

田苗, 孟庆国, 刘昌岭, 等. 天然气水合物粉晶 X 射线衍射测试参数优化及分析方法[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 481-488.
TIAN Miao, MENG Qing-guo, LIU Chang-ling, et al. Parameter Optimization and Analysis Method for Determination of Natural Gas Hydrate by Powder X-ray Diffraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 481-488.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201703160033】

天然气水合物粉晶 X 射线衍射测试参数优化及分析方法

田苗^{1,2}, 孟庆国^{2,3}, 刘昌岭^{2,3*}, 李承峰^{2,3}, 胡高伟^{2,3}, 冯娟¹, 赵全升¹

1. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071;
2. 国土资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;
3. 海洋国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 天然气水合物是由烃类气体和水在低温高压下形成的一种非化学计量的笼型晶体水合物, 在常温常压下极易分解, 需要在低温条件下对其进行测试。本文针对天然气水合物这一特殊样品, 重点研究其粉晶 X 射线衍射测试条件, 系统地探讨了步长、扫描速度、累加次数及测试温度等因素对测试结果的影响, 优化了仪器参数, 建立了粉晶 X 射线衍射测试天然气水合物晶体结构的方法, 并应用到实验合成的甲烷水合物和我国南海珠江口盆地钻获的天然气水合物样品的晶体结构测试中。结果表明, 我国南海珠江口盆地的天然气水合物样品与实验合成的甲烷水合物结构相同, 均属立方晶系, 为典型的 I 型水合物, 晶胞参数分别为 11.9309×10^{-10} m 和 11.9135×10^{-10} m。该技术可准确获得天然气水合物的结构信息, 为我国天然气水合物的深入研究提供技术支撑。

关键词: 天然气水合物; 粉晶 X 射线衍射; 甲烷水合物; 晶胞参数; 晶体结构

中图分类号: TE122; P575.5 **文献标识码:** A

天然气水合物是一种新型能源资源, 是在低温高压条件下由气体分子和水分子形成的一种非化学计量的笼型水合物, 具有不同的晶体结构及晶胞参数^[1-2]。天然气水合物常见的晶体结构类型有三种: I 型、II 型和 H 型^[3-4], 它们分别包容数目不等的水分子和气体分子^[5]。生成何种类型的水合物, 主要取决于客体分子的种类和大小。已发现的天然水合物样品主要为 I 型结构甲烷水合物^[6], 简单立方晶系, 单位晶胞由 2 个小笼(5^{12})和 6 大笼($5^{12}6^2$)组成, 包含 46 个水分子, 空间群为 $Pm3n$ 。水合物结构特征研究是水合物基础研究的重要内容, 对于水合物形成机理、资源评价、开发利用及储运等研究都具有重要的意义。

粉晶 X 射线衍射(PXRD)技术具有制样简单、对样品无损、分析速度快、分析范围广等优点, 已广泛应用于岩石学和矿物学研究领域中结晶样品的物相定性、定量分析和结晶度测定以及晶胞参数测定等^[7-9], 亦是研究水合物微观结构的常用谱学手段之一, 与固体核磁共振波谱技术(NMR)和拉曼光谱技术^[10]获取有效信息方面有明显的互补性, 同时在测试方法难易程度、分析成本等方面具有显著优势。NMR 和拉曼光谱技术是通过测定水合物中气体分子的化学位移或拉曼位移确定气体种类进而通过频移间接确定水合物的结构信息, 还可获取关于水合物气体分子状态信息^[11-15]; 而粉晶 X 射线衍射可通过谱图数据直接确定晶体所属空间群和晶体类型, 还可进

收稿日期: 2017-03-16; 修回日期: 2017-07-11; 接受日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41302034); 中国地质调查项目“天然气水合物测试技术与模拟实验”(DD20160216)

作者简介: 田苗, 硕士研究生, 从事天然气水合物模拟实验。E-mail: hmeggogo@163.com。

通讯作者: 刘昌岭, 博士, 研究员, 从事天然气水合物研究。E-mail: qdliuchangling@163.com。

一步确定水合物的晶粒大小和晶胞参数^[16-18]。刘昌岭等^[7]系统评述了X射线衍射技术应用于水合物结构特征研究、水合物生成分解动力学过程原位观测以及野外水合物样品晶体结构的直接测定等方面的研究进展。Luzi等^[14]利用拉曼光谱原位监测探究不同体系中多元气体水合物生成分解机理并利用粉晶X射线衍射技术分析其客体结构信息。粉晶X射线衍射技术在水合物基础研究中应用较多,但对其测试条件的选取及优化等方面尚缺乏系统的研究。

