

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА НЕФТЕЙ И ГАЗОВ

Н. К. ГРИГОРЬЕВ

(Представлена профессором А. В. Аксариным)

С января 1967 года по инициативе В. Л. Кокунова в масс-спектрометрической лаборатории геологоразведочного факультета были начаты работы по изучению изотопного состава углерода нефтей, газов, конденсатов и рассеянной органики месторождений Томской области.

При организации работ по определению изотопного состава веществ на масс-спектрометрах весьма ответственным моментом является правильный выбор методики подготовки проб для анализа и способа ввода подготовленных образцов в ионный источник масс-спектрометра.

Подготовка проб для анализов включает в себе прежде всего выделение исследуемого вещества из образца и перевод его в удобную для масс-спектрометрического анализа форму. Выделение углерода из проб осуществляется обычно термической обработкой образца [6] или действием на него кислотами [5]. Последний метод применим только для выделения углерода из карбонатов. Существуют различные установки для выделения двуокиси углерода из проб углеводородов термической обработкой. В работе [9] описана установка для получения двуокиси углерода, которая представляет собой замкнутую схему, непосредственно подсоединенную к системе напуска масс-спектрометра. Сжигание образца происходит в токе кислорода в кварцевой печи при температуре 950°. Выделившийся углекислый газ, очищенный от паров воды ловушками со смесью сухого льда и ацетона, поступает в напускную систему для изотопного анализа.

Э. М. Галимов получает углекислый газ термической обработкой пробы в специальной вакуумной установке с последующей эвакуацией CO_2 в стеклянные ампулы. Газовый образец в запаянной ампуле передается в устройство для вскрытия ампул, откуда освободившийся газ поступает в напускную систему масс-спектрометра.

Обе описанные выше установки обладают рядом достоинств: 1) выделение двуокиси углерода из пробы происходит в условиях высокого вакуума, чем устраняется возможность загрязнения образца углеродом воздуха; 2) достигается полное выделение и улавливание CO_2 , этим самым исключается процесс фракционирования изотопов.

Однако для получения двуокиси углерода из газовых проб эти схемы не пригодны, а для проб нефтей не совсем удачны.

В нефтях и газах содержание водорода, кислорода, азота, гелия и других инертных газов достигает 12—20%, температура кипения кото-

рых очень низка (около — 200° и ниже). При сжигании проб нефти и газа в замкнутых системах с получением конечного продукта для анализа в виде CO_2 эти элементы ловушками со смесью сухого льда и ацетона (температура кипения — 70°) не улавливаются и вместе с исследуемым образцом поступают в масс-спектрометр и создают общий фон, что может привести к искажению данных анализов. Другим существенным недостатком этого способа является то, что в качестве одного из побочных продуктов реакции горения получается закись азота, которая попадает затем вместе с двуокисью углерода в масс-спектрометр и накладывается на одну из рабочих масс углекислого газа ($\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{O}^{16} = 44$ и $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16} = 44$). Ввиду этих недостатков нами была принята методика (6), по которой продукт реакции горения—двуокись углерода переводится в карбонат бария. В этом случае конечная проба для анализа не содержит никаких посторонних компонентов.

Сжигание углеводородов по этой методике производится в кварцевой трубке, на одну треть заполненной окисью меди и помещенной в цилиндрические нагревательные печи. Проба нефти объемом 0,04 — 0,05 мл в специальной лодочке помещается в кварцевую трубку и сжигается при температуре 950° в токе кислорода, очищенного от посторонних примесей поглотителями. Выделившаяся углекислота проходит через систему склянок Дрекселя, заполненных раствором гидрата окиси бария, и переводится в карбонат бария. Во избежание попадания углекислоты из воздуха в газопоглотители, рядом с последними устанавливается сосуд с аскаритом. Он также может служить контрольным звеном для проверки полноты поглощения двуокиси углерода, полученного при сжигании пробы.

На этой же установке производится сжигание проб любых углеводородов.

