

二维气相色谱法分析天然气水合物区 沉积物间隙水中示踪气体的浓度

王 虎^{1,2,3*}, 杨群慧², 季福武², 周怀阳², 薛 翔⁴

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640 ; 2. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092 ;
3. 中国科学院研究生院, 北京 100049 ; 4. 中国科学院深圳先进技术研究所, 广东 深圳 518055)

摘要 利用微流路控制技术中心切割装置(Deans Switch)、两根色谱柱(PoraPLOT Q 和 Molsieve 5A)和 3 个检测器(脉冲氦离子化检测器、火焰光度检测器、热导检测器) , 建立了一种二维气相色谱分析系统, 实现了海洋中多种示踪气体组分(氢气、甲烷、二氧化碳、硫化氢) 的同时分析和精确测定。氢气、甲烷、二氧化碳、硫化氢的含量分别在 2 ~ 1 030、0. 6 ~ 501、120 ~ 10 500 和 0. 2 ~ 49. 1 $\mu\text{mol/mol}$ 范围内的校正曲线线性关系良好, 检出限分别为 0. 51、0. 17、82 和 0. 08 $\mu\text{mol/mol}$, 10 次重复测定含量的相对标准偏差均小于 10%。通过对南海天然气水合物区沉积物间隙水顶空气的测定, 表明该方法方便、灵敏、可靠, 易于实现海上现场测定, 与以往采用多种分析方法分别测定示踪气体相比, 大大节省了样品量。该方法适用于海洋天然气水合物、海底热液等资源的调查和海洋溶解态气体的研究等。

关键词 二维气相色谱法 ; 氢气 ; 甲烷 ; 二氧化碳 ; 硫化氢 ; 天然气水合物

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2011) 01-0070-05

Determination of tracer gas contents in sediment pore water of gas hydrate area by two-dimensional gas chromatography

WANG Hu^{1,2,3*}, YANG Qunhui², JI Fuwu², ZHOU Huaiyang², XUE Xiang⁴

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China ;

2. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China ;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China ;

4. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract : A two-dimensional gas chromatographic instrument was established by the capillary flow technology (Deans Switch) and two columns (PoraPLOT Q and Molsieve 5A) and three detectors (pulsed discharge helium ionization detector , flame photometric detector and thermal conductivity detector). The instrument can be used to measure tracer gases simultaneously including hydrogen , methane , carbon dioxide and hydrogen sulfide. The detection limits of the hydrogen , methane , carbon dioxide and hydrogen sulfide were 0. 51 , 0. 17 , 82 and 0. 08 $\mu\text{mol/mol}$, and the calibration curves presented good linear relationships in the range of 2 – 1 030 , 0. 6 – 501 , 120 – 10 500 and 0. 2 – 49. 1 $\mu\text{mol/mol}$, respectively. The relative standard deviations were less than 10% for the measurements of ten standard gases. By this method , the tracer gases in the sediment pore water of gas hydrate area in South China Sea had been detected. This method is simple , sensitive , and suitable for on-board detection. Compared with the usual methods for measuring tracer gases , the amount of a sample necessary is reduced greatly. It is useful for the survey of gas hydrate and hydrothermal resources below sea floor and for the research of dissolved gases in the ocean.

Key words : two-dimensional gas chromatography (2D-GC) ; hydrogen ; methane ; carbon dioxide ; hydrogen sulfide ; gas hydrate

* 通讯联系人 : 王 虎, 讲师, 主要研究方向为海洋分析化学. Tel : (021) 65987615 , E-mail : wanghu@ tongji. edu. cn.

基金项目 : 国家高技术研究发展计划(“ 863 ” 计划) Nos. 2007AA091902 , 2007AA09Z208).

