

SP3400 气相色谱仪的样本组分稳定测试方法探讨*

曾庆堂, 马志刚

(云南省地震局 腾冲地震台, 云南 腾冲 679100)

摘要: 使用 SP3400 气相色谱仪对腾冲大滚锅溢出气体进行气相色谱测定, 发现在不同条件下一些气体组分含量有明显变化。为获得准确可靠的观测结果, 对可能影响观测结果的各个环节进行实验。实验结果显示: 铝箔气体样品袋对硫化物吸附较大, 取样前用气样对气袋反复冲洗 3 次以上可以解决此问题; 气样取回后放入冰箱冷冻 20~30 min 能很好解决样品中水汽对仪器的影响; 气体样品袋注入不同体积气体对测值基本没有影响; 常规组分中 H_2 、 CO_2 、 CH_4 稳定性很好, 10 天内测试最大相对误差在 10% 以内; O_2 组分在测试中偶然变化较大, 无明显规律。

关键词: 气相色谱仪; 气样组分; 腾冲大滚锅

中图分类号: P315.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0666(2012)03-0410-06

0 引言

通过观测地下深部溢出气体中各组分的含量来研究构造活动, 进而预测地震活动已得到地震专家的认可, 但现有观测方法大多还停留在原始化学反应方法测定气体组分(如测二氧化碳)。用气相色谱仪测定气体组分简单易行且定量准确。气相色谱仪利用色谱柱分离气体各组分并形成峰值, 用标样确定仪器的稳定性进而测定样品组分。它的分离原理是使混合物中各组分在两相中进行分配, 其中一相是不动的, 组成固定床, 叫做固定相; 另一相则是推动混合物流过此固定床的流体, 叫做流动相。当流动相中所含有的混合物经过固定相时, 就会与固定相发生相互作用。由于各组分在性质和结构上的不同, 相互作用的大小、强弱也有差异, 因此在同一推动力作用下不同组分在固定相中的滞留时间有长有短, 从而按先后不同的次序从固定床中流出, 使混合物中各组分得以分离(顾蕙祥, 1990; 汪正范, 2000)。

目前云南省只有腾冲地震台使用该测定方法进行火山监测, 并且已产出一些数据。在观测过程中笔者发现在不同时间段内观测同一样品有些气体组分含量有明显变化, 甚至出现从有到无的

根本变化, 特别是在仪器出现故障或停电等导致无法按时观测, 或延迟观测会产生多大程度的影响。我们通过实验来确定样品在保存多长时间内观测出来的数据是真实可靠的, 超出多长时间后数据不可用, 将样品作废作缺测处理(史坚, 1988)。

本文通过对实验结果进行分析总结, 对取样、样品预处理、测试、数据分析处理形成一定的有效的处理方法, 使观测方法及流程达到最优化并产出真实可靠的观测数据。

1 仪器及实验条件

我们对观测中可能对气体组分含量有影响的各个环节分别进行实验, 包括: 采样时气袋对气体各组分的吸附影响、气体中水汽对仪器稳定性的影响、注入不同体积气体对测值的影响以及同一气体样品测值随时间变化实验(王立, 2001)。

仪器设备: 采用 SP3400 系列气相色谱仪, 测试中必须保证仪器工作状态稳定。

硫化物分析仪器条件: 采用 SP3400 型气相色谱仪, 色谱柱采用 Agilent 19095P-Q04 毛细管柱, FPD 检测器, N_2 载气, 载气流量 20 mL/min (0.4 MPa), 钢瓶纯净空气作助燃气, 流量 20 mL/min

* 收稿日期: 2011-04-15.

基金项目: 中国地震局三结合课题(2010)资助.

