

气相色谱法测定海水中气体的汽提技术

王中柱 隋永年 郝恩良
(山东海洋学院)

用气相色谱法测定水溶液包括天然水、工业污水、河水和海水等中的溶解气体，首先是要将溶解气体提取，然后才能进行色谱分析。

水溶液中溶解气体的提取一般有：直接注入水样法、加热法、真空提取法及汽提技术等。下面仅就水溶液中溶解气体的汽提技术，以及我们对此方法的改进作一介绍。

Swinnerton, J. W. 等在测定海水中许多溶解气体时^[1-7]曾介绍过这种汽提技术，其基本方法是：用载气的压力将定量海水试样推到汽提室。此汽提室是一个内径为10mm、高为40mm的玻璃管，管的底部烧结一块砂芯滤板，通过上下两个进出口，连入色谱气路中。分析时载气流通过底部砂芯滤板，被分成细小气泡通过水柱，因此室内各溶解气体的分压迅速减小，致使溶解气体在气液间的分配平衡不断地被破坏，便从溶液内迅速地被汽提出来。实际上这一过程是在极短时间内完成的。从汽提室析出的各气体混合物，被载气带入干燥管吸去水分，并进入填有适当固定相的色谱柱进行分离，由检测器及记录器得出与气体组分含量相应的色谱图。水样可用一支气密注射器由顶部硅橡胶塞处注入，废液由下部阀口放出(图1)。

我们在用气相色谱法测定海水中 ΣCO_2 及 O_2 、Ar、 N_2 时，曾参照 Swinnerton, J. W. 等人介绍的方法制作汽提室。但在实验中发现这种设计存在一些缺点，例如砂芯滤板与玻璃接合时，无论用烧结的方法还是用粘结的方法，都会破坏部分砂芯滤板的孔洞，同时砂芯滤板在被水样中的悬浮物堵塞时既不易清洗又不能更换。并且在测试不同项目需采用不同体积的

水样时，为保持水样体积和汽提室容积之间的恰当比例，还必须更换不同尺寸的汽提室。

为改进上述缺点，我们用有机玻璃管制作汽提室，其内径为10mm，外径为30mm，高度分为数段，每段长约5cm，各段之间用螺口接合，橡胶圈密封。这样，汽提室的高度，就可以随水样体积的多少来升高或降低。如我们在分析海水中 ΣCO_2 时，因其含量较大，水样体积只取5.60ml；分析海水中 O_2 、Ar、 N_2 含量时，因其含量较小，水样体积取为16.42ml。在汽提室下数第一段和第二段之间，放一块孔径适宜的砂芯滤板，滤板上下各垫有橡胶圈，旋紧螺口，砂芯滤板即紧密地被挤压住，这就避免在砂芯滤板与管壁烧结或粘结时，一部分砂芯孔洞被破坏。这种能活动的滤板，在需要时还可取出清洗或更换，很方便。靠近滤板上方向约1cm处，有两个用硅橡胶垫密封的小孔，其一作为废水的排放口，另一作为分析时若须

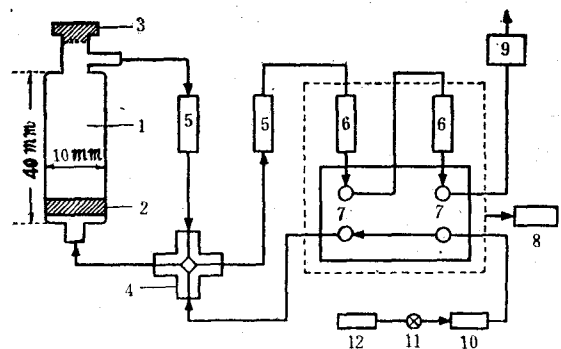


图1 汽提室及气路流程示意图

1. 玻璃汽提室, 2. 砂芯滤板, 3. 硅橡胶塞, 4. 四通阀, 5. 干燥管, 6. 色谱柱, 7. 检测器, 8. 记录器, 9. 流速器, 10. 干燥管, 11. 压力调节阀, 12. 载气源。

注入酸（如在分析海水中 ΣCO_2 时）或校正时注入纯气体之用。有机玻璃汽提室示意图见图2。

将汽提室的下部与六通阀连接，上部与干燥管连接，所有连接管均用聚四氟乙烯管。这样设计的汽提室和一个六通阀及全玻璃样品环管，组成一套自动定量进样装置（图3），并连入色谱仪气路中。

