

地下水溶解气体气相色谱分析方法

煤炭工业部地质勘探研究所水文室

地下水中溶解着多种气体组分，如氧、氮、二氧化碳、甲烷、一氧化碳、氩和氦等。在不同的水文地质条件下，水中溶解气体的种类和含量均不相同。这与它们的化学性质和所处的地球化学环境有关，同时又影响和决定着某些过程的地球化学特点。因此，根据溶解气体的成因类型、赋存特点、组分含量及其动态变化的规律，研究地下水的补给、径流和其他水文地质条件，在煤田水文地质工作中具有重要的意义。

在水文地球化学中，采用吸收法或其他化学分析方法已不能满足地下水中溶解气体的分析要求。因此，本文介绍了有关应用气相色谱法测定地下水中溶解气体的分离分析方法。

一、地下水中溶解气体的脱集

在作地下水中溶解气体的气相色谱分析时，对水中溶解气体的脱集极为重要，可按图1所示装置来完成。其脱集操作程序如下：

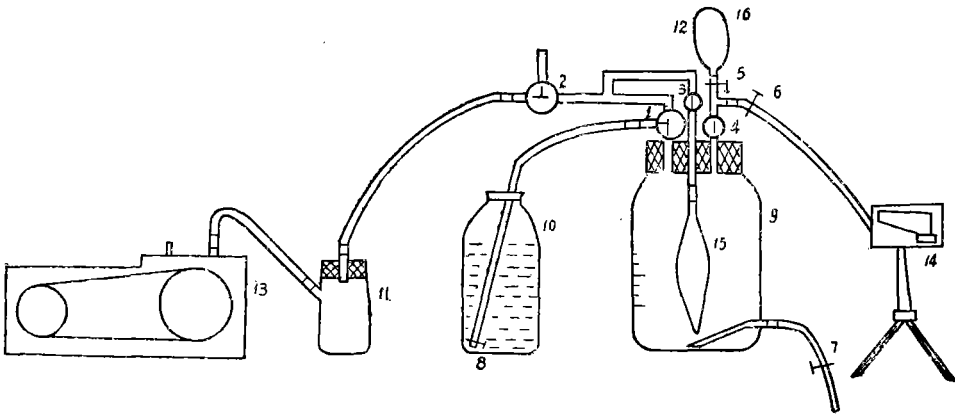


图1 地下水中溶解气体脱集装置示意图

1、2—三通活塞， 8、4—三通活塞， 5、6、7、8—螺旋止水夹， 9—脱气瓶， 10—水样瓶，
11—缓冲瓶， 12—集气瓶， 13—真空泵， 14—真空瓶， 15—球胆， 16—取样处。

1. 抽真空

将止水夹7、8旋紧，把活塞1—4和止水夹5、6全部旋至开启位置，使系统内处于连通状态，但与大气隔绝。然后启动真空泵13抽真空，转动真空规14，检查系统内真空度达到 10^{-1} 托即可。也可采用高频火花真空测定仪检查系统内真空度，即观察集气瓶12内呈淡紫色的辉光趋近消失或已很微弱即可。

2. 进水脱气

抽好真空后，将活塞1、3、4旋至关闭位置，使脱气瓶9与缓冲瓶11、集气瓶12、真空规14隔绝，但与水样瓶通。同时旋开止水夹8，水样瓶中的水便被吸入脱气瓶中，待水吸入一定量后，旋紧止水夹8，接着旋转活塞1，使脱气瓶与水样瓶导管隔绝，轻轻的摇动脱气瓶或用电磁搅拌器搅动，使气体充分地逸出，然后使脱气瓶与集气瓶通。

3. 集气

水样中气泡基本停止发生后，旋转活塞3、2，使大气充入球胆15，球胆逐渐膨胀，脱气瓶中水位亦逐渐上升，驱使脱出的气体不断被排集到集气瓶中。应当注意的是，球胆停止充气，水位不再上升，应旋闭活塞3，旋紧止水夹5。如气体量少，球胆继续鼓气，则待水位上升到止水夹5时，立即旋动活塞3和止水夹5，避免水样进入集气瓶而引起回溶。集气完后，取下集气瓶，将接头处腊封、编号，送交实验室分析。