(0.4 MPa)，H₂ 作燃气，燃气流量 10 mL/min (0.2 MPa)，柱温 50 ℃，注样器温度 50 ℃，检测器温度 220 ℃ (王连生等，1994；刘虎威，2000)。

常规组分分析仪器条件：采用 SP3400，502 填充柱载气，色谱柱采用 TCD 检测器；Ar 作载气，载气流量 20 mL/min (0.4 MPa)，柱温 50 ℃，注样器温度 50 ℃，检测器温度 100 ℃ (荒木峻，1988；松限昭，1988)。

2 采样袋对气体组分的吸附影响

采用铝箔气袋排水采气法进行采气，采气时先将气袋抽真空，再反复对一个气袋注入气样、放气和抽真空 3 次后取样；另一气袋不用气样冲洗，直接进行取样。分别对 2 个气袋样品用 N₂ 进

行 10 倍稀释，然后进行测试，发现不用气样冲洗的样袋中 H₂S 组分含量明显低于用气样反复冲洗的气袋中的含量，峰值差别约 20%，其它组分含量无明显影响 (图 1)。

3 气体样品中水汽对仪器的影响

温泉气体中水汽十分丰富，观测中我们发现水汽对色谱柱有影响，特别是对 N₂ 组分离影响很大。由于水汽太大，取回气样后如直接进行测试分析，色谱柱分离峰会重合在一起，影响各组分的分析处理，因此必须采取措施去除水汽。经过多次实验，我们采用低温冷凝水汽去除潮湿的办法，即把气样取回后先放入冰箱冷冻 20 ~ 30 min，就能很好去除水汽，仪器稳定性明显好转，分离峰更清楚，提高了各组分的分析处理精度 (图 2)。

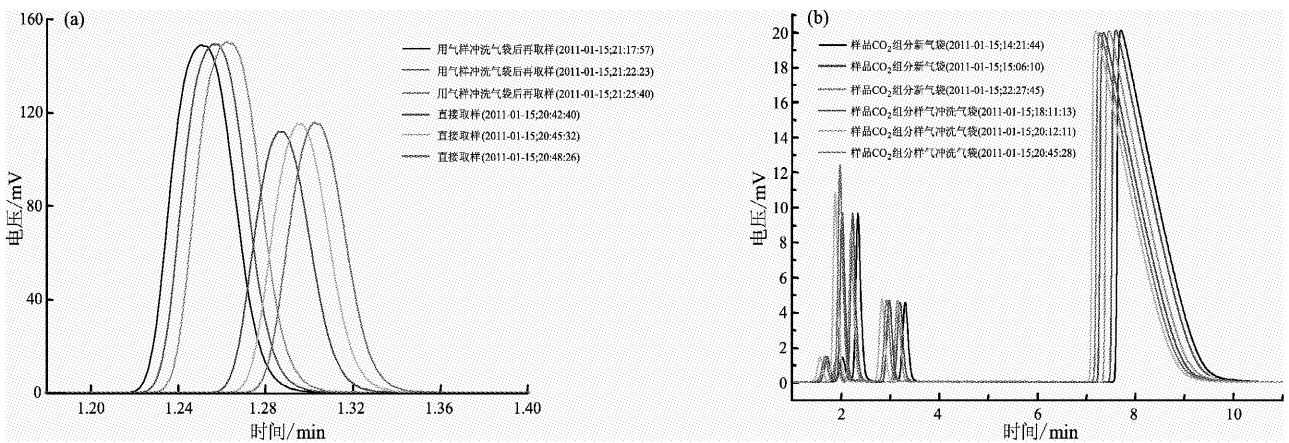


图 1 腾冲大滚锅气样 H₂S 组分受气袋吸附影响 (a) 和常规组分基本不受气袋吸附影响 (b) 示意图
Fig. 1 Schematic diagram of H₂S component affected by absorption of air bag (a) and conventional components hardly affected by absorption of air bag (b) of gas sample in Dagunguo, Tengchong