Углекислый барий промывается дистиллированной водой, просушивается и хранится в запаянных ампулах или в пробирках с притертой пробкой. При анализах углекислый газ выделяется из BaCO_3 в реакторе напускной системы действием ортофосфорной кислоты.

При проведении реакции горения и получении двуокиси углерода из проб необходимо принять соответствующие меры для предотвращения процессов фракционирования изотопов углерода. В принципе нам необходимо получить углекислый газ, изотопный состав которого по углероду полностью бы соответствовал изотопному составу углерода образца. Однако известно, что в действительности любой процесс химического взаимодействия или превращения должен сопровождаться разделением изотопов, обусловленным некоторыми различиями физико-химических свойств изотопов.

Константа скорости реакции с молекулами, содержащими легкий изотоп, больше соответствующей константы скорости реакции для молекул, содержащих тяжелых изотопов данного элемента. Поэтому при неполной химической реакции отреагированный продукт должен обогащаться легким изотопом, а непрореагировавший остаток — тяжелым изотопом элемента. Если реакции протекают полностью, изотопный состав продукта реакции будет равен изотопному составу исходного вещества.

Отсюда следует необходимый практический вывод: при получении углекислого газа из образцов нужно добиваться полного сожжения пробы и полного улавливания двуокиси углерода.

Следующим ответственным моментом при организации работ по изотопному анализу является выбор способа ввода исследуемого вещества в ионный источник масс-спектрометра. На практике это сводится к выбору подходящей схемы и изготовлению по ней системы напуска,

которая позволяла бы производить изотопный анализ наиболее точным, прецизионным методом.

Заводская система напуска, поставляемая комплектно с масс-спектрометрами, не пригодна для производства анализов прецизионным методом. Поэтому исследователи вынуждены сами конструировать и изготовлять удовлетворяющую требованиям прецизионного анализа систему напуска.

Как отмечают В. И. Устинов и В. А. Гриненко [10], наиболее практична металлическая напускная система, изготовленная из нержавеющей стали. Такая установка обладала бы большой надежностью в работе, хорошей герметичностью и позволяла бы полностью ликвидировать эффект «памяти».

Технические трудности в изготовлении в лабораторных условиях металлической напускной системы вынуждают экспериментаторов прибегать к конструированию системы напуска из молибденового стекла. Навпускная система в стеклянном исполнении почти полностью отвечает требованиям прецизионного анализа и в настоящее время широко применяется [1, 4, 10, 11]. Однако она не лишена ряда существенных недостатков: уплотняющая смазка многочисленных вакуумных кранов и шлифов (около 20 шт), применяемых в данной системе, может загрязнять исследуемое вещество нежелательными компонентами; она не надежна в работе и трудно на ней получить хорошую герметичность.

Ввиду этого и несмотря на технические трудности, нами сконструирована и изготовлена металлическая напускная система на основе подводящих и соединительных трубок из нержавеющей стали и ковара с использованием вакуумных вентилях из заводского комплекта масс-спектрометра. Это дало возможность полностью отказаться от применения в системе напуска стеклянных вакуумных кранов и шлифов. Использование других стеклянных деталей доведено до минимума (рис. 1).

Для попеременного ввода в ионный источник масс-спектрометра рабочего стандарта и исследуемого образца, в схему вмонтирована система магнитодействующих клапанов, приводимых в действие автоматическим устройством с реле времени. Вся система напуска автономно откачивается до высокого вакуума форвакуумным и диффузионным порторутным насосами.

При анализе углекислый барий помещается в никелевой чашечке в реакционную колбу [8], и вся система откачивается до высокого вакуума. После этого вентиль реактора закрывается. Из карбоната бария углекислый газ выделяется действием 95% ортофосфорной кислоты. Для чего с помощью магнита никелевая чашечка опрокидывается, и BaCO_3 высыпается в пробирку с ортофосфорной кислотой.

