

气相色谱—离子色谱连续测定矿物包裹体中的气液成分

王真光 蒋仁依 林淑云

(北京矿产地质研究所)

用气相色谱法测定矿物包裹体(简称包体)中的气体成分^①以及用化学法测定包体中的液相成分^[2,3],已有报导。但用同一份试样连续测定包体中气液成分的方法,却报导甚

① 周兴汉,矿物包体中H₂O和气相成分的色谱分析,1980(全国包体成分会议资料)。

少。本文通过对国产气相色谱仪的改装及国产气相色谱仪、离子色谱仪连续测定条件的试验,拟定了气相色谱—离子色谱连续测定矿物包体中气液成分的方法。称0.5克试样,可连续测定 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等气体成分和 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等液相成分。方法操作简便,试样用量少,分析结果与其他方法基本吻合。

一、仪器和主要试剂

1. 气相色谱仪为SP-2307型,为适合包体成分的测定,改接成三柱串联分离,双热导检测系统,见图1。

2. 离子色谱仪 国产ZIC-1型(2台)。

3. 淋洗液A(0.24M Na_2CO_3 —0.30M $NaHCO_3$) 称取25.4克无水碳酸钠和25.2克碳酸钠溶解于去离子水中,移入1升容量瓶中,定容,摇匀,储存于塑料瓶中。

4. 淋洗液B 将A以水稀释10倍。

5. 淋洗液C (0.0039 M Na_2CO_3 —0.0039 M $NaHCO_3$) 取13毫升A,以水稀释至1升,储存于塑料瓶中。

6. 淋洗液D 0.005M HNO_3 (测 K^+ 、 Na^+)

7. 淋洗液E 0.004M HNO_3 /0.0025M $Zn(NO_3)_2$ (测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})。

8. 阴离子标准储存液 按常法分别配制成1毫升各含1毫克 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的储存液,用时逐级稀释至所需浓度。

9. 阳离子标准储存液,同上分别配制成1毫升各含1毫克K、Na、Ca和Mg的储存液,用时逐级稀释至所需浓度。

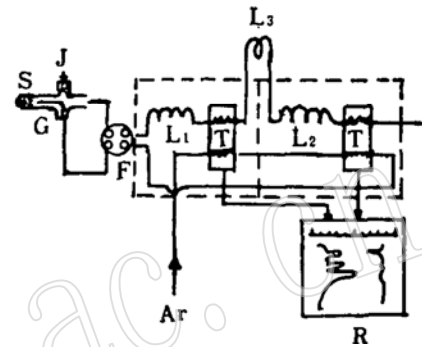


图1. 三柱串联分离双热导检测系统
S—试样; G—石英裂解管; J—标准气注入
口; F—四通阀; T—热导池; R—双笔记录
仪; L_1 —GDX-105柱, 2m; L_2 —5A分子筛
柱, 2m; L_3 —硅胶—碱石棉柱, 0.3m; Ar—
载气(氩气)

Fig. 1. Separation-detection-system of
three-column and dual-TCD in series

二、条件试验

1. 气相色谱仪的改装及工作条件, 将常规气相色谱仪改装成适合测定包体成分的色谱仪, 需解决两个问题: 一是要配置死体积小、进样速度快的裂解管, 二是使仪器在一次进样时能同时测定多种气体成分。为此, 本试验制做的微型石英裂解管, 规格为 $\phi 7 \times 50$ 毫米, 有效容积约1毫升, 不锈钢密封接口。由于包体中的气体成分主要是水蒸气、 CO_2 和 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2S 等, 显然使用一根色谱柱是不可能分离完全的, 因此, 本试验采用多柱串联分离的办法, 即用GDX-105填充柱(L_1)分离 H_2O 和 CO_2 , 用5A分子筛柱(L_2)分离 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO , 并在 L_1 和 L_2 之间串接一支装有硅胶—碱石棉的保护柱, 以防试样中 H_2O 和 CO_2 进入 L_2 (见图1)。经试验, 选定的工作条件列于表1, 在该条件下七种气体成分的色谱图如图2。

2. 离子色谱仪分离条件 试验结果, 选定阴离子和阳离子的分离条件列于表2, 在该条件

表 1. 气相色谱仪工作条件
Table 1. Working condition of gas chromatography

条 件	L ₁		L ₂					L ₃
	CO ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	吸收H ₂ O和CO ₂
固定相	GDX-105, 60—80目		5A分子筛, 60—80目					硅胶-碱石棉, 40目
柱 长	2m, φ3		2m, φ4					0.3m, φ8尼龙管
柱 温	70℃		40℃					室 温
载气流速*	40ml/min		40ml/min					40ml/min
检 测 器	TCD-1		TCD-2					
桥 流	120mA		120mA					
保留时间	1'	3'50"	1'10"	1'30"	2'20"	3'20"	4'10"	
检出下限**	2	20	5(ng)	0.5	2	0.3	1	