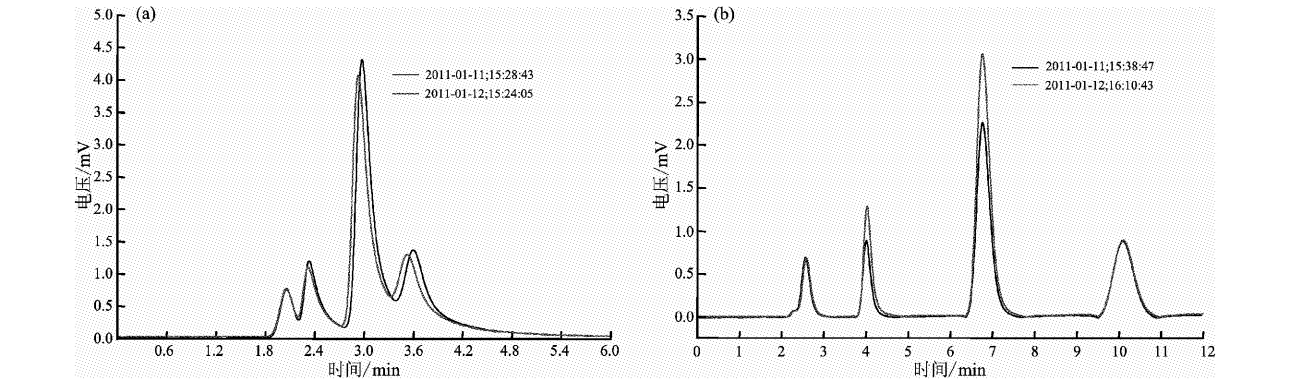


图 2 受水汽影响组分分离峰 (a) 和冷却气样去除水汽后组分分离峰 (b)
Fig. 2 Schematic diagram of peak separation of components affected by vapor (a) and peak separation of the cooled gas sample after eliminating the vapor component of gas sample in Dagunguo, Tengchong

峰值高度基本一致（图3）。

4 注入不同体积气体对测值的影响

用注射器抽取气样注入仪器进行测试样品是一个重要环节，仪器在稳定的工作状态下，对于注入不同体积的样品对测值是否有影响，我们以10 mL为间隔，分别注入10~60 mL气样进样测试，结果显示各组分含量并不受进样体积影响，

5 同一气体样品测值随时间变化情况

取回样品后每间隔2 h测定样品各组分含量，根据各含量是否有变化来延长或缩短下一次测定时间，直到样品不受时间变化影响或受影响很大，数据已不可用时，才停止本次样品观测。实验数据及处理结果见表1~3及图4。

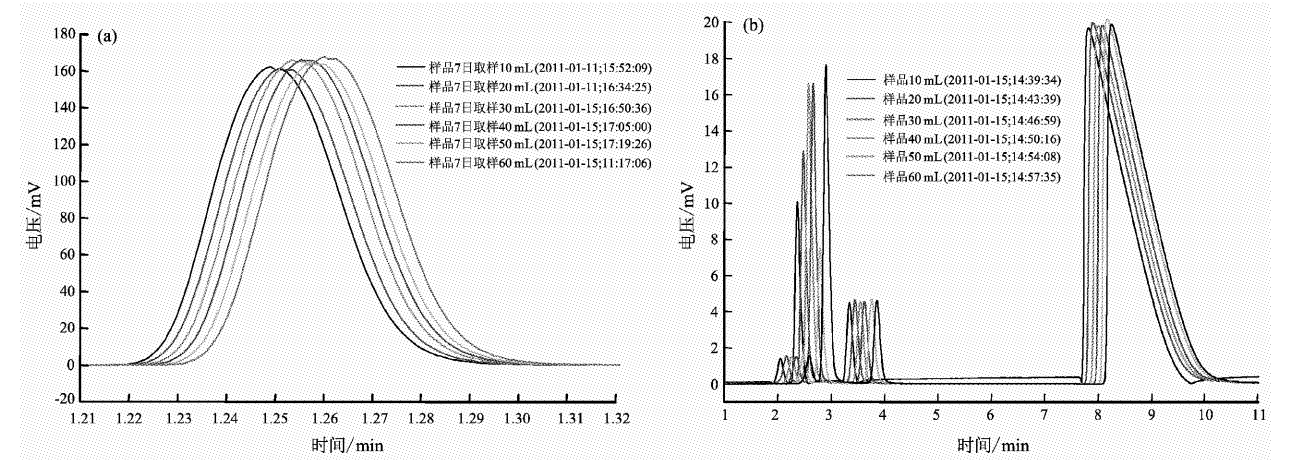


图3 注入不同体积气体对硫化物测值影响（a）和对常规组分测值影响（b）

Fig. 3 Measured values of H₂S (a) and conventional components (b) affect by injecting different volumes gas

