

DOI:10.12017/dzjx.2022.017

常见稀有气体采样容器研究进展及意义*

宋宏^{1,2,3} 李立武^{1,3} 汤庆艳² 鲍坚²苏天宝² 张家和² 许仕海² 郑国东^{1,3} 李中平^{1,3}

(1. 中国科学院西北生态环境资源研究院 兰州 730000; 2. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃省西部矿产资源重点实验室 兰州 730000; 3. 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 稀有气体是地学研究的重要手段之一, 在研究成矿流体来源、壳幔相互作用过程中具有重要的研究意义, 其组成及同位素比值是研究天体和地质体来源、成岩机理及各种地质和物理化学过程的关键, 可作为地球化学示踪剂。如何有效地在大气圈、水圈和岩石圈进行稀有气体同位素样品的提取, 是气体同位素研究急需解决的基础科学问题, 所以气体采样容器和取样技术显得尤为重要。本文在文献调研的基础上, 对常见的采样容器的优缺点进行对比, 并总结了不同采样容器对稀有气体取样的优劣性。常见的气体采集容器包括不锈钢瓶、铜管、玻璃瓶、气体采样袋、注射器等, 而稀有气体的采集容器常为不锈钢瓶和铜管等; 通过对比表明不锈钢瓶具有耐高温、耐高压、抗强腐蚀、不易燃、不易爆等特点和优越性, 在气体样品采集和运输过程中稳定性最好, 实验效果也最好; 铜管采样效果和密封性好, 但操作较为复杂; 玻璃采样容器效果次之; 石英玻璃瓶虽然操作简便, 但是运输保存不便; 气体采样袋和注射器的采集和运输储存效果较差。因此建议稀有气体样品采集使用不锈钢瓶和铜管以及钠钙材质的玻璃瓶, 不建议将石英材质玻璃容器以及注射器和气袋作为稀有气体的采样工具。该工作可为气体地球化学的研究提供新的参考。

关键词 稀有气体 采样容器 取样方法 不锈钢瓶 铜管

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 0563-5020(2022)01-274-20

气体与人类生活息息相关, 且气体易扩散无定态, 体积随温度和压力的变化而变化。一般按照气体的性质和用途等进行划分, 在定性分析和定量分析前期采集各类气体样品的过程, 存在很多技术性的问题(陈海旭, 2010)。稀有气体一直以来都是地学研究的重要手段之一, 在元素周期表中属于零族元素, 包括氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、氡(Rn), 因其化学性质不活泼, 不易发生化学反应, 常以单独元素状态出现, 在自然界中含量稀少, 所以如何准确地进行稀有气体样品采集一直是广大科研工作者面临的科学难题(徐永昌, 1979, 1998)。另外, 稀有气体可作为地球化学

* 第二次青藏高原综合科学考察研究项目(编号: 2019QZKK0704)、国家自然科学基金项目(编号: 41872073)、甘肃省科技计划项目(编号: 18JR3RA266、21JR7RA498)和兰州大学中央高校基本科研业务费专项(编号: lzujbky-2021-ct07)资助。

宋宏, 男, 1992年生, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: songh17@lzu.edu.cn

李立武, 男, 1967年生, 博士, 研究员, 实验地球化学专业。本文通讯作者。E-mail: llwu@lzb.ac.cn

2021-07-11收稿, 2021-09-07改回。

示踪剂，其组成比值以及同位素比值是研究一些天体和地质体来源、成岩机理及各种地质和物理化学过程的关键(徐永昌，1998；Hu et al., 1998, 2012；Burnard, 1999；Kendrick et al., 2001；Burnard and Polya, 2004；Richard et al., 2014；段超等，2016；Manning et al., 2017；Desanois et al., 2018；Wu et al., 2018；武丽艳，2019；Tang et al., 2021)。

迄今为止，气体采集容器主要有不锈钢瓶、铜管、不同材质和不同形态的玻璃瓶、气体采样袋、注射器、球胆等，不同的气体采集容器在不同应用途径和条件下具有不同的影响，采集率的高低也相应不同(咎川莉等，2012)。在采样过程中最重要的是避免大气污染，实际上，在样品保存以及运输过程中，气体成分的逸失、污染或吸附等因素，会影响测试结果的准确性，所以应在最短时间内进行测试(邢蓝田等，2020)。本文旨在前人研究的基础上，对各类气体样品采集容器进行简单归纳总结，并阐述了适合稀有气体样品采集的容器。

1 常见气体采集容器发展历史

1.1 常规气体采样容器

随着科学技术的发展，气体地球化学的发展也越来越迅速，如碳同位素在油气的研究中是一个敏感的指标，不仅要求测试仪器精密，而且对分析技术也十分严苛，但同时也发现了一些问题，如气体采样装置对碳同位素的影响较大；在开展其他气体同位素研究时，也存在许多问题，如样品采集、储存、运输以及室内测试等环节(王强等，2005；陈海旭，2010；周迪，2012)。气体样品采集后，在保存运输过程中，由于受到物理化学、生物以及人为等因素的影响，会带来各种各样的变化，所以气体样品采集容器的选择就显得至关重要。

在天然气样品采集方面，气体采样容器得到广泛应用。研究表明要保证天然气样品碳同位素比值的真实性和准确性，采样容器的选择尤为重要，提出采集天然气必须选择高压钢瓶和盐水玻璃瓶，应避免使用铝塑气袋采取，因为铝塑气袋中天然气样品甲烷碳同位素组成随时间的增加出现明显的变重现象，乙烷、丙烷碳同位素也存在轻微的变重现象(王东良等，2010)。咎川莉等(2012)通过对鄂尔多斯盆地余探1井天然气分别用不同取样容器采集，进而分析不同取样容器对烃类碳同位素值的影响，结果表明钢瓶采集的样品中天然气烃类碳同位素值变化最小，盐水玻璃瓶次之，气体采样袋的同位素值随保存时间的变化而变化。另外，在常温常压下，采集的气体样品碳同位素值不随混入的空气和气体的散失而变化(咎川莉等，2012)。

采用不同的气体采集装置，对非烃类气体的碳、氢、氧同位素进行对比实验测试，测试结果显示对于无介质参与的采样装置(钢瓶、铝箔纸袋)，在实验过程中碳同位素基本不变，而对有介质参与的玻璃瓶(饱和食盐水和蒸馏水)，为了检测到碳同位素的分馏，即不同的样品采集装置采集的样品对碳同位素值的测试影响较小；而钢瓶和铝箔纸袋采集的CO₂样品，随着时间的变化，测试值出现偏高现象，说明可能是其他气体的混入或者密封不好造成的；不管是钢瓶、铝箔纸袋还是玻璃瓶，测试结果表明氢同

位素分馏不明显,而蒸馏水作为介质的玻璃瓶采集的氢气样品,其测试结果随时间的变化,结果误差较大,可能与H⁺本身有关,表明在野外采集氢气时,常用装置均可以采用(邢蓝田等,2020)。

随着对天然气地球化学的深入研究,对样品采集条件的选择也有了系统的研究,通过对比玻璃瓶、气囊(气袋)和高压钢瓶这3种常见的天然气采样容器,发现不锈钢瓶采集的样品,其烃类和非烃类气体的化学成分及同位素组成测试结果均具有较好的质量;而饱和食盐水瓶采集的气体样品测试结果相对较差,稀有气体和非烃类的实验结果无实际意义,通过实验分析表明⁴⁰Ar/³⁶Ar值与样品采集容器有很大关系。因此必须严格使用高压不锈钢或者铝合金容器进行采样,且采样前必须对采样容器进行冲洗,并达到5个大气压值(刘文汇等,2003)。

钢瓶取样容器通常为碳钢材质,取样介质为转化气,成分有二氧化碳、水蒸气、氢气等,属于酸性环境,现有的材质易受腐蚀,将材质改为不锈钢材质后,耐酸性提高,并在传统取样器的基础上,添加了管道过滤净化装置,采样容器在材质方面提高了一个台阶(杜银龙,2014)。美国环保署用于VOCs样品采集和储存的不锈钢气体采样容器称为SUMMA罐,其罐内表面涂有以硅元素为主的非金属层,以达到惰性处理的效果,使得采集的气体样品保存时间更长(邵霞等,2017)。

20世纪80年代,随着对大气研究的重视,大气污染物的测定也得到一定的发展,对大气采样工具也有了进一步的要求。利用气体总是从高浓度向低浓度扩散的原理,出现了新型采样容器即NO₂和SO₂采样器,该采样容器结构简单,操作方便,适合野外快速采样(陈龙生,1981)。采用特制的承压钢瓶和饱和食盐水(排水法)方法进行取样徐永昌(1979),根据氩同位素数值讨论了天然气中N₂/Ar和He/Ar丰度比的地球化学特征和地球脱气等科学问题,采用不锈钢瓶等气体采集装置进行取样,为气体样品采样装置的选择打下了基础。利用气体置换的方法,验证了瞬时采集气体的实验装置,在实验前期,利用气体比重的差异,将采样瓶用氦气充满,使样品气体进行置换,实验结果表明在采样区,20s内置换率为50%,1min后几乎达到100%。另外,将充满氦气的采样瓶置于0℃~40℃环境下,10天后,氦气的残存率为100%。因此,该气体样品采集方法操作简单,采样率高,适合快速采样的要求(周济省,1983)。Ware et al.(1986)在研究土壤气中H₂的存在是否与断层及其他地质特征之间有关联,在不同地质单元的断层上采集样品,挖出20cm×10cm×50cm的圆形坑,将提前预制好的聚氯乙烯开口筒放入坑内,埋紧周围的散土,利用筒下边的开口向筒内扩散,用橡胶隔膜封筒盖,一段时间后,用注射器穿透橡胶隔膜,抽取一定量的气体,随即进行气相色谱分析实验,样品的采集在不同实验要求中存在差异,其气体样品的收集率和检出率还有待提高。

