

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2022.03.021

# 顶空气中氦氖氢气相色谱测试方法 及在氦资源调查中的应用

李忠煜,周俊林,赵江华\*

(中国地质调查局西安地质调查中心,陕西 西安 710054)

**摘要:**渭河盆地具有良好的氦资源前景,在勘探调查中氦气含量的测定至关重要。笔者针对渭河盆地顶空气样品中的氦氖氢测试方法与应用进行研究探讨。本方法通过气密性进样装置解决进样过程中气体样品中含较多水汽与气体逸散等问题,提高结果准确性与稳定性。采用阀切换反吹技术有效避免无关组分干扰并保护色谱柱。经多次实验优化确定仪器分析条件:载气流速 14 mL/min;检测器(TCD)温度:180℃;柱箱温度:40℃;阀切换时间:0.65 min。通过检出限、正确度和精密度等参数确定了方法的可行性。最后将该方法应用于渭河盆地某剖面的顶空气样品氦气的测试中,结果满意。证明该方法具有良好的应用前景。

**关键词:**氦气;阀切换反吹技术;气相色谱;渭河盆地

中图分类号:P593;P618.13

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2022)03-0267-07

## Determination of He, Ne, H<sub>2</sub> in Tank Top Gas by Chromatographic Method and Its Application in Helium Resource Survey

LI Zhongyu, ZHOU Junlin, ZHAO Jianghua\*

(Xi'an Geological of China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

**Abstract:** The Weihe basin has a good prospect of helium resources, so the determination of helium content is very important in exploration and investigation. In this paper, the determination method and application of He - Ne - H<sub>2</sub> in headspace samples from Weihe basin are studied. In this method, the water vapor contained in the sample and gas escape in the process of injection can be solved by air tight injection device. This improvement can improve the accuracy and stability of the results. The technology of valve switching back blowing is used to avoid interference of irrelevant components and protect chromatographic column. The analytical conditions were optimized by several experiments: carrier gas flow rate was 14 mL/min; TCD temperature was 180℃; Oven temperature was 40℃; Valve switching time was 0.65 min. The reliability of the method is determined by the detection limit, accuracy and precision. Finally, the method is applied to the measurement of helium in a headair sample in Weihe basin with satisfactory results.

收稿日期:2022-02-19;修回日期:2022-05-27;网络发表日期:2022-08-15;责任编辑:吕鹏瑞

基金项目:中国地质调查局项目“全国氦气资源潜力评价与战略选区调查”(DD20221665)国家重点研发计划“富氦天然气成藏机制及氦资源分布预测技术-复杂地质介质中氦气运聚及富氦气藏封盖机制研究”(2021YFA0719003)联合资助。

作者简介:李忠煜(1984-),男,高级工程师,主要从事地质有机分析工作。E-mail:147331515@qq.com。

\* 通讯作者:赵江华(1983-),男,高级工程师,主要从事地质有机分析工作。E-mail:676410267@qq.com。

It is proved that this method has a good application prospect.

**Keywords:** Helium; valve switching-back flushing technique; gas chromatography; Weihe basin

氦是一种无色、无味、不燃烧也不助燃的稀有惰性气体。因其具有很强的扩散性、良好的导热性、低密度、低溶解度、低蒸发潜热等性质,被广泛用于国防军工、航天工业、核工业、超导技术、深海潜水、激光等高科技领域,且随着科学技术的发展,氦的应用越来越广泛,对国家战略具有重要意义(陈福利等,2021)。

中国的氦资源稀缺,资源量仅占世界总资源量的0.1%~0.2%,无法满足本国国防等高科技领域的需求。目前,中国使用的氦气主要从国外进口,价格昂贵,且受到国际政治经济环境的严重制约,应用受到限制,因此寻找氦气资源具有重要意义(张哲等,2022)。目前已发现氦气主要集中在中—西部盆地和东部郯庐断裂带两侧含油气盆地(徐永昌等,1990)。20世纪80~90年代陆续发现了一些工业气田,如万金塔、黄桥、三水、塔北等,但规模偏小。近年来在渭河盆地、松辽盆地、塔里木盆地、柴达木盆地、准噶尔盆地均有一定发现(陶小晚等,2019),尤其是渭河盆地具有良好的氦、甲烷等资源前景(李玉宏等,2015)。

