

何峻, 李忠煜, 赵江华, 等. 氦罐顶气样品采集及保存有效期实验研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 159 - 163.

HE Jun, LI Zhong-yu, ZHAO Jiang-hua, et al. Study on Collection and Storage Stability Experiment of Helium Headspace Gas[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 159 - 163.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201704110052】

氦罐顶气样品采集及保存有效期实验研究

何峻, 李忠煜, 赵江华, 韩伟, 朱津蕊

(中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 氦气是一种不可或缺的稀有战略性物资, 本文针对土壤氦气资源调查中氦气样品的顶空气采样方法, 利用气相色谱仪的热导检测器, 以氦气为对象, 采用氦气标准气体研究了氦罐顶气的储存容器、保存介质、保存温度及保存期限。结果表明: 玻璃材质的罐顶气瓶、饱和食盐水、低温、倒置保存是氦罐顶气样品的最佳保存方法; 氦罐顶气在常温下的保存期限约为 2 个月, 在低温冷藏(4℃)条件下的保存期限为 3 个月。因此, 本研究提出氦气的罐顶气采集方法为: 在 500 mL 玻璃气瓶中采集规定深度的新鲜土壤样品, 然后注入饱和食盐水, 留有约 50 mL 的空间, 再用硅胶塞密封, 倒置保存。针对常温和冷藏条件下保存的氦罐顶气应在相应的保存期限内完成检测, 可以确保检测数据的准确性。

关键词: 氦罐顶气; 常温保存; 低温冷藏保存; 保存期限; 气相色谱法

要点:

(1) 玻璃容器、饱和食盐水和低温是氦罐顶气样品的最佳保存条件。

(2) 氦罐顶气在低温条件下可以保存 3 个月。

(3) 氦罐顶气在常温下的保存期限大约是 2 个月。

中图分类号: O657.71; O613.11 **文献标识码:** B

氦在整个宇宙中是含量仅次于氢的气体, 按质量计达 23%, 但氦在地球中含量极少, 空气中氦的含量约为 5.2×10^{-6} 。氦气是六种稀有气体之一, 其特殊的物理化学性质, 尤其是在低温下成为液体的特性和化学性质惰性, 使氦气在国防工业、航天工业、核工业、临床医学、化学工业等高科技领域都有广泛应用, 是一种不可或缺的稀有战略性物资^[1-4]。当前氦气资源全球分布严重不均, 从富氦天然气中提取是目前唯一获取氦气的方法^[1]。天然气中的非烃气体通常包括 CO₂、N₂、H₂、H₂S、Hg、He 和 Ar 等, 这类气体一般以微量组分存在于其他烃类气藏中。非烃气体在一定地质条件下也可聚集形成具有开发价值的非烃气藏^[5-7]。罐顶气采样是油气化探领域中分析土壤解析气的一种样品采集方法, 详见油气地球化学勘探试样测定方法(GB/T29173—

2012), 该方法主要用于油气田轻烃、氦(氦/氢)等稀有气体的检测, 其中氦气样品采集的方法有顶空气采样、瓶装土采样、游离气采样和井中气采样。顶空气采样是在野外采集新鲜的土壤样品, 迅速装入已有 100 mL 饱和食盐水的顶空气瓶中, 留取一定空间, 待平衡后测定顶空气体^[8]。

在氦气顶空气采样中, 影响氦气含量的因素有储存容器、液体介质、保存温度和保存时间。本研究重点探讨顶空气采样, 采用氦气标准气体, 以不同方法保存处理, 用气相色谱仪检测分析结果, 以期筛选出合适的氦气保存方法, 并进一步探讨在该采样和保存方法条件下氦罐顶气的有效保存时间, 拟为土壤氦气资源调查的氦气样品采集方法提供实验依据和理论指导。

收稿日期: 2017-04-11; 修回日期: 2017-11-20; 接受日期: 2018-01-04

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程项目——矿区与油气田周边水质分析公共检测平台(2013FWTP-02)

作者简介: 何峻, 硕士, 助理工程师, 从事化学分析测试工作。E-mail: 274980724@qq.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