4. 脱集结束

旋动活塞1，使脱气瓶与大气相通，同时旋开止水夹7，将水全部排出，以备再次脱集。

二、实验部分

（一）仪器设备

1. 仪器：SP—2305E型气相色谱仪。

2. 鉴定器：热导池鉴定器。

3. 记录器：XWC100A型，10毫伏；XWC100AB型，2毫伏（实验中如不加特别指出，均为10毫伏）。

（二）固定相性能试验

为了选择高效能的色谱分离柱和最佳色谱操作条件，以达到满意地分离分析地下水中需要分析的气体，我们在不同的实验条件下，曾先后选择七种不同的固定相，作了一系列的考

察。以下仅对其中四种固定相的分离情况进行概要地讨论。

1.5 A分子筛；

实验条件：

固定相：5 A分子筛，60—80目，于250~300℃活化4~6小时。

色谱柱：Φ4毫米×2米不锈钢管。

桥流：180毫安。

载气：H₂。

柱前压：1.5公斤/厘米²。

记录器：2毫伏。

纸速：0.5厘米/分。

(1) O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂的分离

流速：50毫升/分。

柱温：20、40、60(℃)。

进样量：50微升。

实验结果如表1所示。

O ₂ 、N ₂ 、CO、CH ₄ 、CO ₂ 的分离结果					表1*
柱温 (°C)	保留时间 (秒)	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
20		1'22"	2'53"	4'40"	10'07"
40		1'13"	1'42"	3'15"	5'15"
60		53'	1'15"	2'13"	3'00"

* 二氧化碳不出峰。

(2) Ar、O₂、N₂、CO、CH₄的分离

柱温：40℃。

流速：30、40、50(毫升/分)。

进样量：50微升。

实验结果如表2所示。

Ar、O₂、N₂、CO、CH₄的分离结果

表 2

组 分 流 速 (毫升/分)	Ar+O ₂	N ₂	CH ₄	CO
30	1'43"	2'49"	5'00"	8'30"
40	1'20"	2'07"	4'10"	6'30"
50	1'13"	1'42"	3'15"	5'15"
60	55"	1'30"	2'45"	4'33"

以上实验表明, 5 A分子筛可以分离氧、氮、甲烷、一氧化碳等气体组分, 不能分离氢和氧的混合组分, 而二氧化碳气为永久性吸附, 因此不出峰。在实验的柱温范围内, 氧、氮、甲烷和一氧化碳以柱温低时分离较好, 柱温高时分离效果差, 即伴随柱温升高, 分离效能明显下降(图2)。但柱温低时, 色谱峰的区域宽度和保留时间增加, 显然要延长分析时间, 于分析不利(图3)。故在满足一定分离度的情况下, 以柱温为40°C时分离较佳, 峰形尖陡(图4)。在柱温和进样量一定的情况下, 改变载气流速除影响保留时间外, 还影响分离效果, 过大或过小的流速均会导致分离效果有不同程度的降低或半宽度变化。因此, 载气流速一般控制在40~50毫升/分为宜。

