

气体色譜法測定岩石矿物中的气体組成

P. G. 捷弗雷 P. J. 克浦平

[摘要] 当岩石及矿样在惰性气体中灼烧时, 有多种气体組成逸出。用适当担体的色譜柱及热导池来分离及鑑定之。用这种方法可以鑑定出氢氮氧氮及氫。在高温分解时产生的一氧化碳, 二氧化碳及碳氢化合物气体亦可同时记录。

我們知道岩石及矿物在加热时产生大量的气体, 甚至大于固体体积的几倍。如 Hillebrand^[1] 的报告中所提及, 挥发性产物通常包括氢及二氧化碳, 以及少量的一氧化碳, 甲烷、氮, 硫化氢和其他气体。近年来, 对分析岩石中的气体組成, 引起了极大的兴趣, 如 Stevenson^[2] 提出了測定岩石及硅酸岩中的氮含量。Iwasaki, Katsura, Yoshida^[3] 及 Cuttitta^[4] 提出了某些矿物中氧的測定方法, Shorokhov.^[5] 提出了沉积岩中氢的測定方法。

但是沒有一种方法是实用或容易操作的, 目前有一种較簡單的方法是从一个小型的反应器內, 将所产生的气体用气体色譜法来分离及鑑定之。

另有一种相似的技术曾被提出过, 即用气体色譜法来測定岩石矿物中的二氧化碳。

但如何設計一个能任受二氧化碳所产生的的很高的压力的反应器是一个很大的問題。

下面将提到一种小型反应器的設計, 在短時間內加热到足够的温度而使矿样能完全分解。

仪器描述

在最初的几次用煤气灯或管式电炉的試驗中, 說

明最滿意的加热方法是将样品在铂舟中适当的熔剂混合送入石英管再用梅格煤气灯灼烧。这样能使样品在机械磨碎及熔融的情况下保証气体的快速及完全的產生。

直接灼烧亦許不能使气体組成完全逸出, 除非加热温度超过石英制品的限度。所以用熔剂的原因就是为此, 最常用的熔剂, 錳酸鈉及硼玻璃的混合物是由 Jeffery 及 Wilson 用来分解硅酸岩的。当用 100 毫克的岩石或矿物时, 在熔融后几分鐘內即分解完全。这 100 毫克試样能满足氢及氮的分析, 如欲分析其他气体組成, 应采取較多的样品。

反应器如图一所示, 它包括一支 6 英寸长的小型石英管, 一头有熔上一个标准 9/18 石英球状接头, 这上面的弹簧在这情况下 (高温) 不能使它不漏气。所以用二块钻有适当大小孔眼的金属片, 用螺釘固定之, 在接头上用 Apiezon T 油脂涂抹, 即成一良好的不漏气的接头。改进这仪器可将灼烧用之石英管二头都改装成球形接头。同样要采取上述防止漏气的措施。三通活塞, 旁路进样器等, 皆用弹簧固定之。