20世纪90年代,野外气体取样容器和采样方法的研究取得很大进步,不锈钢容器在野外气体采集中广泛应用,主要依据气体特性,采用低渗透性的不锈钢材,对取样容器进行改进,实验结果表明历经5个月的水样,样品测试后仍保持原始状态,改进后的取样容器能有效的排除取样过程中和样品保存期间的空气污染(孔令昌,1992)。原始气体样品采集后,面临的另外一个问题是气体样品的保存和运输,因为气体样品

在采集后受到物理或者化学作用的影响，待测成分将发生损失、污染、挥发以及被吸附等情况，所以保存方法就显得尤为重要。随之产生众多保存方法，如注射器法、固定容器法、塑料袋法、吸附捕集管法、反应捕集管法、滤料捕集法、吸收液和反应液法，实验表明同一种气体样品在不同方法保存下，其保存状态也不同，即使是同一样品用同一种保存方法，实验结果也存在差异(张济宇，1995)。随着对气体研究的深入，一般常用排水法收集常规气体，采用真空不锈钢瓶保存(上官志冠等，1996)。因操作简便，易于携带，气体采样袋也随之被广泛应用，锡箔材质采气袋比普通球胆采样袋更适合保存气体样品(王连弟，1997)。

在环境空气中污染物的监测中，样品采集的环境因素对测试结果有很大影响，如温度、采样容器阻力以及在测试过程中仪器的采样管路、采样瓶吸收阻力、气密性、限流管洁净度、硅胶管干燥度和浓硫酸吸水率等(胥全敏等，2010)。手持式气体采样器携带方便、采集快速，解决了传统气体采样容器采集时间长、劳动强度大且采集范围小的问题，为实验数据的可靠性提供了保证(冯大伟等，2011)。挥发性硫化物(VSC)是恶臭排放物的主要组成部分，Le et al.(2013)采用3种不同材质的气体采样袋(即Tedlar、Mylar、Nalophan)，对采集的混合样测试，结果表明随着贮存时间的延长和温度的升高，样品中的 H_2S 和硫醇的相对回收率下降幅度升高，且差异较大，对于含混合物的VSC样品应在小于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下储存24 h内分析，其他的影响因素包括样品袋的物理吸附和气体的挥发(Kim et al., 2012; Le et al., 2013; Ahn et al., 2016)。

20世纪末至21世纪初，全球气候变化对人类的生存产生了重要影响，温室气体的研究成为热点，通过对 CO_2 含量进行连续多年监测后发现，在全球范围内，二氧化碳的评价仍不能完全确定，遂利用土壤中的 CO_2 来研究全球碳循环，土壤气体采集装置也随即产生(郑乐平，1999)。为了验证气体采样袋收集大气中的二氧化碳进行氧同位素分析的可行性，Mitsukane and Osamu(2004)使用铝膜夹层塑料袋，在不同的温度下进行实验，结果表明塑料袋收集空气样本是可行的，实验可正确的测定 CO_2 中的氧同位素。野外收集的气体一般都是气体的混合物，而不是单一性质的气体，Kozie et al.(2009)采用5种不同材质的气体采样袋收集6种挥发性硫化物，结果表明没有一种采样袋是能够长时间储存气体样品的，储存时间最佳为24 h，其中铝箔材质的采样袋回收率相对较低。

1.2 稀有气体采样容器

稀有气体同位素组成在众多领域具有重要的示踪作用。因其含量相对较低，易受外界干扰，所以准确测定同位素组成是示踪作用能否应用的前提和基础。样品污染是影响稀有气体同位素组成的主要原因。在样品取样以及存储过程中，都有可能造成污染，且样品纯度也与该过程有关。所以在稀有气体样品采集过程中，要避免空气污染，要选择使用渗透率低的采样容器密封样品，或者采用真空密封等技术，以保证样品的纯度(刘汉彬等，2021)。

由于气体采样袋材质的原因，对后期样品中稀有气体的纯化增加困难，且稀有气体的渗透性在塑料和橡胶等有机物中较强，所以不能使用气体采样袋对稀有气体同位素样品的取样。

对于玻璃容器采集稀有气体而言,由于渗透性而存在差异。一般的,玻璃结构越致密,气体分子越大,渗透性越小。钼玻璃、钠玻璃等工艺玻璃中由于钠、钾、钼和钡等元素在玻璃结构中充填,使其结构比石英玻璃的结构相对致密。He、Ne、Ar在工艺玻璃中比在透明石英玻璃中渗透性差很多,因此,钠玻璃容器是采集稀有气体样品常用的取样容器,但不能使用石英玻璃容器。玻璃容器使用较方便,用排水集气法收集气体样品,样品密封方式为水密封,操作步骤相对简单。但玻璃为易碎材料,样品运输过程不便,且在运输和保存过程中,易受到污染。

稀有气体在金属材料中极不容易渗透,利用其延展性和锥形垫圈、冷焊等真空密封技术,可获得高真空,因此不锈钢瓶、无氧铜管等是目前稀有气体取样较为普遍使用的采样容器。而且取样完成后方便运输和保存。

随着研究的深入,稀有气体在地球和行星的形成与演化过程中成为有效的示踪手段,可根据稳定同位素和稀有气体同位素重新评价陆地挥发性元素的成因(Hilton and Porcelli, 2014; Tucker and Mukhopadhyay, 2014)。通过陨石中采集的稀有气体,可分析出捕获组分、放射性成分以及宇宙成因组分,因稀有气体易赋存于流体中,成为示踪成矿流体来源的重要手段(Jian et al., 2012; Marty, 2012; 贺怀宇, 2016; Mészáros et al., 2018)。稀有气体同位素还可用于定年;如利用氦同位素能够解决地下水定年的难题,利用氢气检测可进行地震预报和环境监测(贺怀宇, 2016; Dong et al., 2019; 武艳丽, 2019; 徐胜等, 2019)。

2 稀有气体的提取方法

2.1 固体样品中稀有气体的提取

固体样品中稀有气体的提取方式主要有3种:压碎法、加热熔融法和激光熔蚀法。压碎法是获取矿物包裹体中稀有气体的主要方式,一般不会释放矿物晶格中的气体,可以将后期放射性成因稀有气体和大气的的影响降至最低(Stuart et al., 1995),分阶段压碎可能会获取不同包裹体群组的成分信息(Hua and Wijbrans, 2008; Jiang et al., 2012; Bai et al., 2013, 2018; 苏菲等, 2014; 段超等, 2016; 武艳丽, 2019)。

而加热熔融法不仅释放包裹体和岩矿石裂隙中的气体,而且晶格中的气体也会被释放出来(刘汉彬等, 2021)。分阶段加热熔融可以通过设定温度来获取前期捕获和后期放射性成因的气体(Stuart et al., 1995; Pettke et al., 1997; Ye et al., 2007; Basu et al., 2013; 段超等, 2016),而要获得流体包裹体中卤素的成分又通常需要对矿物采用分阶段加热法(Kendrick et al., 2001b);但是对于硫化物和硫酸盐通常不采用加热法以避免加热过程产生的SO₂污染。冯鹏宇等(2018)在分析镁铁—超镁铁质岩体中的稀有气体含量与同位素组成时,采用加热释气—质谱计法,在低温冷泵不同温度条件下(10 ~ 450 K)分别释放出He、Ne、Ar气体(Yang et al., 2014; Zhang et al., 2017)。

激光熔蚀法可以有针对性地精确释放所选微区的气体(段超等, 2016; 武艳丽, 2019)。叶先仁等(2003)认为压碎法较高效,但受到提取率不高的影响需要进行多次压碎;分阶段加热取样容易受到杂质气体的干扰,对样品纯净度要求高;激光熔蚀法每

次提取的样品量很有限，要求纯化和测试系统具有较高灵敏度，比较适合丰度较高的Ar同位素的测量(武丽艳, 2019; Smith et al., 2020)。锆石中的He也可以采用压碎法提取。首先将锆石破碎，之后放进Nb囊，再对激光样品盘进行抽真空，通过He检漏，进行He气抽取(李又娟, 2018, 2019)。

另外，月壤中稀有气体的提取主要是采用不同粒度全岩样品进行全熔或者阶段升温，因可以区分不同赋存部位的稀有气体，所以阶段升温是月壤中稀有气体研究最广泛的方法。为了更加精确研究月壤中的稀有气体，出现了酸蚀法，即用硝酸或氢氟酸的蒸汽，将样品暴露在其中，释放的稀有气体在纯化后进行质谱测定；阶段升温还可用于火星陨石中稀有气体的提取(贺怀宇, 2010; Smith et al., 2020)。以及普通球粒陨石中的稀有气体提取(Stephenson et al., 2017; Wang et al., 2020)。

