

文章编号: 0254-5357(2008)01-0001-04

小型气体质谱仪在中国大陆科学钻探钻井现场 泥浆中气体的在线分析应用

李迎春, 唐力君, 王 健, 张宝科, 李 松, 詹秀春, 罗立强

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 采用 OmniStar 型质谱仪在线分析 CCSD 钻井泥浆中的 H_2 、He、 O_2 、 N_2 、Ar、 CH_4 和 CO_2 等气体组分。采用脱气器、大气平衡仪、气体流量剂、冷冻干燥等样品采集装置, 通过合理的设计可以有效地采集到井下气体并且克服大气的污染, 除去气体中的水分。根据 OmniStar 型质谱仪的分析原理及分析能力, 建立了可靠的分析方法, 其精密度优于 2%, 准确度高, 分析周期为 8 s, 为科学研究提供了及时、可靠的数据。

关键词: 小型气体质谱仪; 气体组分; 在线定量分析; 泥浆; 中国大陆科学钻探

中图分类号: O659; O657.63; P634

文献标识码: A

Application of Miniature Gas Mass Spectrometer in On-line Analysis of Gases in Onsite Chinese Continental Scientific Drilling Mud

LI Ying-chun, TANG Li-jun, WANG Jian, ZHANG Bao-ke,

LI Song, ZHAN Xiu-chun, LUO Li-qiang

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: H_2 , He, O_2 , N_2 , Ar, CH_4 and CO_2 in the Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) mud samples were on-line analyzed by OmniStar gas mass spectrometer. The sampling equipment was properly designed and applied to the collection of the gases from the drilling hole to avoid the air pollution and remove the moisture in the drilling gases. The reliable analysis method was established with precision of less than 2% RSD ($n = 30$) and high accuracy. And a great deal of credible data has been acquired for the scientific research in CCSD.

Key words: miniature gas mass spectrometer; gas component; on-line quantitative analysis; mud; Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD)

中国大陆科学钻探 (CCSD) 作为国家九五重大科学工程项目, 是中国第一口科学深井。目前, 全世界已有 10 多个国家开展了大陆科学钻探工程项目的研究, 中国大陆科学钻探工程已于 2005 年 4 月 18 日圆满竣工, 设计井深为 5000 m, 实际钻进 5158 m。在世界范围内开展的这些大陆科学钻探工程项目, 不仅具有显著的地学意义, 而且也极大地带动了地

球化学和分析测试技术等深入探索。研究流体地球化学, 对于研究地球演化过程和地壳动力学具有重大意义。目前, 关于地下深部流体的来源与演化的研究已成为国际地球化学领域的探索前沿和研究热点之一。作为该工程的重要内容之一的流体地球化学子工程, 担负着流体在线监测、流体异常判别及来源解释的使命^[1-7]。

收稿日期: 2007-06-06; 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目资助 (2003CB716508); 国家自然科学基金重大项目资助 (40399144)

作者简介: 李迎春 (1979-), 男, 北京市人, 助理工程师, 从事化学分析和样品处理研究。E-mail: liyingchun@ccsd.org.cn。

流体异常信息可为其他方面的科学研究提供样品采集、数据解释的依据^[8],采用异常样品采集装置^[9],为进一步的多学科研究提供基础。在工程方面,通过实时检测氦气含量的异常变化可以判断钻具的磨损情况,及时发现打钻过程中的危险因素,保证工程的安全。为了向大陆科学钻探提供及时、准确、可靠的分析数据和有用的地学信息,需要开展现场气体在线分析的技术与方法研究,探索分析数据与钻井工程及泥浆性能间的关系,以揭示气体在线监测数据与地下流体异常间的规律与关系。中国大陆科学钻探流体化学实验室采用小型气体质谱仪对钻进过程的气体组分进行实时的定量分析,对其各组分的变化作出判断和解释,取得了可喜的科研成果^[10-14]。采用小型气体质谱仪与国内钻井气体监测常用的气相色谱分析相比,分析速度、准确度及检出限都有很大的提高,对于 CCSD 的科研要求采用小型气体质谱仪进行气体在线分析更是非常必要的。本文利用小型气体质谱仪对 CCSD 地下气体进行分析,并对分析数据的可靠性通过实验给予肯定。