天然气水合物作为一种特殊的矿产资源,粉晶X射线衍射技术是测试其结构的重要手段,通过测定天然气水合物的粉晶X射线衍射谱图,对衍射数据进行基本处理和指标化后即可确定水合物所属晶系,进而可以确定水合物的结构类型和晶胞参数^[19],该法的关键是确保水合物在测定过程中不会发生分解。本文采用Bruker D8 Advance型粉晶衍射仪,以实验合成的甲烷水合物样品为对象,通过探究步长、扫描速度、累加次数以及测试温度等参数^[20-21]对粉晶X射线衍射谱图峰位、半峰宽以及峰强度这三个衍射峰基本要素^[22]的影响,选择了适用的粉晶X射线衍射测试条件,建立了天然气水合物粉晶X射线衍射测试方法,并成功应用于测试实际天然气水合物样品的结构。

1 实验部分

1.1 仪器及测试条件

采用德国Bruker公司的D8 Advance型粉晶衍射仪,配有陶瓷X光管,Cu靶,光管功率2.2 kW,测试电压40 kV,测试电流40 mA;X射线源为长细焦斑,尺寸0.4 mm×12 mm;采用LynxEye半导体一维阵列探测器,检测器线性检测范围为 1×10^7 cps;测角仪采用步进马达驱动和光学编码器技术,扫描方式 θ/θ 或 $\theta/2\theta$,最小步进角度0.0001°,角度重现性0.0001°,扫描角度范围 $2\theta = -110^\circ \sim 168^\circ$,最高定位速度 $\geq 1500^\circ/\text{min}$ 。

由于水合物样品有常温易分解的特性,测量水合物样品时须保持在低温环境中操作,以确保测量过程中水合物能保持稳定。因此,除常规的基本仪器条件外,该仪器还配有适用于水合物测试的低温样品台,尺寸12 mm×12 mm×0.5 mm,通过液氮或冷氮气最低可达77 K的低温,确保天然气水合物样品在测试过程中保持稳定。

1.2 实验过程

(1) 水合物样品的来源、制备与处理

本实验使用的水合物样品为实验室人工合成的甲烷水合物样品及南海珠江口盆地天然气水合物样品。

实验采用甲烷气体(纯度99.9%,南京特种气体厂)与去离子水(实验室自制)在压力8.0 MPa、温度275.2 K条件下制备甲烷水合物样品。制备完成后,放置在液氮中(77 K)保存。南海珠江口盆地天然气水合物样品取自08号钻孔,在沉积物中有多块豆粒大小的块状水合物,取样后将含水合物的沉积物岩心样品保存在液氮中。

由于水合物样品颗粒较大,难以满足粉晶X射线衍射测试的需求,在测试前应先对样品进行处理。首先把耐低温的陶瓷研钵与研磨棒放入液氮中降温预冷,然后从液氮罐中分取适量天然气水合物样品放入研钵中,用研磨棒将其磨成均匀的粉末。整个样品处理过程需在液氮保护下操作,应尽量缩短研磨时间,以减少空气中的水蒸气冷凝混入样品中。

(2) 粉晶X射线衍射测试方法

为了确保天然气水合物样品在测试过程中的稳定性,样品室的温度控制在150 K。测试前先打开冷氮气管路和温度控制器,在XRD Commander软件中设置实验温度及降温速率;打开真空泵,将样品室抽真空,以防止样品台结霜。待样品台温度降至150 K,关闭真空泵,打开防护门和样品台金属外罩,将研磨好的甲烷水合物样品用预冷过的药匙填装进样品台凹槽内,用平铲将样品压平后迅速旋紧样品台金属外罩,打开真空泵抽真空1 min左右。设置测试参数,包括选择测试方法(scan type);设置 2θ 角范围、步长(increment)、扫描速度(scan speed)、累加次数(accumulation);设置测试电压(40 kV)和电流(40 mA)。参数设置完毕后,开始扫描。扫描结束后,及时保存测量数据,采用EVA软件进行数据处理,并利用TOPAS软件中的Rietveld结构精修功能对水合物晶体结构进行精修,以准确获取晶胞参数。