稳定气体同位素技术的不断发展(马锦龙等,2009)对氦气成藏条件以及氦气的资源预测提供了强大的技术支撑(张文等,2018)。而对于氦气含量的检测多采用气相色谱-热导检测器进行检测(周强江等,2005),利用载气切换独立反吹的技术(李吉鹏等,2013)对样品的被测组分进行切割分离检测。

由于氦气具有极强的扩散性,在氦气资源调查工作中,多采用检测顶空气(灌顶气)中的氦气含量来反映氦气异常,氦气的测定结果易受样品的保存期限及其中的水、油、泥沙等杂质的干扰(何峻等,2018;王天昊等,2020)。如何有效解决进样过程中气体样品含较多水汽与气体逸散对仪器和检测结果的影响及准确分析氦气含量,为“渭河盆地氦气资源远景调查”计划项目提供检测方法的技术支撑,笔者开展了以下研究。

## 1 测试样品进样与色谱反吹技术应用

### 1.1 气体样品进样方法

氦气是一种极轻的无色、无味的单原子气体,分子量仅为4,具有优良的渗透性与扩散性。取出顶空

气采样瓶中密封的气体,需要用注射器先将一定量的饱和食盐水打入采样瓶中,再抽取顶空气,并注入气相色谱的定量环中测定含量。该方法存在2个缺点:①气体样品中含有较多水汽,可能会进入色谱柱影响色谱柱寿命与分析结果。②注射器离开采样瓶到接入气相色谱前,容易造成气体逸散并混入外界空气,影响结果准确性与稳定性。直接进样、连续分析标气Ⅱ6次,并计算相对标准偏差(RSD),结果见表1。

表1 标气Ⅱ直接进样精密度计算表

Tab. 1 Standard gas Ⅱ direct sampling precision calculation table

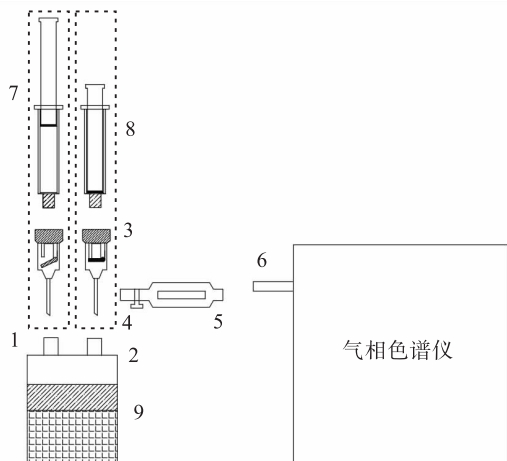
组分	测定值( $10^{-6}$ )(mol/mol)						平均值	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
氦	9.44	9.35	9.27	10.7	10.2	9.81	9.82	5.3
氮	17.2	21.4	19.4	21.1	18.5	17.1	19.1	9.7
氢	47.7	50.5	51.3	48.4	46.5	45.2	48.3	4.8

本文采用一种气密性进样装置,笔者已申请专利(ZL201520324737.9)。该气密性进样装置由注液排气装置、气体样品储存设备、干燥器和气相色谱仪依次连接构成,形成一个密闭的系统。具体工作流程及相关装置见图1。①将干燥器出口与气相色谱仪的进样口连接。②关闭干燥器阀门。③将干燥器进气口与储气罐排气口连接。④打开干燥器阀门。⑤注水针管吸满水,接好防回流针头,排气后刺入储气罐的注水口。⑥注水排气,使储气罐内的气体样品经过干燥后进入气相色谱仪进行检测。