* 柱后标定, Ar气纯度99.999%。

** 单位为微克。

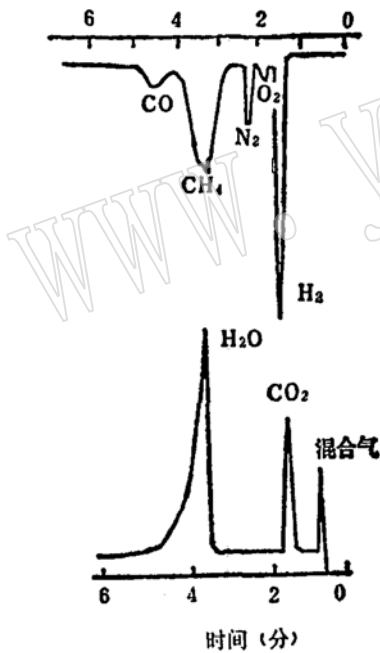


图 2. 气相色谱图
Fig. 2. Gas Chromatogram

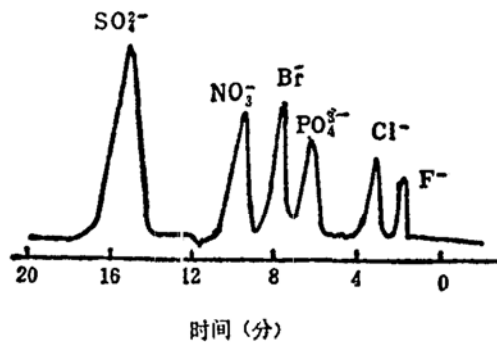


图 3. 阴离子色谱图
Fig. 3. Anion Chromatogram

下, 阴离子在16分钟内可分离完全, 见图3, 阳离子K⁺、Na⁺在12分钟内则可分离, Ca²⁺、Mg²⁺则需在16分钟内方能分开, 见图4。

3. 试样中包体打开温度的确定 在热声爆裂仪上测定试样的爆裂曲线, 以爆裂的峰值温度(或峰值温度加20℃)作为试样中包体的打开温度。

表 2. 离子色谱仪工作条件

Table 2. operational conditions of ion chromatograph

分离条件 条件名称	分离成分	阴 离 子				阳 离 子			
		F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ 等		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
分离柱		YSA-2 型 φ 4 × 350mm		YSC-2 型 φ 4 × 260mm		YSC-2 型 φ 4 × 260mm			
抑制柱		YS-2 型 φ 4 × 260mm		YS-3 型 φ 4 × 210mm		YS-3 型 φ 4 × 210mm			
捕集柱				YP-1 型 φ 4 × 80mm		YP-2 型 φ 4 × 100mm			
泵流速		2.5ml/min		2.0ml/min		2.0ml/min			
进样量		150 μl		150 μl		150 μl			
柱温		30° ± 1°C		30° ± 1°C		30° ± 1°C			
淋洗液		0.0030M Na ₂ CO ₃ -0.0039M NaHCO ₃		0.005M HNO ₃		0.004M HNO ₃ / 0.0025M Zn(NO ₃) ₂			
再生液		5% HNO ₃		2% NaOH		2% NaOH			

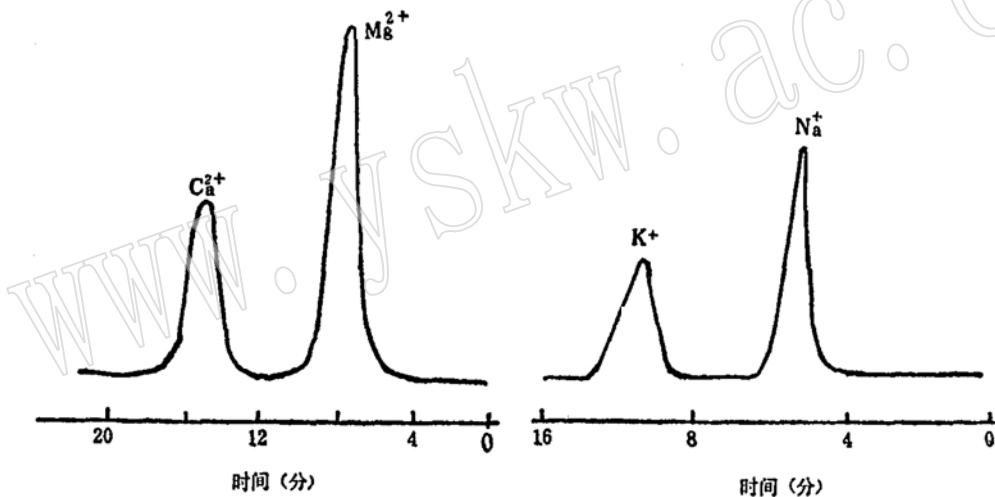


图 4. 阳离子色谱图

Fig.4. Cation chromatogram

三、试样分析

1. 试样的制备与予处理, 将采集的石英、萤石、重晶石、闪锌矿等矿物加工粉碎至粒度为0.2—0.4毫米(40—60目), 在镜下分选出1—1.5克纯度不低于99%的单矿物。根据试样的性质, 用稀王水(或稀盐酸、稀硝酸)缓缓加热半小时, 以水洗至中性, 再置于CX-1型超声波清洗器上反复清洗, 直至清洗液的电导与去离子水的电导一致时为止, 然后放入110℃烘箱中烘干48小时。