2 结果与讨论

2.1 不同参数对测试结果的影响

通过选择测量条件参数可以获得高准确度的衍射谱图。粉晶X射线衍射仪测量条件参数的优化

主要考虑以下几个方面的因素:步长、扫描速度(每步时间)、累加次数等^[20-21]。针对天然气水合物常温易分解的性质,实验中还需考虑其测试温度^[15]。

(1) 步长

粉晶X射线衍射谱线实际由一定数量的数据点(2θ 及其对应的衍射强度)组成,每个相邻数据点的间距即为步长。采用德国Bruker公司制造的D8 Advance型粉晶衍射仪,为提高实验效率,在扫描速度为0.3 s/step,温度为150 K的测试条件下,分别取步长为 0.02° 、 0.05° 、 0.15° 和 0.2° 。截取 2θ 为 $15.5^\circ \sim 17.5^\circ$ 范围内甲烷水合物的PXRD谱图,如图1所示,不同步长对峰形和分辨率有很大影响;步长越小,数据点越多,谱图分辨率越高;反之,步长越大,数据点越少,衍射谱线的细节刻画能力越弱^[23-25]。统计 2θ 为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 范围内的谱图所包含的数据点,截取 $d(2\theta) = 5.32$ 处的衍射峰,在相同的 2θ 范围内,步长越小,谱图中包含的数据点越多。图2a描述了不同步长条件下,衍射峰峰位、半峰宽及峰强度^[22]的变化。从数据上看,随着步长的增大,该峰逐渐向低角度偏移,半峰宽并无明显变化规律。但从衍射谱图上可以看出,步长大小对峰的强度和分辨率影响显著。吴斗峰等^[23]选用五种不同步长参数测试标准样(Al_2O_3),同样发现不同步长值对峰形及分辨率有很大的影响,并建议步长参数值的选择以半高宽值的1/5或1/4为宜。所以,针对天然气水合物样品,建议选择步长为 0.05° 左右,这样既可以保证高分辨率,又不会导致峰强度过低。实际测试时,当样品中水合物含量较少或对谱图的精确度要求较高时,可选用更小的步长。

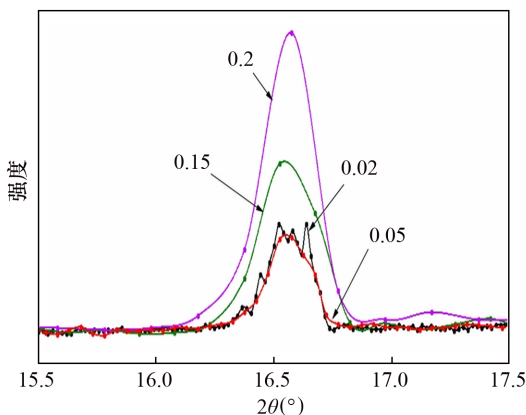


图1 不同步长条件下甲烷水合物的PXRD谱图
Fig. 1 PXRD spectra of methane hydrate in different increment

(2) 扫描速度

扫描速度是指探测器在测角仪圆周上均匀转动的角速度。在步长为 0.05° ,温度为150 K的测试条件下,改变扫描速度^[21,26-27],探究其影响。图2b为不同扫描速度下,甲烷水合物PXRD谱图中 $d(2\theta) = 5.32$ 处的衍射峰的峰位、半峰宽以及峰强度的变化。由图2b不难看出,扫描速度由0.1 s/step、0.3 s/step、1 s/step、2 s/step、5 s/step逐渐降低时,该峰位置未出现明显变化,半峰宽出现不规则变化,而其衍射峰强度明显增强。杨有利等^[26]利用X射线衍射法的研究结果也表明较高或较低的扫描速度都会影响半峰宽值。此外,当扫描速度过快时,不仅导致衍射强度下降,还会对峰的形状造成影响,甚至掩盖了一些弱峰,与汤云晖^[24]采用不同扫描速度测试氧化钛样品所得结果一致。由于天然气水合物样品在形成和处理过程中难免混入冰相或含有沉积物等其他杂相,建议在实际操作过程中适当降低扫描速度,在获得较高衍射峰强度的同时,提高测试谱图的分辨率和结果的准确性。此外,较慢的扫描速度将大大延长测试时间,鉴于5 s/step已能够保证样品测试效果,同时考虑到水合物样品的特殊性,实验中未采用更低的扫描速度进行测试。

(3) 累加次数

在保证其他测试条件不变的前提下,改变累加次数,探究其变化对峰位置、半峰宽以及峰强度^[22]的影响。图2c描述了累加次数从1增加到4时,甲烷水合物PXRD谱图在 $d(2\theta) = 5.32$ 处的衍射峰的峰位、半峰宽以及峰强度的变化趋势。从图中可以看出,与扫描速度条件相似,改变累加次数对峰位和半峰宽影响不大,对衍射峰强度影响较大。随着累加次数的增加,峰强度逐渐增大。在不改变其他条件的前提下,通过增加累加次数,可以增大衍射峰强度,但同时会加倍延长测试时间,增加水合物分解的风险。因此,在水合物样品测试中,累加次数通常选择为1次^[1]。在确保样品稳定的前提下,可根据测试效果来设置累加次数。

(4) 测试温度

天然气水合物由于具有在常温常压下易分解的特性,其测试过程须在低温条件下进行。在水合物样品处理过程中难免会混入冰,而冰相的存在可能会影响水合物的晶相分布,从而在一定程度上影响衍射效果^[28]。