По окончании реакции освободившийся углекислый газ переводится в одну из ампул-хранилищ [4]. Для очищения двуокиси углерода от паров воды предусмотрены ловушки (7), охлаждаемые смесью сухого льда и ацетона.

По достижении наименьшего фона на рабочих массах (для CO_2 — 44 и 45), исследуемый газ из ампул-хранилищ переводится в один из двух баллонов (2) и через капилляр и магнитодействующие клапаны поступает в ионный источник для изотопного анализа.

Контроль общего количества газа и газа, переведенного в баллоны, осуществляется ртутным манометром (5) и термопарной лампой.

В заключение следует указать, что конструирование и изготовление напускной системы для прецизионного анализа требует довольно значительного времени. Поэтому одновременно с изготовлением металлической напускной системы нами на том же масс-спектрометре произ-

Водились анализы изотопного состава углерода нефтей, газов и битумов однолучевым методом. Для чего была изготовлена простейшая напускная система, состоящая из реактора и из двух напускных баллонов емкостью около 3 литров каждый. Напуск исследуемого газа в ионный

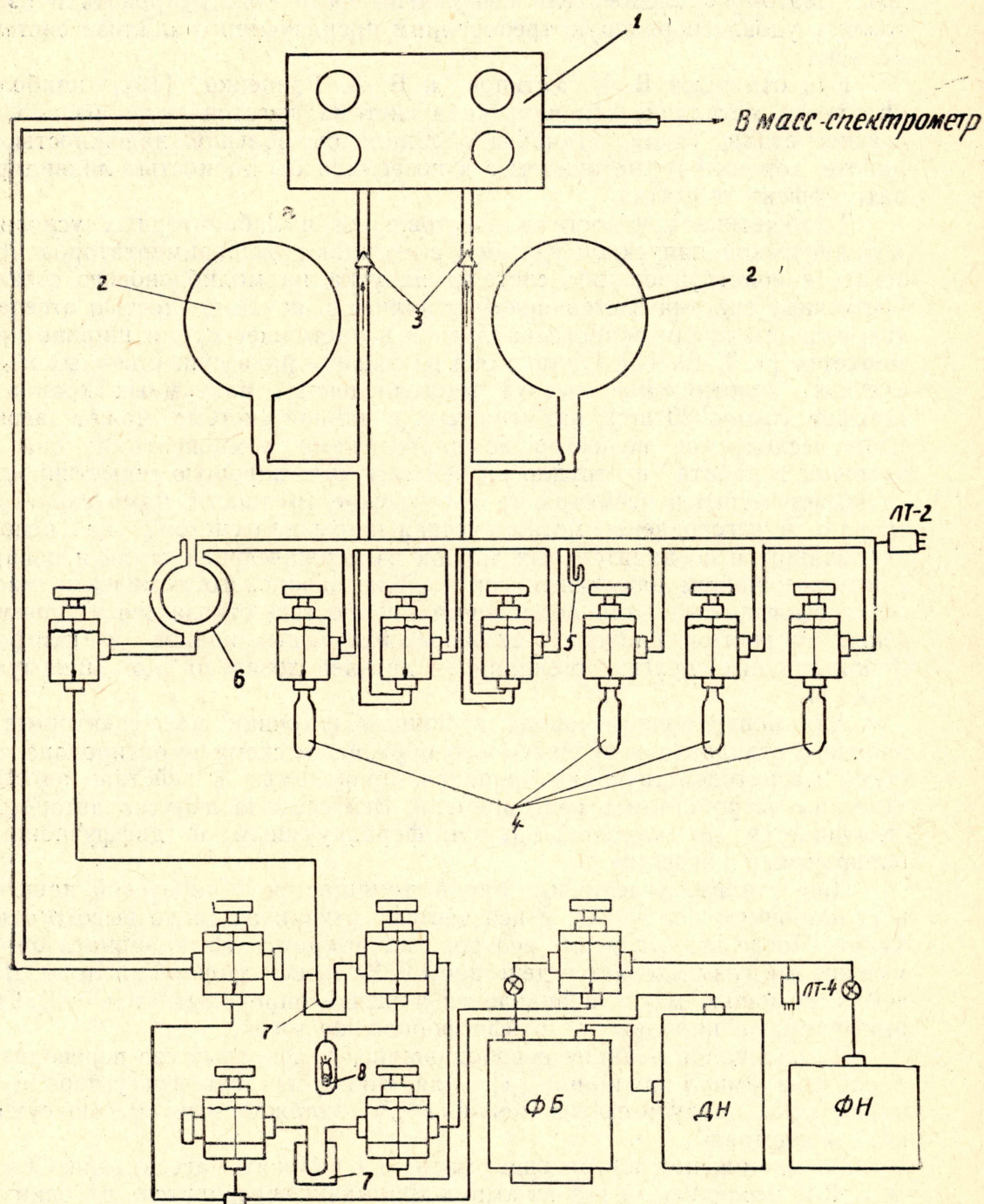


Рис. 1. Принципиальная схема напускной системы: 1 — система магнитодействующих клапанов, 2 — баллоны, 3 — капилляры, 4 — ампулы-хранилища образцов, 5 — ртутный манометр, 6—7 — ловушки, 8 — реактор

источник производился дозирующими вентилями заводского комплекта масс-спектрометра. Исследуемое вещество вводилось в напускную систему в виде карбоната бария. Двуокись углерода получали в реакторе

