

Comparative Observation of SP-3420A Gas Chromatograph and ATG-H800 Helium Detector

Bowen Luan, Fenghe Ding, Huihui Yang

Earthquake Agency of Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan Ningxia
Email: 544695378@qq.com

Received: Aug. 4th, 2020; accepted: Aug. 18th, 2020; published: Aug. 25th, 2020

Abstract

Gas chromatograph is widely used in many fields, with high separation efficiency and high analysis sensitivity. Based on the working principle, working mode and calculation method of SP-3420A gas chromatograph and ATG-H800 helium online analyzer, the quantitative measurement results of the two sets of instruments are compared, the existing differences are analyzed, and the reasons for the differences are discussed.

Keywords

SP-3420A Gas Chromatograph, ATG-H800 Helium Online Analyzer, Comparative Observation

SP-3420A气相色谱仪与ATG-H800测氦仪对比观测

栾博文, 丁风和, 杨慧慧

宁夏回族自治区地震局, 宁夏 银川
Email: 544695378@qq.com

收稿日期: 2020年8月4日; 录用日期: 2020年8月18日; 发布日期: 2020年8月25日

摘要

气相色谱仪应用领域广泛, 具有分离效率高、分析灵敏度高等特点, 基于SP-3420A气相色谱仪及ATG-H800氦气在线分析仪的工作原理、工作方式、计算方式等, 对两套仪器的定量测量结果进行对比, 分析存在的差异, 探讨存在差异的原因。

关键词

SP-3420A气相色谱仪, ATG-H800氦气在线分析仪, 对比观测

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

地下水中溶解气浓度变化作为地震前兆反应, 在地震预报研究中发挥着重要作用[1]。在地下流体溶解气观测的定量分析中, 用气相色谱仪测量分析气体组分, 是比较普遍的方法之一, 气体分析资料的地震前兆反映明显, 在地震预报研究中发挥了很好的作用[2]。目前地震监测预报对 He 的观测有数字化测氦仪和气相色谱仪, 溶解气中 He 含量大幅度升高而后又降低与大震有关, 地震活动加剧时, 岩石断裂或破损会造成深部物质随着水体上涌至地表。He 是反映地壳应力、应变变化较灵敏的组分之一, 地震监测预报实践表明, He 具有较好的短期与短临映震能力[3]。目前地震监测预报针对氦气的观测主要有数字化测氦仪和气相色谱仪两种仪器, 国内的地震台站对地下水溶解气的观测主要以气相色谱仪为主, 本文所使用的气相色谱仪产于北京北分瑞利仪器公司, 仪器性能较稳定, 而便携式地下水溶解气的观测主要适用于野外观测, 本文使用的 ATG-H800 测氦仪产于杭州超钜科技公司, He 观测采用 SP-3420A 气相色谱仪、便携式测氦仪等, 气相色谱法是地震日常监测中溶解气体观测的主要方法。本文就两种仪器对比观测展开分析, 通过对比实验、分析等, 结合两个温泉的化学背景, 提出观测建议, 总结色谱仪日常运行维护工作[4]。用扩散瓶采双井泉点气样带回实验室用 SP-3420A 气相色谱仪进行分析观测 He 浓度含量, 再用 ATG-H800 测氦仪去双井进行现场测量 He 浓度含量, 比较两种仪器测量出的结果找出差异。使用 ATG-H800 在线测氦仪去硝口进行现场观测并与气相色谱仪进行对比, 看两套仪器的测量值有何差异。本文所开展实验是使用两台测氦仪器对两个处在不同断裂带上的泉点进行对比观测[5]。属于使用不同仪器针对同一点和相同仪器针对不同点的对比观测[6]。使用 SP-3420A 气相色谱仪在实验室测量硝口和双井泉点的 He 浓度含量, 使用 ATG-H800 测氦仪在野外现场观测量硝口和双井泉点 He 浓度含量, 绘图分析测量数据结果, 找出两台仪器的同步性或不同步性的差异及原因, 对比仪器在双井与硝口的测量结果, 讨论硝口 I 泉进行数字化改造的可行性。