分析时六通阀处于（a）位置，水样从贮样器引流进入水样定量环管。水充满定

量环管后，应观察环管内确无气泡，再旋转六通阀至进样位置（b），这时水样和载气流处于同流路，载气将定量环管内的水样，通过砂芯滤板挤压到汽提室（测定海水中 ΣCO_2 时，要预先于汽提室内注入少量5%磷酸），全部水样一次被推入，载气立即由底部穿过水柱起泡，水样中的气体便被提取出来，从汽提室的顶部进入干燥管，再进入色谱柱进行分离。六通阀及定量环管进样量的精密度，关系到测定结果的准确性。我们用纯水曾对上述设计的定量环管进行

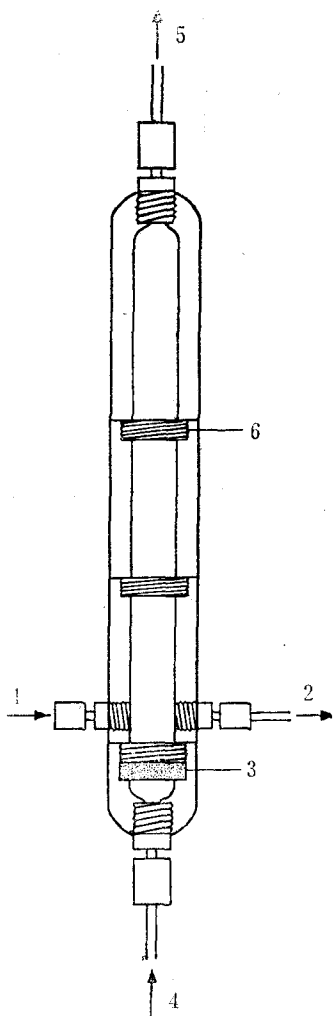


图2 有机玻璃汽提室

1. 酸或纯气体注入口， 2. 废水排放口， 3. 砂芯滤板， 4. 进口， 5. 出口， 6. 螺口。

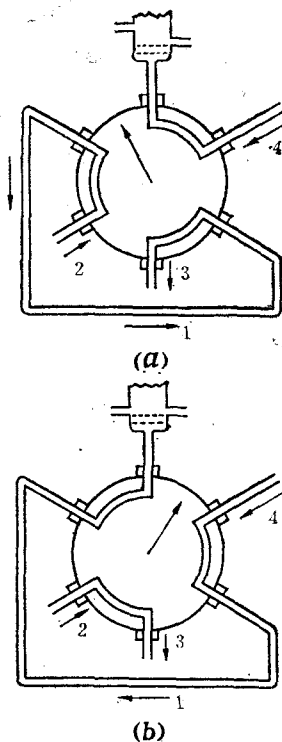


图3 自动进样汽提装置

1. 水样定量环管， 2. 水样入口， 3. 水样出口， 4. 载气入口。

过校正，每次进样量的偏差约为0.28%，如此精确度已能满足分析的要求。分析后的水样可从底部废水排放口（2）排出，接着可重新进行另一次水样的测定。

当海水中溶解气体的含量很低时，如测定 C_1-C_4 烃、 CO 、 NH_3 等，可将有机玻璃汽提室的内径改为70mm，高为1000mm，汽提出的溶解气体可在冷阱或吸附剂内浓缩后，再加热释放进入色谱柱（图4）。