действием на углекислый барий ортофосфорной кислоты по методу, изложенному выше.

Настройка и эталонирование масс-спектрометра перед анализами проводились рабочим стандартом, в качестве которого был принят белемнит юрского возраста, именуемый нами «белемнит волжский». Изотопный состав углерода последнего определен многократными анализами ($C^{12} = 98,804\%$, $C^{13} = 1,196\%$, $C^{12}/C^{13} = 89,68$), (табл. 1). В последующем эталонирование масс-спектрометра проводилось рабочим стандартом ($CaCO_3$), принятым в масс-спектрометрической лаборатории ВНИИЯГГ и любезно переданным нам В. С. Лебедевым. Среднее значение этого стандарта, определенного прецизионным анализом относительно РДВ (*Belemnites americana*), равняется: $C^{13} = -0,85 \pm 0,1\%$ ($C^{12}/C^{13} = 89,65$).

Из табл. 2 видно, что среднее отклонение изотопного отношения C^{12}/C^{13} , определенного однолучевым методом, отличается от значения, полученного двухлучевым (прецизионным) методом на $\pm 0,36$ (0,4%), что на первых порах нас вполне удовлетворяло. При наборе достаточной статистики (по 7—8 анализов одной и той же пробы), точность определения изотопного состава углерода однолучевым методом значительно возрастает. Так, например, изотопное отношение углерода из $CaCO_3$, определенное нашей лабораторией однолучевым методом составляет $C^{12}/C^{13} = 89,59$; то же значение, полученное В. С. Лебедевым прецизионным методом — 89,65, для «белемнита волжского» соответственно — $C^{12}/C^{13} = 89,68$ и 89,61, табл. 1 и 3.

