用气相色谱法测定土壤空气组成*

林长英 程云生

(中国科学院南京土壤研究所)

气相色谱法作为一种高效、快速、灵敏的分离分析技术,目前在我国已经得到广泛的应用^[1,2]。但国内用于测定土壤气体组成的报道并不多见^[3,4]。本工作采用的气相色谱仪系日产GC—9A系列气相色谱仪,并由微机控制。它能提供气相色谱分析的程序控制。它亦可与岛津色谱软件包相连,进行数据处理及由软件包设定参数。而参数、色谱图和温度等可在屏幕上显示。

用气相色谱法测定气体所需的待测气样量比化学分析需要的气体量少200倍以上,这对于测定水稻土的气体组成带来更多的方便。

一、准备工作

(一) 吸附剂的选择 用日产5A分子筛(粒度60—80目)分离土壤气体中的氧气及氮气,用石墨碳TDX—01(粒度60—80目)分离甲烷及二氧化碳。

(二) 不锈钢柱的清洗 将不锈钢柱全部浸在超声波器槽中,在温肥皂水中处理4—5小时后,用自来水冲洗干净,再用无水酒精清洗一次,然后用气体反复冲吹3—4次,在105℃恒温箱内烘8小时,供使用。

(三) 色谱柱的处理 用抽气法分别将5A分子筛及TDX—01装入长为1米和2米,内径均为4毫米的不锈钢柱内。在装吸附剂过程中,用带有橡皮塞的棒轻轻地敲击柱子,使柱内的吸附剂装填均匀(色谱柱内吸附剂装填是否均匀与柱效有密切关系)。在色谱柱接入色谱仪后,将装有5A分子筛的不锈钢柱在150℃和氮载气流为50毫升/分的条件下活化8小时。而装有TDX—01的不锈钢柱需在300℃和氮载气流为50毫升/分的条件下连续活化48小时。

(四) 分析条件 列于表1。

(五) 标准土壤空气的制备及线性关系的测定

1. 标准土壤空气的制备:在自然条件下土壤空气的组成(容积%)通常是:氮78.80—80.24%;氧10.35—20.03%及二氧化碳0.74—9.74%(表2)。水稻土的空气组成,与旱地土

表1 分析条件

吸 附 剂	5 A 分子筛	TDX—01
载气流速(毫升/分)	90	90
热导检测器温度(℃)	100	110
热导池电流(毫安)	170	170
色谱柱温(℃)	40	90
进样量(微升)	100	100

* 本项工作得到周正度同志的协助,特此致谢。

表2 土壤空气中氧和二氧化碳的含量(容积%)

土壤及利用	O ₂	CO ₂	资料来源
耕地(一年不施粪肥)	19—20	0.9	[7]
牧地	10—20	0.5—11.5	[8]
耕地(砂土, 休闲, 不施粪肥)	20.4—20.8	0.05—0.30	[9]
耕地(壤土, 休闲, 不施粪肥)	20.0—20.9	0.07—0.55	
泥炭沼泽土	19.2—20.5	0.28—1.40	
种马铃薯土壤(15厘米)	19.8—21.0	0.09—0.94	[9]
种乌足豆(土壤15厘米)	20.4—20.9	0.12—0.38	
耕地(休闲)	20.4—21.1	0.02—0.38	[6]
耕地(不施粪肥)	18.0—22.3	0.01—1.4	
耕地(施粪肥)	15.7—21.2	0.03—3.2	
草地	16.7—20.5	0.3—3.3	[6]
砂壤土	0.2—20.2	0.15—11.9	[10]
生草灰化土	13.3—20.8	0.14—4.0	[4]
植稻土壤	3.9—17.9	4.2—12.1	[3]

壤相比,甲烷和氮含量较高,而氢和氧的含量较低的特点。标准土壤空气就是根据各气体的大约的浓度范围而配制成的混合气体。

2. 线性关系的测定: 吸取40、70、100、300及500微升的标准混合气体(氮、氧、甲烷及二氧化碳),分别注入5A分子筛及TDX—01色谱柱中进行测定。结果表明,在上述进样量范围内,混合气体中的氧气、氮气、甲烷及二氧化碳输出峰与进样量之间均呈线性相关,其相关系数分别是: O₂为0.999, n=6; N₂为0.999, n=6; CH₄为0.999, n=3; CO₂为0.999, n=3。