1 现场采样

为了进行在线气体分析,首先需要将泥浆中的气体排出,并通过适当途径传输,进入气体监测设备。由于原钻井设备所配的泥浆缓冲罐只为打钻设计,容积较小,不能满足安装真空脱气装置和录井在线监测设备的需求,为此在 CCSD 流体现场分析中,首先对泥浆缓冲罐进行了改造,一方面增加了泥浆缓冲罐的容积,另一方面采用了合适的流路设计,使得泥浆迅速流过脱气器,保持充分的液体和气体交换性,并保证脱气器与空气隔绝,尽量避免大气组分再次污染,使得传输到气体检测设备的气体为泥浆脱气而来。当测定气体数据有异常变化时,可以充分保证是由于地下流体混入泥浆所造成。

采用电动脱气与采气装置,首先对携带地球深部流体信息的泥浆进行脱气,脱气器采用 600 ~ 800 r/min 电动马达驱动,通过抗热、耐压胶管连接脱气器与真空泵,由真空泵抽取脱气器中的气体。采用气体流量表和大气平衡仪调节泥浆脱气器中的气量大小。大气平衡仪由一 U 型管和玻璃外套组成,内部充填水和适当化合物,达到阻隔空气、调节流量的目的。当真空泵抽气量太大,负压会使空气进入,太小则不能保证泥浆中的气体进入检测仪。经常检查并进行适当调节对于准确获取地下流体数据是必要的。根据泥浆中的气体量,由气体

平衡仪调节流量,可避免大气组分污染,并使得泥浆不能进入仪器(图1)。

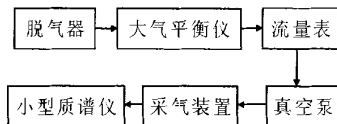


图1 气体在线分析技术路线

Fig. 1 The flow chart of on-line analysis for gas

由于在大多数时候泥浆出口温度比环境高,从脱气器中排出的气体有一部分为水蒸气,因此,有必要在它们进入气体检测仪之前除去,否则大量的水蒸气不仅干扰地下流体的测定和识别,而且还会对分析仪器带来破坏。水蒸气的排除方法有两种:一种是干燥剂吸收水分,但在此同时也可能吸附了待测气体,甚至可能会发生某种吸附或化学反应;另一种是采用冷冻干燥法,这一方法不会带来附加反应,也不存在吸附而降低待测组分浓度。因此在 CCSD 现场分析中采用了冷冻干燥法去除水蒸气。

干燥气体由真空泵输进质谱仪进行测定。该质谱仪最多可测定 64 个组分,分析范围最大可达相对分子质量为 100 的组分。采用标准气体(国家标准物质研究中心提供, mol/mol 浓度)建立气体分析方法后,可连续 24 h 在线分析上述气体。CCSD 现场分析中,实际在线监测的气体组分为 H_2 、He、 O_2 、 N_2 、Ar、 CH_4 、 CO_2 。分析周期采用 8 s 和 2 s,可分别在线分析 13 d 和 35 d。气体流量、速度的变化,会给分析准确度带来影响,因此在标准气体分析和井下气体测定后所进行的数据处理中,均采用归一化算法,以消除其影响。经研究、判断、识别,对真正来源于地下的流体,收集保存,以用于同位素测定和进一步的研究。

2 钻井泥浆气体组分质谱分析

CCSD 现场采用德国安维公司的 OmniStar 型质谱仪在线分析钻井泥浆中的 H_2 、He、 O_2 、 N_2 、Ar、 CH_4 和 CO_2 等气体组分。该质谱仪配备有电荷倍增器(C - SEM)和法拉第杯(Faraday)两种探测器,采用毛细管连续进样方式。样品经离子化、质量分离后被探测,并给出各组分的相对浓度。