表1 大滚锅气体样品各组分测值随时间变化实验数据

Tab. 1 Measured values of each components of the gas sample from Dagunguo vary with time

取样日期	取样时间	分析日期	分析时间	H ₂ S/ppm	CO ₂ (%)	H ₂ /ppm	O ₂ (%)	CH ₄ /ppm	N ₂ (%)
2011-01-07	12:00	2011-01-07	14:10	1 418.09	91.82	106.1	0.56	7 587.3	3.63
			16:35	1 349.51	90.40	104.1	0.62	7 416.3	3.61
			18:25	1 280.98	88.82	100.8	0.47	7 620.9	3.13
			20:29	959.84	91.34	106.6	0.20	7 789.2	
		2011-01-08	09:34	570.39	91.33	108.5	0.50	7 792.6	
		2011-01-09	15:50	105.70	91.77	105.8	0.46	7 528.5	3.70
		2011-01-10	15:32	46.58	89.00	104.3	0.76	7 587.0	3.13
		2011-01-11	10:51		90.10	106.4	0.69	7 622.0	3.56
		2011-01-12	15:18		87.39	105.2	0.53	7 548.8	3.16
		2011-01-13	10:31		88.94	107.7	0.32	7 800.1	3.81
		2011-01-14	14:33		88.38	104.8	0.28	7 417.5	3.75
		2011-01-15	22:36		88.74	107.9	0.43	7 410.7	3.69
2011-01-15	12:50	2011-01-15	14:00	1 648.34	90.47	97.5	0.63	7 715.6	3.43
			16:02	1 529.90	90.56	101.7	0.36	7 702.3	
			17:56	1 285.24	89.71	99.9	0.47	7 539.5	
			21:55	878.00	90.12	95.5	0.32	7 425.1	
		2011-01-16	10:06	854.96	91.44	100.1	0.56	7 668.6	3.86
		2011-01-17	11:00	780.53	92.93	101.1	0.45	7 890.3	3.74

续表 1									
取样日期	取样时间	分析日期	分析时间	H ₂ S/ppm	CO ₂ (%)	H ₂ /ppm	O ₂ (%)	CH ₄ /ppm	N ₂ (%)
2011-01-26	12:30	2011-01-18	15:24	718.20	92.34	100.3	0.35	7 834.6	3.62
		2011-01-19	16:32	699.09	90.34	95.8	0.78	7 577.5	3.63
		2011-01-20	16:59	642.70	88.41	94.1	0.60	7 634.4	3.53
		2011-01-26	14:02	1 520.03	89.57	96.5	1.12	6 855.8	1.91
			15:34	1 484.32					
			16:02	1 434.43					
			17:10	1 410.55					
			18:42	1 201.60					
			20:23	1 029.82					
		2011-01-27	10:43	980.05	88.44	97.7	1.06	6 847.2	2.14
		2011-01-28	16:39	843.30	92.14	95.3	0.69	7 607.5	1.83
		2011-01-29	19:35	830.89	92.43	102.8	0.31	7 69.43	2.13
		2011-01-30	10:05	837.57	92.97	96.8	0.25	7 233.2	2.18
		2011-01-31	10:07	777.87	91.11	101.6	0.18	7 609.8	2.06

表 2 硫化物(H₂S)组分随时间变化
Tab. 2 Time-dependent variation of H₂S component

取样日期	取样时间	分析日期	分析时间	H ₂ S/ppm	时间间隔/h	相对误差(%)
2011-01-07	12:00	2011-01-07	14:10	1 418.09	2	
			16:35	1 349.51	4.5	5.0
			18:25	1 280.98	6.5	10.2
			20:29	959.84	8.5	38.5
2011-01-15	12:50	2011-01-15	14:00	1 648.34	1	
			16:02	1 529.90	3	7.5
			17:56	1 285.24	5	24.7
			21:55	878.00	9	61.0
2011-01-26	12:30	2011-01-26	14:02	1 520.03	1.5	
			15:34	1 484.32	3	2.4
			16:02	1 434.43	3.5	5.8
			17:10	1 410.55	4.5	7.4
			18:42	1 201.60	6	23.4
			20:23	1 029.82	8	38.4