2. 台站基本概况

固原市属南北地震带北段, 地质构造复杂, 是应力应变易积累区域和强震的易发区域[7]。近 40 年发生 4.5 级以上地震 8 次, 震情形势不容乐观。境内的地电、流体、形变等观测手段在多次中强地震前有较明显的前兆异常, 为该区域地震预测预报提供了重要的地震观测数据。但地震监测能力仍很薄弱, 台站分布不均, 因此在固原北部新增前兆观测手段, 进一步强化区域震情跟踪能力是很有必要的。固原地震台是国家 I 类综合水化台, 目前台站流体测项主要有数字化水位、水温、模拟气氦、气体(He、CH₄和 CO₂)水质离子观测及电导率等; 观测资料质量稳定、可靠, 其中部分测项有震前、同震及震后效应。

双井位于固原北边, 地处青藏块体东北边缘, 该区活动断裂发育, 构造变形强烈, 周围有海原活动断裂带、六盘山活动断裂带、香山 - 天景山活动断裂带、烟筒山活动断裂带和牛首山 - 罗山 - 云雾山活动断裂带。该地区地震频度高、强度大, 历史上曾发生过 2 次 6.5 级、3 次 7.0 级以上以及 1920 年海原 8.5 级大地震。双井子温泉从 2009 年 1 月开始观测, 人工采样进行模拟 He、CO₂、Rn 观测, 积累了两年

的观测资料。2010 年底由于受洪水影响淹没泉点无法取样, 暂停观测工作。双井子温泉为宁夏南部一处难得的天然温泉, 为构造上升温泉, 有大量气泡冒出, 在宁夏境内属于罕见的断层上升温泉。2012 至今, 在该泉点进行过多期次的水化流动观测, 尤其是在该泉点进行数字化改造过程中, 不断丰富了化探、电法和地质雷达方面的资料, 为该泉点后续的改造和连续观测打下基础。

固原地震台流体观测的两个测点分别是硝口泉点和双井泉点, 硝口泉使用 SP-3420A 气相色谱仪长期连续观测, 该泉点位于海原断裂带北端, 属于上升泉, 自 2008 年观测以来一直使用 SP-3420A 气相色谱仪进行人工模拟连续观测。

固原地震台气体实验室气体观测采用 SP-3420A 气相色谱仪观测 He, 每日定时定点观测一次溶解气, 使用扩散瓶(规格 50 ml)排水集气法采样, 采样时间固定在 10 时 \pm 30 分, 用高纯氮气作为载气, 从观测环境及历年观测数据分析, He 测值受气压和温度影响不明显。观测环境符合《地震水文地球化学观测技术规范》要求[8]。观测技术严格按照规范进行, 观测人员技术熟练, 观测数据连续、可靠。

3. 仪器的工作原理

3.1. SP-3420A 气相色谱仪工作原理

SP-3420A 气相色谱仪应用的范围较广, 运行平稳, 测量精度高, 能够实现高度全自动化操作[9]。He 的定量分析使用 SP-3420A 气相色谱仪进行实验室观测, 可满足本文实验室内观测的要求。将测得的 He 浓度由模拟信号转化为电信号输出, 气体样品通过仪器里面的色谱柱经过检测器系统时产生的响应信号对时间或者载气流出体积的气相色谱图。该仪器由交流供电系统、气路系统、进样系统、分离系统、检测系统、辅助系统、数据采集及数据处理系统构成。

3.2. ATG-H800 测氦仪工作原理

ATG-H800 主要用于大气、水和沉淀物中氦气的测定, 可对野外现场的样品进行分析测定, 作为便携式测 He 仪适用于野外实验观测的要求, 该仪器通过检测气体的热导系数进行浓度定量分析, 可在野外现场对样品进行全自动分析测定, 具有灵敏度高, 操作简便, 稳定性好, 数字显示, 量程宽、功耗低、便于携带等特点[10]。

两台仪器都是对 He 进行定量测量, 有的工作参数在出厂时就已经设定, 气相色谱仪较之测氦仪的内部结构和系统构成更复杂一些, 工作参数、工作原理及工作方式也有所不同, 具体对比结果见表 1。

Table 1. Comparison of working parameters of two instruments

表 1. 两种仪器工作参数比较

仪器型号	SP-3420A 气相色谱仪	ATG-H800 测氦仪
检测器/温度	TCD/85℃	/
柱箱温度℃	108℃	/
采样时间 min	4	4
载气	高纯氮气	高纯氮气
生产厂家	北京北分瑞利有限公司	杭州超锯科技有限公司
取样方式	扩散瓶排水集气法	扩散瓶排水集气法
记录方式	电脑和软件自动记录	电脑和软件自动记录
软件计算方式	记录曲线峰面积进行计算	气体的热导系数进行计算
色谱柱长度	2 m	无