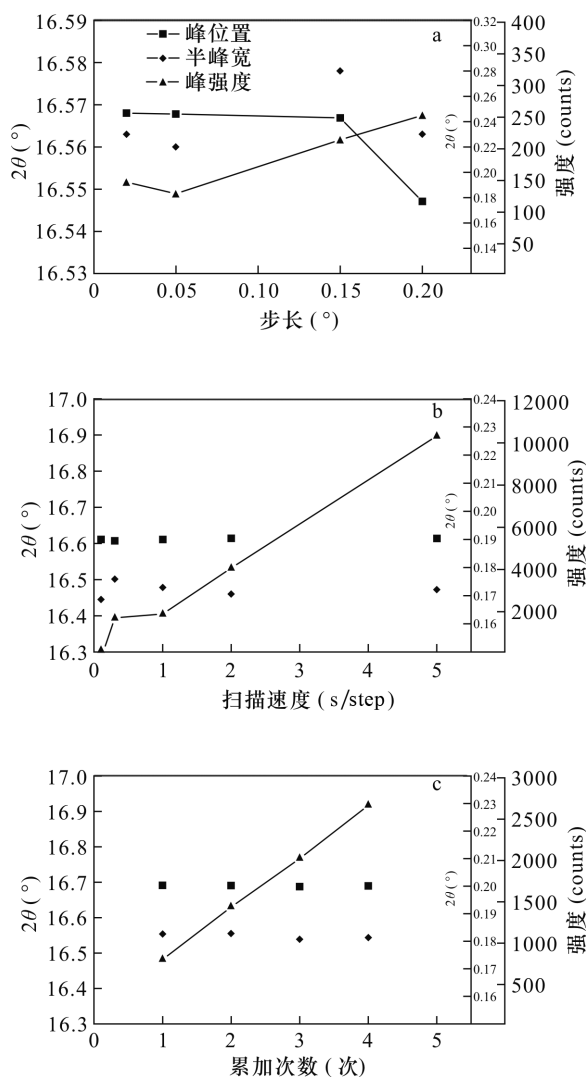


图2 不同步长(a)、扫描速度(b)、累加次数(c)条件下甲烷水合物 $d(2\theta) = 5.32$ 衍射峰峰位、半峰宽、峰强度

Fig. 2 The diffraction peak position, half-peak breadth, and intensity in $d(2\theta) = 5.32$ of methane hydrate in (a) different increment, (b) different scan speed and (c) different accumulation numbers

本实验分别以甲烷水合物样品中的水合物相和冰相的特征衍射峰作为参考,设定实验参数:步长 0.05° ,扫描速度为 0.3 s/step ,累加1次,改变测试温度,考察两相衍射峰峰位、半峰宽和峰强度的变化规律。由图3a可知,随着温度的升高,水合物相的特征衍射峰的峰位逐渐向低角度迁移;由图3b可以看出,冰相的特征衍射峰峰位置随温度的变化规律与水合物相同。这可能是由于温度升高,构成晶格的各原子混乱度增大,倾向于偏离其所在晶格空间位置,导致各晶面有效间距在一定程度上增大^[29]。

由布拉格公式可知,各晶面间距 d 增大,将导致衍射谱线向低角度移动。在升温过程中,水合物相和冰相衍射峰的半峰宽均未发生显著的变化,这说明温度对衍射峰的半峰宽影响不大。但随着温度的升高,水合物相的衍射峰强度逐渐减弱,这主要是由于升高温度使晶格中原子振动增强,点阵中原子排列的周期性和晶体的衍射条件受到部分破坏,导致峰强度降低;而冰相的衍射峰强度随温度的升高逐渐增强^[30],这可能是由于在升温过程中冰相发生了晶格转换,导致其晶格参数、空间群都发生了变化。王海震等^[31]在高温条件下对一种无铅压电陶瓷材料 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体(简称“BNT粉体”)进行X射线衍射实验,也发现温度变化会影响晶粒大小,进而影响半峰宽和峰强度,与本实验结论相似。综合考虑水合物与冰的衍射峰位置、强度随温度的变化规律,建议水合物样品的PXRD测试温度应不高于 150 K ^[15,32],这样既可以保证水合物不分解,又能获取质量较好的谱图。

