

团 体 标 准

T/QGCML XXXX—XXXX

天然气中氦、氖同位素组成测定 气体同位素质谱法

Determination of helium and neon isotopic compositions in natural gas - Gas isotope mass spectrometry method

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

全国城市工业品贸易中心联合会 发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由 提出。

本文件由全国城市工业品贸易中心联合会归口。

本文件主要起草单位：

本文件主要起草人：

天然气中氦、氖同位素组成测定 气体同位素质谱法

1 范围

本标准规定了使用气体同位素质谱法测定天然气中氦(He)、氖(Ne)同位素组成的原理、仪器设备、样品采集与处理、测定步骤、结果计算及质量控制等技术要求,适用于天然气勘探开发、地球化学研究及稀有气体资源评估等领域。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 13609-2017《天然气取样导则》

GB/T 27894.3-2011《天然气 在一定不确定度下的气相色谱分析法 第3部分:用两根填充柱测定氢、氦、氮、一氧化碳、二氧化碳、C1至C5和C6+的烃类组分》

GB/T 35211-2017《稳定同位素质谱仪通用技术条件》

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

3.1

气体同位素质谱法

通过电子轰击离子源将气体分子离子化,利用磁场分离不同质量数的同位素离子,最终由检测器记录离子束强度以获得同位素比值的分析方法。

3.2

同位素丰度

同一元素不同同位素的原子数占总原子数的百分比。

3.3

峰高比法

通过比较标准样品与待测样品中特定同位素峰高的比值,计算待测样品同位素组成的方法。

4 方法原理

天然气样品经纯化系统去除活性气体(如CH₄、CO₂等)及干扰组分(如Ar、Kr等)后,氦、氖同位素被导入高分辨率气体同位素质谱仪。在电子轰击离子源中,气体分子被电离为带电离子,经磁场分离后,不同质量数的同位素离子被检测器捕获,通过测量离子束强度比值计算同位素组成。

5 仪器设备

气体同位素质谱仪:分辨率 ≥ 5000 (10%峰谷定义),灵敏度 $\geq 1 \times 10^{-12}$ A/mbar,配备电子轰击离子源及多接收检测器。

纯化系统:

活性炭冷阱:液氮温度(-196℃)下吸附活性气体,控制温度范围30K-300K。

海绵钛炉:工作温度800℃,用于去除氢等干扰组分。

锆铝吸气泵:室温下吸附氢等残留气体。

真空系统:包括机械泵、分子泵、离子泵,极限真空度 $\leq 1 \times 10^{-9}$ mbar。

进样系统:配备高真空阀门及薄膜真空计,进样量控制精度 ± 0.1 mL。

6 样品采集与处理

采样要求：

按GB/T 13609-2017规定，使用不锈钢或铜制采样瓶，采样前用天然气置换瓶内空气3次以上。

采样压力控制在1-5 MPa，避免液态水进入采样瓶。

样品纯化：

将样品导入纯化系统，依次通过活性炭冷阱（液氮温度）、海绵钛炉（800℃）、锆铝吸气泵，去除CH₄、CO₂、H₂等干扰组分。

纯化后气体中氦、氖纯度≥99%，残留Ar、Kr等组分浓度≤1×10⁻⁹ mol/mol。

7 测定步骤

仪器调试：

开启质谱仪，预热2小时至稳定状态。

调整离子源电压至70 eV，发射电流1.5 mA，加速电压10 kV。

校准磁场扫描范围，确保³He、⁴He、²⁰Ne、²²Ne同位素峰清晰分离。

标准样品测定：

引入空气氦标准样品（³He/⁴He=1.38×10⁻⁶），连续测量3次，计算峰高比相对标准偏差（RSD）≤1%。

样品测定：

将纯化后的天然气样品导入质谱仪，记录³He、⁴He、²⁰Ne、²²Ne峰高。

每个样品重复测定3次，取平均值作为最终结果。

8 结果计算

空白试验：每批次样品测定前，用高纯氮气（99.999%）进行空白试验，³He、²²Ne峰高应低于检测限。

平行样测定：每10个样品插入1个平行样，³He/⁴He比值相对偏差≤5%，²⁰Ne/²²Ne比值相对偏差≤3%。

标准物质验证：使用国家二级标准物质（如GBW04401氦同位素标准气体）进行验证，测定值与标准值偏差应在不确定度范围内。

9 注意事项

纯化系统需定期再生活性炭冷阱，避免吸附饱和和影响纯化效率。

质谱仪离子源需定期清洗，防止污染导致峰形畸变。

操作人员需佩戴防静电手套，避免人体静电损坏仪器。