接收系统后,在液氮温度下,用盛有活性碳的样管冷冻接收,最后用质谱仪测定氮同位素组成。

色谱条件 载气为高纯氮气 (99.999%),载气流速为 25ml/min。检测器为热导池检测器。色谱柱为不锈钢管 (2m×6mm),内充 5Å 分子筛 (80—100 目)。层析室和检测室的温度均为室温 (~22°C)。

质谱仪 型号为 MAT—251, 灵敏度为 0.2~0.3 安/毫巴, 分辨率为 $R=212$ 左右, 重现性 0.003‰。



1. 定体积进样系统 2. 注射进样口 3. 色谱分离柱 4. 热导池 5—8. 三通活塞
9. 真空仪 10. 排气口 11、12. 连接样品管口 13. 炉子 14. 冷阱 15. 机械泵

图 1 氮同位素样品制备系统示意图

Fig. 1 Diagram of preparing sample for nitrogen isotope analysis.

二. 实验结果

图 2 是色谱仪分离空气, 空气加氢气, 和天然气组分的谱图。利用色谱图, 根据 (1) 式计算了分离度 (表 1)。

$$R_S = 2(t_2 - t_1) / (w_1 + w_2) \quad (1)$$

式中 R_S 为分离度, 当 $R_S < 1$ 时, 两相邻组分分离不好; 当 $R_S > 1$ 时, 两相邻组分分离好。 t_1 、 t_2 代表两相邻组分的保留时间。 w_1 和 w_2 代表两相邻组分的峰底宽。由图 2 和表 1 中的 R_S 值可以看出氮和其他组分分离得很好。

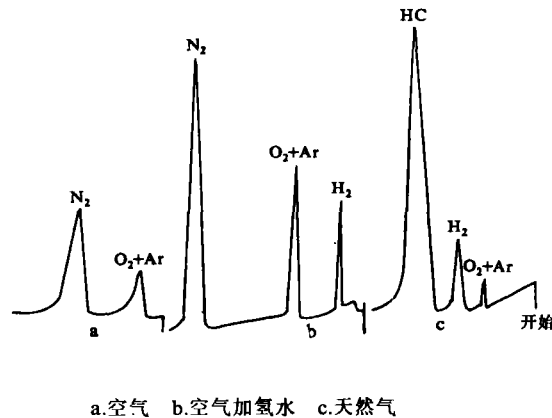


图 2 色谱图

Fig. 2 Spectrogram of gas chromatography (GC).

表2中列出了测得钢瓶氮(兰州, 504厂生产的高纯氮)和兰州市盘旋路大气中的氮同位素组成。测得大气氮的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 平均值为0.00368, 标准差(σ)为0.000053。兰州大气氮的同位素组成比Nier(1950)报道的大气氮同位素组成稍偏重。这可能是分析方法不同造成的, 也可能是客观现象。钢瓶氮气的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 平均值与Nier测得大气的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 值(0.00361)是一样的。从分析数据本身和与前人分析结果对比可以得出这样的结论: 笔者测定大气氮同位素组成过程中没有引起可观察到的同位素分馏。

表1 色谱分离度

Table 1 Values of separating parameter of GC.

| 试 验 | 样 品 | 组 分 | R_s |
|-----|-------|--|-------|
| a | 空 气 | $\text{N}_2 \sim \text{O}_2 + \text{Ar}$ | 1.5 |
| b | 空气加氮气 | $\text{H}_2 \sim \text{O}_2 + \text{Ar}$ | 4.6 |
| | | $\text{N}_2 \sim \text{O}_2 + \text{Ar}$ | 4.2 |
| c | 天 然 气 | $\text{N}_2 \sim \text{O}_2 + \text{A}$ | 1.7 |
| | | $\text{N}_2 \sim \text{HC}$ | 0.9 |

表2 大气和钢瓶氮气的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 测值Table 2 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of air and purified nitrogen in Lanzhou city.

| 大 气 | | 钢瓶氮气 | |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| 编 号 | $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ | 编 号 | $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ |
| 1 | 0.00366 | 1 | 0.00366 |
| 2 | 0.00359 | 2 | 0.00364 |
| 3 | 0.00374 | 3 | 0.00351 |
| 4 | 0.00375 | 4 | 0.00361 |
| 5 | 0.00371 | 5 | 0.00363 |
| 6 | 0.00368 | | |
| 7 | 0.00364 | | |
| $\bar{X}=0.00368$ $\sigma=0.000053$ | | $\bar{X}=0.00361$ | |

三. 讨论及应用

从天然气中分离氮, 供测定同位素的样品制备过程中, 关键问题是避免同位素分馏和样品污染。用高压钢瓶采样不但可以避免样品采集过程中大气对样品的污染, 而且在分析进样时, 将钢瓶通过六通阀与色谱仪密封连接避免了大气的混入。对于用玻璃瓶、饱和盐水封闭的天然气样, 可以通过气体组分分析结果来判断是否有大气污染。因为在含烃(特别是富含烃)的天然气藏中一般为还原环境, 氧逸度很低, 即无游离的氧气。所以可根据气体组分中的 O_2 含量计算出混入的大气氮含量(大气的 $\text{N}_2/\text{O}_2=3.728$)。然后, 按二元混合物的同位素组计算天然气中本来的氮同位素组成。因为

$$R_m = (1-a) R_s + a \cdot R_a \quad (2)$$

式中 R_m 为测得总氮(混合物)的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 值; a 为大气氮占总的氮含量的份数, 在