2.1 气体组分质谱分析谱图

气体样品在离子源受到低能电子的轰击,其中的一小部分被电离、分解。气体分子的组成越复

杂,产生的离子碎片的种类就越多,质谱峰分析的难度就越大。产生的离子流经加速、聚焦后,进入由四极杆组成的质量分离系统。四极杆中相对的两个为一组,共分为两组,分别施加正负电位;电位中包含直流(U)和交流(振幅为 V)两种成分,使进入四极杆的离子以振荡方式前进;改变 U/V 值,可以使不同质荷比(m/z)的离子穿过四极杆,到达探测器,从而达到质量分离的目的。

气体样品经离子化、质量分离过程,在分析钻井泥浆中的 H_2 、 He 、 O_2 、 N_2 、 Ar 、 CO_2 、 CH_4 等组分时,质谱图中就会出现与这些组分质量数相对应的谱峰及相对应的碎片峰。图 2 是典型的质谱分析谱图。

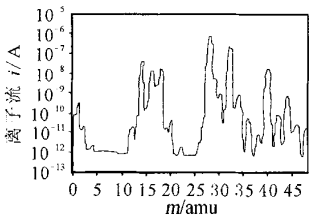


图 2 典型的质谱分析谱图
Fig.2 Typical mass spectrum of gas components

2.2 气体组分定量分析

在 CCSD 现场在线流体监测中,质谱采用的是质谱峰位测量方式,完成一次分析的时间只需大约 8 s。定量分析采用内标法。由于钻井泥浆中混入了大量的空气,因此,其主要成分为 N_2 和 O_2 , 占总含量的 98% (体积分数,下同) 以上;即使在有地下流体异常、钻头与岩层摩擦产生大量 H_2 、 CH_4 ,或因泥浆组成变化(人为添加易产生气体的组分或泥浆发酵)时, N_2 的含量也接近 78%。实际分析时,选择 N_2 为内标组分,以其质量数 28 处的离子流强度作为校准内标。所选定的用于定量分析的质量数及可能的干扰见表 1。

各组分的校准过程分为三个步骤:

- (1) 以空气作为标准,测量 O_2 相对于 N_2 的灵敏度系数,以及 N_2 在质量数 14 和 15 处产生的相对强度。
- (2) 以 1% 的标气为标准,测量 H_2 、 He 、 Ar 、 CH_4 、 CO_2 相对于 N_2 的灵敏度系数。
- (3) 测量 100% 的 CO_2 标准气体,计算 CO_2 在电离后产生的离子碎片在质量数 4 和 28 处的相对强度(以质量数 44 为内标)。

各气体组分的灵敏度系数 K_i 按下式计算:

$$K_i = (c_i/c_{N_2}) \times (I_{N_2}/I_i) \tag{1}$$

表 1 气体组分定量分析质量数及可能的干扰
Table 1 Mass numbers and potential interference for quantitative analysis of gas components

项目	气体组分						
	H_2	He	CH_4	N_2	O_2	Ar	CO_2
定量质量数	2	4	15	28	32	40	44
对应离子	H_2^+	He^+	CH_3^+	N_2^+	O_2^+	Ar^+	CO_2^+
可能的干扰	He^{++}	C^{+++} (CO_2 , CO)	N^+ , O^+	CO^+ (CO_2 , CO)			
干扰系数测量	不需要	100% CO_2	空气	100% CO_2			
校准	1% 标气	1% 标气	1% 标气	空气	空气	1% 标气	1% 标气

式(1)中, c_i 和 I_i 分别为标样中被测组分的浓度和离子流强度; c_{N_2} 和 I_{N_2} 分别为标样中 N_2 的浓度及其离子流强度。内标组分 N_2 的灵敏度因子始终为 1。