2.2 测试参数的选择

在探讨不同参数对测试结果的影响时,假设以上所研究的四个因素(步长、扫描速度、累加次数、测试温度)相互独立,采用单因素重复性实验方法,保持其他参数不变,仅控制单一变量进行实验。但实际上,由于粉晶X射线衍射仪工作原理的复杂性,测试效果是各个参数共同作用的结果,选取单因素重复实验中的最优参数可获得最优效果的谱图。鉴于水合物样品的特殊性,必须严格设置扫描温度,合理控制样品的测试时间,以保证测试过程中样品稳定。Kim等^[6]对ODP204航次水合物脊的样品进行粉晶X射线衍射测试时,采用 5 s/step 的扫描速度及 0.05° 的步长,测试谱图效果良好,成功获取了该水合物的结构类型和晶胞参数。本实验系统地讨论各参数对测试谱图效果的影响,得出适用于水合物粉晶X射线衍射的最优测试参数,建议选取的测试参数为:步长 0.05° ,扫描速度 5 s/step ,温度不高于 150 K ,累加次数为1次。此外,若比较不同水合物样品之间的异同,需确保实验测试的温度是一致的。

2.3 天然气水合物样品结构分析

利用上述测试方法,设置测试步长为 0.05° ,扫描速度为 5 s/step ,测试温度为 150 K ,累加1次,对人工合成的甲烷气体水合物和我国南海珠江口盆地

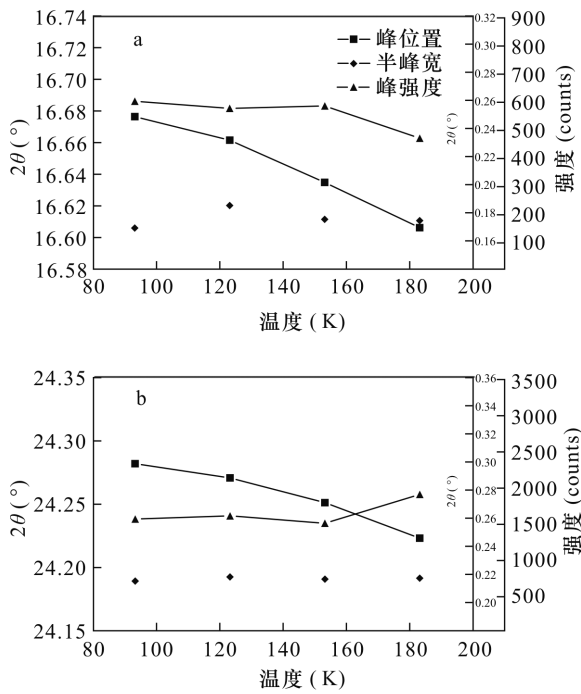


图3 (a)甲烷水合物相 $d(2\theta) = 5.32$ 和(b)冰相 $d(2\theta) = 3.67$ 衍射峰位、半峰宽、峰强度随温度的变化
Fig.3 The diffraction peak position, half-peak breadth, and intensity in (a) $d(2\theta) = 5.32$ of methane hydrate and (b) $d(2\theta) = 3.67$ of ice at different temperature

天然气水合物样品进行了测定。将测试获得的PXRD谱图利用TOPAS软件中的Rietveld结构精修功能进行数据处理和指标化后,得到了样品中水合物的晶面指数(h, k, l),并在此基础上获得晶胞参数。

图4a为实验室人工合成甲烷水合物的粉晶X射线衍射谱图。经分析确定,该甲烷水合物样品属于简单立方晶系,空间群为 $Pm3n$,晶格参数为 11.9135×10^{-10} m,与Takeya等^[33]对甲烷水合物PXRD测试结论相似,均为典型的I型结构水合物^[3-4]。图4b为南海珠江口盆地天然气水合物样品所测的PXRD谱图。分析表明所测的南海水合物样品与人工合成的甲烷水合物样品结构相同,均属立方晶系,空间群为 $Pm3n$,晶胞参数为 11.9309×10^{-10} m,是典型的I型结构水合物^[3-4],与拉曼光谱测试结果一致^[34]。天然样品中除了水合物相外,还含有冰相、石英等。此外,实验合成与天然样品PXRD谱图中都含有冰的衍射峰,这是由于在水合物样品制备、保存及处理各个环节都很难避免冰晶的混入。

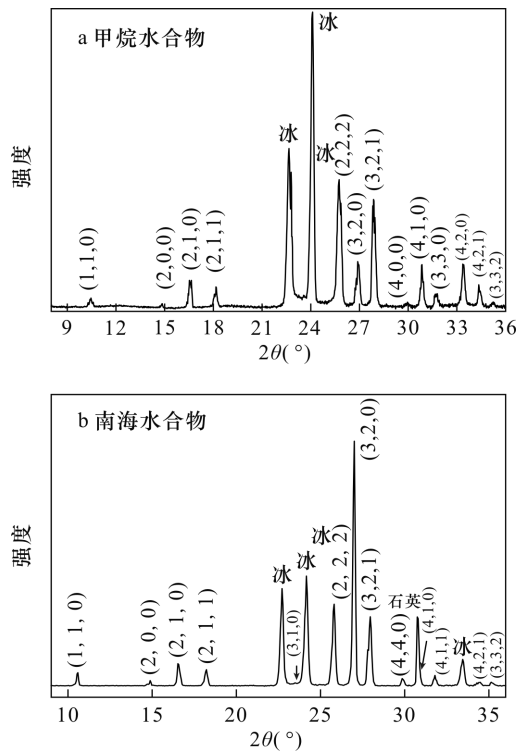


图4 甲烷水合物(a)与南海天然气水合物(b)的PXRD谱图
Fig.4 PXRD spectra of (a) methane hydrate and (b) natural gas hydrate in the South China Sea