收稿日期 2010-09-30

深海中溶解态气体广泛参与海洋中各种物理、化学及生物过程,与海洋中生物地球化学循环密切相关,是海洋中众多微生物(细菌和古菌)所需的物质和能量来源^[1],其中氢气(H_2)、甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)、硫化氢(H_2S)和氦气(He)等也是海底地质活动及矿产资源和海洋环流(水团)的重要示踪气体。如海底热液活动会喷出大量的 CH_4 、 H_2S 、 CO_2 、 H_2 和 He 等气体^[2-5],天然气水合物的扰动分解、浅层油/气藏的泄露也会释放出大量的 CH_4 等烃类气体^[6],从而导致沉积物间隙水或周围海水中出现这类气体的异常高含量分布。利用这些标志性气体的异常信息寻找海底的成矿区域,是当前国际上找矿的重要发展趋势之一^[7,8]。近几十年,国内学者也对天然气水合物的地球化学特征及其找矿意义进行了初步的研究,开展了沉积物烃类气体含量及同位素异常、冷泉碳酸盐矿物及稳定同位素组成特征和热流等方面的研究^[9-13],并于2007年4-6月在南海北部神狐海域钻探成功,获得天然气水合物实物样品,表明了我国南海北部海域可能有巨大的天然气水合物资源前景^[14]。

但目前对于海洋中示踪气体的研究国内开展得较少,主要是因为这些气体在海水或间隙水中的含量通常较低($nmol/L$),难以准确测定;有些气体不宜进行长期保存(如 H_2)。国际上对海洋中气体的研究开展得较早,但建立的分析方法所测定的对象往往只局限于一种或两种气体组分,如采用红外法测定 CO_2 ^[15,16],经吹扫捕集或顶空后用气相色谱仪-火焰光度检测器(FPD)测定 CH_4 ^[17,18],用传感器测定海水中较高浓度的 H_2 ^[19];对海水或间隙水中多种示踪气体进行同时测定的报道不多。

中心切割二维、多维气相色谱系统具有强大的分离与分析性能,在复杂组分的测定中发挥着重要的作用^[20-22]。近二十年发展起来的微流路控制的Deans Switch中心切割技术,不仅可实现零死体积,而且切割时间精确,大大促进了全二维色谱技术的发展。Seeley等^[23]利用Deans Switch中心切割技术建立了一套全二维气相色谱分析系统,并对汽油中多种芳香族成分进行了测定。Wang等^[24]利用Deans Switch建立了一种可调节分流比的双柱系统,并对多种挥发性有机物(如苯、甲苯、乙苯、二甲苯)进行了准确的测定。近几年Deans Switch技术在国内也得到了一些应用^[25,26],如李继文等^[25]利用Deans Switch中心切割技术分析了汽油中苯和甲苯的含量。但利用Deans Switch技术对海洋中多种示踪气体的测试未见报道。本文利用Deans

Switch中心切割技术、两根色谱柱和3个检测器,建立了一种二维气相色谱(2D-GC)装置,实现了对沉积物间隙水顶空气中 CH_4 、 H_2S 、 CO_2 、 H_2 多种示踪性气体的同时测定,大大提高了分析效率;脉冲氦离子化检测器的同时利用提高了间隙水和海水中 H_2 、 CH_4 的检测灵敏度。

1 实验部分

1.1 仪器与分析条件

Agilent 7890 气相色谱仪、Deans Switch 装置、火焰光度检测器、热导检测器(TCD,安捷伦科技有限公司)、脉冲氦离子化检测器(PDHID,美国Valco公司)。柱1:PoraPLOT Q柱(27 m × 0.32 mm × 10 μm , Varian公司);柱2:HP Molsieve 5A(30 m × 0.53 mm × 50 μm , HP公司);阻尼柱:去活毛细管空柱(内径0.18 mm)。

色谱载气为99.9997%高纯氦气。进样量1 mL气体,分流/不分流进样口进样,分流比为10:1。进样口温度100 $^{\circ}C$ 。柱1流量为4 mL/min,柱2流量为7 mL/min。柱温升温程序:30 $^{\circ}C$ 保持4 min,以30 $^{\circ}C/min$ 升温至120 $^{\circ}C$,保持3.5 min。两位三通电子切换阀切割气流时间为2.1 min。