该气密性进样装置及进样方法可使罐储的待检测气体样品不与外界大气接触,直接进入气相色谱仪进行检测,消除了外界大气环境对待检测气体样品的影响。另外,含有水汽的气体样品在进入气相色谱分析之前被干燥剂干燥,对色谱柱起到保护作用,使结果更准确,分析稳定性更高。

### 1.2 色谱反吹技术

反吹技术(Back flushing technique)是指当需要测定的一些低沸点、易挥发组分已从色谱柱流出后,为进行快速分析或避免高沸点组分对色谱柱造成污染,而采用阀切换方式使载气反向吹扫色谱柱,使靠近色谱柱入口端的高沸点组分被快速吹出柱外的



1. 储气罐注水口;2. 储气罐排气口;3. 干燥管进气口;4. 干燥管阀门;5. 干燥管出气口;6. 气相色谱仪进样口;7. 注水开始状态;8. 注水结束状态;9. 氦气采样瓶

图1 气密性进样装置(方法)示意图

Fig. 1 Schematic diagram of air tight sampling device

一种技术。如非甲烷总烃分析,啤酒中乙醛、高级醇等风味物质分析,汽车尾气分析等(陈鉴祥,2017;杨珍,2019;徐刚,2021)。分析氦氖氢所用的分子筛色谱柱对气体样品中的 $\text{CO}_2$ 有不可逆的吸收,时间久了会影响柱效甚至完全失效。为了保护色谱柱,延长色谱柱使用寿命,利用阀切换反吹技术对氦氖氢进行分离检测(李吉鹏,2013)。通过阀切换反吹,将影响分子筛柱的组分排空,见图2。笔者确定了最佳阀切换时间和仪器分析条件。

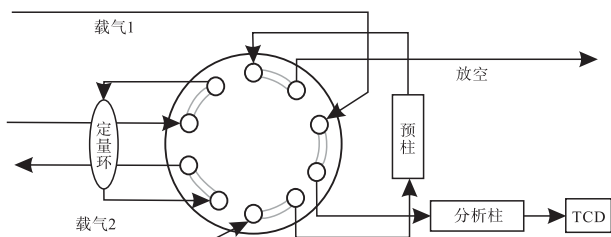


图2 阀切换反吹技术示意图

Fig. 2 Schematic diagram of valve switching back flushing technique

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

7890B型气相色谱仪(美国Agilent公司);配TCD检测器,气动切换十通阀;配13X分子筛柱,规

格长6 m,不锈钢填充柱;配Porapak-Q色谱柱,规格长2 m,不锈钢填充柱。

标准气体:组分含量见表2,平衡气为氮气。

表2 5种不同浓度的标准气体表

Tab. 2 Five different concentrations standard gas

南京特种气体	浓度( $10^{-6}$ )(mol/mol)		
	氦气	氖气	氢气
标准气 I	5.10	15.2	9.98
标准气 II	10.0	20.1	50.2
标准气 III	20.1	39.9	79.8
标准气 IV	49.9	80.0	101
标准气 V	100	100	200

气密性注射器:25mL。

饱和食盐水:分析纯NaCl,蒸馏水配制。

无水硫酸钠:分析纯,马弗炉450℃烘烤4小时。

### 2.2 仪器分析条件

通过试验对气相色谱分析条件进行了优选,色谱图见图3。

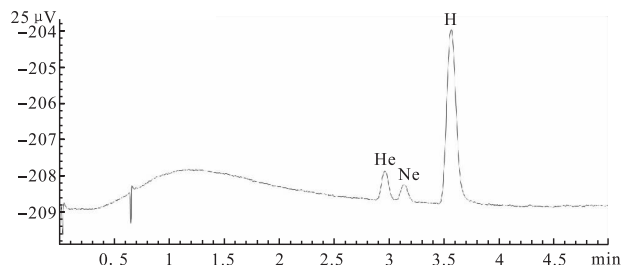


图3 标气色谱图

Fig. 3 Standard gas chromatogram

测定氦、氖、氢方法的色谱条件为:分子筛填充柱作为分析柱,Porapak-Q填充柱为预分析柱;采用高纯氮气(99.999%)作载气,载气流速14 mL/min;热导检测器(TCD)温度为180℃;柱温箱的温度为40℃;阀箱温度为100℃,采用定量环进样(5 mL);气动反吹十通转换阀的切换时间为0.65 min。

