

祁连山冻土区天然气水合物气体组分的气相色谱法测定

贺行良^{1,2,3}, 刘昌岭^{1,2}, 孟庆国^{1,2}, 祝有海⁴, 业渝光^{1,2}, 夏宁^{1,2}

HE Xing-liang^{1,2,3}, LIU Chang-ling^{1,2}, MENG Qing-guo^{1,2},

ZHU You-hai⁴, YE Yu-guang^{1,2}, XIA Ning^{1,2}

1. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

3. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

4. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, Shandong, China;

2. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, Shandong, China;

3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China;

4. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

摘要:建立了气相色谱法测定祁连山冻土区天然气水合物 $C_1\sim C_5$ 气体组分的分析方法, 对比研究了单点法与多点法校正、外标法与外标归一化法定量, 以及顶空法与排水法 2 种气体收集方式的区别。结果表明: 顶空法制备、单点法校正、外标归一化法定量计算为气相色谱法测定天然气水合物气体组分的最佳方法, 方法相对标准偏差(RSD)为 0~1.06%, 检出限为 0.0003%~0.0127%。通过对祁连山冻土区 DK-2 孔 10 个天然气水合物样品的测定, 发现 C_1 含量为 60.64%~78.76%, C_2 含量为 8.99%~13.60%, C_3 含量为 6.58%~21.24%, C_4 和 C_5 含量较少, 可见 C_{2+} 气体组分含量丰富, 具有较低的 C_1/C_{2+} 比值(1.5~3.7), 显示出明显的热解气特征。

关键词: 祁连山冻土区; 天然气水合物; 气体组成; 气相色谱法

中图分类号: P618.13

文献标志码: A

文章编号: 1671-2552(2011)12-1857-06

He X L, Liu C L, Meng Q G, Zhu Y H, Ye Y G, Xia N. Gas chromatographic method for determination of gas composition from decomposed gas hydrate samples in Qilian Mountain permafrost. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(12):1857-1862

Abstract: In this paper, gas chromatographic method for determination of $C_1\sim C_5$ gas composition from decomposed gas hydrate samples in Qilian Mountain permafrost was established, and the difference between single- and multi-point correction method, external standard and external standard normalization quantitative method, drainage and head space gas collection method was comparatively studied. The results indicate that the head space collection method, single correction method, and external standard normalization quantitative method are the best means for quantitatively measuring gas composition from the decomposed gas hydrate sample, with the relative standard deviations in the range of 0.10%~0.47%, and detection limits varying from 0.0003% to 0.0127%. Based on the determination of $C_1\sim C_5$ from ten decomposed gas hydrate samples of bohehole DK-2 in Qilian Mountain permafrost, it is found that the content of C_1 ranges from 60.64% to 78.76%, C_2 from 8.99% to 13.60%, and C_3 from 6.58% to 21.24%, with $C_4\sim C_5$ being less abundant. Gas hydrate in Qilian Mountain permafrost is enriched with C_{2+} and has low C_1/C_{2+} ratios (ranging from 1.5 to 3.7), showing the characteristics of thermogenic gases obviously.

Key words: Qilian Mountain permafrost; natural gas hydrate; gas composition; gas chromatography

收稿日期: 2011-09-16; 修订日期: 2011-10-12

资助项目: 中国地质调查局项目《青藏高原冻土带天然气水合物调查评价》(编号: 1212010818055)和国家自然科学基金项目《祁连山冻土区天然气水合物的结构特征及其控制因素》(编号: 41072037)

作者简介: 贺行良(1982-), 男, 助理研究员, 在读硕士, 从事海洋有机地球化学分析测试与方法研究工作。E-mail: qdhlx2008@126.com