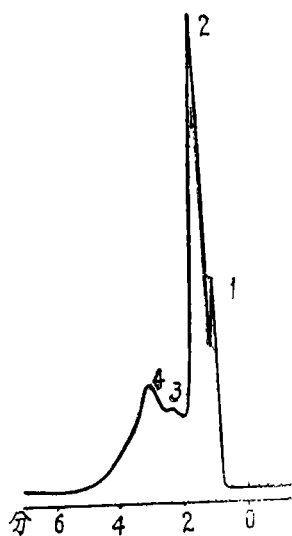


图2 柱温60°C时O₂、N₂、CH₄、CO的色谱图
1.O₂, 2.N, 3.CH₄, 4.CO。

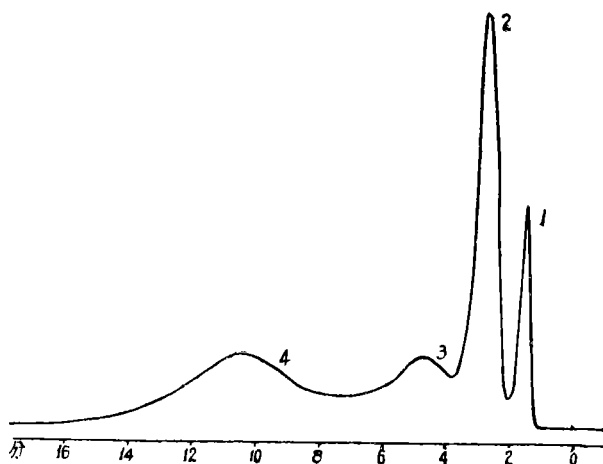


图3 柱温20°C时O₂、N₂、CH₄、CO的色谱图
1.O₂, 2.N₂, 3.CH₄, 4.CO。

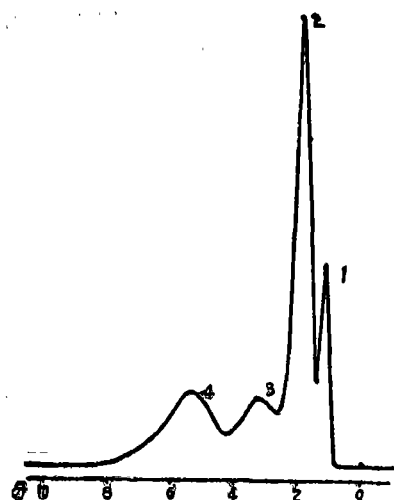


图4 柱温40°C时O₂、N₂、CH₄、CO的色谱图
1.O₂, 2.N₂, 3.CH₄, 4.CO.

2.GDX—104多孔小球

实验条件:

固定相: GDX—104高分子多孔小球, 60—80目, 在氢气保护下于150°C活化12小时。

色谱柱: Φ 4 毫米× 2 米不锈钢管。

桥流: 150毫安。

载气: H₂。

柱前压: 1.5公斤/厘米²。

纸速: 1 厘米/分。

(1) O₂、N₂、Ar、CO₂的分离

流速: 40毫升/分。

柱温 (°C): 14、30、45、60、80、100、120、140。

进样量: 0.1毫升。

实验结果如表 3 所示。

O₂、N₂、Ar、CO₂ 的 分 离 结 果

表 3

组 分	柱温 (°C)							
	14	30	45	60	80	100	120	140
Ar + O ₂ + N ₂	39"	37"	34"	33"	32"	31"	30"	29"
CO ₂	1'56"	1'27"	1'05"	57"	46"	42"	38"	35"

(2) 峰高与进样量的关系

样品: CO₂ (99.5%)。

柱温: 30°C。

流速: 50毫升/分。

进样量: 10、20、30、40、50、60、80、100 (微升)。

实验结果如图 5 所示。

上述实验表明，GDX—104分子多孔小球适用于分离氩+氧+氮和二氧化碳等气体组分，而不适用于分离氩、氧、氮等气体组分；该固定相的使用温度范围很宽，在低至14°C和高至140°C的柱温区间内，上述组分都能获得较满意的分离结果，而且出峰快，峰形尖陡。为了兼顾其他色谱条件，具体应用时，我们选择柱温为40°C。

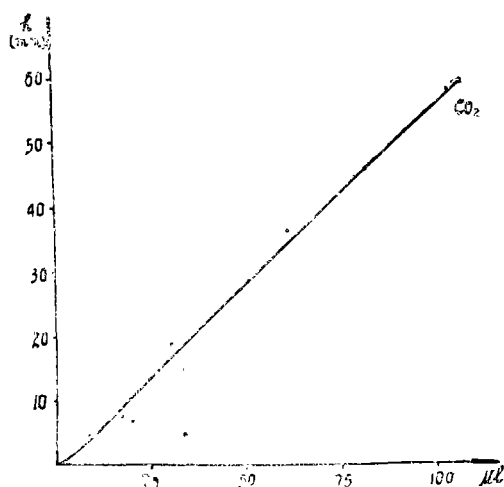


图5 峰高与进样量关系曲线

从图5可以清楚看出，在上述进样范围内二氧化碳峰高与进样量有线性关系。

3.13 X分子筛 + 105催化剂

实验条件：

固定相：13×分子筛，60~80目，于250~300°C活化4小时；105催化剂60~80目。

色谱柱：Φ3毫米×1.5米不锈钢管（柱前15~20厘米填充105催化剂）。

桥流：200毫安。

载气：H₂。

流速：50毫升/分。

柱前压：1.5公斤/厘米²。

对Ar、O₂、N₂、CH₄的分离

柱温：20、40、60（°C）。

进样量：5微升。

记录器：2毫伏。

纸速：2厘米/分。

实验结果如表4所示。

实验结果表明，当气体中氩、氧、氮和甲烷等组分同时存在时，其中氩、氮和甲烷组分用13X型分子筛+105催化剂柱可以得到更满意的分离（图6）。而氧组分被105催化剂除

Ar、O₂、N₂、CH₄ 的分离结果

表 4

柱温 (°C)	组 分		Ar	N ₂	CH ₄
	保留时间 (秒)				
20			26"	37"	1'11"
40			20"	30"	46"
60			19"	26"	37"