一个变色粗粒硅胶干燥管主要是防止分子篩的变质, 其他的干燥剂亦可使用, 或者一概不用, 在后一

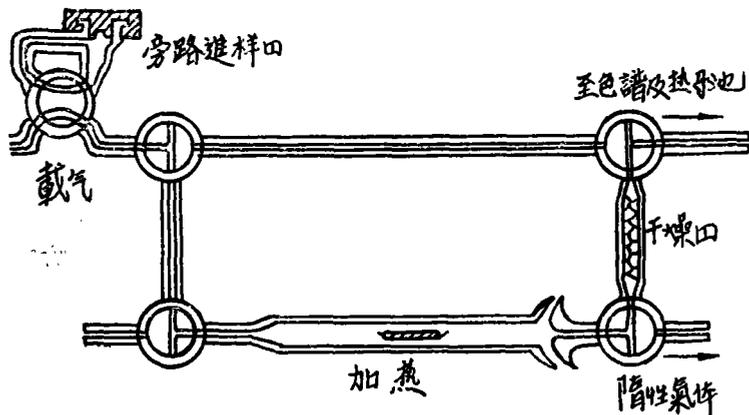


图 1 灼烧样品的仪器

条件下填装在柱内的材料将在 10 天内再生一次。

图一中没有画出的仪器的其他部分是一个热导池和威斯吞电桥线路, 电子电位记录仪, 气体流量控制器及测量装置等, 这些全是习惯的型式。色谱柱是用(外径 $\frac{3''}{16}$) 6 呎长的铜管做成, 内填 44-72 孔的并经过用通常方法活化处理 5A 分子筛。这种柱是用来分离氢, 氮, 氧, 氩, 氩及一氧化碳。二氧化碳是用一 2 呎长的活性炭柱来分离的。如欲分离及鉴定碳氢化合物气体, 将前述^[1]改进的氧化铝柱, 可用与商品气体色谱仪联合使用。

载气配有二级控制器的钢瓶供应, 载气的选择基于测定组分的要求。当用氢作载气时, 仍应备有惰性气体。

試驗方法

(一) 一般方法:

用来分解 50 毫克磨细岩样时, 先称大约 0.15 克的四硼基钠及钨酸钠的混合熔剂, 放入一个小铂舟内, 充分熔融, 以保证驱尽全部吸附气体。在干燥器内迅速冷却。正确称约 50 毫克的细碎岩样到铂舟内熔融物上, 同时将铂舟放入石英管内, 将仪器按装如图一, 通入载气以代替仪器中原有气体, 如欲在惰性气体中进行灼烧, 则用适当的气体来代替石英管中载气。

当载气直接进入热导池时, 将石英管加热足够时间以保证样品之熔融以及所有气体驱出。石英管冷却 10 分钟后, 使载气流, 改向通过灼烧管导向热导池, 当气流达到色谱柱后, 立即恢复载气正流, 通向热导池。

用一份纯气体, 从旁路进样器加入载气中去, 来校正热导池的反应。

(二) 氮的测定法:

用氢作载气, 同时在氮气流中灼烧样品, 从大量氮中分离氮是没有困难的。用一个快速 (60 吋/时) 记录仪来提高测量氮反应的灵敏度。一个典型的色谱图如图二。而另几个含有铀的样品的分析结果见附表 I。

表 1. 含铀岩石的氮含量

样品号	类别	地点	氮含量 (重量%)
M182	地 溼 青	Uluguru, Tanganyika	0.050
M229	鈣 鈾 云 母	Katanga (加丹加)	0.009
M216	銅 鈾 云 母	不詳	0.010
M230	鈹 鈾 鐵 矿	Mozambique	0.062
M151	磷 鈾 錳 矿	Travancore	0.016

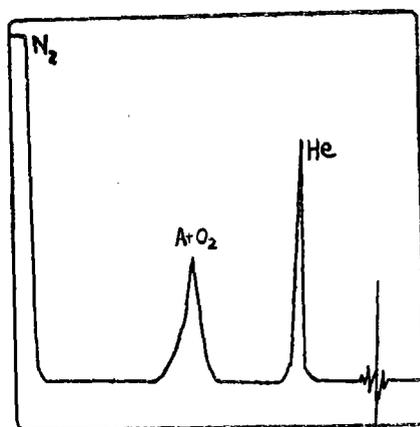


图 2 从溼青鈾矿 (样品 M182) 获得的色谱图, 用氢作载气, 样品在氮气中熔融。

(三) 氮的测定法:

在常温下, 用分子筛来分离氮及氧是有困难的, 故用氧作载气, 这样将减低样品中的氢含量, 因而使氮更容易从氢中分离出来。图一所示仪器是为不超过 100 毫克称量的样品熔融分解而设计的。这对分析氮来讲是不够的, 在粗略地分析时, 在此仪器中灼烧约 1 克样品, 典型的色谱图如图三。