GC-2014 气相色谱仪(日本岛津公司),工作条件为^[9-12]:热导检测器(TCD)温度 150℃;PQ 填充柱,13x 分子筛色谱柱,柱温箱温度为 40℃;载气为高纯氮(99.999%),载气流速 22 mL/min;采用 2 mL 定量环进样,反吹电磁十通转换阀的切换时间为 0.80 min。

1.2 实验材料

氦气标准气体(购自中国计量科学院化学计量与分析科学研究所): 5.1×10^{-6} mol/mol, 10.3×10^{-6} mol/mol, 19.8×10^{-6} mol/mol, 30.4×10^{-6} mol/mol, 50.0×10^{-6} mol/mol。

500 mL 罐顶气瓶(塑料材质),500 mL 罐顶气瓶(玻璃材质)。

氯化钠(分析纯),自来水,纯净水(“娃哈哈”品牌,1.5 L 纯净水)。

1.3 实验方法

1.3.1 氦罐顶气的储存容器选择实验

选用市场上常见的塑料和玻璃两种材质的罐顶气瓶进行实验。在罐顶气瓶中注满饱和食盐水,封闭瓶口;再采用排水法分别加入 50.0×10^{-6} mol/mol 标准气体 50 mL,密封、倒置、常温保存,每种处理 5 个重复;然后在 1 个月后检测不同罐顶气瓶中的氦气含量。

1.3.2 氦罐顶气的保存介质选择实验

分别采用自来水、纯净水、饱和食盐水为保存介质进行实验。统一采用玻璃材质罐顶气瓶,依次采用排水法在罐顶气瓶中加 50.0×10^{-6} mol/mol 标准气体 50 mL,密封倒置常温保存 1 个月,每种处理 5 个重复,然后检测罐顶气瓶中的氦气含量。

1.3.3 氦罐顶气的储存环境温度影响实验

采用常温保存和冰柜冷藏(4℃)保存这两种方式进行实验。统一采用玻璃材质罐顶气瓶和饱和食盐水为保存介质,用排水法在罐顶气瓶中加 50.0×10^{-6} mol/mol 标准气体 50 mL,在不同的温度下(常温、冰柜)保存 1 个月,每种处理 5 个重复,然后检测罐顶气瓶中的氦气含量。

1.3.4 氦罐顶气的保存期限实验

在实际应用中,样品的采集和储存不可能一直处于低温环境下,因此采用常温保存和冰柜冷藏(4℃)保存这两种方式来研究氦罐顶气的保存期限。实验中统一采用玻璃材质罐顶气瓶和饱和食盐水为保存介质,用排水法在罐顶气瓶中加标准气

体 100 mL。标准气体采用 10.3×10^{-6} mol/mol、 50.0×10^{-6} mol/mol 两个浓度。在不同的温度下(常温、冰柜)保存,每种处理 5 个重复,测量初始值,然后检测保存 7 天、15 天、21 天、30 天、60 天、90 天、120 天和 150 天时每一个罐顶气瓶中不同时间的氦气含量。

1.4 标准曲线与精密度

1.4.1 标准曲线

采用外标法定量,在选定的气相色谱工作条件下,通过注射器将不同浓度梯度的氦气标准气体 5.1 、 10.3 、 19.8 、 30.4 、 50.0 ($\times 10^{-6}$ mol/mol) 依次进样,测定出峰面积依次为 1.83 、 3.76 、 7.31 、 11.64 、 18.26 ($\times 25 \mu\text{V} \cdot \text{S}$),根据氦气标准气体浓度(y)和出峰面积(x)绘制标准曲线。最后得到氦气标准曲线为 $y = 0.3697x$,相关系数 $R^2 = 0.9991$ 。

1.4.2 精密度

用绘制的标准曲线对 50.0×10^{-6} mol/mol 氦气标准气进行 10 次检测,检测结果 ($\times 10^{-6}$ mol/mol) 依次为 50.4 、 49.9 、 49.3 、 50.7 、 49.5 、 49.4 、 50.6 、 49.6 、 49.1 、 49.8 。10 次测量的平均值为 49.83×10^{-6} mol/mol,标准偏差为 0.56×10^{-6} mol/mol,相对标准偏差为 1.12% 。由此可以看出,气相色谱标准曲线的检测数据分散程度较小,精密度很高,可以保证氦气测量结果的准确性。