1.2 试剂

He 中 H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 标准混合气体由空气化工有限公司提供。标准混合气体1中各种成分的含量(mol/mol): H_2 1.01×10^{-4} 、 CH_4 2.98×10^{-5} 、 CO_2 6.00×10^{-3} 、 H_2S 9.95×10^{-6} ,不确定度为 $\pm 2\%$;标准混合气体2中各种成分的含量(mol/mol): H_2 1.03×10^{-3} 、 CH_4 5.01×10^{-4} 、 CO_2 1.05×10^{-2} 、 H_2S 4.91×10^{-5} ,不确定度为1.8%。盛装标准气体的钢瓶内壁已经惰性化处理,可以减少或避免对 H_2S 气体的吸附。

1.3 系统工作原理

2D-GC系统如图1所示,主要包括Deans Switch装置、两根色谱柱(柱1为Poraplot Q柱,柱2为Molsieve 5A柱)和3个检测器(PDHID、TCD和FPD)。待测气体在载气的携带下通过分流/不分流进样口注入色谱系统,首先经柱1进行预分离,通过改变电磁阀的状态(On或Off),使流出柱1的组分经Deans Switch切割后,进入阻尼柱到达TCD和FPD检测或进入柱2进行二次分离。

2D-GC系统的连接如图2所示。当电磁阀状态为“On”(图2a)时,由PCM(Pneumatics Control Module)输入的载气从Deans Switch下端口进入,一方面为FPD和TCD提供载气,另一方面提供切

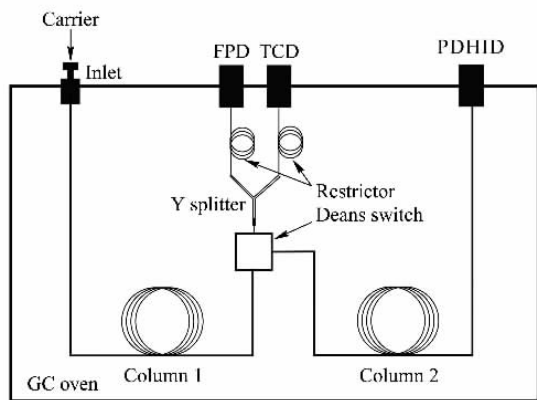


图 1 二维气相色谱系统示意图

Fig. 1 Sketch map of a two-dimensional gas chromatograph

割气流,该切割气流将从柱 1 流出的 H_2 、空气和 CH_4 切割至柱 2 进行二次分离,此时 H_2 和 CH_4 峰可与样品中 O_2 、 N_2 峰完全分离,并通过 PDHID 进行检测;当 CH_4 流出柱 1 后,切换电磁阀状态为“Off”(图 2b),PCM 输入的载气从 Deans Switch 上端口进入,将从柱 1 先后流出的 CO_2 和 H_2S 气体切割至“Y”形三通,经 1:1 分流后,气体组分分别到达 TCD 和 FPD,经 TCD 检测 CO_2 , FPD 检测 H_2S 。其中阻尼柱为去活的空毛细管色谱柱,设置阻尼柱(Shunt Restrictor)的目的是为了防止电磁阀切换

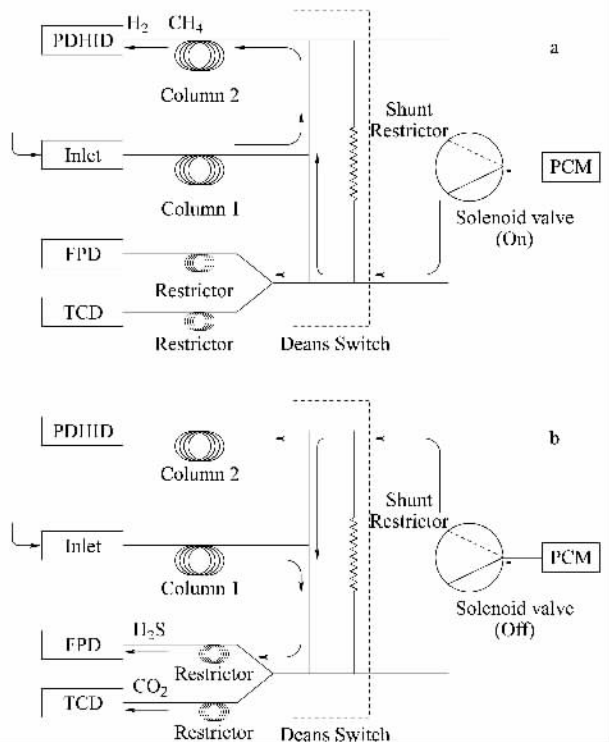


图 2 二维气相色谱系统的气体流路示意图

Fig. 2 Gas circuits of a two-dimensional gas chromatograph

a. solenoid valve (On); b. solenoid valve (Off).