根据文献记载与以往经验,阀切换时间为该分析方法的重点也是难点。笔者从0.50 min开始尝试,色谱图中组分的峰面积能反映出反吹时间的效果。切换时间过早,氦、氖、氢3组分不能全部从预柱中通过。对比0.50 min与0.55 min切换的色谱图(图4、图5),可以看出第3个峰( $\text{H}_2$ 峰)的高度和

峰面积明显增大,说明3种目标组分没有全部进入分析柱。由此推断还需延后阀切换时间。当切换时间达到0.70 min后,色谱图中可见从预柱中流出其他组分如氧气等。经过多次试验将最佳切换时间确定为0.65 min。

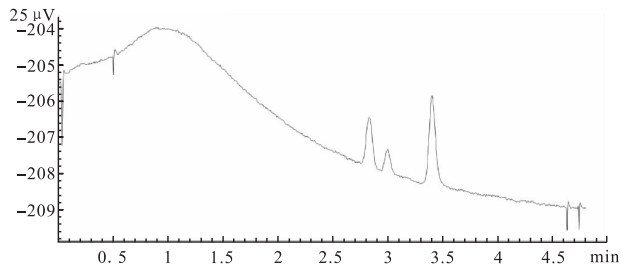


图4 标气色谱图(0.50 min 阀切换)

Fig. 4 Standard gas chromatogram with 0.50 min valve switching

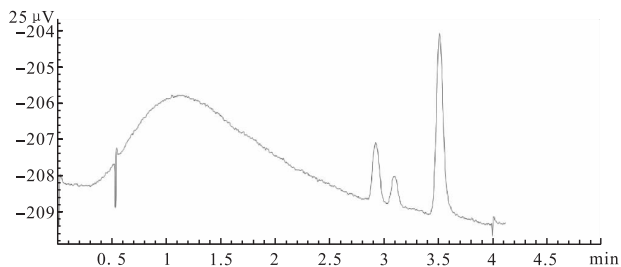


图5 标气色谱图(0.55 min 阀切换)