2 结果与讨论

2.1 氦罐顶气在不同储存容器的保存效果

通过塑料瓶和玻璃瓶保存氦气的实验数据见表 1。由表 1 可以看出:塑料瓶保存的氦气在 1 个月后平均含量下降 10.6% ,玻璃瓶保存的氦气在 1 个月后平均含量下降 3.7% 。实际采样分析中,氦罐顶气在野外采样后再送到实验室检测需要一定时

表 1 不同储存容器处理的氦罐顶气瓶中氦气测量结果

Table 1 Analytical results of helium headspace gas in different storage conditions

储存条件	初始的氦气平均值 ($\times 10^{-6}$ mol/mol)	保存后的氦气测量平均值 ($\times 10^{-6}$ mol/mol)	保存前后氦气 变化率(%)
塑料瓶	44.23	39.55	-10.6
玻璃瓶	44.29	42.64	-3.7
自来水	40.99	35.32	-13.8
纯净水	42.09	37.65	-10.5
饱和食盐水	44.29	41.80	-5.6
常温	44.29	41.80	-5.6
4℃冰柜	44.21	44.75	1.2

间,本研究认为在这段保存时间内样品的含量变化应在10%以内,以减少储存过程对样品检测数据的影响。因此罐顶气瓶应选用玻璃材质的储气瓶进行采样保存,这与周强等^[12]和范树全^[13]的研究结果一致。

2.2 氦罐顶气在不同储存介质中保存效果

通过自来水、纯净水、饱和食盐水的氦气保存对比实验数据(表1)可以看出:自来水对氦气样品初始值的影响最大,饱和食盐水的影响最小;氦气样品在这三种介质中保存一个月后,氦气的平均含量依次下降13.8%、10.5%和5.6%,饱和食盐水对难溶于水的氦气储存影响最小。饱和食盐水对氦气储存影响小的原因,可能是饱和食盐水中含有大量的 Na^+ 、 Cl^- ,填充了 H_2O 分子间隙,从而减少了氦气在水中的溶解度。这符合亨利定律的原理,He在高盐度下(4 mol/L)亨利系数急剧增大,溶解度显著降低^[4,14]。因此,对氦气样品保存的影响最小的饱和食盐水,是最适合作为氦罐顶气的保存介质。

2.3 氦罐顶气在不同储存环境温度下的保存效果

通过在常温和冰柜这两种不同温度下的氦气保存实验,由表1数据可以看出:采用常温和冰柜保存的氦罐顶气在保存1个月后,常温保存的氦气平均值下降5.6%,而冰柜保存的氦气含量基本未见变化。可见低温保存的效果明显优于常温保存,因而在日常氦罐顶气样品的保存中应尽量采用低温保存的方法。

2.4 氦罐顶气的保存期实验结果

实验采用玻璃瓶、饱和食盐水的氦气保存方法,测定氦气在常温和冷藏环境下的保存期,氦气含量的测量数据列于表2。由表2数据可知:低浓度和高浓度的氦气在常温或冷藏保存的变化趋势基本保持一致。现以高浓度氦气的保存结果为例:常温保存下的氦罐顶气在一周内氦气的含量基本不变;保

存三周后氦气含量下降1.7%;保存30天、60天、90天后氦气含量依次下降5.6%、7.8%和15.7%;而保存120天和150天后氦气含量下降为46.2%和55.8%,氦气损失几近一半。冷藏保存下的氦罐顶气在30天内氦气的含量基本不变,保存60天、90天后氦气含量依次下降2.1%和2.9%,保存120天和150天后氦气含量分别下降19.6%和41.3%。

图1为氦罐顶气在常温和冷藏条件下保存不同时间的氦气含量平均值折线图。从图中可以看出:在常温下保存21天后氦气含量开始下降,在保存2个月后氦气含量开始迅速下降;在低温冷藏下保存3个月内氦气含量稳定,3个月后开始迅速下降;氦罐顶气在冷藏保存时要比常温下稳定,保存3个月的效果优于常温保存1个月的效果。