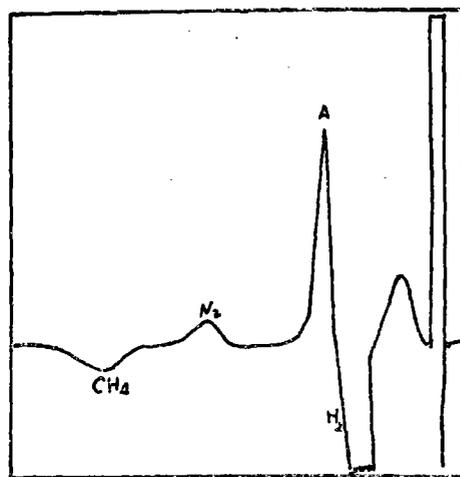


图 3 样品 R138 硅酸岩的色谱图, 用氧作载气。

在用氧作载气时, 氮及甲烷的峰在氮及氧的对面。氮峰不显著是和氧与氮的导热系数接近有关。图中所示的氮及氧的峰面积比是大大地超过这二种气体在大气中色谱图的面积比。氮峰的容积约 0.16 毫升, 相当于原样品 0.003% 的重量比。

(四) 氮的测定法:

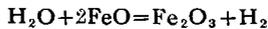
氮的测定是用氮作载气, 样品的熔融亦在氮气流中进行, 因氮和氧的导热系数相差很大, 使氮在色谱

图中有一个很大的峰。这种峰经常用“回退法”来测定。在6呎长的柱内，氢和氮是分离不开的，但用氩作载气的另外一些实验，表明所有测过的硅酸岩中没有可测量的氮存在。下面是几种硅酸岩的分析结果：

表2. 几种岩样的氢含量

样品号	岩样地点	氢含量		
		测得 体积%	得 重量%	计算 *重量%
R117	花岗岩 Shefland	55.0	0.0019	0.005
		65.0	0.0022	
R138	" Cornwall	720.0	0.025	0.030
		700.0	0.025	
G-1	" Westehy R.I. U.S.A.	122.0	0.0042	0.014
		125.0	0.0043	
		127.0	0.0045	
W-1	辉绿岩 Cauterville U.S.A. (Dolerite)	260.0	0.0087	0.122
		210.0	0.0068	

* 在FeO的基础上，假设氢是从下列反应中产生：



这里有一个明显的指示，每一种岩石中的氢含量是大约可以重复的。从所有的分析过的样品，氢含量是小于相应于存在的二价铁中计算出来的，所以元素氢能从水还原反应中得到。

甚至在纯氧中灼烧，氢仍可被记录出来。这种多次的分析结果，另一个解释是元素氢是这种岩样的重要成份。但是上述实验没有指明那种解释是正确的。

(五) 氧和氮的测定法：

这二种气体是用氩作载气，在分子筛中分离。在作

较精密的氮分析时，须要采用较多的样品(0.5-1克)，不论样品量多少，必须延长用载气冲洗反应器时间以洗掉带入空气。自某些岩石或矿样中流出气体中检验不出氧气，这一事例指出这一点是可以做到的。氧和氢的分离，可用另一个活性炭柱来解决之。

(六) 二氧化碳的测定法：

一个熟知的岩石及矿样中二氧化碳的测定方法是基于直接的灼烧样品后即化学吸收法，自下述工作看，明显地这种发生体伴随产生多种含碳化合物，因此与任何基于直接灼烧样品方法比较，宁愿采取前述方法(用磷酸消化后测定CO₂)^[6]当然，很明显的，所用方法将仅仅测量易于释出之CO₂，即碳酸盐矿物中之CO₂。