经上述三个步骤后,校准过程完成。实际样品分析时,首先测量各质荷比处的离子流强度,并对相应的干扰进行校正。然后,利用校正后的离子流强度,按式(2)计算包括内标组分 N_2 在内的各组分的含量。计算过程由计算机软件自动完成。

$$c_i = (K_i \times I_i) / \sum (K_j \times I_j) \tag{2}$$

式(2)中,下标 j 代表组分 H_2 、 He 、 O_2 、 Ar 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2 。不难看出,式(2)中采用了归一算法。由于这些气体的和量一般占泥浆中气体总量的 99.95% 以上,因此归一算法是合理的。

为了检验所建立的分析方法的准确性,在完成方法的校准过程后,要测量空气以及含量分别为 100 mg/L、500 mg/L 和 1% 的三种标准气体,当所得到的结果与标准值(或空气值)一致时,才能开始分析泥浆样品。在分析过程中,还要利用起钻、下钻间隙,分析上述标气,进行质量监控,必要时重新进行方法校准。

由于 CCSD 现场采用的所有标准气体中均不含有 O_2 , 因此无论是方法校准还是例行方法检查,都应该以标准气体中测量得到的 O_2 的含量接近 0 值为基准。如果 O_2 的含量未达到 0,说明气体管路中仍含有残存空气,或者有漏气现象。比如,在回测 100 mg/L 的标准气体(其中 O_2 含量为 0, N_2 接近 99.95%, N_2 之外的各分析组分含量均接近 100 mg/L)时,如果 O_2 的含量为 2000 mg/L,此时 Ar 的测量值会达到大约 200 mg/L,比标准值高出近一倍,这是由残存的空气所造成的,不是仪器或方法

本身的问题。比较理想的情况是图 3 中的从 27 ~ 38 次测量得到的结果。

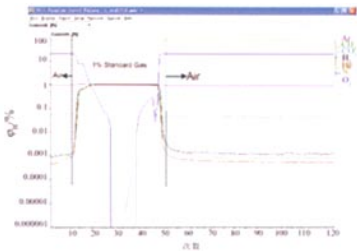


图 3 1% 标准气体回测得到的结果
Fig. 3 Analytical result of 1% standard gas

3 质谱分析精密度和准确度

由 1% 标准气体 30 次测量的统计结果可见 (表 2), 精密度 (RSD) 均优于 2%, 准确度较高。

表 2 1% 标准气体质谱分析的精密度和准确度^①
Table 2 Precision and accuracy tests of the method
for 1% standard gas by mass spectrometry

气体组分	$\varphi_B/\%$				RSD/%
	最小值	最大值	平均值	标准值	
Ar	1.008	1.021	1.018	1.02	0.33
CH ₄	0.9682	0.9844	0.9724	1.02	0.29
CO ₂	1.025	1.045	1.039	1.01	0.39
H ₂	0.9879	1.055	1.024	1.00	1.82
He	1.036	1.079	1.052	1.06	0.84
N ₂	94.79	94.94	94.87	94.88	0.038

① 测量次数 $n = 30$ 。

图 4 是泥浆脱气池空气连续 1624 次测量得到的质谱数据图及统计结果。其中的 CH₄ 因含量接近仪器的检出限, 结果波动较大。H₂ 含量的变化则可能是由于井场中 H₂ 含量的真实变化。其他组分的结果则很稳定, 含量值与空气值也十分吻合。

4 钻井泥浆的在线分析

图 5 是比较典型的 CCSD 现场钻井泥浆在线气体质谱分析的实时数据, 其中包含两个钻井回次的气体分析结果。可以看出, 在钻进过程中, CH₄、CO₂、H₂ 的含量明显升高, He 也略有升高, O₂ 含量下降。钻进过程中, 现场人员根据质谱分析数据中各