天然气水合物是由天然气与水分子在高压、低温条件下形成的一种固态类冰结晶物质,广泛地分布于陆域永久冻土带和大陆边缘海底沉积物中。中国是世界上第三冻土大国。祝有海等^[1]的研究表明,青藏高原祁连山木里盆地地区具备天然气水合物形成和赋存的条件。2008~2009年,中国地质调查局在祁连山木里盆地地区首次钻获天然气水合物实物样品,证实了中国冻土区天然气水合物的存在。这是中国冻土区首次发现天然气水合物,也是世界范围内中纬度高山冻土区首次发现天然气水合物。天然气水合物中气体主要为 CO_2 、 H_2S 、 N_2 等非有机气体和 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 等有机气体,其中以甲烷为主^[2]。天然气水合物所含气体的分子组成及其含量是确定水合物空间结构和特性的主要因素之一^[3]。因此,天然气水合物气体成分与含量的准确测定,不仅有利于探明水合物能源的储量,而且对弄清水合物的成因、结构类型、气体迁移和成藏机理也具有重要意义^[3]。由于天然气水合物的不稳定性、传统钻取岩心技术难以分离游离气和水合物气,且 CH_4 气体的含量较高,因而在测定其气体组成时,样品的采集、储存、制备与准确定量存在较大的困难^[4-5]。本文针对天然气水合物实物样品中气体成分的测定,初步探讨了样品的制备方法和定量方法,建立了气相色谱法测定天然气水合物气体成分的分析方法,对祁连山冻土区天然气水合物样品的测定已证明,该方法简单可靠、方便实用。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

Trace GC Ultra 气相色谱仪,配备 FID 检测器(Thermo);HP-Plot Al_2O_3 S 毛细管色谱柱(50m×0.53mm×0.15 μm);100 μL 气密性微量注射器(Agilent);气体采样袋(大连海得科技有限公司);5mL 玻璃注射器;玻璃漏斗(漏斗颈端用硅胶密封,自制);20mL 玻璃顶空瓶(硅胶垫金属密封盖,Agilent);乳胶密封塞玻璃疫苗瓶;机械真空泵。混合标准气体:含甲烷(C_1)、乙烷(C_2)、丙烷(C_3)、异丁烷($i\text{-C}_4$)、正丁烷($n\text{-C}_4$)、正戊烷($n\text{-C}_5$)、氮气、氧气和二氧化碳(国家标准物质中心)。室内人工合成水合物用气为含甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、氮气、氧气和二氧化碳的混合气。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理方法

将祁连山冻土区天然气水合物样品从液氮中取出,转移到盛有液氮的容器中,小心地从样品袋中取出少量块状岩心样品,转移到盛满液氮并充分冷却的方盘中。用锤子敲碎并取出部分岩心碎屑,待前处理制备。实验室人工合成天然气水合物样品的方法参见文献[6],合成好的气体水合物样品储存于液氮中,直至前处理制备。这里需要说明的是,祁连山天然气水合物样品以薄层状、片状、团块状赋存于粉砂岩、泥岩、油页岩的裂隙面中或以浸染状赋存于细粉砂岩的孔隙中,肉眼难见,测定时较难筛选出纯的水合物样品,因而给取样代表性、样品制备造成一定的困难。本方法针对祁连山冻土区天然气水合物实物样品的这种特性,研究了常压排水法(简称“排水法”)和真空顶空法^[7-8](简称“顶空法”)2种样品前处理方法。

排水法:图1为操作示意图,先将自制漏斗完全浸没并倒置于水中,确保漏斗内不含气泡;再将样品从液氮中取出,适度破碎,于常温下使其表面吸附的液氮挥发近干;然后将样品放入水中,待液氮挥发干后,迅速将漏斗罩住样品,利用排水法收集水合物分解释放出的气体。待样品完全分解后,用注射器通过漏斗颈部硅胶密封塞抽取气体,在水液面以下通过排水法将气体注入疫苗瓶内,塞上乳胶密封塞,常温下倒置水封,保存至仪器分析。