(七) 硅酸岩样的高温分解：

如前所述，用石英仪器灼烧时的限制，是在所采用温度下直接灼烧亦不能获得气体组份完全的释出。如用此高温分解方法，很多有趣的气体可以检出出来。包括一氧化碳，甲烷、乙烷、乙炔，以及饱和及不饱和的高级碳氢化合物。这些气体或者在高温分解时生成，或者在这些情况下进行反应而形成，因为继之进行一系列测定没有产生任何相符的结果。

所有的硅酸岩都含有可检知的二氧化碳，而在未变质的火成硅酸岩内含有二价铁是早已证实了的。因此一氧化碳可以从碳酸岩为二价铁还原而产生，而碳氢化合物可从一氧化碳—氢混合物的接触转化生成。另一个解释是碳氢化合物是岩石及矿物的重要成份。但是我们没有能用各种有机溶剂从这种岩石及矿物中萃提出碳氢化合物来。

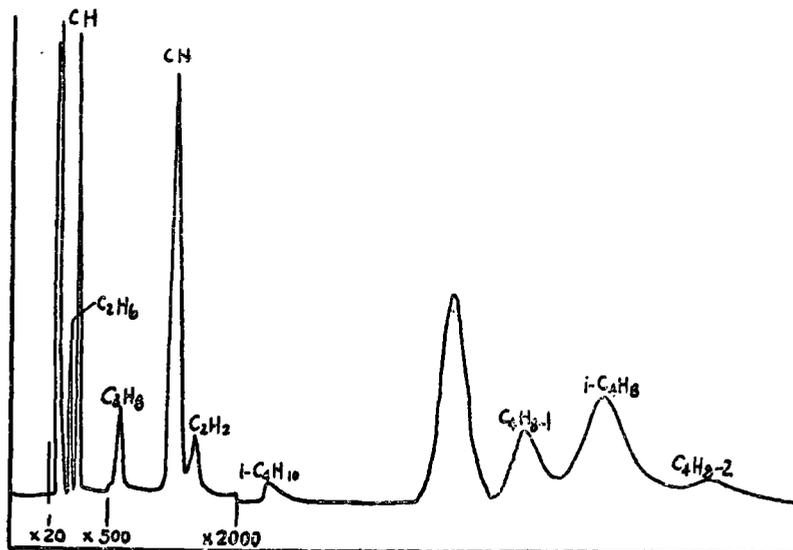


图4 硅酸岩热解后的碳氢化合物气体色谱图

热分介上显示出来的碳氢化合物在一个用前述的液体石蜡适当降低活性的氧化铝色谱柱内分离^[9], 同时用火焰离子化鉴定器检测, 图四是一种样品的色谱图。

参 考 资 料

- [1] Hillebrand. W. F. "The analysis of Silicate and Carbonate Rocks" U. S. Geological Survey Bulletin No. 700 Washington D. C. 1919. P. 242
- [2] Stevenson. F. J. Anal Chem. 1960 32 1704
- [3] Iwasaki I., Katsura, T., and Yoshida, M., Bull. Chem, Soc, Japan 1960. 33. 1340
- [4] Cuttitta, F., U. S. Geological Survey, Prof. Paper, No. 400-B, Washington D. C. 1960 P. 488
- [5] Shorokhou. N. R., Trudy Soyuzn, Geology-oorsk. Kontura Glugaza Pri Sou. Min. U. S. S. R 1960 No. 12. 64
- [6] Jeffery P. G. and Kejopiug, P. J. Analyst, 1962 87 379
- [7] Jeffery, P. G. and Wilson, P. J. Ibid. 1960 85 749
- [8] Kippsig, P. J. du Jeffery, P. G. Ibid. 1961. 86. 680
- [9] "Gas Analysis by Gas Chromatography" D. S. I. R. Warrew Sprig Laboratory, Steveuage, May, 1962
- [10] Kippiug, P. J. Natuae, 1961. 191. 270
- [11] Riley, J. P. Analyst, 1958. 83. 42
- (蒋蓓译自 "The Analyst" 1963. 88. 266. 陈丕济校)