时待测气体组分流入右边管路。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的确定

由于海洋中 H_2 、 CH_4 等气体的含量不高,采用 TCD、FID 难以准确测定,因此选择 PDHID 进行检测。PDHID 自 1960 年^[27]采用以来,已被人们普遍认为是现行气相色谱仪最灵敏的检测器之一,PDHID 是一种非破坏性、非放射性检测器。该检测器的放电电极在高纯氦(99.999 9%)氛围中进行低功率脉冲放电,将 He 激发到亚稳态的二原子氦气分子 He_2^* ,由于该二原子的氦气分子极不稳定,在其向基态(单原子分子)跃迁过程中,将发射出能量在 13.5 ~ 17.7 eV 的连续谱带;该谱带范围内的光子将样品组分气进行光电离,由此产生的电子被检测器偏转电极偏转后,由收集电极收集并放大,产生相应的检测信号。使用该检测器可实现 nmol/mol 级范围的永久性气体和低烃的测定,但其价格昂贵,对电离气纯度要求较高,目前在国内的应用并不十分广泛;另一方面,正是由于 PDHID 的灵敏度很高,电磁阀的切换动作所引起的气流波动在 PDHID 上也会有明显的响应,如图 3a 所示,在 H_2 和 CH_4 峰之间多个谱峰即为阀切换时气流的波动所致,但

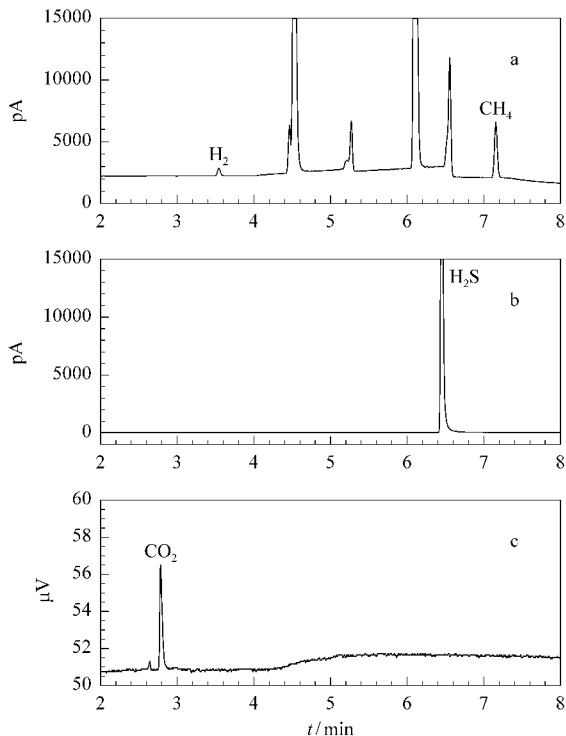


图 3 4 种混合标准气体的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of a mixed gas of 4 standard gases

Detectors : a. PDHID ; b. FPD ; c. TCD.