3 结论

本文建立了针对天然气水合物的粉晶X射线衍射测试及分析方法,研究了不同步长、扫描速度、累加次数和测试温度对水合物X射线衍射峰峰位、半峰宽、峰强度的影响,优化并确定了水合物样品的基本测试参数为:步长 0.05° ,扫描速度为 5 s/step ,温度不高于 150 K ,累加次数为 1 次,与Kim等对ODP204航次水合物脊样品粉晶X射线衍射测试参数的选择一致。采用该参数,成功测定了人工甲烷气体水合物和我国南海珠江口盆地天然气水合物实物样品。分析表明,两者均属简单立方晶系,空间群为 $Pm3n$,为I型结构水合物,晶胞参数分别为 11.9135×10^{-10} m和 11.9309×10^{-10} m。

该技术可有效应用于天然水合物样品的结构分析,为我国天然气水合物资源评价及开发方案的制定提供必要的关键参数和技术支持。

4 参考文献

[1] 刘昌岭,孟庆国. 天然气水合物实验测试技术[M]. 北京:科学出版社,2016:32-45.

- Liu C L, Meng Q G. Gas Hydrates Experiment and Testing Technologies [M]. Beijing: Science Press, 2016: 32-45.
- [2] 业渝光. 天然气水合物实验探测和测试技术[J]. 海洋地质前沿, 2011, 27(6): 37-43.
- Ye Y G. Detection and testing techniques in gas hydrate experiments [J]. Marine Geology Frontiers, 2011, 27(6): 37-43.
- [3] Takeya S, Kamata Y, Uchida T, et al. Coexistence of structure I and II hydrates formed from a mixture of methane and ethane gases [J]. Canadian Journal of Physics, 2003, 81(1-2): 479-484.
- [4] Takeya S, Hori A, Uchida T, et al. Crystal lattice size and stability of type H clathrate hydrates with various large-molecule guest substances [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(26): 12943-12947.
- [5] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. Nature, 2003, 426(6964): 353-363.
- [6] Kim D Y, Uhm T W, Lee H, et al. Compositional and structural identification of natural gas hydrates collected at site 1249 on ocean drilling program leg 204 [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005, 22(4): 569-572.
- [7] 刘昌岭, 孟庆国. X射线衍射法在天然气水合物研究中的应用[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 468-479.
- Liu C L, Meng Q G. Applications of X-ray diffraction in natural gas hydrate research [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 468-479.
- [8] Khlystov O, Batist M D, Shoji H, et al. Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 62: 162-166.
- [9] 张妮, 林春明. X射线衍射技术应用于宝石鉴定-合成及晶体结构研究进展[J]. 岩矿测试, 2016, 35(3): 217-228.
- Zhang N, Lin C M. Review on the application of X-ray diffraction in gem identification, synthesis and crystal structure research [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(3): 217-228.
- [10] 刘昌岭, 业渝光. 海洋天然气水合物实验分析技术[J]. 海洋地质动态, 2008, 24(11): 13-16.
- Liu C L, Ye Y G. Experimental and analytical techniques for marine gas hydrate [J]. Marine Geology Letters, 2008, 24(11): 13-16.
- [11] 刘昌岭, 孟庆国, 业渝光. 固体核磁共振技术在气体水合物研究中的应用[J]. 波谱学杂志, 2012, 29(3): 465-474.
- Liu C L, Meng Q G, Ye Y G. Applications of solid state NMR in studies of gas hydrate [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2012, 29(3): 465-474.
- [12] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光. ^{13}C 固体核磁共振测定气体水合物结构实验研究 [J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1447-1450.
- Meng Q G, Liu C L, Ye Y G. ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance investigations of gas hydrate structure [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(9): 1447-1450.
- [13] 刘昌岭, 业渝光, 孟庆国. 显微激光拉曼光谱测定甲烷水合物的水合指数[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 963-966.
- Liu C L, Ye Y G, Meng Q G. Determination of hydration number of methane hydrates using micro-laser raman spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(4): 963-966.
- [14] Luzi M, Schicks J M, Naumann R, et al. Systematic kinetic studies on mixed gas hydrates by Raman spectroscopy and powder X-ray diffraction [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 48(5): 28-35.
- [15] 夏宁, 刘昌岭, 业渝光, 等. 显微激光拉曼光谱测定天然气水合物的方法研究 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 416-422.
- Xia N, Liu C L, Ye Y G, et al. Study on determination method of natural gas hydrates by micro-laser Raman spectroscopy [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 416-422.
- [16] Luzi M, Girod M, Naumann R, et al. A high-pressure cell for kinetic studies on gas hydrates by powder X-ray diffraction [J]. Review of Scientific Instruments, 2010, 81(12): 105-125.
- [17] Fucke K, Steed J W. X-ray and neutron diffraction in the study of organic crystalline hydrates [J]. Cheminform, 2010, 41(39): 333-350.
- [18] Rojas Y, Lou X. Instrumental analysis of gas hydrates properties [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 5(2): 310-323.
- [19] Takeya S, Udachin K A, Moudrakovski I L, et al. Direct space methods for powder X-ray diffraction for guest-host materials: Applications to cage occupancies and guest distributions in clathrate hydrates [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(2): 524-531.
- [20] Sum A K, Koh C A, Sloan E D. Clathrate hydrates: From laboratory science to engineering practice [J]. Industrial