Fig. 5 Standard gas chromatogram with 0.55 min valve switching

### 2.3 主要参数

采用5种不同浓度的标准气体(表2),以峰面积与浓度绘制氦、氖、氢标准曲线(图6、图7、图8),曲线线性良好,能够满足样品测试与分析研究。

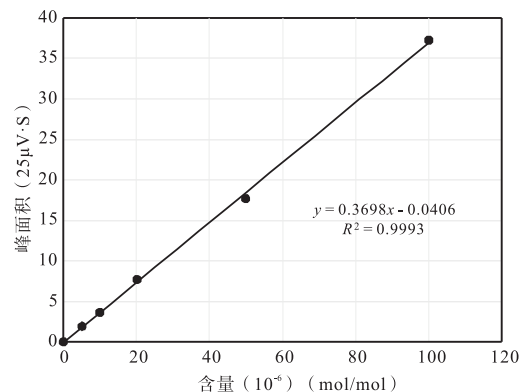


图6 氦气校准曲线图

Fig. 6 Helium calibration curve

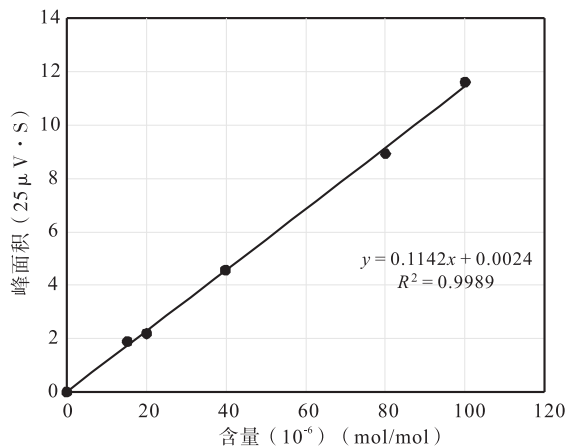


图7 氖气校准曲线图

Fig. 7 Neon calibration curve

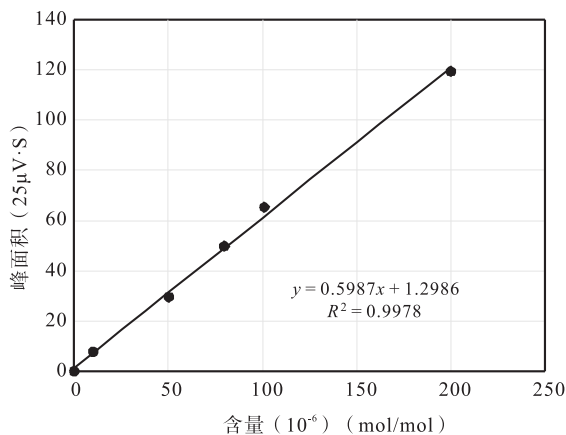


图8 氢气校准曲线图

Fig. 8 Hydrogen calibration curve

方法检出限计算:采用上述方法对当地空气重复测定7次,计算方法检出限为:氦气  $0.28 \times 10^{-6}$  mol/mol,氖气  $1.88 \times 10^{-6}$  mol/mol,氢气  $0.20 \times 10^{-6}$  mol/mol,计算结果见表3,表明该方法能满足3种气体的痕量检测。

表3 方法检出限计算表

Tab. 3 Method detection limit calculation table

组分	测定值( $10^{-6}$ )(mol/mol)							平均值	检出限
	1	2	3	4	5	6	7		
氦	5.18	5.23	5.38	5.39	5.23	5.21	5.19	5.26	0.28
氖	16.5	17.1	16.9	16.7	18.1	17.1	17.9	17.2	1.88
氢	0.58	0.51	0.68	0.66	0.55	0.61	0.67	0.61	0.20

精密度的计算:使用前述装置技术(图1,图2)及分

析条件对标准气Ⅱ( $\varphi(\text{He}) = 10.0 \times 10^{-6}$ ;  $\varphi(\text{Ne}) = 20.1 \times 10^{-6}$ ;  $\varphi(\text{H}_2) = 50.2 \times 10^{-6}$ )(表 2)进行连续 6 次检测,结果见表 4。同时将其与表 1 的数据对

比,可以看出,气相色谱检测的数据分散程度较小,平均值与精密度都优于直接进样,在防止气体样品逸散与提高稳定性方面效果显著。

表 4 方法精密度计算表  
Tab. 4 Method precision calculation table

组分	测定值( $10^{-6}$ )(mol/mol)						平均值	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
氦	10.5	9.85	10.0	10.0	10.2	9.89	10.1	2.4
氖	19.3	20.4	18.6	21.8	22.5	21.1	20.1	4.9
氢	49.8	51.0	52.1	51.0	49.6	51.2	50.8	1.8

正确度计算:应用 2 种不同浓度的标准气体对方法的正确度进行标定,结果如表 5 所示。3 次测定及平均值的误差很小,均十分满意。误差分别为:氦气 4.0%,0.2%;氖气 2.5%,0.6%;氢气 0.4%,1.0%。

献理论值为  $5.24 \times 10^{-6}$  mol/mol,Ne 含量为  $18.2 \times 10^{-6}$  mol/mol, $\text{H}_2$  含量为  $0.53 \times 10^{-6}$  mol/mol(冯光熙,1984)。其结果和公认值基本一致,结果如表 6 所示。表现出良好的重现性和正确度。为进一步开展氦气资源调查及氦含量测定打下了基础,也佐证了该分析方法的可靠性和数据的准确性。