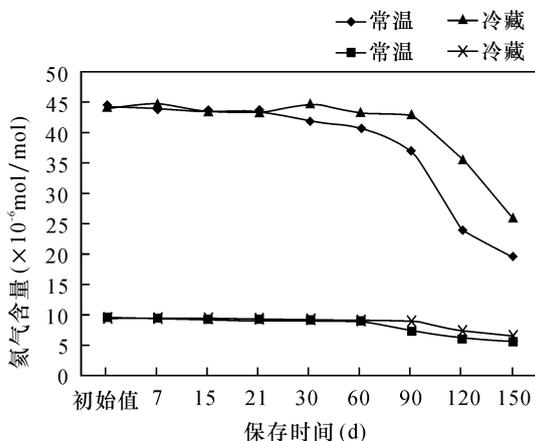


图1 氦罐顶气在常温/冷藏保存不同时间的氦气含量

Fig. 1 Helium gas content of helium tank at different time in normal or cold storage

因此,在日常实际采样检测中,应该确保氦罐顶气在采集后及时送往实验室检测;在常温保存的情况下,尽量在1个月内完成检测,最迟也不能超过2个月,而冷藏保存的氦罐顶气也必须在3个月内完成检测,以确保检测数据的准确性。

3 结论

本实验利用气相色谱仪分析检测氦罐顶气样品,确定了氦气顶空气采样中的采样瓶应该选用玻璃瓶,饱和食盐水为最佳封存介质,低温冷藏保存效果优于常温保存。在常温下保存,氦罐顶气的保存期约为2个月;在低温冷藏下保存,氦罐顶气的保存期为3个月,保存期限比常温保存多1个月。

表2 氦罐顶气在常温和冷藏保存不同时间的氦气含量

Table 2 Helium gas content of helium tank at different time in normal temperature or cold storage

温度 条件	保存不同时间的氦气含量($\times 10^{-6}$)									
	初始值	7天	15天	21天	30天	60天	90天	120天	150天	
常温	44.29	44.02	43.26	43.55	41.8	40.82	37.34	23.79	19.56	
	9.40	9.39	9.09	9.04	9.07	8.79	7.36	6.16	5.62	
冷藏	44.21	44.74	43.37	43.2	44.75	43.27	42.91	35.53	25.97	
	9.43	9.47	9.45	9.37	9.28	9.21	9.04	7.45	6.53	