- & Engineering Chemistry Research, 2009, 48 (16): 7457 - 7465.
- [21] 房俊卓,张霞,徐崇福. 实验条件对X射线衍射物定量分析结果的影响[J]. 岩矿测试,2008,27(1): 60 - 62.
Fang J Z, Zhang X, Xu C F. Effect of experimental conditions on X-ray diffractometric quantitative phase analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(1): 60 - 62.
- [22] 周健,王河锦. X射线衍射峰五基本要素的物理学意义与应用[J]. 矿物学报,2002,22(2):95 - 100.
Zhou J, Wang H J. The physical meanings of five basic parameters of an X-ray diffraction peak and their application[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2002, 22(2): 95 - 100.
- [23] 吴斗峰,尹辛波,张丽娟. 获得高质量X射线衍射谱的测试条件优化[J]. 分析仪器,2012(3):65 - 68.
Wu D F, Yin X B, Zhang L J. Parametrical optimization for high quality X-ray diffraction spectrum [J]. Analytical Instrumentation, 2012(3):65 - 68.
- [24] 汤云晖. 介孔材料的小角度X射线衍射实验条件研究[J]. 分析测试学报,2009,28(3):365 - 367.
Tang Y H. Study on experimental conditions of small-angle X-ray diffraction on mesoporous materials [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28 (3): 365 - 367.
- [25] 肖利,张斯淇,刘晓静,等. 关于X射线在晶体中衍射的理论研究[J]. 核电子学与探测技术,2012,32(1): 83 - 86.
Xiao L, Zhang S Q, Liu X J, et al. Research on X-ray diffraction in crystal [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2012, 32(1): 83 - 86.
- [26] 杨有利,田中青,孟范成. 应用X射线衍射法的阿莫西林的参数测量[J]. 重庆理工大学学报(自然科学版),2013,27(6):33 - 36.
Yang Y L, Tian Z Q, Meng F C. Parameter studies of X-ray diffraction measuring amoxicillin [J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2013, 27(6): 33 - 36.
- [27] 吴建鹏,朱振峰. XRD中扫描速度对物相分析的影响[J]. 热加工工艺,2003(4):53 - 54.
Wu J P, Zhu Z F. Influences of scanning speed on phase analyze in XRD [J]. Hot Working Technology, 2003 (4):53 - 54.
- [28] 孙士文,隋淞印,何力,等. X射线衍射形貌术在碲锌镉晶体中的应用[J]. 激光与红外,2014(11):1216 - 1219.
Sun S W, Sui S Y, He L, et al. Application of X-ray diffraction topography in the CdZnTe single crystals [J]. Laser and Infrared, 2014(11):1216 - 1219.
- [29] Hirai H, Tanaka T, Matsuoka T, et al. Phase changes induced by guest orientational ordering of filled ice Ih methane hydrate under high pressure and low temperature [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2014, 500(19):192 - 206.
- [30] 李青海,何荔,姚燕,等. LiCl、CaCl₂和NaCl-CaCl₂水溶液体系低温相变过程的X射线衍射法研究[J]. 无机化学学报,2010,26(10):1804 - 1809.
Li Q H, He L, Yao Y, et al. Processes of the phase changes for LiCl, CaCl₂ and NaCl-CaCl₂ aqueous solutions at the subzero-temperature with X-ray diffraction method [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(10):1804 - 1809.
- [31] 王海震,王秀峰,于成龙,等. 温度对溶胶-凝胶法制备Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃粉体X射线衍射特征的影响[J]. 硅酸盐通报,2010,29(1):142 - 146.
Wang H Z, Wang X F, Yu C L, et al. Effect of temperature on the X-ray diffraction characteristics of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ powders by sol-gel method [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(1):142 - 146.
- [32] Susilo R, Ripmeester J A, Englezos P. Characterization of gas hydrates with PXRD, DSC, NMR, and Raman spectroscopy [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(15):3930 - 3939.
- [33] Takeya S, Kida M, Minami H, et al. Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61 (8): 2670 - 2674.
- [34] Liu C L, Meng Q G, He X L, et al. Characterization of natural gas hydrate recovered from Pearl River Mouth basin in South China Sea [J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 61(61):14 - 21.