2.2 液体或气体样品中稀有气体的提取

在液氧中提取稀有气体氦(He)和氙(Xe)，最早是由高先培等人提出的空分装置内获得浓缩液氧，在洗涤剂的作用下，将稀有气体氦和氙释放出来；而氦、氙由于其挥发性，通过冷凝器和吸附分离作用可将氦—氙分离出来(高先培, 1979; Streich et al., 1979; 刘光会, 1980; 陈伟民, 1987)。

随着科学技术的发展，稀有气体的提取工艺也得到很大提升，空分设备的改进提高了稀有气体的提取率，氙提取总的流程仍是粗氙塔、常温脱氧装置和精氙塔，主要是提高精馏效率，从而提高氙提取率；氦、氙的提取采用空气液化器即阻氙塔，可减少氦、氙的损失，采用分子筛进一步减少氦、氙的损失(徐文灏等, 1990)。

由于氦、氙的广泛用途，且空气中含量稀少，主要为工业上提取，工业上提取氦、氙主要有以下几种，一是空分设备的副产品中提取，二是从合成氨的排放气中提取，三是从核反应的裂变中提取。目前主要是从空分设备中提取(翟晖等, 2010)。以上均为工业级别提取稀有气体的方法。

在实验方面，李军杰等(2016a, 2016b, 2017)利用质谱法测定了水中溶解氙(Xe)的含量，通过采取水样，气体提取纯化等过程，采用铜管采集法，保证了气体的密封性，因水样中不仅含有稀有气体He、Ne、Ar、Kr、Xe，而且含有N₂、O₂、CO₂等活性气体，利用温度循环纯化分离氙，实现水样中溶解氙的分离，其取样方法为：采用直径为6.35 mm的无氧铜管，待充满后拍击铜管以排走管内气泡，用压力钳将铜管距离密封处约30 cm处夹断冷封(Werner et al., 2008; Li et al., 2019; 刘汉彬等, 2021)。

氩(Ar)在空气中的含量为0.934%，所以空气样品中的氩(Ar)在取样后，需进行纯化过程，并将纯化后的气体稀释一定的倍数后进行测量，Ar主要是用钢瓶进行取样，经高温烘烤，并抽真空到 $\sim 10^{-7}$ Pa，且钢瓶两端用全金属阀门密封，随后在实验室内取样进入纯化系统纯化，包含两个吸气泵和活性炭冷阱，室温下的吸气泵吸附样品中的氢气，高温下的吸气泵可吸附除稀有气体外的气体活性气体，在活性炭冷阱上配上液氮，吸附稀有气体中的氦、氖、氙，并抽走解冻的He和Ne，从而对选取的空气样品进行Ar同位素组成的测定(李军杰等, 2016a, 2016b)。

间歇期火山区温室气体类型包括土壤脱气(孔令昌, 1992; 郑乐平, 1999)、温泉

脱气和喷气孔脱气(Werner et al., 2008),常用的采样容器包括吉氏瓶和双耳真空瓶,针对不同温室气体的排放类型,采用不同的方法估算排放通量,有密闭气室法、气体化学与水化学法和飞行器实地测量法,其中密闭气室法采用意大利 West System 公司生产的流量计测量土壤脱气通量,常受到周围环境等自然因素的影响,但操作简便;而气体化学与水化学法适合温泉气通量估算,主要是用数字皂膜流量计进行测定;飞行器实地测量法适用喷气孔脱气通量的研究,由于成本昂贵,难度较大(张茂亮, 2011; Hao et al., 2020)。

水中稀有气体样品的采集主要采用双阀玻璃容器,研究认为该采样方法的弊端在于采样容器的阀门处会存在气泡,是影响测试结果的重要因素,因此推荐使用铜管采集法。虽然铜管采集法密封程度和实验效果极佳,但操作需谨慎;对于水中的气泡样品,常采用排水法收集,用饱和食盐水封存;而大气中稀有气体主要采用不锈钢瓶采样(刘汉彬, 2021)。

3 常见气体采样容器的分类

用于气体同位素分析的样品采集容器主要是高压容器采样和低压容器采样,高压容器主要是不锈钢瓶和铝合金瓶,低压容器采样主要有玻璃容器、铝箔袋、注射器、铜管等。目前稀有气体样品采集常用的容器有不锈钢瓶和铜管。现分别将不同类型采样容器进行分类介绍。

3.1 钢瓶

20世纪80~90年代,气体样品采集主要是采用特制的高压钢瓶,常见的为单阀式(谭春雨等, 1982; 白郁华等, 1994; 徐永昌, 1998),随着研究的需要,双阀式的设计逐渐应用广泛,但是这种采样容器的不便之处是需要对容器抽真空,且需要达到一定的压强(孔令昌, 1992; 上官志冠等, 1996; 刘文汇等, 2003; 商曙晖等, 2008; 管川莉等, 2012; Cao et al., 2014; 邢蓝田等, 2020)。不锈钢瓶的优势在于耐高温、高压、耐强腐蚀、不易燃、不易爆,在气体样品采集和运输过程中稳定性最好,但其体积较大,重量重,不便于携带,常采用体积小、重量轻,便于携带的高压铝合金双阀采样容器(徐永昌, 1998; 杜银龙, 2014; 曹春辉等, 2015)。

由于稀有气体在金属材料中极不容易渗透,且高真空密封等技术的广泛应用,稀有气体样品采集后更方便运输和储存,因此在地学中的应用非常广泛。

3.2 铜管

铜管取样操作较为复杂,但由于收集率高,被广泛认可。Werner et al.(2008)在收集美国黄石国家地质公园中温泉盆地的挥发性气体时,使用长约30 cm的铜管收集稀有气体同位素分析样品,当气体流过管道时,用制冷夹将两端密封。在测定水中溶解氩的含量时,避免了双阀玻璃瓶取样时产生的气泡影响,采用铜管取样法取样时,将铜管竖直放置,水样通过微型水泵从铜管下端流经铜管并从上端排出,取样过程中连续敲击铜管赶走内部气泡,使得铜管内部全部充满水,用压力钳先把铜管上部夹断冷封,

然后在距上部密封约 30 mm 处，将底部夹断密封，放置待用(李军杰等，2016a, 2016b)。

刘汉彬等(2021)最新提出的铜管冷焊法，是水样品采集比较可靠的一种方法，采用正压吹扫法收集水中气泡气体，该方法操作简便，收集效率高，具有长时间保存不被大气污染的优点，并且可与实验室进样装置适配，保证了实验分析数据的准确性。

3.3 玻璃瓶

前人对玻璃瓶采集气体样品的方法及不同类型玻璃采样工具的选取做出了详细介绍，并对气体分析方法做出了概括性总结，为玻璃瓶采集气体奠定了基础(Fahlquist and Janik, 1992)。按照材质和使用性质的不同，玻璃瓶可分为加铅玻璃瓶、加钙玻璃瓶、双阀玻璃瓶以及盐水瓶等多种类型。Caprai(2005)研究火山和地热气体取样及分析方法中，认为双阀玻璃瓶适合总气体的收集，收集残留气体使用特氟龙单阀玻璃瓶。

研究表明利用玻璃瓶在饱和食盐水条件下进行 Ar 同位素分析，其 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值不准确(刘文汇等，2003)。在气体样品采集过程中，采集容器的材质也是影响测试结果的重要因素，如硅胶瓶塞等。在此基础上，一种稀有气体盛放的玻璃瓶，解决了传统稀有气体在高压钢瓶存放过程中存在的一些弊端，一般高压不锈钢瓶的各个阀门连接处可能因为各种因素而产生缝隙，导致漏气现象，造成气体样品量的减少(商曙晖等，2008)。

张晓宝等(2004)以黄骅坳陷北大港断裂带港西油田为例，对原油稀有气体同位素进行收集和测试，其中在原油稀有气体收集时，采用双阀门玻璃采样瓶；李秀芬等(2004)以酒西盆地青西油田和鸭儿峡油田为例，测试分析了原油溶解气中的氦同位素值，使用的方法和采样容器也为双阀门玻璃采样瓶，但是该采样瓶存在空气气泡无法排除等技术问题。曹春辉等(2014)设计了一种顺压采样器，排除了空气，通过真空脱气、二级纯化，大大提高了原油脱气效率。对氦同位素进行测试的结果表明，用蒸馏水封存的玻璃瓶采集样品，随着时间的推移，测试结果偏差较大(邢蓝田，2020)。

另外，水溶气是一种重要的非常规天然气资源，资源量非常丰富。天然气在水中的溶解度受温度、压力和地层水矿化度的影响，水中溶解气体的化学组成及其稳定同位素组成对于分析天然气在水中的溶解机理、研究天然气在地层水中的溶解度及水溶气对气藏储量和采收率的影响具有现实意义。李立武等(2021)最新发明的水溶气高真空双阀玻璃瓶提取装置，在收集水样和室内脱气等方面操作简便高效，有望被广泛推广使用(李秀芬等，2004)。

对温泉气、浅水热液喷口气体和泥火山气体的采集，也常用玻璃瓶采集(Hilton et al., 1997; Etiopé et al., 2007; Crossey et al., 2009; Hao et al., 2020; Shi et al., 2020)。Toki et al.(2017)在采集日本琉球群岛南部的 Taketomi 海底温泉气体时，采用加铅玻璃容器，对 Taketomi 温泉的主排气口、间歇排气口和外排气口进行取样。