4. 观测方法

4.1. 实验法

使用 SP-3420A 气相色谱仪测量硝口和双井的 He 浓度含量；使用 ATG-H800 氦气在线分析仪测量硝口和双井的 He 浓度含量；用便携式 CO₂ 仪、便携式测 He 仪、便携式测 H₂ 仪等仪器现场来测量各个气泡中各化学成分的浓度含量。

4.2. 分析法

用测得的数据绘图分析找出气相色谱仪和氦气在线分析仪对同一个点测得 He 浓度含量的差异；找出便携式 CO₂ 仪、便携式测 He 仪、便携式测 H₂ 仪测得土壤气孔(编号 1~12)和水中逸出气孔(编号 1'~6')浓度含量的最大的孔。

4.3. 文献资料法

通过查阅与本课题相关的论文文献资料，确定自己研究课题所及的范围，积累文献把文献完整地保存下来，有重点地采集文献中与自己研究课题相关的部分。

5. 观测过程和数据分析

5.1. 准备阶段

实验观测所需的仪器、设备、材料都配置到位，与本实验相关的仪器有 SP-3420A 气相色谱仪、ATG-H800 氦气在线分析仪和漏斗、工具箱、乳胶管等辅助设备和材料。

5.2. 实施阶段

5.2.1. 仪器和测点交叉观测

用 SP-3420A 气相色谱仪和 ATG-H800 测氦仪两台仪器分别测量双井和硝口 He 的浓度含量，其中辅助测项有气压、气温和室温，SP-3420A 气相色谱仪测量双井、硝口和 ATG-H800 测氦仪测量双井、硝口。

5.3. 数据测量和分析

进行本实验阶段使用仪器测量数据分为室内和野外两部分工作。在实验室用扩散瓶从硝口和双井取回来气样，在实验室内用注射器抽取 5 ml 该样品，注入 SP-3420A 气相色谱仪中，采样间隔 5 min，载气采用高纯液氮。用气相色谱仪测得硝口 20 个 He 浓度含量数据和 20 个双井 He (表 2)浓度含量数据；由于课题经费有限，野外观测只能观测日值，硝口和双井每个测点测 20 个日值数据，野外在双井和硝口泉点分别架设 ATG-H800 在线测氦仪，进行实验测量，用在线测 He 仪测得硝口 20 个 He 浓度含量数据和 20 个双井 He (表 2)浓度含量数据。数据汇总到一起得出下表(表 2)实验数据。

为了统一两种仪器的测值一致，要通过换算。气相色谱仪采用面积外标法，用注射器注样 5 ml，测得的氦气浓度含量 mg/ml，是百分比含量。而 ATG-H800 测氦仪测量的含量是 ppm，百万分率；百分比与百万分率存在 1 ppm = 0.0001%的换算关系。即将 ATG-H800 测氦仪测出的数值全部乘以 0.0001 即转换为和 SP-3420A 气相色谱仪测得的数据单位一致，便于比较和计算，整理实验结果，并绘图进一步分析实验数据结果。结果表明 SP-3420A 气相色谱仪测量硝口 He 浓度(图 1 中黄色曲线)(最低值 - 最高值) 0.303%~0.334%，均值：0.318%；ATG-H800 测氦仪测量硝口 He 浓度(图 2 中黄色曲线)(最低值 - 最高值) 0.0098%~0.0164%，均值：0.0133%；SP-3420A 气相色谱仪测量双井 He 浓度(图 3 中黄色曲线)(最低值 - 最高值) 0.346%~0.543%，均值：0.436%；ATG-H800 测氦仪测量双井 He 浓度(图 4 中黄色曲线)(最低值

- 最高值) 0.0118%~0.315%，均值：0.0201%；由图 5 可以看出 ATG-H800 测氦仪在通过对双井和硝口进行数据观测，基本可以使用 ATG-H800 测氦仪在无人值守的台点进行连续的数据观测，以期获得较理想的观测数据。由图 1、图 2、图 3、图 4、图 5、图 6 可以看出在测量过程中，两台仪器在对硝口 I 泉和双井温泉的 He 浓度含量变化基本处于稳定的变化趋势。

Table 2. Measurement of experimental data of Shuangjing and Xiaokou
表 2. 双井、硝口测量实验数据