再加热释放进入色谱柱（图4）。

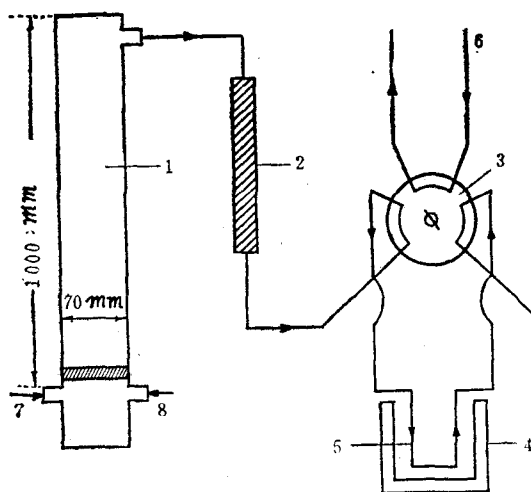


图4 大汽提室及浓缩装置

1. 大有机玻璃汽提室， 2. 干燥管， 3. 六通阀， 4. 冷阱， 5. 吸附管， 6. 载气， 7. 水样进、出口， 8. 汽提气入口。

采用上述汽提室, 我们曾分析过海水中 ΣCO_2 及 O_2 、 Ar 、 N_2 , 谱图见图5、6。

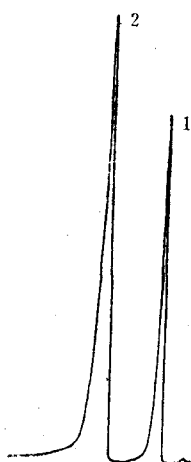


图5 海水中 ΣCO_2 测定谱图

1. 空气, 2. ΣCO_2 。
 色谱柱: 2 m × 2 mm 不锈钢柱, GDX-104, 60/80目;
 检测器: TCD;
 柱温: 25℃;
 载气: H_2 ;
 水样量: 5.60ml。

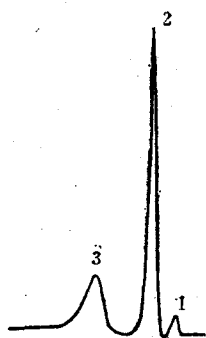


图6 海水中 O_2 、 Ar 、 N_2 测定谱图

1. Ar , 2. N_2 , 3. O_2 (H_2O)。
 色谱柱: 复合柱, 2 m × 2 mm 5 Å 分子筛柱, 0.3 m × 2 mm GDX-105 (60/80) 镀钼柱, 0.9 m × 2 mm GDX-501 (60/80); 检测器: TCD; 柱温: 102℃; 载气: H_2 ; 水样量: 16.42ml。

从谱图可以看出, 在选用色谱条件恰当时, 所得色谱峰形能满足色谱分析要求。当然要得到精密可靠的实验数据, 一定要注意整个实验过程中载气流速的稳定, 因为检测器的应答值是用峰面积分数求出的。同时对每一种气体而言, 为了在保证测定精确的前提下得到最高的汽提效率, 水样的体积要尽可能小, 色谱柱应尽可能短和简单, 从而使汽提室的载气压力减至最小。要知道过于增大载气流速, 只会增加色谱分离及检定的困难而毫无益处。

综上所述, 在海水溶解气体的气相色谱分析中, 经过改进的汽提室精确、简便、快速, 这是常规海水分析调查所必需的。若能进一步用水泵与汽提室六通阀进样口相连, 既可避免水样在转移过程中受大气的污染, 同时还可直接用于船用气相色谱分析上。

参考文献

- [1] Swinnerton, J. W. et al, 1962. *Anal. Chem.* 34: 1509.
- [2] Swinnerton, J. W. et al, 1962. *Anal. Chem.* 34: 483—485.
- [3] Swinnerton, J. W. et al, 1964. *Anal. Chem.* 36: 1669—1671.
- [4] Swinnerton, J. W. et al, 1967. *J. Gas Chrom.* 5: 570—573.
- [5] Swinnerton, J. W. et al, 1968. *Limm. Oceanogr* 13: 193.
- [6] Park, K., 1965. *J. SOC. Japan* 21: 28—29.
- [7] Weiss, R. F. et al, 1973. *Deep-Sea Res.* 20: 291—303.

(上接第22页)

四、松散堆积物形成的时代问题

根据本区堆积物与下伏层位的接触关系, 有孔虫、介形虫及孢粉组合特征, 与渤海海峡114站、9站、北黄海H8及29站的钻孔 C^{14} 测年资料分析对比, 认为应划为晚更新世中—晚期为宜; II层划为晚更新世早—中期(图4)。

五、几点认识

1. 渤海海峡地区第四系松散堆积物分布广泛, 在渤海及北黄海沉积物地层中亦应有相应层位。与渤海及北黄海黄褐色硬泥相比, 应属于同一成因的产物, 只是黄褐色硬泥在海洋的作用下更加复杂化。

2. 松散堆积物分布的广泛性, 反映在海底硬泥上也应有广泛的分布。因此在研究建立黄、渤海第四系地层时, 对此层应有足够重视。

3. 在研究黄、渤海沉积物类型及物质来源时, 除了重视研究河流的搬运作用外, 风力搬运堆积作用不应忽视。

主要参考文献

- [1] 金翔龙, 郑开云, 1964. 庙岛群岛地质初步观察. *海洋与湖沼* 6(4): 364—369.
- [2] 赵松龄、夏东兴等, 1978. 关于渤海湾西岸海相地层与海岸线问题. *海洋与湖沼* 9(1): 15—24.
- [3] 海洋局一所三室, 1979. 黄海晚更新世末期以来古地理环境的演变. *科学通报* 第十二期 557—561.