它并不影响 H_2 和 CH_4 气体的定量分析。

为了实现 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 等多种气体的有效分离,色谱柱 1 选择 PoraPLOT Q 柱,色谱柱 2 选择 Molsieve 5A 柱。阻尼柱和柱 2 的阻力相等以保证气体流量相同。阻尼柱的规格和长度可由 Agilent 工作站提供的 Deans Switch 计算软件得出。柱 1 的流量为 4 mL/min,柱 2 的流量应为柱 1 流量的 1.5 倍以上,因此柱 2 的流量设为 7 mL/min。

气流的切割时间根据 CH_4 流出柱 1 的时间(2.0~2.2 min)来确定,因此选择 2.1 min 为气流切割时间。

2.2 工作曲线、检出限及精密度的

依据 1.2 节的分析条件,抽取不同体积(0.02、0.04、0.08、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 mL)的标准混合气体样品,并用高纯氦气分别稀释至 1 mL 进样,每

个样品重复测试 3 次,取其平均值,再以各种气体的峰面积 x 为横坐标,以标准混合气体进样体积为纵坐标 y (mL)绘制工作曲线,得到 4 种气体组分的线性方程和相关系数(见表 1)。标准气体测试谱图如图 3a~c 所示。由于 PDHID 在测定高浓度样品时可能会引起非线性响应,因此该方法的线性范围可能不宽。为了检验该方法的线性范围,分别注入 0.5、0.8、1.0 mL 标准混合气体,发现其线性关系均符合表 1 所列线性方程,因此该方法的线性范围为 H_2 2~1 030、 CH_4 0.6~501、 CO_2 120~10 500、 H_2S 0.2~49.1 $\mu\text{mol/mol}$ 。

以 1 mL 标准气体连续进样 10 次,获得 H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2S 4 种气体测定的相对标准偏差(RSD)分别为 7.5%、4.8%、8.4%、9.8%,以信噪比(S/N)为 3 计算,4 种气体的检出限(LOD)分别为 0.51、0.17、82、0.08 $\mu\text{mol/mol}$ 。

表 1 4 种气体组分的线性方程、相关系数、线性范围、检出限及相对标准偏差($n=10$)

Table 1 Linear equations, correlation coefficients (r^2), linear ranges, limits of detection (LOD) and relative standard deviations (RSD) of 4 gases ($n=10$)

Analyte	Linear equation	r^2	Linear range/($\mu\text{mol/mol}$)	LOD/($\mu\text{mol/mol}$)	RSD/%
H_2	$y = 819.7x - 14.9$	0.9942	2 - 1030	0.51	7.5
CH_4	$y = 1522.3x + 6.6$	0.9983	0.6 - 501	0.17	4.8
CO_2	$y = 38.4x + 1.2$	0.9887	120 - 10500	82	8.4
H_2S	$y = 3464.3x + 19.7$	0.9830	0.2 - 49.1	0.08	9.8

y : injection volume of the mixed gas of 4 standard gases, mL; x : peak area of the target gas.

2.3 实际样品的测定

利用上述分析方法对在我国南海水合物区获得的间隙水顶空气进行了测定,结果如表 2 所示,其中 1[#]样品为表层沉积物间隙水样品的顶空气,2[#]样品为 1.5 m 处沉积物间隙水样品的顶空气,3[#]样品为 2.5 m 处沉积物间隙水样品的顶空气。结果表明 3[#]样品中 CH_4 、 H_2 、 H_2S 气体浓度明显较 1[#]和 2[#]样品要高,这与该区域存在的天然气水合物有关。海底蕴藏的天然气水合物由于外界的扰动,大量的 CH_4 等气体组分逸出,并进入上层沉积物,导致沉积物间

隙水中 CH_4 、 H_2 、 H_2S 气体浓度异常,同时下层沉积环境为还原性环境,这也可能是造成 H_2 和 H_2S 浓度偏高的原因之一。

3 结论

建立了一种二维气相色谱系统,其中包括 Deans Switch 装置、两根色谱柱和 3 个检测器,采用了微流路控制技术,不仅实现了多种海洋示踪气体(H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2S)的同时分析,而且实现了气体组分的高灵敏度测定,同时大大节省了样品量,为海上现场进行天然气水合物、海底热液等资源的调查提供了有力的技术手段,也为海洋溶解态气体的研究提供了一种理想的分析方法。

参考文献:

- [1] Millero F J. Chemical Oceanography. 3rd ed. Florida: CRC Press, 2006: 211
- [2] Kelley D S, Lilley M D, Lupton J E, et al. Deep Sea Res II, 1998, 45: 2665
- [3] Kelley D S, Baross J A, Delaney J R. Annu Rev Earth Planet Sci, 2002, 30: 385
- [4] Radford-Knoery J, German C R, Charlou J L, et al. Limnol Oceanogr, 2001, 46(2): 461

表 2 南海水合物区间隙水顶空气的测定结果

Table 2 Results of headspace gases in sediment pore water of gas hydrate area in South China Sea

Analyte	Sample 1	Sample 2	Sample 3
H_2	-	2.75	312.9
CH_4	2.72	3.23	13.7
CO_2	1140	1280	460
H_2S	-	0.7	1.2

-: not detected.