在无高压钢瓶的情况下，一般采用排水法进行气体的收集，即用加铅或加钙玻璃瓶采样，用饱和食盐水倒置封存，该采集容器简单方便，容易携带，但采集的样品应

尽快送实验室分析,不适合长途运输,更不适合长时间存放;或者使用更为高效的真空双阀玻璃瓶进行收集气体(Hao et al., 2020; 李立武等, 2021)。

由于玻璃瓶的材质不同,稀有气体在不同材质玻璃瓶的渗透性也是存在差异,一般地,钠玻璃瓶、钼玻璃瓶的结构相比于石英玻璃瓶紧密,所以常用钠玻璃瓶采集稀有气体样品,不推荐使用石英玻璃瓶(刘汉彬等, 2021)。

3.4 气体采样袋

气体采样袋最大的优点就是方便快捷、便于携带。20世纪90年代生产的气体采样袋由于材质、气密性、温度压力等问题,导致采集的气体大多吸附在袋壁,对样品分析产生影响(白郁华等, 1994; 王连弟, 1997)。现今生产的气体采样袋解决了气密性、材质等问题,但气体采样袋采集的样品需在24 h内完成分析,长时间保存后分析结果有明显的差别(Kozie et al., 2009; 徐威力, 2014; 姚诚, 2017; 杨英杰等, 2018)。

目前铝箔复合膜气体采样袋最常用,铝塑复合膜是由尼龙膜(PA)、铝箔(AL)和聚乙烯膜(PE)这3种薄膜使用双组份粘合剂复合制成(Ahn et al., 2016)。可用于对光敏感的气体样品采集和保存,主要用于常规分析采样,可充装化学性质稳定、化学活性弱的气体如石油裂解气、天然气、煤层气、烟尘气、环境大气,工艺过程反应气体以及氮、氢、氧、氩等无机气体。其特点是不透明,具有良好的避光性,渗透率低,气密性好,吸附小,化学性质稳定,机械强度高;气袋装有塑料接口或金属接口,充放气置换方便。

研究表明,气体采样袋存在一些不可避免的缺点,比如在采样前需要对采样袋进行清洗置换,采样后需在室温下避光保存,且放置时间不宜过长,样品测试之前还需适当加热,以便提高样品分析的准确性(李伟等, 2019)。实验结果表明气体样品袋采集样品存在很大弊端,即采集的样品需在短时间内送检,否则检出率将大大降低(Kim et al., 2012; Ahn et al., 2016)。同时,因采样袋含有聚乙烯、粘合剂等有机材料,易释放出苯、酮、醚和酯等有机质,会在稀有气体的纯化中带来困难,其次稀有气体都能渗透有机聚合物,所以不推荐使用气体采样袋进行稀有气体同位素样品的取样(刘汉彬等, 2021)。

3.5 注射器

随着时代的发展,注射器作为采集大气样品也被广泛利用。常见的气体采样注射器有塑料和玻璃两种材质。Holloway et al.(2004)研究美国黄石公园温泉中的氮气转化时,采用装有过滤器的注射器进行样品的过滤收集。李承等(2016)用注射器、真空采样瓶和铝箔采气袋采样,测定了非甲烷总烃百分比,将注射器中的气体由低浓度至高浓度进行气相色谱测试,结果显示无论是哪种采样容器,非甲烷总烃的浓度随保存时间的增加而减小,且避光条件下的测试结果与不避光条件下测试结果相比变化幅度减缓,所以注射器采样装置需要在规定时间内检测。另外,玻璃注射器采集气体,其保存时间的长短取决于样品、样品浓度、避光程度以及玻璃材质注射器气密性等(李承等, 2016; 黄维民等, 2017; 祁红娟等, 2018)。

4 常见气体采样容器实验效果和优缺点对比

4.1 铜管

表1为通过文献资料收集的铜管采集温泉气、地下水以及饱和水样品中稀有气体的含量数据(李军杰等, 2016a, 2016b; Bretzler et al., 2019)。表2为玻璃瓶采集稀有气体样品测试结果, 与铜管采集的样品实验数据相比, 铜管的实验效果更为明显, 采集效果更胜一筹(Werner et al., 2008)。

表1中美国黄石公园样品(Werner et al., 2008)和李军杰等(2016a, 2016b)在水样中提取并分离Xe以及西非地区地下水样品(Bretzler et al., 2019), 均采用铜管采集稀有气体, 美国黄石公园He含量为 1.8×10^{-9} ccSTP/g ~ 9.0×10^{-9} ccSTP/g, Ar含量在 3.65×10^{-9} ccSTP/g ~ 16.6×10^{-9} ccSTP/g), 与取样地点、取样方法、样品中稀有气体含量以及实验测试手段有关有很大关系。李军杰等(2016a, 2016b)在水样中提取并分离Xe的装置, 与稀有气体质谱仪Helix SFT联用, 实验数据显示Xe的含量变化稳定, 与实验系统具有低漏率、低本底、低检出限等有很大关系。西非地区地下水样品实验数据显示稀有气体Kr、Xe含量变化稳定, 与样品采集手段和样品中稀有气体含量有关。

表2为玻璃瓶采集温泉气中稀有气体的实验结果(Werner et al., 2008), 与铜管采集的样品相比, He含量很低, 与玻璃瓶的材质有关, 因为稀有气体He在玻璃瓶中会出现渗漏现象, 所以不建议用玻璃瓶收集稀有气体He。

4.2 钢瓶、玻璃瓶和气袋

王东良等(2010)对天然气碳同位素样品用钢瓶和气袋等取样装置进行取样检测对

表1 铜管采集稀有气体样品测试结果

Table 1 The copper tube collects the noble gas sample test results

铜管	样品1	样品2	样品2	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	备注
He/ 10^{-9} ccSTP/g	8.0	5.6	8.3	7.9	9.0	4.5	2.9	1.8	美国黄石公园样品 (Werner et al., 2008)
Ar/ 10^{-9} ccSTP/g	5.1	12.4	5.0	4.1	3.65	6.1	2.96	16.6	
Xe/ 10^{-9} /ccSTP/g	4.23	4.29	4.41	4.24	4.29	4.30	4.28	4.25	去离子水空气饱和 水样品(李军杰等, 2016a, 2016b)
Kr/ 10^{-9} ccSTP/g	6.24	6.35	4.59	6.07	6.23	6.88	6.91	6.52	西非地区地下水样品 (Bretzler et al., 2019)
Xe/ 10^{-9} ccSTP/g	7.75	7.72	5.62	7.45	7.58	8.32	8.39	8.10	

表2 玻璃瓶采集稀有气体样品测试结果

Table 2 The test results of gas samples were collected from glass bottles

玻璃瓶	样品1	样品2	样品2	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	备注
He/ 10^{-9} ccSTP/g	0.04	0.02	0.05	0.01	0.53	0.23	0.09		中国东部温泉气 (Werner et al., 2008)
Ar/ 10^{-9} ccSTP/g	5.1	12.4	5.0	4.1	3.65	6.1	2.96	16.6	

比, 通研究表明高压钢瓶采集的样品不随时间变化而变化, 而气体采样袋采集样品, 随时间变化甲烷碳同位素值逐渐变重, 且气袋样品的变化幅度不尽相同(图1), 所以对于天然气样品的采集应避免铝塑气袋作为采样容器。

管川莉等(2012)采用钢瓶、玻璃瓶和气袋等取样容器, 对天然气样品碳同位素进行分析并对比, 在不同时间分析, 钢瓶和玻璃瓶采集的样品分析结果碳同位素值相对稳定, 而气袋采集的样品, 烃类碳同位素值随时间的变化逐渐变重(图2), 因此采用钢瓶和玻璃瓶天然气获得的烃类碳同位素值是真实可靠的, 而气袋采集的样品则是受分析时间的影响。

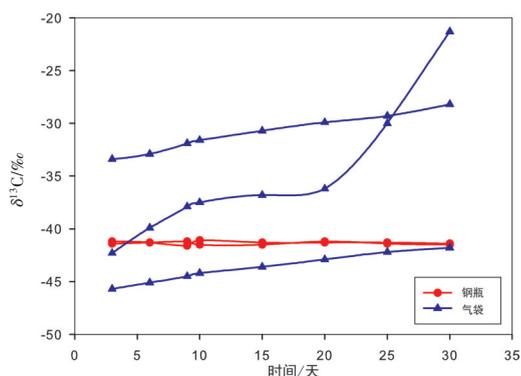


图1 不同时间天然气甲烷碳同位素分析曲线
(数据据王东良等, 2010修改)

Fig. 1 Carbon isotope analysis curve of methane in natural gas at different time (data sources: modified from Wang et al., 2010)

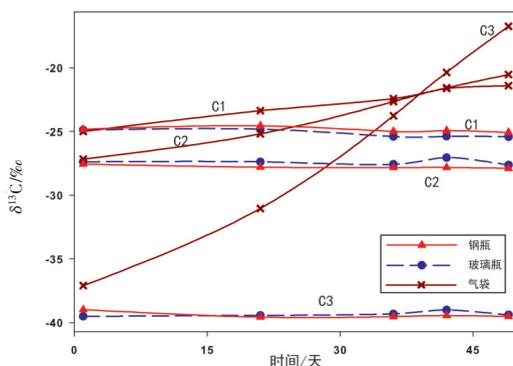


图2 不同取样装置采集天然气烃类碳同位素分析曲线(数据据管川莉等, 2012修改)

Fig. 2 The carbon isotope analysis curve of natural gas hydrocarbons collected by different sampling devices (data sources: modified from Zan et al., 2012)