本实验确定了氦罐顶气的采集和保存方法,初步得到了氦罐顶气样品的保存期限,对氦气罐顶气的实际采样分析工作具有良好的指导意义。

4 参考文献

- [1] 张亮亮,孙庆国,刘岩云,等. 氦气全球市场及我国氦气安全保障的建议[J]. 低温与特气,2014,32(3):1-5.
Zhang L L, Sun Q G, Liu Y Y, et al. Helium global market and suggestions for helium safety assurance in China[J]. Low Temperature and Specialty Gases,2014,32(3):1-5.
- [2] 张志芹,韩坤帅,夏伟强. 浅析氦气的成藏模式[J]. 地下水,2015,37(5):259-262.
Zhang Z Q, Han K S, Xia W Q. Analysis of helium accumulation model[J]. Ground Water,2015,37(5):259-262.
- [3] U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries:2012[M]. Government Printing Office,2012:72-73.
- [4] Brown A. Formation of High Helium Gases:A Guide for Explorationists 2010AAPG Conference [M]. New Orleans,Louisiana,2010:11-14.
- [5] 沈平,徐永昌,刘文汇,等. 天然气研究中的稀有气体地球化学应用模式[J]. 沉积学报,1995,13(2):48-58.
Shen P,Xu Y C,Liu W H,et al. Geochemical application model of rare gas in natural gas research[J]. Journal of Sedimentary Science,1995,13(2):48-58.
- [6] 刘文汇,徐永昌. 天然气中氦氩同位素组成的意义[J]. 科学通报,1993,38(9):818-821.
Liu W H,Xu Y C. Significance of isotopic composition of helium and argon in natural gas[J]. Chinese Science Bulletin,1993,38(9):818-821.
- [7] 陶成,孙明良,刘文汇,等. 天然气中He丰度分析及应用石油实验地[J]. 石油实验地质,2009,31(5):528-530.
Tao C, Sun M L, Liu W H, et al. Analysis of He abundance in natural gas and its application in petroleum experiment[J]. Petroleum Experimental Geology,2009,31(5):528-530.
- [8] 李吉鹏,王国建,汤玉平. 一种痕量氦氩氢的检测方法及
其化探效果[J]. 物探与化探,2013,37(2):251-254.
Li J P,Wang G J,Tang Y P. A method for detecting trace helium,neon and hydrogen and its geochemical effecton [J]. Geophysical and Geochemical Exploration,2013,37(2):251-254.
- [9] 赵晓华. 气相色谱法分析天然气中氦氩氢[J]. 分析科学学报,1999,15(1):39-42.
Zhao X H. Analysis of helium,neon and hydrogen in natural gas by gas chromatography [J]. Journal of Analytical Science,1999,15(1):39-42.
- [10] 徐胜平,江洪清,梁汉东. 煤岩中氢气氦气甲烷释放规律的研究[J]. 矿业安全与环保,2003,30(6):4-6.
Xu S P,Jiang H Q,Liang H D. Research on release rule of hydrogen,helium and methane in coal and rock[J]. Mining Safety and Environmental Protection,2003,30(6):4-6.
- [11] 张月琴,梁汉东,张宏刚,等. 气相色谱法测定煤层瓦斯中低浓度氢气和氦气[J]. 岩矿测试,2005,24(4):254-258.
Zhang Y Q,Liang H D,Zhang H G,et al. Determination of low concentration hydrogen and helium in coal seam gas by gas chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis,2005,24(4):254-258.
- [12] 周强,江洪清,梁汉东,等. 煤层中氢气和氦气的气相色谱检测方法研究[J]. 矿业安全与环保,2005,32(5):14-15.
Zhou Q,Jiang H Q,Liang H D,et al. Research on gas chromatographic method for determination of hydrogen and helium in coal seams [J]. Mining Safety and Environmental Protection,2005,32(5):14-15.
- [13] 范树全. 气体封存和放置方法的实验研究[J]. 地震,1994(4):78-81.
Fan S Q. Experimental study of gas storage and place methods[J]. Earthquake,1994(4):78-81.
- [14] 李玉宏,张文,王利,等. 亨利定律与壳源氦气弱源成藏——以渭河盆地为例[J]. 天然气地球科学,2017,28(4):495-501.
Li Y H,Zhang W,Wang L,et al. Henry's law and accumulation of crust-derived helium:A case from Weihe Basin,China[J]. Natural Gas Geoscience,2017,28(4):495-501.

Study on Collection and Storage Stability Experiment of Helium Headspace Gas

HE Jun, LI Zhong-yu, ZHAO Jiang-hua, HAN Wei, ZHU Jin-rui

(Xi'an Geological Survey Center, China Geological Survey, Xi'an 710054, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Glass bottle, saturated salt water and low temperature were the best ways of collection and storage of helium gas samples.
- (2) The helium tank top gas sample can be preserved for about 3 months at low temperature.
- (3) The helium gas samples stored at room temperature for initiation period was about 2 months.

ABSTRACT: Helium is an indispensable and rare strategic element. A method of sampling the top helium gas in the helium gas resource investigation was used, and is described in this paper. Thermal conductivity detector (TCD) of the Gas Chromatograph was used to detect helium gas. The helium gas standard was used to study the helium gas storage container, the storage medium, the storage temperature, and the storage time. Results show that the glass jar, the saturated salt water, the low temperature, and the inverted storage are the best methods to save the head space gas. At room temperature, the helium head space gas storage period is about 2 months, whereas under refrigerated conditions (4°C), the storage time reaches 3 months. Therefore, the author suggests that the helium head space gas collection method is as follows. The fresh soil samples are collected in a 500 mL glass bottle, and then are injected into the saturated salt water. A 50 mL space remains in the bottle, and then the bottle is sealed by silica gel and kept inverted. For the helium top gas stored under normal temperature and refrigerated conditions, the test should be completed within the corresponding storage period to ensure the accuracy of the test data.

KEY WORDS: helium headspace gas; room temperature storage; low temperature storage; storage life; Gas Chromatography