表 3 常规组分测值随时间变化
Tab. 3 Time-dependent variation of the conventional components

分析组分	最大时间间隔/h	最大值与最小值相对误差(%)		
		取样日期/年-月-日	取样日期/年-月-日	取样日期/年-月-日
		2011-01-07	2011-01-15	2011-01-26
CO ₂	216	4.9	5.0	5.0
N ₂	216	19.6	11.8	13.2
H ₂	216	7.4	7.8	7.6
CH ₄	216	5.1	6.1	11.6
O ₂	216	115.8	82.9	156.6

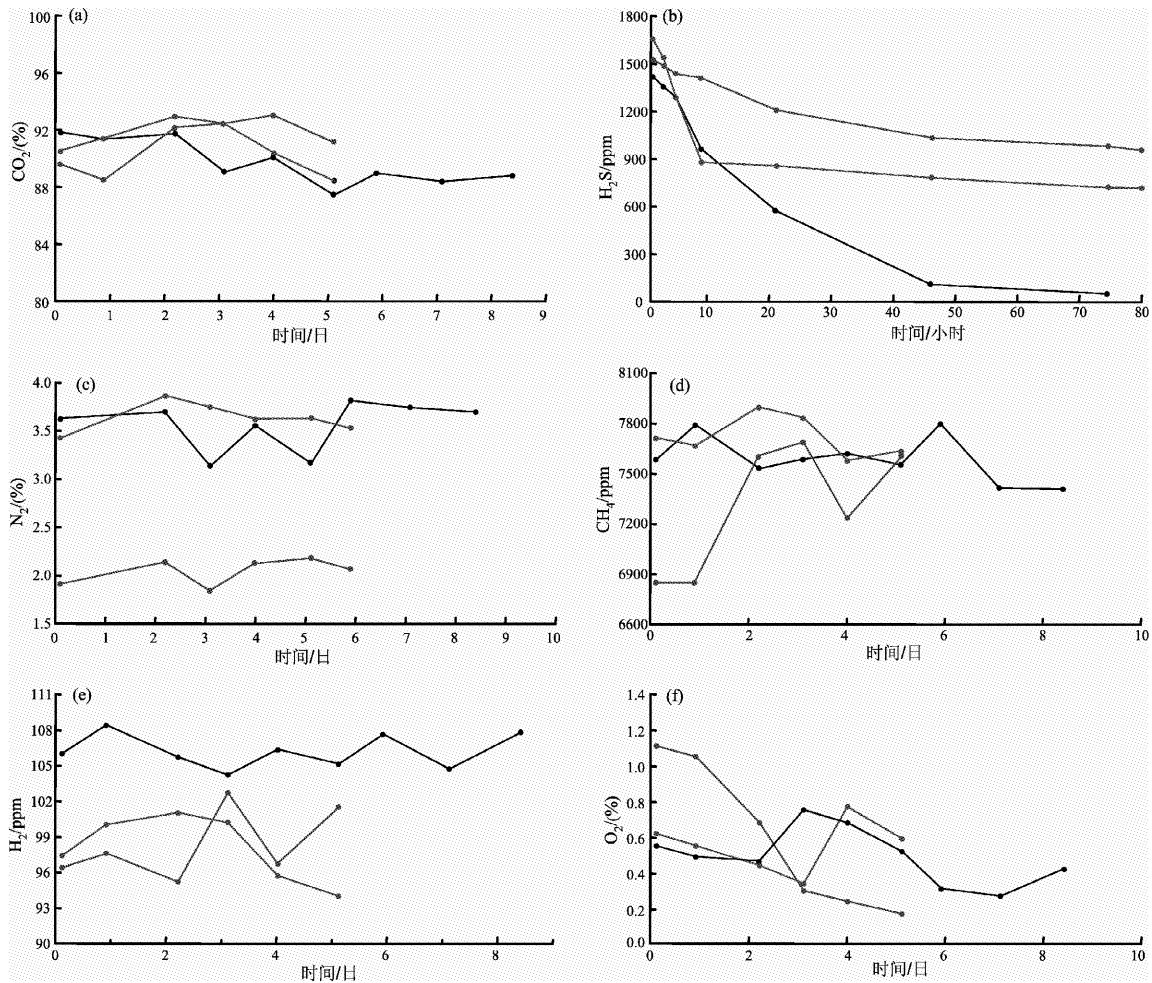


图4 气体组分测值随时间变化

Fig. 4 Measured values of gas components vary with time

6 讨论与结论

气体样品袋（铝箔气体样品袋）对硫化物吸附较强，取样前用气样对气袋反复冲洗3次以上再取样能较好解决此问题。

气体样品中的水汽对仪器稳定性有影响，特别是对N₂组分的色谱柱影响较大，由于水汽的影响使色谱柱分离峰重合在一起，影响对组分峰分离分析处理的准确度，解决办法：气样取回后放入冰箱冷冻20~30 min能很好解决样品中的水汽，确保仪器工作状态稳定，产出数据真实可靠。

测试时注入气样体积大小（10~60 mL）对测值基本无影响，一般抽取20~30 mL气体即可。

硫化物（H₂S）组分较不稳定，随时间变化较大，取样后5 h以内测试较好，相对误差<10%，

超过8 h后相对误差>38%，测试数据已基本不可用，应按缺测处理。

常规组分中H₂、CO₂、CH₄稳定性很好，10 d以内测试最大相对误差仍在10%以内，N₂组分10 d内测试最大相对误差在20%以内，上述组分含量基本不随时间变化；O₂组分在测试中偶然变化很大，无明显规律。

地震台站的基本任务是为地震研究提供真实、可靠、连续、完整的基础资料，台站人员必须自觉努力学习和探索对新仪器、新方法的使用，并对数据产出的整个环节进行严格把关，使观测方法及流程达到最优化才能产出真实可靠的观测数据。

致谢：本文得到云南省地震局防灾研究所赵慈平博士的指导和帮助，在此深表谢意！

参考文献：

顾蕙祥. 1990. 气相色谱应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社.

荒木峻. 1988. 仇大器, 张监田, 傅敬贤, 等译. 气相色谱法[M]. 北京: 化学工业出版社.

刘虎威. 2000. 气相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社.

史坚. 1988. 现代柱色谱分析[M]. 上海: 科学技术出版社.

松隈昭. 1988. 韩焕珍译. 气相色谱实践[M]. 北京: 化学工业出版社.

汪正范. 2000. 色谱定性与定量[M]. 北京: 化学工业出版社.

王立. 2001. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社.

王连生, 支正良, 高松亭. 1994. 分子结构与色谱保留[M]. 北京: 化学工业出版社.

许国旺. 2004. 现代实用气相色谱法[M]. 北京: 化学工业出版社.