4.3 气袋和注射器

目前, 暂没有采用气袋和注射器对稀有气体样品取样, 并进行对比测试实验。对于其他气体的对比实验如黄维民等(2017)采用气袋(图3a)和注射器(图3b)对标准气体样品进行测试。

通过对样品非甲烷总烃进行检测对比, 实验结果如图3所示, 随着时间的变化, 注射器中非甲烷总烃的浓度偏差较大, 12 h内浓度降至38%, 24 h后降低到6%, 无法满足检测精度要求; 而气袋的实验结果在12 h内的测试值降低2%, 24 h后测试结果降低6% (黄维民等, 2017)。因此, 在今后的研究中也不建议使用气袋和注射器采集稀有气体样品。

4.4 常见气体采样容器采集稀有气体样品优缺点对比

综上所述, 本文简单归纳总结了几种常见的气体采样容器, 即不锈钢瓶、铜管、玻璃瓶、气体采样袋和注射器。对采样容器收集稀有气体样品从优缺点及适用性做了

对比(表3)。

对于不锈钢瓶而言,常规气体和稀有气体均适用,实验效果最佳;铜管则是只适用于稀有气体的采集,对于常规气体的采集操作较为复杂;钠玻璃、钼玻璃瓶对于稀有气体的采集,实验效果一般,而对于常规气体的采集则较常见;石英玻璃瓶则常见于一般气体的采集,对稀有气体的采集实验效果差;气袋(塑料和铝箔材质)常用于大气检测方面样品的采集,注射器对于大气、一般气体的采集需要立即实验测试,对稀有气体的采集不推荐使用,因为混合气体较多,且实验测试时效性要求高。

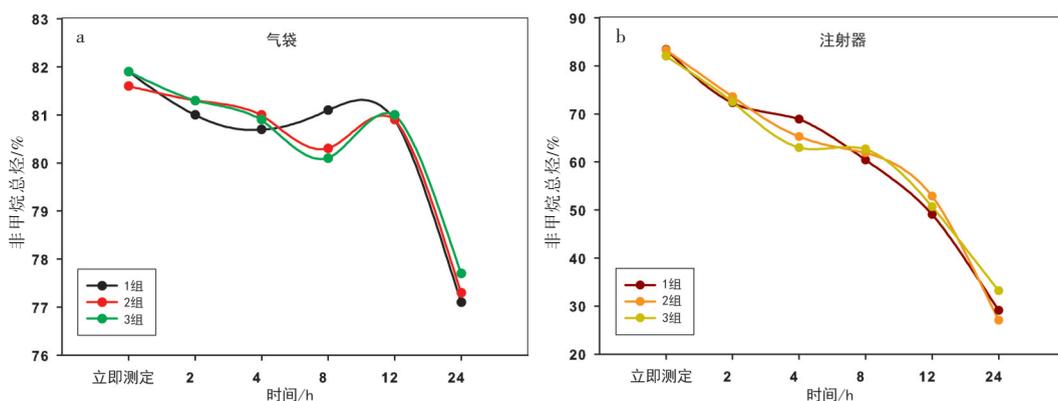


图3 不同时间气袋(a)和注射器(b)保存标准大气样品总烃实验结果
(数据据黄维民等, 2017修改)

Fig. 3 The total hydrocarbon test results of standard atmospheric samples preserved by airbag and syringe at different time
(data sources: modified from Huang et al., 2017)

表3 不同采样容器采集稀有气体样品优缺点对比

Table 3 Comparison of advantages and disadvantages of different sampling containers for noble gas

采样容器类型	优点	缺点	适用性
不锈钢瓶	运输存储及密封性好, 不易污染	操作稍复杂	推荐使用
铜管	运输存储及密封性好, 不易污染	操作稍复杂	推荐使用
钠玻璃瓶	操作简单, 渗透性弱	运输保存不便	可以使用
钼玻璃瓶	操作简单, 渗透性弱	运输保存不便	可以使用
石英玻璃瓶	操作简单	运输保存不便	尽量不使用
气体采样袋(塑料)	操作简单	渗透性强, 密封差	不推荐使用
气体采样袋(铝箔)	操作简单, 密封较好	易折叠漏气	不推荐使用
注射器	操作简单	密封性差	不推荐使用

5 结论和展望

相比于玻璃采集容器、气体采样袋和注射器, 不锈钢瓶在采集气体样品时, 具有耐高温、耐高压、抗强腐蚀、不易燃、不易爆等特点和优越性, 在气体样品采集和运输过程中稳定性最好, 实验效果也最好; 铜管的采样效果也很好, 便于运输和储藏,

密封性也很好,但操作较为复杂;玻璃采集容器效果次之,但要避免使用石英玻璃瓶采集气体;气体采样袋和注射器的采集和运输储存效果较差。

而对稀有气体样品采集容器优先选择不锈钢瓶、钠玻璃瓶、钼玻璃瓶和铜管,不宜使用气袋和铝箔袋采集,也应避免使用石英玻璃瓶采集稀有气体。

未来,应更加注重采样容器的适用性、便捷性和高效性,应具有气密性好、结实耐用、充气效率高和实验效果出色等优点。

致 谢 审稿专家和编辑部老师提出的修改意见,在此一并致以诚挚的谢意。

参 考 文 献

- 白郁华, 赵美萍. 1994. 各种采样装置用于HCs天然源采样的可行性研究. *环境科学*, 5(6): 58-62.
- Bai Yuhua and Zhao Meiping. 1994. Feasibility study of various sampling devices for HC's natural source sampling. *Environmental Science*, 5(6): 58-62.
- 曹春辉, 李中平, 杜 丽等. 2014. 原油溶解气中稀有气体同位素分析. *分析仪器*, (6): 12-16.
- Cao Chunhui, Li Zhongping, Du Li et al. 2014. Analysis of rare gas isotope in crude oil. *Analytical Instrumentation*, (6): 12-16.
- 曹春辉, 张铭杰, 汤庆艳等. 2015. 四川盆地志留系龙马溪组页岩气地球化学特征及意义. *天然气地球科学*, 26(8): 1604-1612.
- Cao Chunhui, Zhang Mingjie, Tang Qingyan et al. 2015. Geochemical characteristics and implications of shale gas in Longmaxi Formation, Sichuan Basin, China. *Natural Gas Geoscience*, 26(8): 1604-1612.
- 陈海旭. 2010. 气体样品收集和测试方法研究与应用(硕士学位论文). 西安: 西北大学. 1-69.
- Chen Haixu. 2010. Research and Application of Gas Sample Collection and Testing Methods (Master's Thesis). Xi'an: Northwest University. 1-69.
- 陈龙生. 1981. 介绍一种新的大气采样法. *环境污染与防治*, (3): 18-19.
- Chen Longsheng. 1981. A new method of atmospheric sampling. *Environmental Pollution & Control*, (3): 18-19.
- 陈伟民. 1987. 提取五种稀有气体的空分流程. *深冷技术*, (2): 3-7.
- Chen Weimin. 1987. Air separation process for extracting five noble gases. *Cryogenic Technology*, (2): 3-7.
- 陈亚威, 许 欢, 朱玉响. 2018. 一种新型稀有气体盛放玻璃瓶. 中国: CN207279259U.
- Chen Yawei, Xu Huan and Zhu Yuxiang. 2018. A New Kind of Rare Gas Is Used in Glass Bottles. China: CN207279259U.
- 杜银龙. 2014. 一种气体取样装置. 中国: CN104122119A.
- Du Yinlong. 2014. A Gas Sampling Device. China: CN104122119A.
- 段 超, 刘 峰, 韩 丹等. 2016. 稀有气体同位素测试技术及其在矿床学研究中的应用. *地质学报*, 90(8): 1908-1921.
- Duan Chao, Liu Feng, Han Dan et al. 2016. Noble gas isotope analytical techniques and their application in economic geology researches. *Acta Geologica Sinica*, 90(8): 1908-1921.
- 冯大伟, 张国庆, 朴德雄等. 2011. 手持式气体采集器在环境监测中的应用. *环境与发展*, 23(7): 134-135.
- Feng Dawei, Zhang Guoqing, Pu Dexiong et al. 2011. Hand-held gas terminal in the environmental monitoring application. *Environment and Development*, 23(7): 134-135.
- 冯鹏宇, 张铭杰, 李立武等. 2018. 新疆坡北杂岩体西端镁铁—超镁铁质岩体成因的稀有气体同位素制约. *岩石学报*, 34(11): 3445-3454.
- Feng Pengyu, Zhang Mingjie, Li Liwu et al. 2018. The noble gas isotopic constraints on the petrogenesis of mafic-ultramafic intrusions in the western end of the Pobei complex, Xinjiang, northwestern China. *Acta Petrologica Sinica*, 34(11): 3445-3454.

