

## 碳同位素检测值准确度与信号强度之间的关系探讨

咎川莉<sup>1,2</sup>, 罗丽荣<sup>1,2</sup>

(1. 中国石油长庆油田公司勘探开发研究院, 陕西 西安 710018;

2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 陕西 西安 710018)

**摘要:**为了满足油气田科研工作的需要,为勘探开发提供准确的数据,利用 GC-C-IRMS 技术对鄂尔多斯盆地的天然气样品进行在线碳同位素分析。由于该盆地天然气中甲烷含量很高,乙烷等重烃含量很低,要获得乙烷、丙烷等组分准确的碳同位素值,通常需要通过两次进样完成对一个样品的分析。经过多次反复实验,发现 Almp 44 mV 信号强度与检测值之间有一定的关系,当 Almp 44 mV 信号强度小于 190 mV 时,数据的稳定性变差,接近和超出误差范围的样品数增多;当信号强度大于 190 mV 时,数据基本趋于稳定。此方法在实际应用时,一般应结合其他地球化学参数使用。掌握此规律后,只要仪器稳定,环境温度恒定,每次检测样品的 Almp 44 mV 信号强度大于 190 mV,就可认为该数据比较可靠。

**关键词:**碳同位素值;信号强度;检测值;色谱-热转换-质谱(GC-C-IRMS)

**中图分类号:**O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2014)01-0090-07

**doi:**10.7538/zpxb.2014.35.01.0090

## Discussion on the Relationship Between Carbon Isotope Value Precision and Signal Intensity

ZAN Chuan-Li<sup>1,2</sup>, LUO Li-rong<sup>1,2</sup>

(1. *Exploration and Development Research Institute, Petrol China Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China;*

2. *Low-permeability Oil and Gas Exploration and Development of National Engineering Laboratory, Xi'an 710018, China*)

**Abstract:** In order to meet the research work of oil and gas field and provide precise data for exploration and development, the carbon isotope value of gas samples of Ordos-basin were determined by GC-C-IRMS. The composition of gas in the field showed that the content of methane was high, while that of ethane, propane and heavier hydrocarbons were low. Therefore, the accurate carbon isotope value of ethane and propane was obtained by two injections. Through repeated experiments, it is found that the signal intensity of Almp 44 mV has a correlation with detection value. When the signal intensity of Almp 44 mV is less than 190 mV, the data stability becomes worse, and the number of samples is close to and be-

收稿日期:2013-04-15;修回日期:2013-06-08

作者简介:咎川莉(1965~),女(汉族),陕西三原人,工程师,从事有机地球化学同位素检测。E-mail:zcl1\_cq@petrochina.com.cn

yond error range increased, when the signal intensity of Almp 44 mV is higher than 190 mV, the detection value tends to be stable. When in use, the carbon isotope value shall be combined with other geochemical parameter. As long as the instrument is stable, the environment temperature is constant, the data can be considered reliable, when Almp 44 mV signal strength is higher than 190 mV.

**Key words:** carbon isotope value; signal intensity; detection value; gas chromatography-thermoconversion-mass spectrometry(GC-C-IRMS)

天然气中各组分碳同位素值在天然气的成因类型、运移、成藏等方面的研究中发挥着越来越大的作用<sup>[1-2]</sup>。碳同位素值主要受天然气的生成母质类型、生成母质热演化程度、天然气运移、成藏距离及其散失、保存、样品采集装置、分析方法等因素影响<sup>[3-4]</sup>。一般认为,生成母质类型越好,天然气烃类组分碳同位素相对偏轻<sup>[5]</sup>;生成母质热演化程度越高,甲烷碳同位素偏重;运移距离越长,碳同位素相对偏轻<sup>[6-7]</sup>。天然气取样装置的不同,可对数据的检测结果产生很大的影响<sup>[8-9]</sup>,而且数据的准确度直接影响成因类型的划分。不同的进样量产生不同的信号强度,因此碳同位素检测值准确度与信号强度之间的关系是值得探讨的。本工作将有关的天然气在线分析资料进行搜集整理,寻找碳同位素检测值的准确度与信号强度之间的规律,并通过反复实验,验证结论的可靠性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器组成及样品