去。从图 6 中可以清楚看出。各组分峰形更加尖陡，分离更加彻底，这说明该柱的分离效果要比 5 A 柱高得多（图 4）。而且该柱温度选择范围很宽，如在柱温 60°C 时分离效果仍相当好（图 7），这是 5 A 柱所不能比拟的（图 2），表明它在较高的柱温下也能分析上述各组分。应该指出的是，由于一氧化碳气会使 105 催化剂严重中毒，因此，当气体中有一氧化碳组分存在时，不能采用该柱。

4. GDX-105 高分子多孔小球

实验条件：

固定相：GDX-105 高

分子多孔小球，60~80 目。

色谱柱：Φ 3 毫米 × 1.5 米不锈钢管。

桥流：200 毫安。

载气：H₂。

流速：40 毫升/分。

柱前压：1.5 公斤/厘米²

纸速：2 厘米/分。

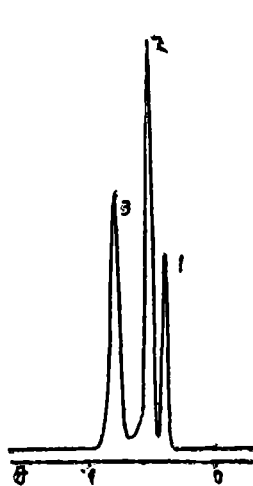


图 6 柱温 40°C 时 Ar、N₂、CH₄ 的色谱图
1. Ar, 2. N₂, 3. CH₄。

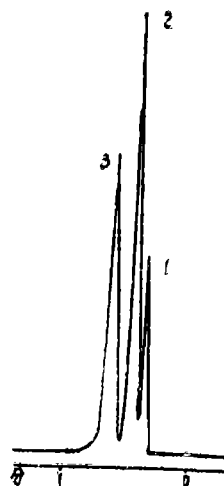


图 7 柱温 60°C 时 Ar、N₂、CH₄ 的色谱图
1. Ar, 2. N₂, 3. CH₄。

(1) Ar、He、CH₄、CO₂ 的分离

柱温：20℃

进样量：5 微升。

记录器：2 毫伏。

实验结果如图 8 所示。

(2) O₂、N₂、CO、Ar、He、CH₄、CO₂ 的分离

柱温：20℃。

进样量：10 微升。

记录器：2 毫伏。

实验结果如表 5 所示。

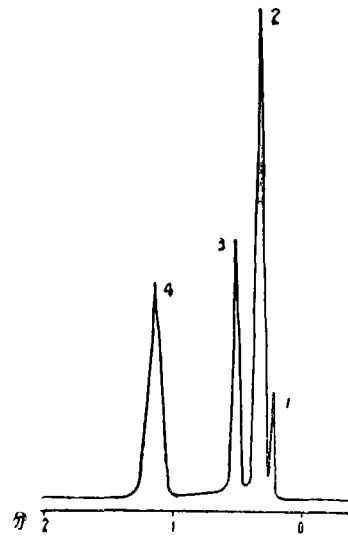


图 8 Ar、He、CH₄、CO₂ 的色谱图
1. He, 2. Ar, 3. CH₄, 4. CO₂。

O₂、N₂、Ar、CO、He、CH₄、CO₂ 的分离结果 表 5

组 分	He	O + N + Ar + CO	CH ₄	CO ₂
保留时间(秒)	15"	20"	31"	1'9"

(3) 峰高与浓度关系

样品：CO₂

浓度(%)：1、2.5、5、10、20、30、40。

柱温：22℃。

进样量：100 微升。

实验结果如图 9 所示。

上述实验表明，GDX—105 高分子多孔小球能很好地分离氦、氮、甲烷和二氧化碳等气体组分，峰形尖陡(图 8)，当气体中含有氧、氮、一氧化碳组分时，氦与这三个组分同时出峰，达不到分离的目的。其他特点基本上与 GDX—104 固定相类似。