- 高先培. 1979. 提取稀有气体氦和氙的方法. 天然气化工(C1化学与化工), (4): 38-40.
- Gao Xianpei. 1979. Methods of extracting rare gases krypton and xenon. *Natural Gas Chemical Industry*, (4): 38-40.
- 贺怀宇, 王 英, 邓成龙等. 2010. 月壤中的稀有气体. 地球化学, 39(2): 123-130.
- He Huaiyu, Wang Ying, Deng Chenglong et al. 2010. Noble gases in the lunar soil. *Geochimica*. 39(2): 123-130.
- 贺怀宇. 2016. 稀有气体同位素研究进展. //中国地球物理学会, 中国地质学会, 中国地震学会, 中国力学学会, 中国岩石力学与工程学会. 2016中国地球科学联合学术年会论文集(四十一)——专题84: 地球化学进展、专题85: 地时—中国、专题86: 行星物理学、专题87: 深部碳循环. 3.
- He Huaiyu. 2016. Research progress of noble gas isotopes. // Chinese Geophysical Society, Chinese Geological Society, Chinese Seismological Society, Chinese Society of Mechanics, Chinese Society of Rock Mechanics and Engineering. Proceedings of the 2016 China Earth Sciences Joint Academic Annual Conference (41)-Topic 84: Progress in Geochemistry, Topic 85: Earth Time-China, Topic 86: Planetary Physics, Topic 87: Deep Carbon Cycle. 3.
- 黄维民, 刘 燕, 焦海峰等. 2017. 不同器材采集保存废气非甲烷总烃的准确性比较研究. 环境与发展, 29(10): 148-149.
- Huang Weimin, Liu Yan, Jiao Haifeng et al. 2017. Comparative the accuracy of different equipment collection and save exhaust gas of NMHC. *Environmental and Development*, 29(10): 148-149.
- 孔令昌. 1992. 野外气体取样器和取样方法的研究. 地震地质, 14(3): 96-98.
- Kong Lingchang. 1992. Study on field gas sampler and sampling method. *Seismology and Geology*, 14(3): 96-98.
- 李 承, 孙 壮. 2016. 不同采样和保存方式测定非甲烷总烃比对研究. 环境科学与技术, 39(增刊2): 335-338.
- Li Cheng and Sun Zhuang. 2016. Comparison study on determination of NMHC with different sampling and preserving methods. *Environmental Science & Technology*, 39(suppl.2): 335-338.
- 李军杰, 刘汉彬, 张 佳等. 2016a. 质谱法测定水中溶解氙的含量及其同位素组成. 分析化学, 44(11): 1748-1754.
- Li Junjie, Liu Hanbin, Zhang Jia et al. 2016a. Determination of dissolved Xe concentration and isotope composition in water by mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 44(11): 1748-1754.
- 李军杰, 刘汉彬, 张 佳等. 2016b. 应用Argus多接收稀有气体质谱仪准确测量空气的Ar同位素组成. 岩矿测试, 35(3): 229-235.
- Li Junjie, Liu Hanbin, Zhang Jia et al. 2016b. Accurate measurement of Argon isotope composition of air by Argus multi-collector noble gas mass spectrometer. *Rock and Mineral Analysis*, 35(3): 229-235.
- 李军杰, 刘汉彬, 张 佳等. 2017. 一种用于水中溶解氙气的提取纯化系统及其提取纯化方法. 中国: CN107063784A.
- Li Junjie, Liu Hanbin, Zhang Jia et al. 2017. An Extraction and Purification System for Soluble Xenon Gas in Water and An Extraction and Purification Method Thereof. China: CN107063784A.
- 李立武, 曹春辉, 李中平等. 2021. 一种高真空双阀玻璃瓶水样中溶解气的提取装置. 中国甘肃省: CN212610476U.
- Li Liwu, Cao Chunhui, Li Zhongping et al. 2021. A Device for Extracting Dissolved Gas from A Water Sample in A High Vacuum Double Valve Glass Bottle. Gansu Province, China: CN212610476U.
- 李 伟, 柏承志, 周勇军. 2019. 氟聚合物气袋在非甲烷总烃测定中的应用研究. 环境与发展, 31(3): 97-98.
- Li Wei, Bai Chengzhi and Zhou Yongjun. 2019. Application of fluoropolymer gasbags in the determination of non-methane total hydrocarbons. *Environment and Development*, 31(3): 97-98.
- 李秀芬, 张晓宝, 马立元. 2004. 酒西盆地原油溶解气中稀有气体同位素特征研究. 西南石油学院学报, 26(1): 1-4.
- Li Xiufen, Zhang Xiaobao and Ma Liyuan. 2004. Isotopic characteristic of noble gases in dissolved gas of crude oil in Jiuxi Basin. *Journal of Southwest Petroleum University*, 26(1): 1-4.
- 李又娟. 2018. 稀有气体氦、氩同位素定年(博士学位论文). 北京: 中国地震局地质研究所. 44-46.
- Li Youjuan. 2018. Noble Gas Isotopic Dating of Helium and Argon (PhD Thesis). Beijing: Institute of Geology, China Earthquake Administrator. 44-46.
- 李又娟. 2019. 稀有气体氦、氩同位素定年. 地震科学进展, (9): 44-46.

- Li Youjuan. 2018. Noble gas isotopic dating of helium and argon. *Progress in Earthquake Sciences*, (9): 44-46.
- 刘光会. 1980. 提取氦氩的方法. 天然气化工(C1化学与化工), (3): 41-44.
- Liu Guanghui. 1980. Methods of extracting Krypton and Xenon. *Natural Gas Chemical Industry*, (3): 41-44.
- 刘汉彬, 李军杰, 张佳等. 2021. 稀有气体同位素样品取样及分析方法改进. 世界核地质科学, 38(1): 82-90.
- Liu Hanbin, Li Junjie, Zhang Jia et al. 2021. Improvement on sampling and testing method for noble gas isotope sample. *World Nuclear Geoscience*, 38(1): 82-90.
- 刘文汇, 刘全有, 徐永昌等. 2003. 天然气地球化学数据的获取及应用. 天然气地球科学, 14(1): 21-29.
- Liu Wenhui, Liu Quanyou, Xu Yongchang et al. 2003. The gaining and applying of data in natural gas geochemistry study. *Natural Gas Geoscience*, 14(1): 21-29.
- 祁红娟, 余益军, 杨帆等. 2018. 全玻璃针筒注射器保存空气中甲烷和总烃的影响因素. 中国环境监测, 34(3): 100-103.
- Qi Hongjuan, Yu Yijun, Yang Fan et al. 2018. Effects on the gas chromatography determination of methane and total hydrocarbon samples stored in glass injectors. *Environmental Monitoring in China*, 34(3): 100-103.
- 邵霞, 李国傲, 任培芳等. 2017. 典型挥发性有机化合物在气体采样罐中的存储稳定性. 化工环保, 37(1): 116-120.
- Shao Xia, Li Guoao, Ren Peifang et al. 2017. Storage stability of representative volatile organic compounds (VOCs) in air sampling canister. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 37(1): 116-120.
- 商曙晖, 姜晴南. 2008. 不锈钢无缝取样气瓶. 中国: CN200820010549.9.
- Shang Shuhui and Jiang Qingnan. 2008. Stainless Steel Seamless Sampling Cylinders. China: CN200820010549.9.
- 上官志冠, 孙明良. 1996. 长白山天池火山区幔源稀有气体释放特征. 科学通报, 41(18): 1696-1698.
- Shangguan Zhiguan and Sun Mingliang. Release characteristics of mantle-derived noble gases in Tianchi volcanic area, Changbai Mountain. *Chinese Science Bulletin*, 41(18): 1696-1698.
- Streich M, Scholz W, 冯斌. 1979. 稀有气体的提取. 天然气化工(C1化学与化工), (4): 44-58.
- Streich M, Scholz W and Feng Bin. 1979. Extraction of Noble gases. *Natural Gas Chemical Industry*, (4): 44-58.
- 苏菲, 肖燕, 贺怀宇等. 2014. 山东昌乐—临朐玄武岩中单斜辉石巨晶及地幔捕虏体的He-Ar同位素地球化学. 科学通报, 59(增刊1): 374-386.
- Su Fei, Xiao Yan, He Huaiyu et al. 2014. He and Ar isotope geochemistry of pyroxene megacrysts and mantle xenoliths in Cenozoic basalt from the Changle-Linqu area in western Shandong. *Chinese Science Bulletin*, 59 (suppl. 1): 374-386.
- 谭春雨, 夏日源, 刘清前等. 1982. 惰性气体氙(Xe)在不锈钢中的扩散和释放. 山东大学学报(自然科学版), (2): 97-104.
- Tan Chunyu, Xia Riyuan, Liu Qingqian et al. 1982. Diffusion and release of Xe in stainless steel. *Journal of Shandong University (Natural Science)*, (2): 97-104.
- 王东良, 马成华, 李志生等. 2010. 取样装置对天然气碳同位素的影响. 天然气地球科学, 21(2): 345-349.
- Wang Dongliang, Ma Chenghua, Li Zhisheng et al. 2010. The effect of gas sampler on carbon stable isotope value of natural gas. *Natural Gas Geoscience*, 21(2): 345-349.
- 王连弟. 1997. 气体采集袋中一氧化碳浓度与时间的关系. 环境监测管理与技术, 9(1): 36-36.
- Wang Liandi. 1997. The relation of concentration of carbon monoxide and its storage time in gas collecting bag. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 9(1): 36-36.
- 王强, 付晓文, 徐志明等. 2005. 稳定碳同位素在油气地球化学中的应用及存在的问题. 天然气地球科学, 16(2): 233-237.
- Wang Qiang, Fu Xiaowen, Xu Zhiming et al. 2005. Development and application of stable carbon isotopes in natural gas and oil geochemistry. *Natural Gas Geoscience*, 16(2): 233-237.
- Ware R H, Roecken C, Wyss M 等. 1986. 断层气中氢的检测及其解释. 华北地震科学, (增刊1): 32-64.
- Ware R H, Roecken C, Wyss M et al. 1986. Detection and interpretation of hydrogen in fault gas. *North China Earthquake Sciences*, (suppl.1): 32-64.
- 武丽艳. 2019. 稀有气体同位素地球化学在矿床学研究中的应用进展. 岩石学报, 35(1): 215-232.