1	SP-3420A 气相色谱仪测量 硝口 I 泉 He			ATG-H800 测量硝口 I 泉 He			SP-3420A 气相色谱仪测量 双井 He			ATG-H800 测氦仪双井 He		
	室温 (°C)	室压 (hPa)	氦气(%)	气温 (°C)	气压 (hPa)	氦气(%)	室温 (°C)	室压 (hPa)	氦气(%)	气温 (°C)	气压 (hPa)	氦气(%)
2	17.3	831.0	0.309	14.0	825.0	0.0115	17.3	829.0	0.458	-1.0	852.0	0.0187
3	17.8	836.0	0.328	15.1	823.0	0.0132	19.0	829.0	0.471	-1.0	849.0	0.0156
4	17.8	835.0	0.314	15.2	828.0	0.0098	17.2	830.0	0.393	-1.0	850.0	0.0167
5	17.2	834.0	0.327	14.6	830.0	0.0152	18.5	829.0	0.543	-1.0	849.0	0.0154
6	17.5	834.0	0.327	14.1	826.0	0.0165	19.6	828.0	0.400	1.0	850.0	0.0118
7	17.0	836.0	0.334	14.0	827.0	0.0142	21.1	832.0	0.395	1.1	848.0	0.0214
8	17.2	835.0	0.318	13.8	824.0	0.0131	21.0	837.0	0.437	1.2	851.0	0.0237
9	17.0	835.0	0.317	13.5	828.0	0.0128	20.8	835.0	0.385	1.3	847.0	0.0196
10	16.8	837.0	0.318	11.2	832.0	0.0164	20.8	830.0	0.490	1.6	846.0	0.0187
11	16.9	834.0	0.314	10.2	827.0	0.0117	20.6	833.0	0.409	1.3	845.0	0.0174
12	16.8	834.0	0.311	9.8	823.0	0.0108	20.7	828.0	0.370	-1.0	846.0	0.0168
13	16.7	832.0	0.310	9.2	825.0	0.0119	21.2	832.0	0.419	-2.0	846.0	0.0203
14	16.2	831.0	0.317	9.1	826.0	0.0125	21.6	833.0	0.524	-3.0	848.0	0.0257
15	17.1	835.0	0.315	13.6	827.0	0.0148	21.8	833.0	0.521	-3.4	849.0	0.0315
16	17.4	832.0	0.303	13.9	824.0	0.0161	21.6	833.0	0.493	-1.0	852.0	0.0267
17	17.6	832.0	0.324	14.2	826.0	0.0112	21.2	831.0	0.412	-3.0	846.0	0.0238
18	17.8	831.0	0.298	13.9	826.0	0.0134	18.2	828.0	0.346	-1.5	846.0	0.0189
19	16.6	835.0	0.317	13.8	829.0	0.0127	17.1	830.0	0.418	-5.0	848.0	0.0197
20	16.9	835.0	0.323	14.0	830.0	0.0163	18.3	831.0	0.408	-3.0	851.0	0.0227
21	16.7	836.0	0.330	14.0	828.0	0.0121	19.2	838.0	0.434	-3.0	849.0	0.0166

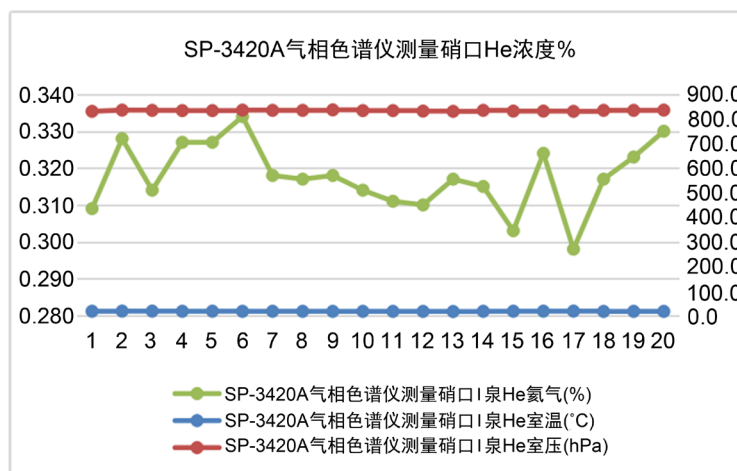


Figure 1. Measurement of He concentration in Xiaokou by SP-3420A gas chromatograph
 图 1. SP-3420A 气相色谱仪测量硝口 He 浓度