检测仪器主要由 HP6890 气相色谱仪、热转换炉和 DELTAplusXP 气体同位素质谱仪组成。天然气各组分经 GC 分离后,依次进入热转换炉进行反应,在 940 °C 高温下生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,少量的 CO<sub>2</sub> 随载气进入接口部分,并在接口部分分流量过量的载气,CO<sub>2</sub> 气体进入质谱仪进行同位素比值的测定。微量注射器规格为 50、100、500、1 000 μL。所检测的样品均为排水取气法收集的鄂尔多斯盆地不同层位的天然气样品或钢瓶气样。

### 1.2 实验条件

**1.2.1 环境温度** 环境温度为(22±3)°C,要求基本保持恒定。因为温度的变化除了影响仪器整体的正常工作外,还会影响收集器部分高阻值的微小变化,导致在线分析的偏差增大。

**1.2.2 色谱条件** 为了使分析样品实现良好的色谱分离,根据样品特性选择弱极性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。优化的色谱分离条件是:色谱分流流速 30 mL/min;柱前压力 6.895×10<sup>4</sup> Pa;参考气柱前压力 3.448×10<sup>4</sup> Pa;气化室温度 240 °C;升温程序:起始温度 50 °C,保持 10 min,以 12 °C/min 升温至 240 °C,保持 10 min。

**1.2.3 质谱条件** 加速电压 3 kV,电子轰击离子源,阱电压 40.0 V,电子能量 100 eV,发射电流 1.5 mA,接收器为多接收法拉弟杯。

当质谱系统的真空度达到 1.8×10<sup>-6</sup>~3.0×10<sup>-6</sup> Pa 时,打开色谱与质谱间的侧阀,此时整个系统的真空度降为 2.4×10<sup>-4</sup> Pa。打开离子源灯丝做系统稳定性测试,当连续 3 次的标准偏差都小于 0.07 时,认为仪器已经处于稳定状态,可以进行样品分析。否则,质谱仪的瞬间不稳定可能导致数据的变化很大。因为天然气的组分简单,不需要进行背景校正<sup>[10-11]</sup>。

### 1.3 测定步骤

鄂尔多斯地区大部分天然气样品中甲烷含量很高,基本属于干气,所以,通常采取两次进样的方法来完成样品的分析,以得到准确的甲烷、乙烷等组分的碳同位素数据。一般情况下,需将二氧化碳参考气的 Almp 44 mV、Almp 45 mV、Almp 46 mV 信号强度手动调到 6 000、7 000、8 000 mV 左右,且第 1 针样品的进样量控制在 5~10 μL,尽可能使甲烷峰的信号强度和二氧化碳参考气的信号强度相匹配,这样测定的数据更准确。分析所得的甲烷碳同位素数据示于图 1。进第 2 针时,将第 1 针样品中乙烷峰和参考气的信号强度进行对比来推算进样量,尽可能使乙烷和参考气的信号强度相匹配,进样前切换质谱分析条件,在 250 s 前把甲烷反吹掉,其信号强度图示于图 2。