- Wu Liyan. 2019. Advances of noble gas isotope geochemistry application in the study of ore deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 215-232.
- 邢蓝田, 李中平, 张平中等. 2020. 不同采样装置及储存时间对非烃气体碳、氢、氧同位素的影响. *天然气地球科学*, 31(4): 483-487.
- Xing Lantian, Li Zhongping, Zhang Pingzhong et al. 2020. Effect of different sampling devices and storage time on carbon, hydrogen, and oxygen isotopes of non-hydrocarbon gases. *Natural Gas Geoscience*, 31(4): 483-487.
- 胥全敏, 钟志京, 何小波等. 2010. 浅析环境空气样品采集的影响因素. *化学研究与应用*, 22(12): 1605-1605.
- Xu Quanmin, Zhong Zhijing, He Xiaobo et al. 2010. Analysis of the influencing factors of ambient air sample collection. *Chemical Research and Application*, 22(12): 1605-1605.
- 徐 胜, 张茂亮, 郑国东. 2019. 稀有气体地球化学应用研究进展. //中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文摘要集. 1202.
- Xu Sheng, Zhang Maoliang and Zheng Guodong. 2019. Progress in the application of rare gas geochemistry. //Abstracts of the 17th Annual Meeting of Chinese Society of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. 1202.
- 徐威力. 2014. 气袋采样在非甲烷总烃分析中的应用初探. *轻工科技*, 30(5): 113-113.
- Xu Weili. 2014. Application of airbag sampling in the analysis of non-methane total hydrocarbon. *Guangxi Journal of Light Industry*, 30(5): 113-113.
- 徐文灏, 孙德英. 1990. 林德 30000m³/h 空分设备稀有气体全提取的设计与投产. *深冷技术*, (6): 5-19.
- Xu Wenhao and Sun Deying. 1990. Design and operation of noble gas extraction in Linde 30000m³/h air separation plant. *Cryogenic Technology*, (6): 5-19.
- 徐永昌, 王先彬, 吴仁铭等. 1979. 天然气中稀有气体同位素. *地球化学*, 8(4): 271-282.
- Xu Yongchang, Wang Xianbin, Wu Renming et al. 1979. Noble gas isotopes in natural gas. *Geochemica*, 8(4): 271-282.
- 徐永昌. 1998. 天然气中稀有气体地球化学. 北京: 科学出版社. 190-230.
- Xu Yongchang. 1998. *Geochemistry of Noble Gases in Natural Gas*. Beijing: Science Press. 190-230.
- 杨英杰, 杭培红. 2018. 非甲烷总烃气袋清洗和样品保存时间的探讨. *广州化工*, 46(12): 96-98.
- Yang Yingjie and Hang Peihong. 2018. Discussion on sampling bags cleaning and sample preservation time of nonmethane hydrocarbons. *Guangzhou Chemical Industry*, 46(12): 96-98.
- 姚 诚. 2017. 气袋法采集固定污染源中挥发性有机物的研究. *环境与发展*, 29(8): 140-141.
- Yao Cheng. 2017. Study on collecting volatile organic compounds in fixed pollution source by airbag method. *Environmental and Development*, 29(8): 140-141.
- 叶先仁, 吴茂炳, 陶明信等. 2003. 稀有气体同位素的激光探针分析: 技术与应用. *地学前缘*, 10(2): 293-300.
- Ye Xianren, Wu Maobing, Tao Mingxin et al. 2003. Laser probe analysis of noble gas isotopes: Technology and application. *Earth Science Frontiers*, 10(2): 293-300.
- 管川莉, 马 军, 吴 凯等. 2012. 气体取样容器对烃类碳同位素值的影响分析. *低渗透油气田*, (1): 125-128.
- Zan Chuanli, Ma Jun, Wu Kai et al. 2012. Influence of gas sampling container on carbon isotope value of hydrocarbon. *Low Permeability Field*, (1): 125-128.
- 翟 晖, 何 晖. 2010. 空分设备中氦氙稀有气体提取精制技术. *深冷技术*, (6): 29-33.
- Zhai Hui and He Hui. 2010. Extraction and purification technology of rare gases krypton and xenon from air separation plant. *Cryogenic Technology*, (6): 29-33.
- 张济宇. 1995. 气体样品的保存及其成分的变化. *干旱环境监测*, 9(3): 172-180.
- Zhang Jiyu. 1995. Preservation of gas sample and change of its composition. *Arid Environmental Monitoring*, 9(3): 172-180.
- 张茂亮, 郭正府, 成智慧等. 2011. 火山区温室气体排放研究进展. *地球科学进展*, 26(12): 1235-1247.
- Zhang Maoliang, Guo Zhengfu, Cheng Zhihui et al. 2011. Advances of research on greenhouse gases degassing from volcanic fields. *Advances in Earth Science*, 26(12): 1235-1247.
- 张晓宝, 徐永昌, 陈建平. 2004. 原油稀有气体同位素特征及其示踪作用——以黄骅坳陷港西油田为例. *石油学报*, 25(2): 41-46.
- Zhang Xiaobao, Xu Yongchang, Chen Jianping et al. 2004. The isotope characteristics of noble gas in crude oil and their

- tracing effect: Take Gangxi Oilfield in Huanghua Depression as an example. *Acta Petrolei Sinica*, 25(2): 41-16.
- 郑乐平. 1999. 土壤气体采样装置的研制. *地质地球化学*, 27(1): 113-114.
- Zheng Leping. 1999. Development of a soil gas sampling device. *Geology-Geochemistry*, 27(1): 113-114.
- 周济省. 1983. 用氦气置换法采集气体样品的方法. *化工劳动保护*, (1): 10.
- Zhou Jisheng. 1983. The method of collecting gas samples by helium replacement. *Chemical Industry Occupational Safety & Health*, (1): 10.
- 周 迪. 2012. 稳定同位素在成矿物源研究中的应用及存在的问题浅析. *矿产与地质*, 26(3): 242-246.
- Zhou Di. 2012. Application of stable isotope in approach on ore-forming material source and its problems. *Mineral Resources and Geology*, 26(3): 242-246.
- Ahn J H, Deep A and Kim K H. 2016. The storage stability of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in polyester aluminum bags. *Atmospheric Environment*, 141: 430-434.
- Bretzler A, Stolze L, Nikiema J et al. 2019. Hydrogeochemical and multi-tracer investigations of arsenic-affected aquifers in semi-arid West Africa. *Geoscience Frontiers*, 10(5): 1685-1699.
- Bai X J, Wang M, Jiang Y D et al. 2013. Direct dating of tin-tungsten mineralization of the Piaotang tungsten deposit, South China, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 1-12.
- Bai X J, Jiang Y D, Hu R G et al. 2018. Revealing mineralization and subsequent hydrothermal events: Insights from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isochron and novel gas mixing lines of hydrothermal quartz by progressive crushing. *Chemical Geology*, 483: 332-341.
- Basu S, Jones A P, Verchovsky A B et al. 2013. An overview of noble gas (He, Ne, Ar, Xe) contents and isotope signals in a terrestrial diamond. *Earth-Science Reviews*, 126: 235-249.
- Burnard P G. 1999. Mantle, crustal and atmospheric noble gases in ailaoshan gold deposits, Yunnan Province, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1595-1604.
- Burnard P G and Polya D A. 2003. Importance of mantle-derived fluids during granite-associated hydrothermal circulation: He and Ar isotopes of ore minerals from Panasqueira. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(7): 398-405.
- Caprai P I A. 2005. Volcanic and geothermal gases and low-enthalpy natural manifestations methods of sampling and analysis by gas chromatography. *Journal of Applied Sciences*, 5(1): 85-92.
- Crossey L J, Karlstrom K E and Springer A E. 2009. Degassing of mantle-derived CO_2 and He from springs in the southern Colorado Plateau region: Neotectonic connections and implications for groundwater systems. *GSA Bulletin*, 121(7-8): 1034-1053.
- Desanois L, Lüders V, Niedermann S et al. 2019. Formation of epithermal Sn-Ag-(Zn) vein-type mineralization at the Pirquitas deposit, NW Argentina: Fluid inclusion and noble gas isotopic constraints. *Chemical Geology*, 508: 78-91.
- Dong X Z, Ritterbusch F, Chu Y Q et al. 2019. Dual separation of Krypton and Argon from environmental samples for radioisotope dating. *Analytical Chemistry*, 91(21): 13576-13581.
- Etiopie G, Martinelli G, Caracausi A et al. 2007. Methane seeps and mud volcanoes in Italy: Gas origin, fractionation, and emission to the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 34(14): 14303.
- Fahlquist L S and Janik C J. 1992. Procedures for Collecting and Analyzing Gas Samples from Geothermal Systems. U.S. Geological Survey Open-File Report. 1-21.
- Hao Yinlei, Zhonghe Pang, Jiao Tian et al. 2020. Origin and evolution of hydrogen-rich gas discharge from a hot spring in the eastern coastal area of China. *Chemical Geology*, 538(1-3): 119477.
- Hilton D R, Mcmurtry G M, Kreulen R et al. 1997. Evidence for extensive degassing of the Hawaiian mantle plume from helium-carbon relationships at Kilauea Volcano. *Geophysical Research Letters*, 24(23): 3065-3068.
- Hilton D R and Porcelli D. 2014. Noble gases as tracers of mantle processes. *Treatise on Geochemistry* (Second Edition), 3(3): 327-353.
- Holloway J M, Smith R L and Nordstrom D K. 2004. Nitrogen transformations in hot spring runoff, Yellowstone National Park, USA. //11th International Symposium on Water-Rock Interaction.
- Hu R Z, Burnard P G, Turner G et al. 1998. Helium and Argon isotope systematics in fluid inclusions of Machangqing