Однако набор достаточной статистики, с целью определения изотопного состава углерода, требует много времени и удорожает стоимость анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альдберг А. М. Прецизионный метод определения изотопных отношений легких элементов. Геохимический сборник № 8, 1963.
2. Ветштейн В. Е. Приемники ионов для анализа изотопного состава бора, аргона, углерода и кислорода двухлучевым методом в масс-спектрометре. Методические вопросы изотопной геологии. Издательство «Наука», 1965.
3. Виноградов А. П., Кропотова О. И. Об изотопном фракционировании углерода в геологических процессах. Изв. АН СССР, сер. геология, № 11, 1967.
4. Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов В. И. О выборе параметров напуска прецизионного масс-спектрометра. Приборы и техника экспериментов, № 3, 1965.
5. Галимов Э. М. Методика масс-спектрометрического анализа изотопного состава углерода карбонатов. Труды МИНХи ГП им. Губкина, № 5, 1966. Сборник «Геофизические методы исследования скважин».
6. Гринберг И. В., Петриковская М. Е. Исследование содержания и соотношения изотопов водорода (H/D) и углерода (C^{12}/C^{13}) в углеводородах нефтяного и угольного ряда. Сб. «Геология нефти», М., «Наука», 1964.
7. Голубчина М. Н. Руководство по изотопному анализу углерода на масс-спектрометре. М., Госгеолтехиздат, 1956.
8. Дахнов В. Н., Галимов Э. М. Применение масс-спектрометрии для изучения карбонатных коллективов. Советская геология, № 9, 1965.
9. Лебедев В. С. Изотопный состав углерода нефти и природного газа. «Геохимия», № 11, 1964.
10. Устинов В. И., Гриненко В. А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава. Серия изд. «Наука», М., 1965.

Таблица 1

Воспроизводимость анализа при определении изотопного состава углерода CaCO_3
(рабочего стандарта масс-спектрометрической лаборатории ВНИИГГ)

Дата анализа	Кол-во измер.	C^{13} в % изм.	Отклонение от среднего значения
9/1—68 г.	30	1,198	+0,001
10/1—68 г.	30	1,200	+0,003
11/1—68 г.	30	1,193	—0,004
12/1—68 г.	30	1,199	+0,002
19/1—68 г.	30	1,197	$\pm 0,000$
19/1—68 г.	30	1,197	$\pm 0,000$
19/1—68 г.	30	1,192	—0,005
24/1—68 г.	30	1,197	+0,000
Среднее значение $\text{C}^{12}/\text{C}^{13} = 89,59$	—	1,197	$\pm 0,002$

Таблица 2

Сравнительные данные изотопного анализа углерода нефтей прецизионным
и однолучевым методами

Наименование образца, месторождения и № № скважины	$\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$		Разность данных
	Прецизионным методом	Однолучевым методом	
Советская пл., скв. № 38	91,91	91,56	—0,35
Малореченская пл. скв. № 117	92,07	92,59	+0,52
Средне-Васюганская пл. скв. № 11	92,25	92,53	+0,28
Угольная смолка	91,89	92,31	—0,5 $\frac{8}{5}$
Пл. Оха (Сахалин), скв. 757	91,41	91,06	—0, $\frac{3}{5}$
Пл. Мухто (Сахалин), скв. № 800	91,55	91,48	—0,07
			$\pm 0,36$

Таблица 3

Воспроизводимость анализов при определении изотопного состава углерода
«белемнита волжского»

Дата анализа	Кол-во измер.	C^{13} в % изм.	Отклонение от среднего значения
5/IV—67 г.	30	1,193	—0,003
5/IV—67 г.	30	1,197	+0,001
18/IV—67 г.	30	1,192	—0,004
27/IV—67 г.	30	1,195	—0,001
19/VII—67 г.	25	1,197	+0,001
12/I—68 г.	20	1,195	—0,001
12/I—68 г.	30	1,203	+0,007
Среднее значение $\text{C}^{12}/\text{C}^{13} = 89,68$		1,196	$\pm 0,0026$

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	13 снизу	тяжелых изотопов	тяжелые изотопы
7	5 снизу	коллективов	коллекторов
8	13 сверху в графе «Отклонение»	+0,000	$\pm 0,000$
8	20 снизу в гр. «Разность данных»	$-0,5 \begin{smallmatrix} 8 \\ 5 \\ 3 \end{smallmatrix}$ -0,	$+0,42$ $-0,35$
8	10 снизу	значен	значения
42	3 сверху	ρ	ρ_k
44	3 сверху	O_λ	O_λ
44	13 сверху	D^1	D'
44	12 снизу	ρ	ρ_Δ
81	5 снизу	ароматических	ароматических углеводородов
84	11 сверху	елективность	селективность
90	9 сверху	При риссмотрении	При рассмотрении