2. 气相成分的测定 称取0.5克试样, 小心装入石英裂解管中, 接在四通阀上, 检查各接头不漏气后, 套上低温炉, 在120—200℃(控制在起爆温度以下30—50℃)继续驱除吸附水及次生包体, 直至记录仪上不再出现H₂O和O₂、N₂峰为止。关闭四通阀, 换上高温裂解

炉,在峰值温度下封闭爆破10分钟。撤离裂解炉,让裂解管自然冷却2分钟,再换上已恒温至150℃的低温炉,恒温3分钟,再切换四通阀,将释放出来的气体送入预先调至基线稳定的色谱仪,记录H₂O、CO₂、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO的色谱峰。与在同样条件下绘制的峰高—含量工作曲线比较,求出试样中各气体成分的含量(ppm)。

3. 液相成分的测定 将测定气相成分后的试样细心倒入40毫升离心管中,准确加入10毫升水,置于超声波清洗器上浸取10分钟,再置高速离心机上离心分离,将清洗液移入10毫升中塑料瓶中。

(1)、阴离子的测定 分取上述清液2.0毫升于5毫升比色管中,加入0.3毫升淋洗液B,摇匀。用注射器吸取1.0毫升注入测定阴离子的色谱仪中,记录F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等成分的峰高,用工作曲线法求出各组份的含量。

(2)、阳离子的测定 用注射器吸取1.0毫升塑料瓶中的清液,直接注入装有阳离子分离柱的离子色谱仪中,分别测定K⁺、Na⁺和Ca²⁺、Mg²⁺,记录各成分的峰高,同样用工作曲线法求出它们的含量。

4. 分析结果对照 目前国内开展的群体包体成分分析中,各单位之间很少也很难进行结果对比,其原因有三:(1)缺少包体成分的标样,无法监控各单位不同方法之间的分析质量;(2)分析结果的表示不统一^①,常见表示方法有克当量/千克水;当量%;重量%;毫克/100克试样;ppm;M(克分子浓度)等;(3)分析方法不规范,无误差标准。此外,包体在矿物中分布不均匀,取样代表性低也是造成分析结果重现性差的原因。从表3的数据可以看出,除CO₂、H₂O外,其它成分的结果均有成倍的差异,说明现行的分析方法需进一步完善和合理化,尤其需要尽快建立包体成分标样。当然,包体成分如何表示才更加合理,也是今后需要统一的一个内容。

表3. 分析结果对照

Table 3. Comparison of analysis-results

试样	测试单位	测 定 成 分 (ppm)														
		H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	pH	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
002	地矿部矿床所**	0.01	0.0	2.20	0.48	7.12	71.39	125.88	—							
	武汉地质学院***	0.04	0.0	2.07	0.43	2.07	64.41	191.8								
	本 所	0.03	0.0	2.0	0.3	3.0	70	320		2.6	7.4	5.4	6.9	3.6	8.3	3.8
标—1*	中南矿冶学院	0.0094	—	1.01	0.46	0.32	49.6	340								
	宜昌502所	0.015	0.0	1.30	0.06	痕	33.8	777.5	—	0.216	1.091	—	0.478	0.74	0.212	0.159
	本 所	—	—	—	—	—	40.7	465	7.38	0.17	3.45	—	0.73	0.51	0.36	0.066
		0.01	0.0	1.2	0.28	0.0	45	600		2.0	4.6	—	1.0	1.2	9.6	7.4

* 全国爆裂测温标样; ** 由周兴汉提供; *** 由刘德福提供

参 考 文 献

[1] 李秉伦等, 1980, 气液包裹体微量气体快速分析. 地质科学, 第1期。

① 陈银汉, 1981, 矿物包裹体地球化学。

〔2〕何知礼, 1979, 包体矿物学, 地质出版社。

〔3〕李本超、施继锡, 1982, 气液包裹体中氢—稳定同位素—盐类的连续测定。中国科学, 第 5 期, p. 457—463。

Sequential Determination of Some Components in Mineral Inclusion by Gas—Ion Chromatography

Wang Zhenguang, Jiang Renyi, Lin Shuyun

Abstract

A method for sequential determination of gas and liquid contents in mineral inclusions at ppb/ppm level by gas—ion chromatography is described. Gases of H_2O , CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO etc and ions of F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ etc. in liquid phase can be quantitatively determined using 0.500 g sample. The method is sensitive and simple. The variation coefficient is less than 5% for gas phase and 2% for liquid phase.