二、操作步骤

(一) 气相色谱仪的操作步骤

1. 首先打开载气瓶, 向色谱仪通入载气, 根据分析条件确定载气流速。

2. 仪器的启动: 接通电流之前, 保护开关及加热开关都应置于开的位置上。当电流开关置于开的位置时, 开始设定分析条件。按压接通电流键后, 此时, 每个温度控制器的加热器通电, 且按照预置的值控制温度。

(二) 数据处理步骤

1. 打开数据处理机, 首先走基线, 一般经2小时后基线即可走直而开始进样测定。

2. 注射标准气样用绝对校准曲线法计算氧气和氮气, 其结果列于表3。

表3 绝对校准曲线法计算标准气样中的氧气和氮气含量

项 目	出峰时间(分)	浓度(容积%)
氧 气	0.325	20.9241
氮 气	0.598	79.0633

表4 测定的气样中氧气和氮气含量

项 目	出峰时间(分)	浓度(容积%)
氧 气	0.328	10.6109
氮 气	0.592	91.0858

表5 绝对校准曲线法计算标准气样中的甲烷和二氧化碳含量

项 目	出峰时间(分)	浓度(容积%)
甲 烷	7.433	5.5224
二氧化碳	15.785	3.2113

表6 测定的气样中甲烷和二氧化碳含量

项 目	出峰时间(分)	浓度(容积%)
甲 烷	7.467	0.1597
二氧化碳	18.837	1.0074

3. 编制ID文件: 根据标准气样中氧气、氮气出峰的时间编制ID文件, 测得氧气和氮气的响应因子, 然后才可测得待测气样中氧气和氮气的浓度。

4. 注射待测气样, 其结果列于表4。

(三) 甲烷和二氧化碳的测试操作步骤及编制ID文件

步骤和要求与上述相同。其结果列于表5和表6。

三、注意事项

(一) 由于气体体积随大气压及温度的变化而变化。若能安装气体自动进样器, 则可提高测定的准确度, 但需采集大量的测试样。

(二) 由于TDX-01柱的柱温差异大, 企图通过程序升温一次性进样, 并在一根柱内分别分离出氧、氮、甲烷及二氧化碳气体是难以实现的, 因为它需要高灵敏度的电流, 否则将影响基线的稳定性及残余杂峰的干扰, 且延长了测定的时间。但程序升温能适用于低灵敏度电流的测试。

(三) 本工作中的几种混合气体的分析, 采用的是两次性进样, 分别在两根柱内进行测试。若在气路中能安装切换阀或使用多柱装置(切换阀), 则可以一次性进样而经过两根柱或更多根柱子测试样品, 测定的准确度也可以进一步提高。

(四) 使用氢气作载气时, 室内必须有通风设备或者将排气管延伸至室外, 否则有发生爆炸的危险。

(五) 更换检测器或色谱柱后, 都必须检漏。最简单的办法是闭塞气路一段时间, 观察压力的变化; 或者用肥皂液涂在接头处, 若有气泡产生, 说明漏气。因氢气作载气时, 特别需要检漏。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所, 气相色谱法, 科学出版社, 1973。
- [2] 中国科学院化学研究所色谱组编著, 气相色谱手册, 科学出版社, 1977。
- [3] 程云生, 赵国骅, 烤田作用的初步研究。土壤学报, 11卷3期, 375—284页, 1963。
- [4] 程云生等, 土壤氧化状况及其对生草灰化土壤质的影响。土壤学报, 8卷1期, 39—62页, 1960。
- [5] E. W. Russell, Soil Conditions And Plant Growth (Tenth Edition), 1973.
- [6] Russell, E. J. and A. Appleyard, J. Agric. Sci., 7: 1-45, 1915.
- [7] J. B. Boussingault & Lewy, Am. Chim., Phys., 37, 5, 1853.
- [8] Th Schloesing Fils, C. R. 109, 618, 673, 1889.
- [9] E. Lau, Inaug. Diss., Rostock, 1906.
- [10] D. Boynton & W. Reuther, SSSAP, 13: 37-42, 1938.