顶空法:首先将样品从液氮中取出,适度破碎,装入20mL的玻璃顶空瓶内(上部预留一定的空间),压盖密封。然后对其进行抽真空处理,以除去样品

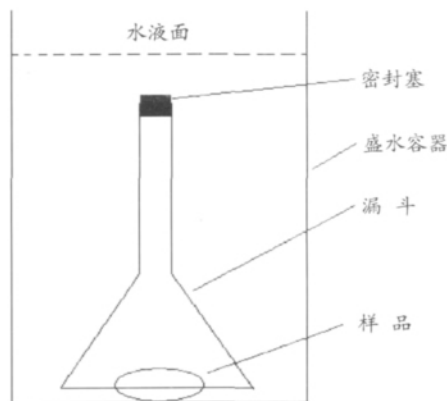


图1 排水法操作示意图

Fig. 1 Schematic diagram of drainage preparation method

表面吸附的液氮及游离气体。最后于室温下使其分解一定的时间,分解气原位收集于顶空瓶内,待仪器分析。

1.2.2 仪器条件

进样口温度 180℃;进样模式:分流进样(分流比 50:1);柱流量 30mL/min;氢气流量 35mL/min;空气流量 350mL/min;尾吹气流量 30mL/min;检测器温度 200℃;柱箱温度 140℃(保持 3min);手动进样,样品进样量 100μL。

2 结果与讨论

2.1 定性方法

水合物样品中气体组分通过与标准气体组色谱峰保留时间对照而定性,各组分保留时间分别为 C_1 :0.97min, C_2 :1.01min, C_3 :1.11min, $i-C_4$:1.36min, $n-C_4$:1.40min, $n-C_5$:2.27min,典型色谱峰见图 2。

2.2 定量方法优化

本研究比较了单点工作曲线校正(简称“单点校正法”)与多点工作曲线校正(简称“多点校正法”)2种校正方法和外标法、外标归一化法 2 种定量计算方式的异同。单点校正法、外标法与常规定量技术一致^[9],这里不再赘述。多点校正法是对同一标准混合气分别进不同体积的样品量而制作标准工作曲线进行校正的。该法设定工作曲线最高点的进样体积对应标准气体的标定含量值(标准值),其余各点所对应的气体成分含量是经相应的体积比例修正而获得

的, $C_1 \sim C_5$ 各组分校正曲线的相关系数 R^2 介于 0.990~0.998 之间。未知样品测定时,其进样体积与工作曲线最高点的进样体积相一致,经工作曲线校正后所得的含量值即为未知样品的测定结果。外标归一化法是在外标法的基础上,将所选组分(本方法选择 $C_1 \sim C_5$ 组分)的原始含量值乘以 100,再除以所选组分原始含量值的总和,即为每个组分归一化的摩尔百分含量^[9~10]。

通过对标准混合气体成分($C_1 \sim C_5$)的 3 次平行测定,在外标法定量模式下,单点校正结果(S_1 、 S_2 、 S_3)与多点校正所得结果(M_1 、 M_2 、 M_3)存在一定的差别(表 1),高含量甲烷的平均绝对差值高达 2.91%,其它组分的差值较小,在 0.02%~0.37%之间,且单点校正所得结果更加接近标定含量,准确度稍高。在外标归一化法定量计算模式下,单点校正、多点校正的测定结果与标准气体标定含量均十分接近,准确度相当高。另外,对祁连山冻土区和实验室人工合成的天然气水合物样品的排水法测定结果也有同样的规律,见表 2。究其原因,可能是因为外标归一化法不仅可以排除手动进样的操作误差,还可以排除样品制备过程中所引入的空气等气体成分的干扰。