经标准气体标定仪器后,利用上述测试方法对陕西西安的空气进行了测定。空气中的 He 含量文

表 5 方法正确度计算表(标准气体)  
Tab. 5 Calculation table of method accuracy (standard gas)

组分	标气Ⅱ( $10^{-6}$ )(mol/mol)						标气Ⅳ( $10^{-6}$ )(mol/mol)					
	1	2	3	平均	标准值	误差(%)	1	2	3	平均	标准值	误差(%)
氦	9.76	11.0	10.4	10.4	10.0	4.0	49.5	50.3	49.6	49.8	49.9	0.2
氖	21.7	18.6	21.5	20.6	20.1	2.5	81.1	80.3	80.2	80.5	80.0	0.6
氢	50.2	48.8	51.1	50.0	50.2	0.4	97.9	104	103	102	101	1.0

表 6 方法正确度计算表(空气)  
Tab. 6 Calculation table of method accuracy (air)

组分	空气( $10^{-6}$ )(mol/mol)					
	1	2	3	平均	标准值	误差(%)
氦	5.37	5.13	5.32	5.27	5.24	0.6
氖	18.7	16.6	17.1	17.5	18.2	3.8
氢	0.69	0.56	0.63	0.64	0.53	15

气作为检测对象,采集地表下 50 cm 的新鲜土壤样品,迅速装入已有 100 mL 饱和盐水的顶空气采样瓶中,上方保留一定空间,并密封保存。常温平衡 48 h 以上,之后检测顶空气体。

### 3.2 实验效果

渭河盆地地热井中广泛伴生有国内外少见的富氦天然气,且含量之高居世界前列,表明渭河盆地氦气资源前景良好(李玉宏等,2015)。渭南-固市-蒲城综合剖面布置采样点 124 个,采用上述方法分析顶空气中的氦气。结合甲烷、地震、地磁等测试数据。相互印证了区域凹陷裂隙,地层结构与氦、甲烷含量的相关性(图 9)。方便了项目研究的综合推断,也证明该方法的稳定性与可靠性。