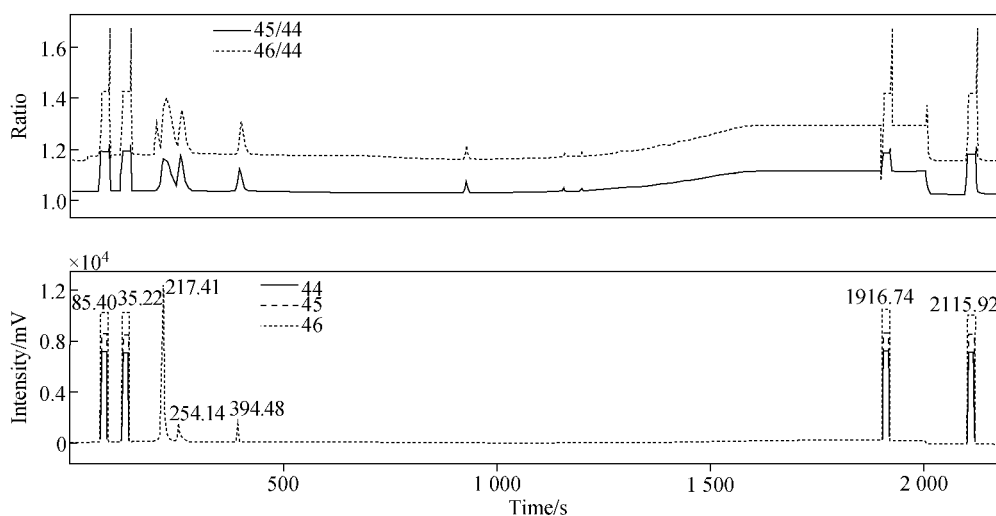


图 1 天然气中甲烷和参考气的信号强度图

Fig. 1 The signal intensity of methane and reference gas in natural gas

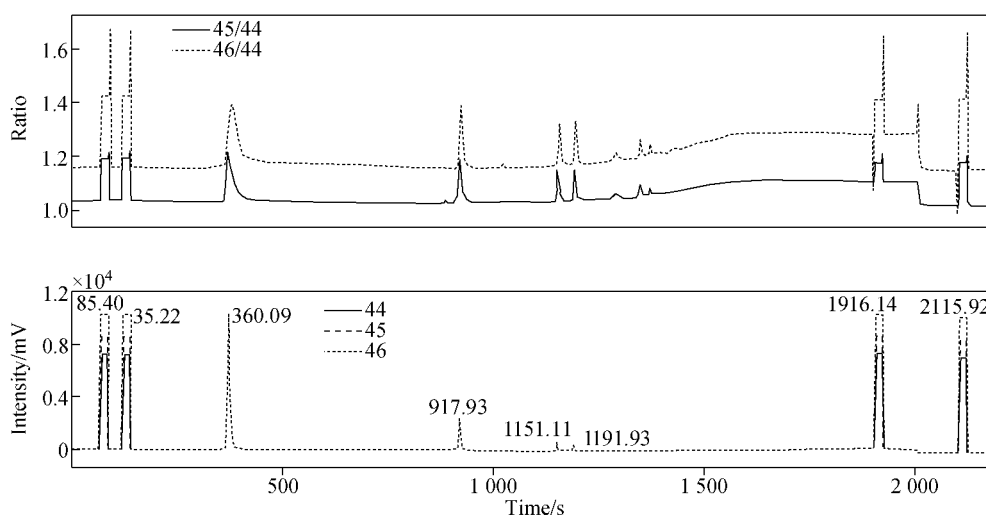


图 2 天然气中乙烷,丙烷和参考气的信号强度图

Fig. 2 The signal intensity of ethane, propane and reference gas in natural gas

## 2 结果和讨论

### 2.1 不同进样量的数据稳定性分析

在进行天然气单体烃的碳同位素组成分析时,需要使用与样品类型一致的相对工作标样,并在相同的条件下进行分析。该工作标样需与其他同位素实验室进行比对实验,要求测试结果吻合度较好。由于对在线碳同位素的分析条件要求很高,随时发生的不确定因素都可能导致数据的稳定性变差<sup>[12-13]</sup>。因此,对重烃组分含量较高的同一样品,采用不同的进样量进行分析,研究其数据的稳定性,结果表明,每个样品甲烷碳同位素平均值与每次实测值的偏差均在误差