数值上等于气样中氧含量的 3.728 倍除以总氮量, 即

$$a = 3.728 \cdot C_{O_2} / R_{N_2}$$

为大气的 $^{15}N / ^{14}N$ 值 (0.00368); R_S 为天然气中本来的 $^{15}N / ^{14}N$ 值。所以有:

$$R_S = (R_m - a \cdot R_a) / (1 - a) \quad (3)$$

由 (3) 式可知, 当 a 等于零时, $R_S = R_m$ 。

样品接收系统为低真空系统, 体积约为 60ml。通过估算可以表明玻璃接收系统中残留的大气氮是微不足道的, 可以忽略不计。假定大气各组分自接收系统中排出的速率相同 (实际上氮比其他极性较强的气体排出的快), 那么在系统中压力达到 10^{-3} torr 时, 残留气体的组成没变, 并且可用理想气体状态方程描述:

$$PV = nRT \quad (4)$$

(4) 式中 P 、 V 和 n 分别为气体的压力、体积和摩尔数, T 为温度 ($^{\circ}K$), R 为理想气体常数。

当温度为 $295^{\circ}K$ 时, 系统中残留大气的摩尔数为:

$$n = 3.371 \times 10^{-9} \text{ mol} \quad (5)$$

残留的大气氮的体积:

$$V' = 4.56 \times 10^{-8} \text{ l} \quad (6)$$

即接收样品时残留大气氮仅为 4.56×10^{-5} ml。当天然气中含氮量为 2%, 进样量为 7ml 时, 样品中氮的体积为 1.4×10^{-1} ml, 比残留大气氮 (V') 高出四个数量级。由 (3) 式可知, 如此微量的空气氮可以忽略不计。总之, 该方法从色谱分离到样品氮的接收可以认为是没有引起同位素分馏和样品污染。作为分析天然气中常量氮的同位素组成是适用的。

笔者选用大气氮作为标准, 用上述方法分析、测定了广东省三水盆地和苏北黄桥地区天然气中氮的同位素组成获得国内道批天然气的 ($\delta^{15}N = (R_{\text{样}} / R_{\text{标}} - 1) \times 1000\%$) 表 3 中列出了部分天然气氮同位素分析结果。这批 $\delta^{15}N$ 数据反映的地质信息与 $\delta^{13}C_1$ 、 $^3\text{He} / ^4\text{He}$ 值等地球化学指标反映的地质情况相对应, 并且得到了地质资料的证实 (杜建国、徐永昌, 1988, 1989)

表 3 三水盆地天然气的氮同位素组成

Table 3 Isotopic compositions of nitrogen of natural gases in Ssnshui Basin

| 样号 | B7 | N18 | SS3 | N20 | SS12 | SS11 | SJ1 | SS40 |
|--------------------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| $\delta^{15}N$ (‰) | -2.5 | +32.2 | -1.6 | -40.8 | +6.8 | -57.1 | -33.7 | +95.1 |

结 语

笔者建立的氮同位素分析方法为天然气地球化学提供了一个重要的手段。它适用于天然气中常量氮同位素的分析。大气和钢瓶氮同位素分析数据的标准差 (σ) 较大主要是用肉眼读质谱峰造成的。在提高接收系统的真空度和分析数据的重现性等方面还需做进一步的工作。

参 考 文 献

- (1) 杜建国、徐永昌, 1988, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室, 1987 研究所报, 150—166. 甘肃省科学技术出版社.
- (2) 杜建国、徐永昌, 1989, 沉积学报, 第7卷, 第2期, 99—103页.
- (3) Bremner J.M., 1965, In C.A.Blak (Ed.) Methods of Soil Analysis.Part 2, pp.1256—1286, Amercan Society of Agronomy, Madison, Wise.
- (4) Fieder R.& Wearkamp H.R., 1984, Isot.Geosci., V.2, pp.75—83.
- (5) Minagawa M., Winter C.A.& Kaplan I.R., 1984, Anal.Chem., V.56, pp.1859—1861.
- (6) Rigby D.& Batts B.D., 1986, Chem.Geol. (Isot.Geosci.Sect.), V.58, pp.237—282.

METHOD OF MEASUREMENT OF NITROGEN ISOTOPE RATIO IN NATURAL GAS

Wen Qibin Du Jianguo Zhong Shan

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The method has been developed with which nitrogen is seperated by gas chromatograph and collected in a vacuum system, and isotope ratio of nitrogen are measured by mass spectrometry. The mean value of nitrogen isotope ratio of air in Lanzhou is 0.00368, with a standard deviation 0.000053 ($n=7$), which is slightly higher than that of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (0.00361) reported by Nier (1950). The defference between the two measurements may be either due to analysing methods or may substantially reflects the natural phenomenon. While to the nitrogen Produced by 504 Factory in Lanzhou the mean value of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ is 0.00361, with a standard deviation 0.000050 ($n=5$).

This method is an important means for geochemistry of natural gas, and through which the first batch of $\delta^{15}\text{N}$ value of natural gas has been, so far obtained in China.