## 3 渭河盆地氦资源调查的应用

### 3.1 样品采集方法

选择渭河盆地目标调查区域上方的土壤。以氦

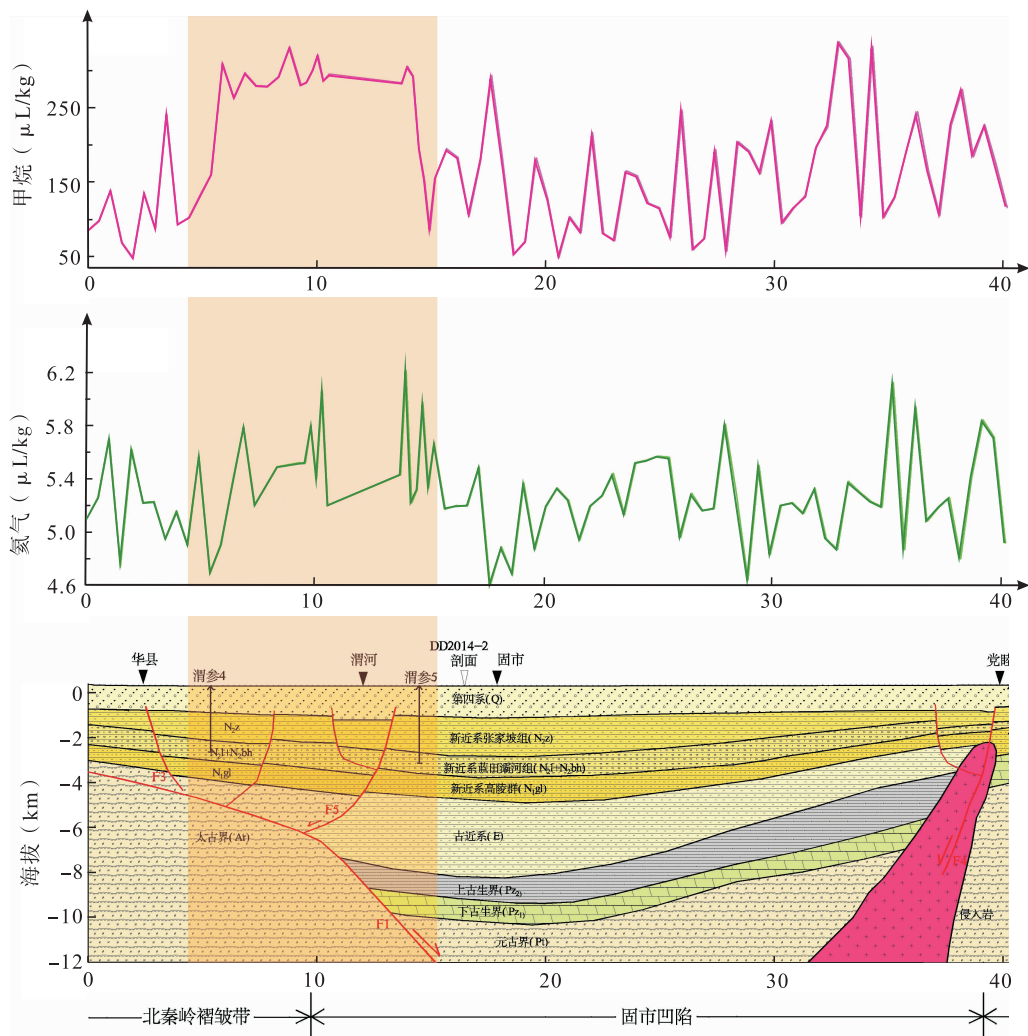


图9 渭南-固市-蒲城剖面地层结构与氦、甲烷含量的相关性图

Fig. 9 Correlation between stratigraphic structure and He-CH<sub>4</sub> content in Weinan-Gushi-Pucheng section

## 4 结论

(1) 本研究的气密性进样装置及进样方法保证了待检测气体样品的气密性,干燥了样品中的水汽,有效的保护了色谱柱。

(2) 该检测方法稳定性、准确度良好,检出限低,线性范围广,对气体样品中的氦、氩、氡测定具有良好的效果。

(3) 适用于氦资源调查中顶空气与瓶装土中氦气的测量,在渭河盆地氦资源调查中提供了准确的数据支撑,具有良好的应用前景。

(4) 后期可在反吹气的联合分析方面进一步研究,以期实现一次进样同时对 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等其他气

体进行分析以提高分析效率及节约成本。

## 参考文献(References):

- 陈福利,李欣,闫林,等. 中国氦气资源特征与氦资源勘查储备战略[A]. 首届全国矿产勘查大会论文集[C],2021.
- CHEN Fuli, LI Xin, YAN Lin, et al. Characteristics of helium resource in China and strategy of Helium resource exploration and reserve [A]. Proceedings of the First National Conference on Mineral Exploration [C], 2021.
- 陈鉴祥,冯毅明,杨文远. 阀进样及反吹技术在非甲烷总烃分析中的应用 [J]. 中国环境监测, 2017, 33 (2): 149-151.
- CHEN Jianxiang, FENG Yiming, YANG Wenyuan. Application of valve sampling and back blowing technique in