要求的范围之内( $\pm 0.3\%$ )<sup>[8]</sup>。在 29 个乙烷碳同位素数据中,有 1 个数据超出了误差范围,占全部样品数的 3.4%;在 28 个丙烷碳同位素数据中,有 5 个数据超出了误差范围,占全部样品数的 17.9%,详细数据列于表 1。鄂尔多斯盆地天然气中甲烷含量高,甲烷 Almp 44 mV 峰与 CO<sub>2</sub> 参考气 Almp 44 mV 峰的信号强度匹配,数据的稳定性大大提高;乙烷的信号强度次之;丙烷的信号强度最弱。说明同一台仪器,样品信号强度和 CO<sub>2</sub> 参考气的信号强度越匹配,检测的数据越稳定。

表 1 不同进样量与数据稳定性的关系  
Table 1 The relationship between different injection volume and data stability

井号	层位	甲烷	误差	乙烷	误差	丙烷	误差	进样量/ $\mu\text{L}$
苏 243	盒 8 下	-26.848	0.074	-29.007	-0.054	-30.088	-0.466	50
		-26.681	-0.093	-29.235	0.174	-30.928	0.374	100
		-26.940	0.166	-29.089	0.028	-30.622	0.068	150
		-26.628	-0.146	-28.912	-0.149	-30.579	0.025	200
		平均值	-26.774		-29.061		-30.554	
桃 27	盒 8 山 1	-30.235	0.204	-22.437	0.311	-24.723	-0.327	6
		-29.901	-0.130	-21.875	-0.251	-24.761	-0.289	10
		-29.958	-0.073	-21.916	-0.210	-24.950	-0.100	14
				-22.193	0.067	-25.586	0.536	180
				-22.210	0.084	-25.230	0.180	220
平均值	-30.031		-22.126		-25.050			
孤 1		-39.681	-0.097	-26.224	-0.204			10
		-39.875	0.097	-26.638	0.210	-25.117	0.248	50
				-26.423	-0.005	-24.895	0.026	100
						-24.673	-0.196	200
						-24.792	-0.077	900
平均值	-39.778		-26.428		-24.869			
解析气		-53.531	-0.071					5
		-53.573	-0.029	-44.268	-0.037			10
		-53.603	0.001	-44.318	0.013	-36.431	-0.054	15
		-53.649	0.047	-44.294	-0.011	-36.507	0.022	20
		-53.652	0.050	-44.339	0.034	-36.516	0.031	25
平均值	-53.602		-44.305		-36.485			
榆 187	山 23	-27.800		-34.507	0.172			10
				-34.192	-0.143	-35.154	0.008	550
				-34.306	-0.029	-35.139	-0.008	500
		平均值		-34.335		-35.147		
苏 363	盒 8	-34.034	0.008	-24.168	-0.076	-24.664	-0.235	6
		-34.019	-0.008	-24.531	0.287	-25.301	0.402	10
				-24.033	-0.211	-24.732	-0.167	40
平均值	-34.027		-24.244		-24.899			
苏 219	盒 8	-27.900						10
				-27.330	-0.045	-28.710	-0.030	400
				-27.420	0.045	-28.770	0.030	500
		平均值		-27.375		-28.740		
陕 437	盒 8	-28.810						10
				-31.770	-0.025	-30.070	-0.045	300
				-31.820	0.025	-30.160	0.045	400
		平均值		-31.795		-30.115		
桃 22	山 1	-36.120		-25.480	0.027	-25.630	-0.013	10
				-25.260	-0.193	-25.610	-0.033	30
				-25.620	0.167	-25.690	0.047	60
		平均值		-25.453		-25.643		

## 2.2 天然气中不同信号强度乙烷碳同位素的分析

天然气中乙烷含量很低,要获得乙烷碳同位素的准确数据则较困难,必须通过两次进样才能获得。本研究对同一个天然气样品的乙烷碳同位素进行了不同进样量,不同信号强度的分析,发现将第 1 针进样量控制在 5~10  $\mu\text{L}$  左右,个别样品的乙烷碳同位素数据可以测出,但它与参考气的信号强度相差很远,数据是否可靠,值得进一步探讨。第 1 针分析甲烷时,在 5 组少量乙