- copper deposit in west Yunnan province, China. *Chemical Geology*, 146(1): 55-63.
- Hu R Z, Bi X W, Jiang G H et al. 2012. Mantle-derived noble gases in ore-forming fluids of the granite-related Yaogangxian tungsten deposit, southeastern China. *Mineralium Deposita*, 47(6): 623-632.
- Hu R Z, Turner G, Burnard P G et al. 1998. Helium isotope compositions of Machangqing copper deposit in western Yunnan, China. *Chinese Science Bulletin*, 43(1): 69-72.
- Hua N Q and Wijbrans J R. 2008. The Paleozoic metamorphic history of the central orogenic belt of China from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of eclogite garnet fluid inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3-4): 501-504.
- Jiang Y D, Qiu H N and Xu Y G. 2012. Hydrothermal fluids, argon isotopes and mineralization ages of the Fankou Pb-Zn deposit in south China: Insights from sphalerite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84(1): 369-379.
- Kendrick M A, Burgess R, Patrick R et al. 2001. Halogen and Ar-Ar age determinations of inclusions within quartz veins from porphyry copper deposits using complementary noble gas extraction techniques. *Chemical Geology*, 177(3): 351-370.
- Kim Y H, Kim K H, Jo S H et al. 2012. Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminum and polyvinyl fluoride Tedlar bags. *Analytica Chimica Acta*, 712: 162-167.
- Kozie J A, Spinhirne J P, Lloyd J D et al. 2009. Evaluation of sample recovery of odorous VOCs and semi-VOCs from odor bags, sampling canisters, tenax ta sorbent tubes, and SPME. //Proceedings of the 13th International Symposium 1137. 55-58.
- Le H, Sivret E C, Parsi G et al. 2013. Stability of volatile sulfur compounds (VSCs) in sampling bags: Impact of temperature. *Water Science & Technology*, 68(8): 1880-1887.
- Li J J, Liu H B and Zhang J. 2019. Ne and Ar isotope analysis of samples with high abundance ratios of Ar/Ne and low abundance of Ne by MMS and QMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(6): 1205-1215.
- Li J W, Li Z K, Fu M et al. 2012. The Early Cretaceous Yangzhaiyu Lode gold deposit, North China Craton: A link between craton reactivation and gold veining. *Economic Geology*, 107(1): 43-79.
- Manning A H and Hofstra A H. 2017. Noble gas data from Goldfield and Tonopah epithermal Au-Ag deposits, ancestral Cascades Arc, USA: Evidence for a primitive mantle volatile source. *Ore Geology Reviews*, 89: 683-700.
- Marty B. 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314: 56-66.
- Mészáros M, Hofmann B A and Leya I. 2018. A noble gas data collection of lunar meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 53(5): 1104-1107.
- Mitsukane U and Osamu M. 2004. Collection of atmospheric carbon dioxide by a gas sampling bag for its oxygen isotopic analysis. *Chikyukagaku (Geochemistry)*, 38(1): 11-16.
- Ozima M and Podosek F A. 1983. Noble Gas Geochemistry. Cambridge: Cambridge University Press. 384-385.
- Ozima M and Podosek F A. 2001. Noble Gas Geochemistry. Cambridge: Cambridge University Press. 1-281.
- Pettke T, Frei R, Kramers J D et al. 1997. Isotope systematics in vein gold from Brusson, Val d'Ayas (NW Italy) 3. (U+Th) He and KAr in native Au and its fluid inclusions. *Chemical Geology*, 135(3-4): 173-187.
- Richard A, Kendrick M A and Cathelineau M. 2014. Noble gases (Ar, Kr, Xe) and halogens (Cl, Br, I) in fluid inclusions from the Athabasca Basin (Canada): Implications for unconformity-related U deposits. *Precambrian Research*, 247: 110-125.
- Shi L H, Yuan J Y, Lin L H et al. 2020. Gas geochemistry of hot springs at the Tengchong field, Southwest China: Controlled by the spatial distribution of magmatic chamber. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 402(1): 106998.
- Smith T, Ranjith P M, He Huaiyu et al. 2020. Reviewing martian atmospheric noble gas measurements: From Martian meteorites to Mars missions. *Geosciences*, 10(11): 439-439.
- Stephenson P C, Lin Y T and Leya I. 2017. The noble gas concentrations of the Martian meteorites GRV 99027 and paired NWA 7906/ NWA 7907. *Meteoritics & Planetary Science*, 52(12): 2505-2520.
- Stuart F M, Burnard P G, Taylor R P et al. 1995. Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluids:

- He Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa Mo mineralization, South Korea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22): 4663-4673.
- Tang Q Y, Bao J, Su T B et al. 2021. The origin of volatiles in the Emeishan Large Igneous Province, China: Constraints from chemical and C-He-Ar isotopic compositions of volatiles in picrites and basalts. *Geological Journal*, 56(7): 3626-3643.
- Toki T, Iwata D, Tsunogai U et al. 2017. Formation of gas discharging from Taketomi submarine hot spring off Ishigaki Island in the southern Ryukyu Islands, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 330: 24-35.
- Tucker J M and Mukhopadhyay S. 2014. Evidence for multiple magma ocean outgassing and atmospheric loss episodes from mantle noble gases. *Earth & Planetary science Letter*, 393: 254-265.
- Wang Y, He H Y, Leya I et al. 2020. The noble gases in five ordinary chondrites from Grove Mountains in Antarctica. *Planetary and Space Science*, 192: 105045.
- Werner C, Hurwitz S, Evans W C et al. 2008. Volatile emissions and gas geochemistry of Hot Spring Basin, Yellowstone National Park, USA. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(4): 751-762.
- Wu L Y, Hu R Z, Li X F et al. 2018. Mantle volatiles and heat contributions in high sulfidation epithermal deposit from the Zijinshan Cu-Au-Mo-Ag orefield, Fujian Province, China: Evidence from He and Ar isotopes. *Chemical Geology*, 480: 58-65.
- Yang S H, Zhou M F, Lightfoot P C et al. 2014. Re-Os isotope and platinum-group element geochemistry of the Pobei Ni-Cu sulfide-bearing mafic-ultramafic complex in the northeastern part of the Tarim Craton. *Mineralium Deposita*, 49(3): 381-397.
- Ye X, Tao M, Yu C et al. 2007. Helium and neon isotopic compositions in the ophiolites from the Yarlung Zangbo River, southwestern China: The information from the deep mantle. *Science in China (Series D)*, 50(6): 801-812.
- Zhang M J, Tang Q Y, Cao C H et al. 2017. The origin of Permian Pobei ultramafic complex in the northeastern Tarim craton, western China: Evidence from chemical and C-He-Ne-Ar isotopic compositions of volatiles. *Chemical Geology*, 469: 85-96.

Research progress and significance of common noble gas sampling vessels

Song Hong^{1,2,3} Li Liwu^{1,3} Tang Qingyan² Bao Jian² Su Tianbao²
Zhang Jiahe² Xu Shihai² Zheng Guodong^{1,3} Li Zhongping^{1,3}

(1. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Gansu Key Laboratory of Mineral Resources in Western China, School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract

Noble gas is one of the important means of geoscience research and plays an important role in tracing the source of ore-forming fluids and the interaction of crust-mantle. The composition and isotopic ratios of noble gas is the key to the study of the source of celestial bodies and geological bodies, diagenetic mechanism, and various geological and physico-chemical processes, and can be used as geochemical tracers. How to effectively extract gas isotopes from samples in the atmosphere, hydrosphere and lithosphere is a fundamental scientific problem that urgently needed to be solved in the study of noble gas isotopes, so the gas sampling container and sampling technology are particularly important. On the basis of

literature research, the common sampling containers are summarized and compared, and the noble gas sampling methods are briefly described. Generally, common gas acquisition devices include stainless steel bottles, copper tubes, glass bottles, gas sampling bags, syringes, and other devices, while rare gas acquisition containers are often stainless steel bottles and copper tubes, etc.; The comparison shows that the stainless steel bottle has the characteristics and advantages of high temperature resistance, high pressure resistance, strong corrosion resistance, non-flammability and non-explosion, and has the best stability and experimental effect in the process of gas sample collection and transportation. Copper tube sampling effect and good sealing, but the operation is more complex; Glass collection container effect is the second; Although the quartz glass bottle is easy to operate, it is inconvenient to transport and preserve. The collection, transportation, and storage effect of gas sampling bags and syringes are poor. Therefore, stainless steel bottles, copper tubes, and sodium-calcium glass bottles are recommended for collecting noble gas samples, while quartz glass containers, syringes, and airbags are not recommended for collecting noble gas samples. This work can provide a new reference for gas geochemical research.

Keywords Noble gas, Gas sampling vessels, Sampling methods, Stainless-steel bottles, Copper tubes