2.3 方法准确度、精密度与检出限

如前文所述,外标法定量计算时,单点校正准确度稍高,而外标归一化法定量计算时,无论单点校正还是多点校正,测定结果均与标准气体标定含量值

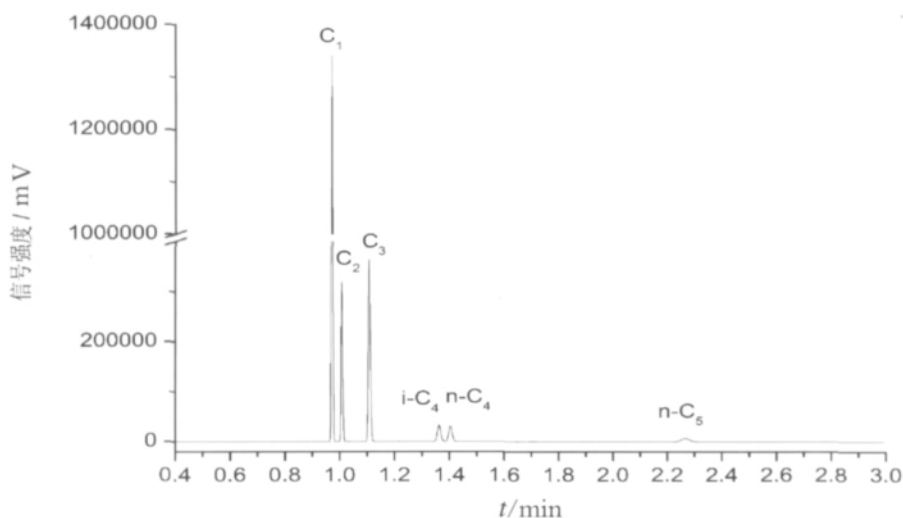


图 2 $C_1 \sim C_5$ 标准混合气体色谱峰

Fig. 2 Chromatogram of $C_1 \sim C_5$ components in mixed standard gas

表 1 不同定量方法下标准混合气体的测定结果
Table 1 Analytical results of C₁~C₅ components from the mixed standard gas by different quantitative methods

定量 方式	组分名称	单点校正法测定值 /%					多点校正法测定值 /%					标准值
		S ₁	S ₂	S ₃	平均值	RSD	M ₁	M ₂	M ₃	平均值	RSD	
外 标 法	C ₁	74.94	70.32	71.45	72.24	3.33	69.38	70.76	67.86	69.33	2.09	72.11
	C ₂	10.19	9.60	9.77	9.85	3.08	9.45	9.77	9.25	9.49	2.76	9.84
	C ₃	10.09	9.54	9.71	9.78	2.88	9.35	9.71	9.17	9.41	2.92	9.77
	i-C ₄	1.06	1.01	1.03	1.03	2.44	0.99	1.03	0.97	1.00	3.07	1.03
	n-C ₄	1.04	0.99	1.00	1.01	2.62	0.97	1.00	0.94	0.97	3.09	1.01
	n-C ₅	0.51	0.48	0.49	0.49	3.10	0.47	0.49	0.45	0.47	4.26	0.50
	其它气体	NA	NA	NA			NA	NA	NA			5.74
	Σ(C ₁ ~C ₅)	97.83	91.94	93.45	94.41		90.61	92.76	88.64	90.67		94.26
外 标 归 一 化 法	C ₁	76.60	76.48	76.46	76.51	0.10	76.57	76.28	76.56	76.47	0.22	76.51
	C ₂	10.42	10.44	10.45	10.44	0.15	10.43	10.53	10.44	10.47	0.53	10.44
	C ₃	10.31	10.38	10.39	10.36	0.42	10.32	10.47	10.35	10.38	0.76	10.36
	i-C ₄	1.08	1.10	1.10	1.09	1.06	1.09	1.11	1.09	1.10	1.05	1.09
	n-C ₄	1.06	1.08	1.07	1.07	0.93	1.07	1.08	1.06	1.07	0.93	1.07
	n-C ₅	0.52	0.52	0.52	0.52	0.00	0.52	0.53	0.51	0.52	1.92	0.53
	Σ(C ₁ ~C ₅)	100	100	100	100		100	100	100	100		100

注:NA 表示未分析;RSD 为相对标准偏差

表 2 低含量标准混合气体测定结果及检出限
Table 2 Analytical results of C₁~C₅ components from the low content mixed standard gas and detection limit

组分 名称	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	平均值	标准偏差 (S)	RSD /%	方法检出限 (MDL)
C ₁	0.0515	0.0604	0.0629	0.0591	0.0543	0.0561	0.0538	0.0569	0.00405	7.13	0.0127
C ₂	0.0059	0.0067	0.0069	0.0067	0.0061	0.0063	0.0060	0.0064	0.00041	6.39	0.0013
C ₃	0.0031	0.0036	0.0037	0.0036	0.0032	0.0034	0.0032	0.0034	0.00023	6.74	0.0007
i-C ₄	0.0018	0.0021	0.0021	0.0020	0.0019	0.0020	0.0018	0.0019	0.00012	5.94	0.0004
n-C ₄	0.0018	0.0021	0.0021	0.0021	0.0019	0.0020	0.0019	0.0020	0.00012	6.23	0.0004
n-C ₅	0.0019	0.0021	0.0021	0.0020	0.0019	0.0020	0.0019	0.0020	0.00010	4.98	0.0003