烷碳同位素数据中,只有 1 组数据的 Almp 44 mV 信号强度是 189 mV,该组数据与 5 次平均值的误差大于  $\pm 0.3\%$ ,其余 4 组数据均在误差范围之内,Almp 44 mV 峰的信号强度均在 190 mV 以上;第 2 次分析时,加大进样量使乙烷 Almp 44 mV 峰的信号强度和参考气 Almp 44 mV 峰的信号强度匹配,发现 6 次测定的平均值与每次实测值的误差均在误差要求的范围内,且信号强度匹配度越高,数据误差越小,结果列于表 2。

表 2 同一样品中乙烷碳同位素数据两次分析结果对比

Table 2 The results comparison of carbon isotope value of ethane of two tests

分析项次	参考气 Almp 44 mV	样品 Almp 44 mV	$\delta^{13}\text{C}_2/\%$	平均值	平均值与实测值的误差
第一次	4 331	189	-26.568		-0.627
	6 220	231	-27.445		0.25
	6 243	190	-27.442	-27.195	0.247
	5 975	246	-27.189		-0.006
	7 014	260	-27.330		0.135
第二次	6 369	6 635	-27.117		-0.086
	7 177	7 363	-27.243		0.04
	6 086	6 257	-27.15	-27.203	-0.058
	7 283	7 359	-27.253		0.05
	7 126	7 165	-27.212		0.009
	6 997	7 014	-27.242		0.039

如前所述,在信号强度相匹配的情况下数据的稳定性较好,那么,在信号强度较弱的情况下误差有多大呢?本工作统计了近几年来第 1 针所分析的乙烷 Almp 44 mV 峰的信号强度,发现均在 100~300 mV 之间,并与第 2 针的乙烷碳同位素数据进行对比,结果表明,在该数据信号强度匹配的情况下数据是可靠的,示于图 3。由图 3 可见,样品和  $\text{CO}_2$  参考气 Almp 44 mV 两者信号强度的差值越大,导致误差的可能性越大。在 Almp 44 mV 值小于 190 mV 样品中,分析误差大于或者接近于  $\pm 0.3\%$  的占样品总数的 70.37%;在 Almp 44 mV 值大于 190 mV 样品中,分析误差大于或者接近于  $\pm 0.3\%$  的占样品

总数的 9.5%。由此可见,信号强度大于 190 mV,乙烷碳同位素数据基本是真实可靠的。

导致数据误差变大的影响因素有很多:1)良好的色谱分离是获得天然气中单个组分准确碳同位素数据的前提,因此,需要优化色谱分离方法,及时更换老化柱子和衬管,确保分离良好<sup>[14-15]</sup>;2)如果发现“工作变样”的碳同位素数据变负,说明氧化炉的活性变差,组分燃烧不完全导致误差增大;3)瞬间的电压不稳定;4)室温的明显变化;5)较强的机械震动,如高压气瓶使用到最后气体纯度降低;6)偶尔的人为因素等<sup>[16-17]</sup>。只要克服这些影响因素,同时参照乙烷峰的信号强度,则可以判断数据的准确性。