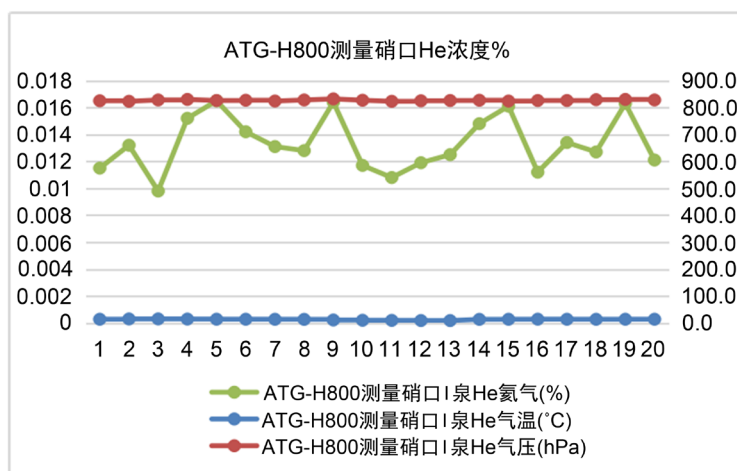


Figure 2. Measurement of He concentration in Xiaokou by ATG-H800 helium detector
 图 2. ATG-H800 测氦仪测量硝口 He 浓度

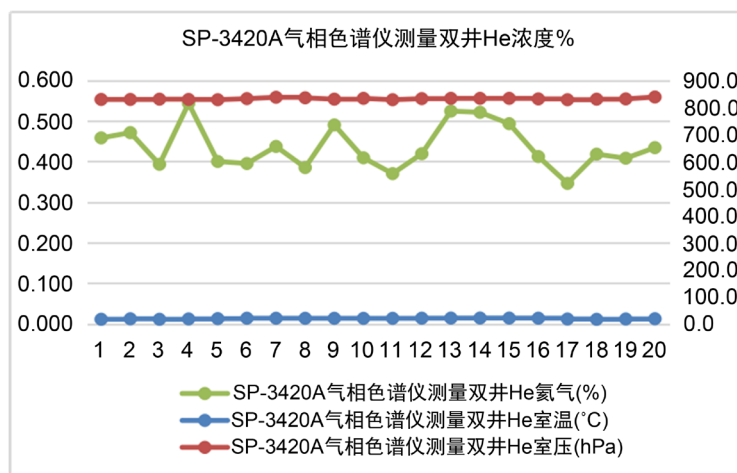


Figure 3. Measurement of He concentration in Shuangjing by SP-3420A gas chromatograph
 图 3. SP-3420A 气相色谱仪测量双井 He 浓度

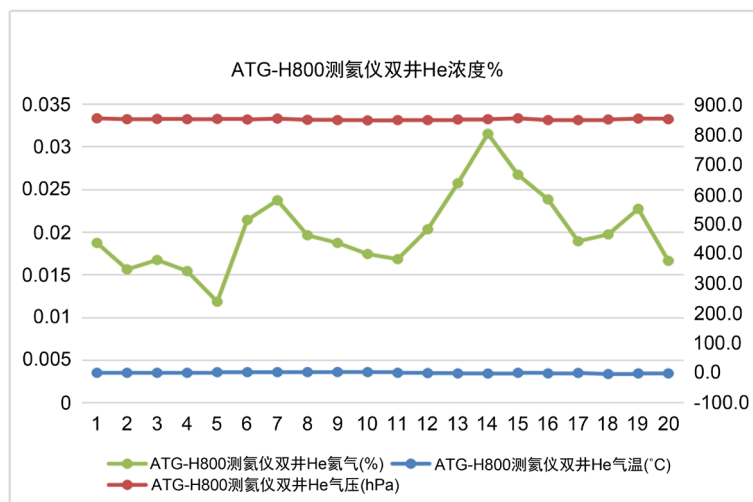


Figure 4. Measurement of He concentration in Shuangjing by ATG-H800 helium detector
 图 4. ATG-H800 测氦仪测量双井 He 浓度