注:数值的单位为%

十分接近,其准确度均较高。

另外表 1 数据统计结果还显示:外标归一化法单点校正结果的相对标准偏差(RSD)为 0.00%~1.06%(n=3),多点校正时 RSD 为 0.22%~1.92%(n=3),表明单点校正精密度稍好,但两者并无显著的差异。

对低含量(C₁:0.0500%,C₂:0.0050%,C₃:0.0030%,C₄~C₅:0.0020%)标准混合气体平行分析 7 次(即 n=7),计算标准偏差(S),并按照方法检出限(MDL)= $t_{(n-1,0.99)} \times S$ (其中: $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%,自由度为 n-1 时的 t 值,查 t 值表可得本文 $t_{6,0.99}=3.143$),计算得到各气体组分的最低检出限(表 2)。

表 3 不同制备方式下天然气水合物实物样品中气体成分的测定结果
Table 3 Analytical results of C₁~C₅ components from gas hydrate physical samples by using different preparation modes

样品名称	祁连山冻土区某实物样品				实验室人工合成实物样品			
校正方法	多点校正测定值		单点校正测定值		多点校正测定值		单点校正测定值	
制备方式	排水法	排水法	顶空法	差值	排水法	排水法	顶空法	差值
C ₁	67.10	67.08	66.82	-0.26	81.61	81.32	81.45	0.13
C ₂	8.38	8.49	8.99	0.50	0.08	0.08	0.08	0.00
C ₃	21.42	21.39	21.04	-0.35	17.48	17.81	17.57	-0.24
i-C ₄	2.27	2.23	1.93	-0.30	0.65	0.63	0.61	-0.02
n-C ₄	0.80	0.79	1.04	0.25	0.17	0.17	0.19	0.02
n-C ₅	0.03	0.03	0.18	0.15	ND	ND	0.11	0.11

注:ND 表示未检出(下同);单位为%;分析次数 n=3

2.4 样品制备方法比较

对实验室人工合成样品和祁连山冻土区天然气水合物实物样品,利用单点校正、外标归一化法分别进行了顶空法和排水法 2 种样品前处理制备方法的比较,结果见表 3。表 3 中列出了顶空法与排水法测定结果的差值,绝对差值在 0.00%~0.50%之间,可见在测定天然气水合物中的 C₁~C₅ 气体组成时,2 种制备方法之间不存在显著的差异,均适用于天然气水合物样品的前处理,但实践中发现顶空法较简单、方便,更易于操作。

2.5 实物样品的测定

利用本研究所确立的方法——顶空法制备、单点法校正、外标归一化法定量计算——对祁连山冻土区天然气水合物实物样品中 C₁~C₅ 等气体组分进行了测定,结果见表 4。这里对表 4 数据需要说明的是:样品中可能含有 CO₂、H₂S 等气体成分^[1],在归一化 C₁~C₅ 的原始测定值时,这些气体含量并未参与归一化计算,因此归一化后的气体含量并不代表水合物样品中气体的原始浓度,但这并不影响 C₁~C₅ 气体组分间的比值,如 C₁/C₂₊。从表 4 可知,祁连山冻土区天然气水合物样品中 C₁ 含量为 60.64%~78.76%,C₂ 含量为 8.99%~13.60%,C₃ 含量为 6.58%~21.24%,i-C₄ 和 n-C₄ 含量分别为 0.37%~2.11%和 1.04%~4.74%,n-C₅ 含量为 ND~1.53%。其气体分子的组成特征与美国墨西哥湾天然气水合物十分相似^[2],含有较丰富的 C₂₊ 气体成分、具有较低的 C₁/C₂₊ 比值(1.5~3.7),显示出明显的热解气的特征

表 4 祁连山冻土区 DK-2 孔天然气水合物样品中气体分子的组成特征

Table 4 Molecular properties of gas from decomposed gas hydrate samples of borehole DK-2 in Qilian Mountain permafrost