组分的含量情况, 决定是否采集异常气体, 或是否报告钻井指挥部 (可能的钻井异常)。这些数据构成了流体剖面的原始资料和流体来源研究的基础。

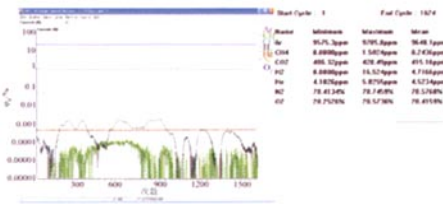


图 4 泥浆脱气池空气连续 1624 次分析结果及统计
Fig. 4 Analytical and statistic results of gas
from mud pool for sequential 1624 times

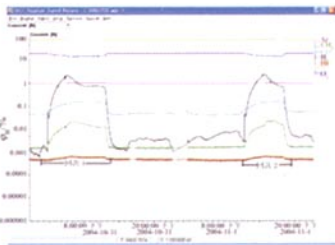


图 5 钻井泥浆在线分析实时数据
Fig. 5 On-site analytical data of gas in drilling mud

5 结语

中国大陆科学钻探流体化学实验室根据钻井现场的实际情况采用了合理的取样装置, 有效地避免了影响采样的各种污染因素及水分的影响, 保证了所测定气体为真实的地下流体。采用了异常气体收集装置, 收集到珍贵的样品, 用以测定其同位素并作进一步研究。采用 OmniStar 型质谱仪在线分析钻井泥浆中的 H₂、He、O₂、N₂、Ar、CH₄ 和 CO₂ 等气体组分。合理地建立仪器的标定方法, 可以及时可靠地监测到地下流体的变化。其精密度优于 2%, 准确度高。通过对泥浆脱气池空气连续 1624 次测量的质谱数据图及测量结果的统计, 其含量值与空气值也十分吻合, 完全满足中国大陆科学钻探现场对分析测试的要求。

(参考文献下转第 8 页)

4 参考文献

- [1] Sikes E L, Farrington J W, Kegwin L D. Use of Alkenone Unsaturation Ratio (U_{32}^k) to Determine Past Sea Surface Temperatures: Core-top SST Calibrations and Methodology Considerations [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1991, 104: 36 - 47.
- [2] Chu G Q, Sun Q, Li S Q, et al. Long-chain Alkenone Distributions and Temperature Dependence in Lacustrine Surface Sediments from China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 4985 - 5003.
- [3] Sun Q, Chu G, Liu G, et al. Calibration of Alkenone Unsaturation Index with Growth Temperature for a Lacustrine Species, *Chrysotila Lamellosa* (Haptophyceae) [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38: 1226 - 1234.
- [4] Sun Q, Chu G Q, Li S Q, et al. Long-chain Alkenones in Sulfate Lakes and Its Paleoclimatic Implications [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49: 2082 - 2086.
- [5] 孙青, 储国强, 李圣强, 等. 硫酸盐型盐湖中的长链烯酮及古环境意义 [J]. *科学通报*, 2004, 19(17): 1789 - 1792.
- [6] 孙青, 储国强. 长链烯酮不饱和度温标研究进展 [J]. *地质地球化学*, 2002, 30(4): 63 - 67.
- [7] Mller P J, Kirst G, Ruhland G, et al. Calibration of the Alkenone Paleotemperature Index U_{32}^k Based on Core-tops from the Eastern South Atlantic and the Global Ocean (60°N - 60°S) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1757 - 1772.
- [8] Prahl F G, Wakeham S G. Calibration of Unsaturation Patterns in Long Chain Ketone Compositions for Paleotemperature Assessment [J]. *Nature*, 1987, 330: 367 - 369.
- [9] Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, et al. Molecular Stratigraphy: A New Tool for Climatic Assessment [J]. *Nature*, 1986, 320(13): 129 - 133.
- [10] 庞楠楠, 迪丽努尔·马力克, 牛蓓, 等. 快速气相色谱法测定食品中的常见防腐剂 [J]. *分析试验室*, 2005, 24(3): 48 - 52.
- [11] Katerina Maštovsk, Steven J Lehotay. Practical Approaches to Fast Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1000(1 - 2): 153 - 180.
- [12] 武杰, 曹磊, 李英明, 等. 快速气相色谱法分析石油饱和烃 [J]. *色谱*, 2004, 22(5): 479 - 481.
- [13] 王兆基, 李伟安. 快速气相色谱法测定蔬菜中菊酯类农药残留量 [J]. *分析化学*, 1998, 26(10): 1247 - 1250.
- [14] Yang S S, Smetena I. 快速气相色谱法在烟草分析中的应用评价 [J]. *烟草科技*, 2000(5): 33 - 35.
- [15] 冯振声, 周伯清. 食品中乳酸的快速气相色谱分析 [J]. *色谱*, 1992, 10(1): 44 - 46.
- [16] 史平, 侯定远. 水中硝基苯的快速气相色谱鉴定 [J]. *环境工程*, 1998, 16(6): 56 - 57.