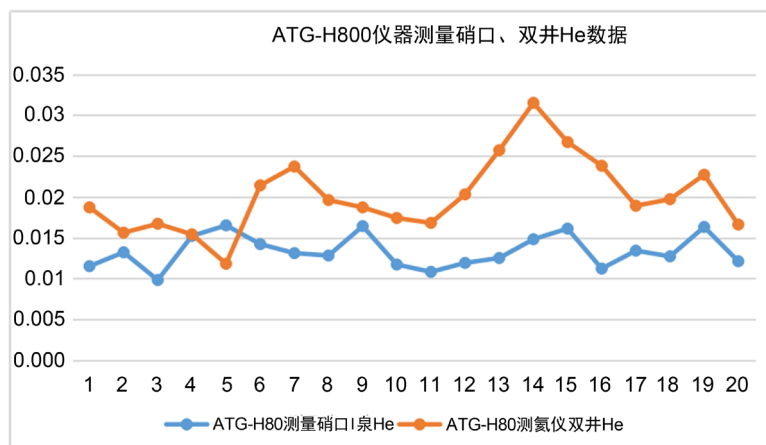


Figure 5. Curve: Comparison of He measured by ATG-H800 helium detector
 图 5. ATG-H800 测氦仪测量硝口、双井 He 对比曲线

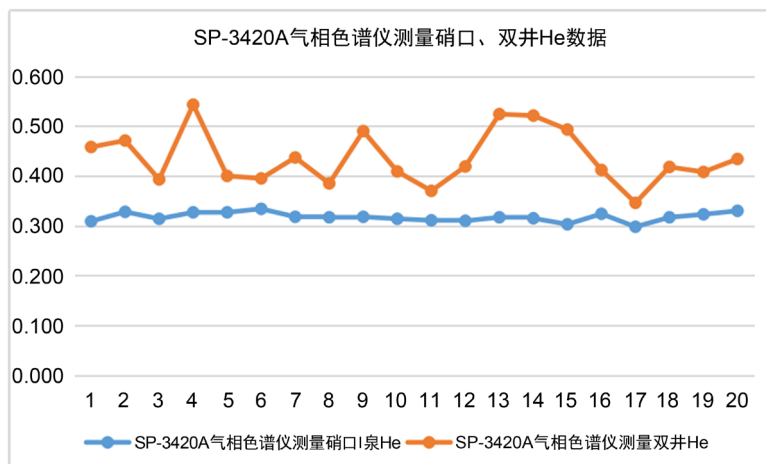


Figure 6. Curve: comparison of He measured by SP-3420A helium detector
 图 6. SP-3420A 测氦仪测量硝口、双井 He 对比曲线

对比表 2 两套仪器的测量结果, 再由图 7 可以看出相对同一测点 ATG-H800 测氦仪的与 SP-3420A 气相色谱仪的测值差别较大; 相对不同测点, SP-3420A 气相色谱仪测值均值相差 0.118%, ATG-H800 测氦仪均值相差 0.0068%, 通过对比曲线也可以看出, 测值比较相近。

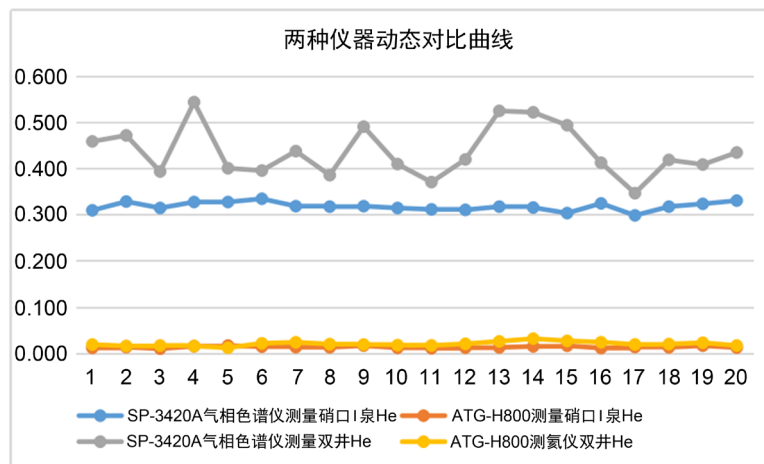


Figure 7. Curve: comparison of He measured by SP-3420A helium detector
图 7. SP-3420A 测氦仪测量硝口、双井 He 对比曲线

6. 结论

综合以上分析可得到以下结论:

1) 通过对比分析, SP-3420A 气相色谱仪灵敏度较高, 而 ATG-H800 型测氦仪灵敏度相对较差, 测量结果稳定性较差, 发现两种仪器观测结果存在一定差异。虽然两台仪器都是对 He 进行的定量测量, 但是两种仪器的工作原理及工作方式不一样, 通过对比, 两种仪器的工作参数、数据记录方式和计算软件均存在一定的差异, SP-3420A 气相色谱仪是将气样由模拟信号转化为电信号, 而 ATG-H800 测氦仪是将气样的热导系数进行浓度定量分析。

2) 两台仪器在分析气样时的温度是不同的定值, 无法变更, 气相色谱仪较测氦仪的内部结构和系统构成更复杂一些, 其内部含有色谱柱, 对溶解气样的分离效果好, 而 ATG-H800 测氦仪对溶解气分离效果一般。两种仪器的定量分析精度均较高, 观测数据相关性较好, 发现两种仪器的观测结果虽然存在一定的差异, 但是观测数据变化基本一致, 因不同仪器生产厂家所提供的工作软件不同, 部分观测结果存在一定的差异。

3) 两种仪器测量数据连续、稳定, 双井的 He 浓度含量变化基本处于稳定的变化趋势, ATG-H800 测氦仪更适用于野外测量和无人值守台站连续观测, 与实验室内使用的 SP-3420A 气相色谱仪特性略有不同, 两种仪器都能获得理想的观测数据并接入地震前兆观测网络进行数据分析处理。

4) 两种仪器在操作过程中, 都要认真细致, 按规范操作, 加强仪器运行维护及标定检查的工作, 确保仪器一直处于稳定的工作状态, 保证产出数据的真实可靠。

7. 讨论

本次课题主要围绕两套仪器和双井温泉展开, 在对该温泉点进行数字化改造过程中, 已经有了丰富的化探、电法和地质雷达方面的资料, 开展背景值的测量更为该温泉点后续连续观测打下了坚实的基础, 为进一步探索和研究新的科研课题打下基础。硝口泉目前还在进行模拟观测, 未来对硝口泉点也进行类似于双井的数字化改造, 这需要更进一步的探索与研究。

致 谢

感谢宁夏回族自治区地震局丁风和主任对本文的指导。

基金项目

宁夏地震科研专项基金课题：“SP-3420A 气相色谱仪与 ATG-H800 测氦仪对比观测” (NX201809)；宁夏地震局科技创新团队“地下流体监测与应用研究创新团队” (CX2019-2)。

参考文献

- [1] 马城城, 谢庆, 姜薇薇, 汪世仙, 陈光容, 倪俊珺, 束克明. SP-3400 气相色谱仪与 GC-2400 便携式色谱仪对比观测[J]. 地震地磁观测与研究, 2017, 38(4): 126-131.
- [2] 朱方保, 李敏莉, 束克明, 何小伟. SP-2304A 型气相色谱仪测定气体中注意的几个问题[J]. 地震地磁观测与研究, 2003(5): 120-123.
- [3] 李娜, 李新勇, 李艳萍, 朱成英, 高小其. 数字化气相色谱仪与模拟气相色谱仪对水中溶解气测试对比研究[J]. 内陆地震, 2016, 30(2): 177-184.
- [4] 郇垣东, 刘国俊. SP-3400 型气相色谱仪用于地下气体定量分析典型故障排除[J]. 分析仪器, 2015(4): 98-101.
- [5] 陶明信, 徐永昌, 史宝光, 蒋忠惕, 沈平, 李晓斌, 孙明良. 中国不同类型断裂带的地幔脱气与深部地质构造特征[J]. 中国科学(D 辑: 地球科学), 2005, 35(5): 441-451.
- [6] 常姣, 李晓锐, 杨静, 刘国俊, 李民. 夏县中心地震台两台测汞仪观测对比分析[J]. 山西地震, 2019(4): 13-17.
- [7] 况春利, 唐新功, 于恒达, 杨士达, 胡家文, 任子钧. 南北地震带地震活动特征[J]. 国际地震动态, 2019(7): 2-8.
- [8] 谢佐骞. 浅论地震水文地球化学数字化连续自动观测技术[J]. 华南地震, 2001, 21(3): 42-47.
- [9] 王琴. SP3420 型气相色谱仪常见故障分析及处理[J]. 分析实验室, 2010, 29(S1): 223-225.
- [10] 孔令昌, 王桂清, 王志敏. CHY-1 型便携式测氦仪的研制和应用[J]. 分析仪器, 2008(3): 7-10.