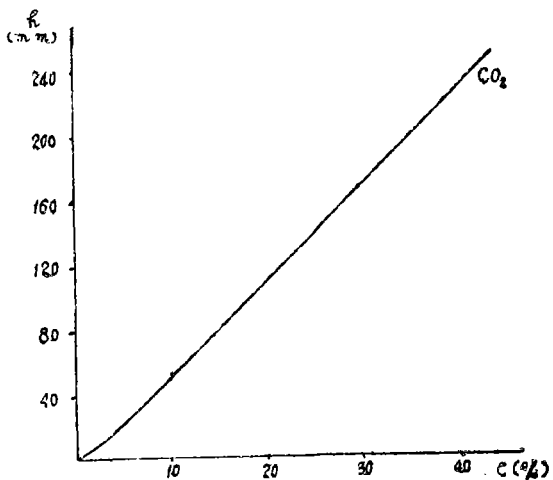


图 9 峰高与浓度关系曲线

从图 9 可以看出二氧化碳峰高与浓

度呈线性关系。

三、分析地下水中溶解气体的色谱条件

上述分离实验清楚表明，就所讨论的几种色谱固定相而言，均不能在一次进样内完成地下水中溶解气体的全分析，更不能用单一的固定相来达到分离氧和氩的目的。为此，我们在分析地下水中溶解气体时，拟定了采用双柱和两次分别进样的色谱流程，并在分子筛（5A或13X）柱前填充15~20厘米长的105催化剂，以除去氧，分离出氩。为了防止固定相被二氧化碳毒化，最好在柱前填充15~20厘米的碱石棉。具体流程如下：

色谱条件：

固定相：13X分子筛，60~80目，250~300°C下活化4小时、105催化剂，40~60目，GDX—105高分子多孔小球，60~80目。

色谱柱：Φ3毫米×1.5米不锈钢管2根。

柱温：40°C。

桥流：180~200毫安。

载气：H₂。

流速：40~50毫升/分。

柱前压：1.5公斤/厘米²。

纸速：2厘米/分。

在该流程的色谱条件下，13×分子筛+105催化剂柱用于分离分析地下水中溶解的氩、氮、甲烷、一氧化碳等气体组分；GDX—105高分子多孔小球柱用于分离分析水中溶解的二氧化碳、甲烷、氩+氧+氮以及氦等气体组分（图10）。

根据现场的目前条件，我们认为上述色谱流程是比较好的，基本上达到了对地下水中一些常见气体的分离分析要求。

地下水出现硫化氢气体组分，则可以另外选择GDX—303高分子多孔小球等固定相。如果所使用的仪器带有程序升温装置，还可以选择TDX—01碳多孔小球固定相，能够一次进样完成地下水中一般气体的全分析。

根据我们的体会，认为上述的流程比其他的流程要好些。因为前者出峰快，峰形更加尖锐，这既有利于缩短分析时间，又有利于用峰高定量法进行组分含量的计算。同时，又能满

足对氮、氩等惰性气体的全分析。

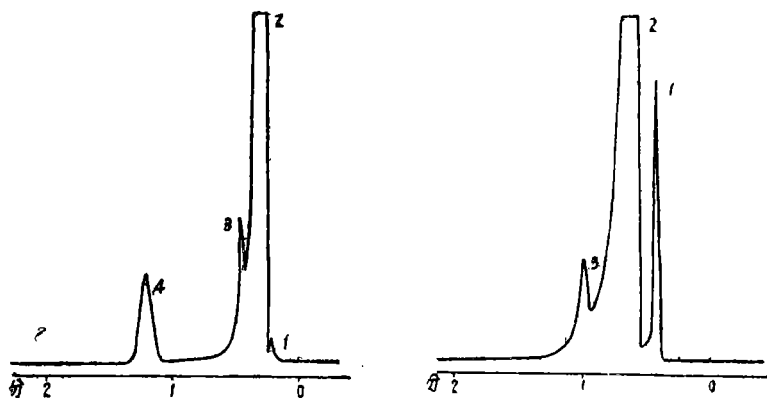


图10 某矿区羊一W16号孔水样色谱图

左图: GDX—105柱;

1. He, 2. O₂ + N₂ + Ar,

3. CH₄, 4. CO₂。

右图: 13X + 105催化剂柱。

1. Ar, 2. N₂, 3. CH₄。

对地下水中气体组分的定量, 我们按以下方法进行。

1. 标气的配制

我们采用常压排水配气法, 先将具有内芯导管的35毫升配气瓶口塞以橡皮塞, 蜡封, 用注射器注入饱和NaCl封闭液, 将瓶内气体全部排出, 不得留有残余气泡。另用一支注射器取已知纯度的纯样气冲洗注射器数次, 并取V₁毫升(常压态)注入瓶内, 然后取底气(如氮、氢或空气—常压态)冲洗注射器数次, 并取V₂毫升底气注入瓶内, 而瓶内将有相应的V₁和V₂毫升的封闭溶液通过内芯导管排出, 振荡混合均匀后, 置于NaCl封闭液封存备用。所配制的标气浓度按下式计算:

$$Ci\% = \frac{V_1 \times X\%}{V_1 + V_2} \times 100\%$$

式中: Ci%——标气浓度;