孔深/m	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	n-C ₅	C ₁ /C ₂₊
224.1	78.76	11.34	6.58	0.37	2.44	0.52	3.7
230.3	73.01	11.95	9.51	0.90	3.63	0.99	2.7
231.8	76.47	11.86	7.13	0.66	2.90	0.98	3.2
235.0	77.45	11.08	7.62	0.70	2.29	0.86	3.4
250.1	72.50	10.07	13.75	1.43	2.23	ND	2.6
253.0	68.42	9.67	18.32	1.69	1.56	0.35	2.2
266.8	66.82	8.99	21.04	1.93	1.04	0.18	2.0
275.3	75.18	11.53	7.56	0.66	3.73	1.34	3.0
288.0	60.64	13.60	17.92	1.57	4.74	1.53	1.5
290.0	66.32	9.15	21.24	2.11	1.18	ND	2.0

注:单位为%

(C₁/C₂₊<1000)^[5]。

3 结 论

建立了气相色谱法测定天然气水合物气体组分的方法,经对比研究单点法与多点法校正、外标法与外标归一化法定量,以及顶空法与排水法 2 种气体收集方式的异同,得出以下结论。

(1)外标法定量时单点校正较多点校正准确度稍高,精密度也稍好,外标归一化法定量时 2 种校正方法的准确度和精密度均较高,单点校正结果的相

对标准偏差(RSD)为 0.00%~1.06%($n=3$),多点校正时 RSD 为 0.22%~1.92%($n=3$),表明单点校正精度稍好,但两者并无显著的差异。

(2)实物样品的前处理实验表明,顶空法和排水法 2 种气体收集方式对实验室人工合成和祁连山冻土区天然气水合物样品的测定结果差别较小,绝对差值在 0.00%~0.50%之间,2 种制备方法均适用于天然气水合物样品的前处理。

(3)确立顶空法制备、单点法校正、外标归一化法定量计算为气相色谱法测定天然气水合物气体组分最佳方法,方法检出限为 0.0003%~0.0127%。

(4)利用所确立的方法对祁连山冻土区 DK-2 孔天然气水合物样品中 $C_1\sim C_5$ 等气体组分进行了测定,发现其含有较丰富的 C_{2+} 气体成分、具有较低的 C_1/C_{2+} 比值(1.5~3.7),显示出明显的热解气的特征。

参考文献

- [1]祝有海,张永勤,文怀军,等.青海祁连山冻土区发现天然气水合物[J].地质学报,2009,83(11):1762-1771.
- [2]徐文新,陈多福,陈先沛,等.天然气组成对水合物形成的影响及灾害预防研究[C]//2001 年全国沉积学大会摘要论文集.武汉:中国地质大学(武汉)出版社,2001.
- [3]Milkov A V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings[J].Organic Geochemistry,2005,36(5):681-702.
- [4]Heeschen K U, Hohnberg H J, Haeckel M, et al. In situ hydrocarbon concentrations from pressurized cores in surface sediments, Northern Gulf of Mexico[J].Marine Chemistry, 2007,107(4):498-515.
- [5]Milkov A V, Claypool G E, Lee Y J, et al. Gas hydrate systems at Hydrate Ridge offshore Oregon inferred from molecular and isotopic properties of hydrate-bound and void gases[J].Geochimica et Cosmochimica Acta,2005,69(4):1007-1026.
- [6]Liu C L, Lu H L, Ye Y G, et al. Raman spectroscopic observations on the structural characteristics and dissociation behavior of methane hydrate synthesized in silica sands with various sizes[J].Energy & Fuels, 2008,22:3986-3988.
- [7]Pimmel A, Claypool G. Introduction to shipboard organic geochemistry on the JOIDES Resolution. ODP Technical Note 30[EB/OL].(2001-08-21)[2011-09-10].<http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn30/INDEX.HTM>.
- [8]Tréhu A M, Bohrmann G, Rack F R, et al. Proc. ODP, Initial Reports 204 [EB/OL].(2003-11-12)[2011-09-10].http://www-odp.tamu.edu/publications/204_IR/204ir.htm.
- [9]唐蒙,迟永杰.天然气组成常规分析方法及其标准化[J].石油与天然气化工,2002,31(增刊):64-70.
- [10]Milkov A V, Claypool G E, Lee Y J, et al. Ethane enrichment and propane depletion in subsurface gases indicate gas hydrate occurrence in marine sediments at southern Hydrate Ridge offshore Oregon[J].Organic Geochemistry, 2004,35:1067-1080.