周良模. 1994. 气相色谱新技术[M]. 北京: 科学出版社.

周申范, 宋敬埔, 王乃岩. 1994. 色谱理论及应用[M]. 北京: 理工大学出版社.

Research on Performance Test of Stable of Gas Sampling Components by SP3400 Gas Chromatograph

ZENG Qing-tang, MA Zhi-gang

(Tengchong Seismic Station, Earthquake Administration of Yunnan Province, Tengchong 679100, Yunnan, China)

Abstract

Applying SP3400 gas chromatograph to the gas chromatographic determination of the gas escape from Dagunguo in Tengchong, we found that the content of gas-component was changed under various conditions. In order to get the accurate observational data, we did the experiment of every procedure which might influence the observation results. The experimental results show that: The adsorbing capacity of gas bag made by aluminum-foil to sulfide was stronger than that to other gas. To solve this problem, we should wash the gas bag over 3 times before sampling. Putting the gas samples into the refrigerator for 20 ~ 30 minutes would able to reduce the influence of the water vapor on the instrument. Injecting different volumes of gas to the gas bag scarcely had little influence on the observational value. The routine components such as H₂, CO₂, CH₄ kept stability, because the maximum relative errors of observational values of these samples were below 10% in 10 days. However, the observational value of O₂ changed greatly occasionally and had also no evident regularity.

Key words: gas chromatography; gas sampling components; Dagunguo hot spring in Tengchong