(参考文献上接第4页)

6 参考文献

- [1] 詹秀春, 罗立强, 李迎春, 等. 中国大陆科学钻探主孔 4906 米附近氦气体异常的解析 [J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 1 - 4.
- [2] 许志琴, 杨经绥, 张泽明, 等. 中国大陆科学钻探终孔及研究进展 [J]. *中国地质*, 2005, 32(2): 177 - 183.
- [3] 孙青, 罗立强, 李圣强, 等. 中国大陆科学钻探主孔 0 - 2000 米的 N_2 , Ar 和 He 流体地球化学 [J]. *岩石学报*, 2006, 20(1): 179 - 184.
- [4] 李圣强, 孙青, 罗立强, 等. 中国大陆科学钻探主孔 0 - 2000 米流体地球化学异常与地震的关系 [J]. *岩石学报*, 2006, 22(7): 2095 - 2102.
- [5] 曾令森, 许志琴, 罗立强, 等. 苏鲁超高压变质岩区深部流体 He - Ar 的系统关系: 中国大陆科学钻探工程在线流体监测的解析 [J]. *岩石学报*, 2005, 21(2): 513 - 520.
- [6] 孙青, 李圣强, 罗立强, 等. 中国大陆科学钻探主孔流体地球化学异常与远强震的关系 [J]. *岩石学报*, 2005, 21(5): 1501 - 1507.
- [7] 李迎春, 张月琴, 张保科, 等. 钻井泥浆样品现场高效液相色谱分析——冷冻与失水两种前处理方法的讨论 [J]. *岩矿测试*, 2005, 24(4): 241 - 244.
- [8] 饶竹, 杨柳, 罗立强, 等. 大陆深钻超高压变质岩中可溶有机质的提取研究 [J]. *岩石矿物*, 2006, 25(3): 257 - 260.
- [9] 唐力君, 李迎春, 王健, 等. 中国大陆科学钻探工程现场实验室采样及样品处理方法探讨 [J]. *中国地质*, 2006, 33(5): 1174 - 1179.
- [10] 詹秀春, 罗立强, 李迎春, 等. 关于 CCSD 主孔 4820 ~ 4930 m 井段气体异常的初步解释 [J]. *中国地质*, 2005, 32(2): 320 - 329.
- [11] 罗立强, 王健, 李松, 等. 中国大陆科学钻探现场分析与地下流体异常识别 [J]. *岩矿测试*, 2004, 23(2): 81 - 86.
- [12] 罗立强, 孙青, 詹秀春. 中国大陆科学钻探主孔 0 - 2000 米流体剖面及流体地球化学研究 [J]. *岩石学报*, 2004, 20(1): 185 - 191.
- [13] 孙青, 李圣强, 罗立强. 中国大陆科学钻探工程主孔地下流体特征及与地震活动的关系初步研究 [J]. *地震*, 2005, 25(1): 15 - 21.
- [14] 李圣强, 孙青, 罗立强, 等. 中国大陆科学钻探主孔流体异常与其附近 2 次 $M_L 3.9$ 级地震的关系 [J]. *中国地质*, 2005, 32(2): 330 - 335.