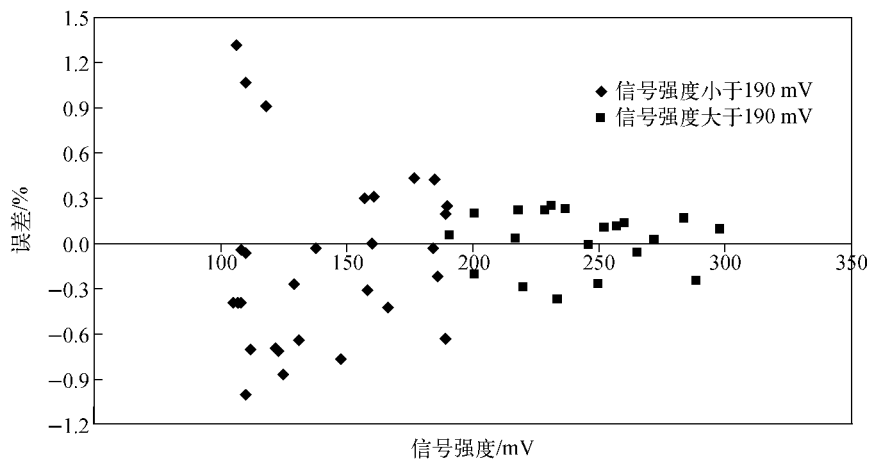


图 3 乙烷不同信号强度与数据准确度之间的误差比较

Fig. 3 The error comparison of different signal intensity and data precision of ethane

### 3 结论

在分析天然气样品中各组分的碳同位素时,一般情况下第 1 次分析甲烷碳同位素,进样量控制在  $5 \sim 10 \mu\text{L}$  左右,同时根据乙烷和参考气 Almp 44 mV 峰的信号强度大小的对比来推算第 2 针分析乙烷的进样量。

当乙烷 Almp 44 mV 峰的信号强度小于 190 mV 时,数据的稳定性变差,碳同位素值基本不可靠。反之,数据基本趋于稳定,偶尔也有一些数据的误差超出范围,所以建议将此方法结合其他地球化学参数一起使用。

#### 参考文献:

- [1] 戴金星. 各类烷烃气的鉴别[J]. 中国科学 B 辑, 1992, 22(2): 185-193.  
DAI Jinxing, Identification of different alkane gas [J]. Science in China: Series B, 1992, 22(2): 185-193(in Chinese).
- [2] 王大瑞. 油气稳定同位素地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000.
- [3] FUEX A N. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration [J]. Geochem Exploration, 1997, 7: 155-188.
- [4] 戴金星. 天然气碳氢同位素的特征和各类天然气的识别[J]. 天然气地球科学, 1993, 4(2/3): 1-40.  
DAI Jinxing, Carbon and hydrogen isotopic compositions and origin identification of different types napes natural gas [J]. Natural Gas Geoscience, 1993, 4(2/3): 1-40(in Chinese).
- [5] 杨 华, 张文正, 管川莉, 等. 鄂尔多斯盆地东部

奥陶系盐下天然气地球化学特征及其对靖边气田气源再认识[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(1): 8-14.

YANG Hua, ZHANG Wenzheng, ZAN Chuanli, et al. Yanxia gas reservoir in the ordovician at the east of ordos basin: Geochemical characterization and significance for reunderstanding [J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(1): 8-14(in Chinese).

- [6] 彭平安, 邹艳荣, 傅家谟. 煤成气生成动力学研究进展[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(3): 297-306.  
PENG Pingan, ZOU Yanrong, FU Jiamo. Progress in generation kinetics studies of coal-derived gases [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(3): 297-306(in Chinese).
- [7] 黄海平, 徐晓宏. 天然气同位素特征及作用[J]. 石油与天然气地质, 1997, 18(3): 136-139.  
HUANG Haixing, XU Xiaohong. Isotopic properties of natural gas and its effect [J]. Oil and Gas Geology, 1997, 18(3): 136-139(in Chinese).
- [8] 王东良, 马成华, 李 剑, 等. 取样装置对天然气碳同位素检测结果的影响[J]. 天然气地球科学, 2011, 21(2): 345-349.  
WANG Dongliang, MA Chenghua, LI Jian, et al. The effect of gas sampler on carbon stable isotope value of natural gas [J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 21(2): 345-349(in Chinese).
- [9] 管川莉, 马 军, 吴 凯, 等. 气体取样容器对烃类碳同位素值得影响分析[J]. 低渗透油气田, 2012, 17(1/2): 125-128.  
ZAN Chuanli, MA Jun, WU Kai, et al. Influences about gas collecting containers on carbon isotope value of hydrocarbon [J]. Low Permeability Oil &