X%——纯样气纯度;

V₁——纯样气毫升数;

V₂——底气毫升数;

若所配制的标气为高浓度, 进行稀释就可以得到一系列的标气。

2. 计算

定量分析时,对地下水中溶解的二氧化碳、甲烷、一氧化碳等气体组分的含量计算,需要作定量工作曲线,即峰高与浓度关系曲线。在色谱流出曲线上准确测量各峰的峰高,然后在定量工作曲线上就可以直接求出相应组分的百分含量。前述图9就是按上述配气方法配制的一系列浓度的二氧化碳,在给定的色谱条件下,定量进样,以浓度为横坐标,以不同浓度所代表的相应峰高为纵坐标所作的二氧化碳定量工作曲线。当在同样色谱条件下分析某样品,并在色谱图上测出该样品中二氧化碳的相应峰高,根据峰高就能在二氧化碳的定量工作曲线上求出所对应的浓度,即二氧化碳的百分含量。

对地下水中溶解的氧、氮、氩气体组分的含量计算,直接用空气作标气。干燥空气中氧、氮、氩的浓度分别为20.9%、78.1%、0.93%。分析时,先空气进样,求出空气中氮、氩峰高,然后进样品,求出样品中氮、氩峰高。样品中氮、氩气体组分的百分含量按下式计算:

$$C_i\% = \frac{C\%}{h} \cdot h_i$$

式中: $C_i\%$ ——分析样品中氮或氩组分的百分含量;

$C\%$ ——空气中氮或氩组分的百分含量;

h_i ——分析样品中氮或氩组分的峰高;

h ——空气中氮或氩组分的峰高。

分析样品中氧组分含量用差减法求出。

四、根据地下水气体组成论证水文地质条件

由于地下水所处的地球化学环境不同和某些水文地质条件的影响,溶解着不同的气体。有的属于大气成因,有的属于放射性成因,有的属于其他地球化学成因。因此,根据这些气体的成因及其动态的变化,探索水文地质条件甚至计算地下水的年令,是一项值得重视的工作。

在煤田水文地质工作中,经常遇到的灰岩水中,一般是以大气成因的气体为主。因此,通常富含氧气和氮气及少量的氩气和极微量的氦气,其他还有一些放射性的氡气。有些矿区的地下水,由于径流条件差或深成水的影响,而成为无氧的水。在一般灰岩水中,都含有二

氧化碳，有的含量甚至很高，变化幅度较大。在一些还原性的矿井水中，还可能出现甲烷、硫化氢和极微量的氢气。还有一些矿井，深部出现以甲烷为主的天然气，对这些矿井的地下水，就会出现各种烷烃类的气体，反映深成水的特点。

据我们在一些矿区的实测资料，在100~200米深的灰岩水中，每升水中大约溶解20毫升左右的气体。随着地下水承压和其他地球化学条件的改变，溶解气体的总量和各个组分相对含量的变化，也将有所不同。

地下水中氧含量的高低，反映了径流条件的强弱和与大气降水联系的程度，它在地下水中有较大的变化幅度，有的可以成为无氧水，有的可以高达20%以上。二氧化碳在水中的溶解度很大，但在空气中，它的分压很低，这就引起了大气降水或地表水与地下水之间二氧化碳的差异，有利于判别它们之间的水力联系和深成水的影响。根据氩与氮或氩与氡相对含量的变化，有利于阐明地下水交替的强度。氮的浓度会随着深度的增加而增加，在一些裂隙水或深成水中，有的还可能出现氮的异常。氩、甲烷有时也会出现这种趋势。有一些高矿化水源水中，一般会出现氮的高含量。对深层水，还有可能从氮与氩比值的大小计算它的绝对年龄。煤系地层的水或煤矿老窑水均会出现还原性的气体。因此，根据地下水中的气体组成及其动态变化，可以研究水文地质条件，为防治水提供第一性资料。

为了从地下水的气体组成论证矿区的水文地质条件，就必须有一套分析这种气体的手段，而气相色谱法就是一种有效的分析手段。本文介绍的方法，为促进该方面的工作创造了有利的条件。