Parameter Optimization and Analysis Method for Determination of Natural Gas Hydrate by Powder X-ray Diffraction

TIAN Miao^{1,2}, MENG Qing-guo^{2,3}, LIU Chang-ling^{2,3*}, LI Cheng-feng^{2,3}, HU Gao-wei^{2,3}, FENG Juan¹, ZHAO Quan-sheng¹

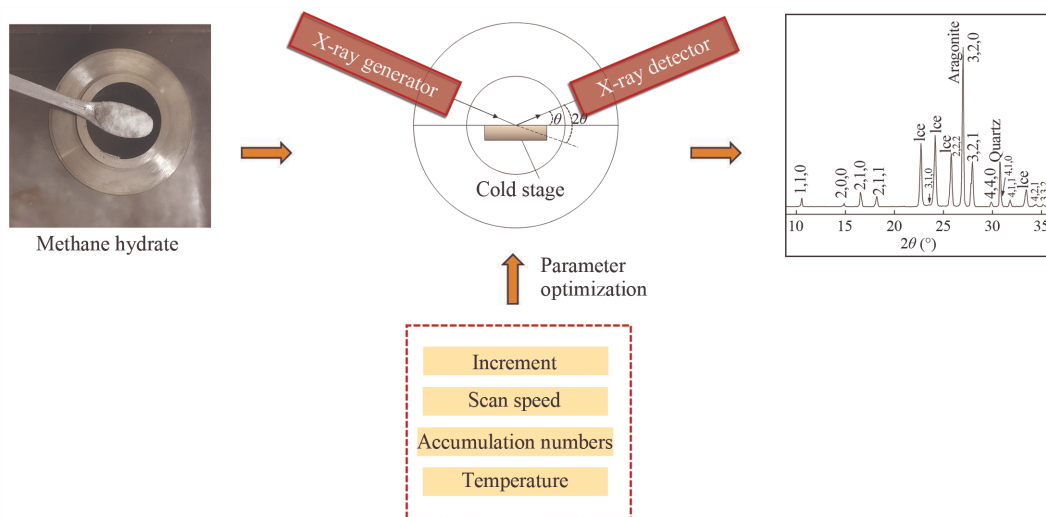
(1. Department of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;

3. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Highlights

- The powder X-ray diffraction measurement for natural gas hydrate is systematically studied, with the analytical parameters being well optimized.
- The proposed method has been effectively applied to measure the crystal structure of natural gas hydrate.
- Both the synthetic methane hydrate in laboratory and the gas hydrate from Pearl River Mouth basin in South China Sea belong to I-type hydrate, with unit cell parameters of 11.9135×10^{-10} m and 11.9309×10^{-10} m, respectively.



Abstract: Gas hydrate is a form of non-stoichiometric clathrate compound which is produced by hydrocarbon gas molecules and water molecules at high pressure and low temperature. Usually under atmospheric pressure and room temperature, the hydrate sample is easy to decompose and thus the analysis must be carried out at low temperature. The analysis conditions of powder X-ray Diffraction for natural gas hydrate is the focus of this study. The influencing factors (i. e. , increment, scan speed, cumulative number, and the temperature) were systematically studied to optimize the analytical parameters. As a result, a powder X-ray Diffraction method to measure the crystal structure of gas hydrate is proposed. This method has been used successfully to measure the crystal structure of the hydrate samples from both the laboratory and the Pearl River Mouth basin in the South China Sea. The results show that the hydrate samples have a similar cubic crystal structure. Both the gas hydrate from the Pearl River Mouth basin in the South China Sea and the synthetic methane hydrate in the laboratory belong to the type I hydrate and have unit cell parameters of 11.9309×10^{-10} m and 11.9135×10^{-10} m, respectively. This method can be used to obtain the structural information of gas hydrate, and will provide a technical support for further research of gas hydrate in China.

Key words: natural gas hydrate; powder X-ray Diffraction; methane hydrate; lattice parameter; crystal structure