- Gas Fields, 2012, 17(1/2): 125-128 (in Chinese).
- [10] 张文正, 关德师. 液态烃分子系列碳同位素地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999.
- [11] 张文正, 裴 戈. 原油轻烃单体系列 GC/C/MS 在线碳同位素分析方法[J]. 石油实验地质, 1992, 14(3): 115-127.  
ZHANG Wenzheng, PEI Ge. A series of on-line carbon isotopic analyses of monomeric hydrocarbons in crude oil by GC/C/MS [J]. Experimental Petroleum Geology, 1992, 14(3): 115-127 (in Chinese).
- [12] 孙明良. 影响烃类天然气中稀有气体同位素准确测量的干扰因素与消除途径[J]. 质谱学报, 2001, 22(2): 46-52.  
SUN Mingliang. Discussion and elimination of interferences in measurement of isotopic ratio of noble gases in hydrocarbon natural gases[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2001, 22(2): 45-52 (in Chinese).
- [13] 孙明良, 王宗礼. 影响天然气中氦同位素测定结果的几个主要因素[C]. 同位素地质新进展: 技术、方法、理论与应用学术研讨会论文集(摘要), 2003: 99-100.
- [14] 廖永胜. 氢同位素分析方法[J]. 陆相石油地质, 1990, (3): 80-81.  
LIAO Yongsheng. Analytical methods of hydrogen isotopic composition[J]. Nonmarine petroleum geology, 1990, (3): 80-81.
- [15] 李立武, 杜 丽. 天然气单体烃氢同位素组成质谱分析[J]. 质谱学报, 2004, 25(4): 249-252.  
LI Liwu, DU Li. Analysis of hydrogen isotopic composition in single hydrocarbon by mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2004, 25(4): 249-252 (in Chinese).
- [16] 周建伟, 李术元, 苟文广. 气相色谱同位素比值质谱法在线测定天然气稳定碳同位素[J]. 分析化学, 2005, 33(10): 151-156.  
ZHOU Jianwei, LI Shuyuan, GOU Wenguang. On-line measurement of carbon isotopes of natural gas by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(10): 151-156 (in Chinese).
- [17] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

### 第 33 届中国质谱学会学术年会通知(第一轮)

为加强国内学者与亚洲和大西洋地区质谱工作者的学术交流与合作, 推动我国质谱及相关科研领域的发展, 由中国质谱学会主办, 北京大学化学与分子工程学院承办的“第 33 届中国质谱学会学术年会”和“5th Asia Oceania Mass Spectrometry Conference (第五届亚洲与大西洋洲质谱会议)”将于 2014 年 7 月 16~19 日在北京大学召开。

本次会议将以大会报告、主题报告和墙报形式开展多领域质谱同行间的学术交流。会议将邀请亚洲和大西洋地区以及国际质谱专家参会并作报告。会议为鼓励青年质谱工作者和研究生参会交流, 特设立青年报告专场, 并评选优秀青年论文奖(第一作者年龄不大于 35 岁)和优秀墙报奖, 并颁发奖金和证书。

会议论文征文范围: 质谱相关领域尚未发表的研究成果和综述报告, 具体为(包括但不限于): 1) 质谱基础研究; 2) 有机质谱技术及应用; 3) 生物质谱技术及应用; 4) 质谱技术及其仪器研发; 5) 无机质谱技术及应用; 6) 同位素质谱技术及应用; 7) 质谱在其他方面的应用。

通知下载: <http://www.antpedia.com/attachments/d15/pdf/5thAOMSCtongzhi.pdf>

报名回执下载: <http://www.antpedia.com/attachments/d15/word/5thAOMSCHuizhi.docx>

中国物理学会质谱分会  
北京大学化学与分子工程学院  
2013 年 11 月 21 日