- the analysis of Non-methane Hydrocarbon[J]. Environmental Monitoring in China, 2017, 33(2): 149-151.
- 冯光熙. 无机化学丛书. 第一卷, 稀有气体、氢、碱金属[M]. 科学出版社, 1984.
- 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 Zhongyu, ZHAO Jianghua, et al. Study on collection and storage stability experiment of Helium head-space gas [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 159-163.
- 李吉鹏, 王国建, 汤玉平. 一种痕量氦氖氢的检测方法及其化探效果[J]. 物探与化探, 2013, 37(2): 251-254.
- LI Jipeng, WANG Guojian, TANG Yuping. A detection method for trace helium, neon and hydrogen and its effect in oil and gas exploration[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2013, 37(2): 251-254.
- 李玉宏, 王行运, 韩伟. 渭河盆地氦气资源远景调查进展与成果[J]. 中国地质调查, 2015, 2(6): 1-6.
- LI Yuhong, WANG Xingyun, HAN Wei. Progress and achievements of Helium gas resources Survey in Weihe Basin[J]. Geological Survey of China, 2015, 2(6): 1-6.
- 马锦龙, 刘春艳, 杨晓军. 稀有气体同位素地球化学研究的新领域、新动向[J]. 地质论评, 2009, 55(2): 260-268.
- MA Jinlong, LIU Chunyan, YANG Xiaojun. New research fields and new development tendency on noble gas isotopic geochemistry [J]. Geological Review, 2009, 55(2): 260-268.
- 陶小晚, 李建忠, 赵力彬, 等. 我国氦气资源现状及首个特大型富氦储量的发现: 和田河气田[J]. 地球科学, 2019, 44(3): 1024-1041.
- TAO Xiaowan, LI Jianzhong, ZHAO Libin, et al. Helium resources and discovery of first supergiant Helium reserve in China: Hetianhe Gas Field[J]. Earth Science, 2019, 44(3): 1024-1041.
- 王天昊, 吕雪川, 高肖汉, 等. 松辽盆地天然气中氦气的检测与提纯方法[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2020, 40(5): 18-21.
- WANG Tianhao, LÜ Xuechuan, GAO Xiaohan, et al. Detection and purification of Helium in natural gas of Songliao Basin[J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2020, 40(5): 18-21.
- 徐刚, 刘泽宇, 刘磊, 等. 用柱反吹-双通道气相色谱法进行乙烯氯化反应尾气的全分析[J]. 聚氯乙烯, 2021, 49(12): 26-28.
- XU Gang, LIU Zeyu, LIU lei, et al. Full analysis of tail gas from ethylene chlorination by gas chromatography with back blowing column and double channel[J]. Polyvinyl Chloride, 2021, 49(12): 26-28.
- 徐永昌, 沈平. 幔源氦的工业储聚和郯庐大断裂带[J]. 科学通报, 1990, 35(12): 932.
- XU Yongchang, SHEN Ping. Industrial storage and accumulation of mantle-derived helium and Tan - Lu fault zone[J]. Chinese Science Bulletin, 1990, 35(12): 932.
- 杨珍, 贺立东. 反吹-气相色谱法快速检测啤酒中的主要风味物质[J]. 中国酿造, 2019, 38(10): 171-174.
- YANG Zhen, HE Lidong. Quick determination of main volatile flavor compounds in beer by GC using back-flush technique[J]. China Brewing, 2019, 38(10): 171-174.
- 张文, 李玉宏, 王利, 等. 渭河盆地氦气成藏条件分析及资源量预测[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(2): 236-244.
- ZHANG Wen, LI Yuhong, WANG Li, et al. The analysis of helium accumulation conditions and prediction of helium resource in Weihe Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(2): 236-244.
- 张哲, 王春燕, 王秋晨, 等. 浅谈中国氦气供应链技术壁垒与发展方向[J]. 油气与新能源, 2022, 34(2): 14-19.
- ZHANG Zhe, WANG Chunyan, WANG Qiuchen, et al. Barriers and development directions of Helium supply Chain in China[J]. Petroleum and New Energy, 2022, 34(2): 14-19.
- 周强, 江洪清, 梁汉东, 等. 煤层中氢气和氦气的气相色谱检测法研究[J]. 矿业安全与环保, 2005, 32(5): 14-15+19.
- ZHOU Qiang, JIANG Hongqing, LIANG Handong, et al. Study on detection of hydrogen and helium in coal seam by gas chromatography[J]. Safety and environmental protection in mining industry. 2005, 32(5): 14-15+19.