Sample 1: the headspace gas in the sediment pore water at the surface layer; Sample 2 and Sample 3: the headspace gases in the sediment pore water at 1.5 m depth and 2.5 m depth, respectively.

- [5] Charlou J L , Donval J P , Fouquet Y , et al. *Chem Geol* , 2004 , 205 : 405
- [6] Milkov A V , Claypool G E , Lee Y J , et al. *Org Geochem* , 2004 , 35 : 1067
- [7] Kvenvolden K A. *Org Geochem* , 1995 , 23 : 997
- [8] Borowski W S. *Chem Geol* , 2004 , 205 : 311
- [9] Lu H F , Liu J , Chen F , et al. *Earth Science Frontiers* (陆红锋 , 刘坚 , 陈芳 , 等. 地学前缘) , 2005 , 12(3) : 268
- [10] Deng X G , Fu S Y , Huang Y Y , et al. *Geoscience* (邓希光 , 付少英 , 黄永祥 , 等. 现代地质) , 2006 , 20(1) : 92
- [11] Su X , Chen F , Lu H F , et al. *Geoscience* (苏新 , 陈芳 , 陆红锋 , 等. 现代地质) , 2008 , 22(3) : 376
- [12] Wang L F , Zhao K B , Huang X. *Petroleum Geology & Experiment* (王力锋 , 赵克斌 , 黄欣. 石油实验地质) , 2009 , 31(1) : 58
- [13] Wu L S , Yang S X , Liang J Q , et al. *Geoscience* (吴庐山 , 杨胜雄 , 梁金强 , 等. 现代地质) , 2010 , 24(3) : 534
- [14] Zhang H , Yang S , Wu N , et al. *China 's First Gas Hydrate Drilling Expedition* // Boswell R. *Fire in the Ice : Methane Hydrate Newsletter*. Washington , DC , USA : Department of Energy of USA , 2007 : 6
- [15] Körtzinger A , Mintrop L , Wallace D W R , et al. *Mar Chem* , 2000 , 72 : 171
- [16] Zhai W D , Dai M H , Cai W J , et al. *Mar Chem* , 2005 , 93 : 21
- [17] Faure K , Greinert J , Von Deimling J S , et al. *Mar Geol* , 2010 , 272 : 170
- [18] Damm E , Mackensen A , Budéus G , et al. *Cont Shelf Res* , 2005 , 25 : 1453
- [19] Ding K , Seyfried W E Jr. *Geochim Cosmochim Acta* , 1995 , 59(22) : 4769
- [20] McCurry J D , Quimby B D. *J Chromatogr Sci* , 2003 , 41 : 524
- [21] Micyus N J , McCurry J D , Seeley J V. *J Chromatogr A* , 2005 , 1086 : 115
- [22] Adam F , Bertoncini F , Brodusch N , et al. *J Chromatogr A* , 2007 , 1148 : 55
- [23] Seeley J V , Micyus N J , Bandurski S V , et al. *Anal Chem* , 2007 , 79 : 1840
- [24] Wang C H , Chang C C , Wang J L. *J Chromatogr A* , 2007 , 1163 : 298
- [25] Li J W , Li W , Wang C. *Chinese Journal of Chromatography* (李继文 , 李薇 , 王川. 色谱) , 2009 , 27(3) : 346
- [26] Li C X , Yang H Y. *Petrochemical Technology* (李长秀 , 杨海鹰. 石油化工) , 2009 , 38(2) : 202
- [27] Berry R. *Nature* , 1960 , 188 : 578