

温丽媛、何镭、冯恩国等,2018,ATG-6118H型测氢仪校准与性能检测及其结果,中国地震,34(3),571~579.

ATG-6118H 型测氢仪 校准与性能检测及其结果

温丽媛¹⁾ 何镭²⁾ 冯恩国¹⁾ 连凯旋¹⁾ 陈其峰¹⁾
张玲³⁾ 李月强¹⁾ 颜丙国¹⁾ 赵杰峰¹⁾

1) 聊城地震水化试验站,山东省聊城市中华南路24号 252000

2) 杭州超钜科技有限公司,杭州 310030

3) 山东省地震局,济南 250014

摘要 氢气具有较强的映震灵敏性,氢气观测是探索地震短临预报的新途径。ATG-6118H痕量氢气在线自动分析仪是一种用于测量地下流体逸出氢气的新型数字化观测仪器,可以现场进行全自动连续测定,具有灵敏度高、自动化程度高、功耗低、操作简单等特点,具有网络远程诊断和数据处理分析功能,可以精确分析空气及井水中逸出的痕量氢背景值。目前我国尚未形成统一的痕量氢分析仪的检测规范,本文根据实际检测要求,对ATG-6118H痕量氢气在线自动分析仪进行了校准实验、检出限实验以及精确度实验,并对8台仪器性能进行了对比。通过指标评价确定了该仪器的性能检测方法的可行性,适合在具备数字化观测条件的全国地震地下流体台站以及具备断层气观测条件的台站推广应用。

关键词: 痕量测氢仪 校准方法 检出限 精确度

[文章编号] 1001-4683(2018)03-0571-09 [中图分类号] P315 [文献标识码] A

0 引言

一直以来,国内外地震界大多以氡(Rn)和汞(Hg)的观测与研究为主体开展地球化学观测,进行地震预测探索。而近年来国内外地震地球化学研究者越来越重视对氢(H₂)、氦(He)、二氧化碳(CO₂)等断层气气体的观测与研究。在国际上,日本曾报道过位于中央构造线上的汤屋矿泉水(水温22℃)H₂浓度变化与附近大野震群的对应关系(Wakita et al, 1980)。我国地震工作者也对H₂异常与地震的关系进行了大量研究(张培仁等,1993;鱼金子等,1998;车用太等,2002;范雪芳等,2006;杨海祥等,2008;范雪芳等,2012;黄春玲等,2012),认为H₂具有较强的映震灵敏性,特别是在短临阶段的映震能力明显优于其他测项(范树全等,1993)。另外,王先彬等(1992)对云南1987年11月耿马澜沧7.6级与四川1989年4月巴塘6.7级地震后的现场探测的研究结果表明,H₂异常幅度可能与震级、震中距等有

[收稿日期] 2017-07-12; [修定日期] 2018-07-16

[项目类别] 中国地震局三结合课题(161507,CEA-JC/3JH-16150X)、山东省地震局合同制项目(16Y62)共同资助

[作者简介] 温丽媛,女,1984年生,工程师,主要从事地震地下流体观测与研究。E-mail: liyuanwen6699@163.com

陈其峰,通讯作者,男,1974年生,高级工程师,主要从事地震地下流体观测与研究。E-mail: qifeng1974@163.com

一定关系。因此,可以认为观测 H_2 是探索地震短临预报的重要途径(车用太等,2015)。

2014 年 1 月 16 日,聊城台实施安装了由杭州电子科技大学等单位研发的 ATG-6118H 痕量 H_2 在线自动分析仪,该仪器是国家“十二·五”科技支撑项目转化成果。经过近 1 年的试运行,于 2014 年 12 月观测数据正式入网,进行分析预报应用。自观测以来,仪器运行稳定,获得大量翔实、连续的数据,结果表明,ATG-6118H 痕量 H_2 在线自动分析仪可以准确测出水中逸出 H_2 浓度。为了保证仪器数据的稳定可靠,促进该仪器实验、应用及推广,进一步使其在具备数字化观测条件的全国地震台站开展有效应用,作者对该仪器进行了校准实验及仪器性能检测研究,对比 8 台仪器的性能检测结果,并进行了指标评价,确定了痕量氢分析仪性能检测方法的可行性。

1 仪器基本概况

ATG-6118H 痕量氢在线自动分析仪采用复合薄膜传感技术,可以现场对观测井逸出气中的痕量氢进行连续自动分析测定,具有灵敏度高、功耗低、操作简易等特点,能准确测量出观测井逸出气背景中的痕量氢浓度。该仪器是一款全自动智能化分析仪,可通过网络远程诊断或者进行数据分析处理,利用人机交互系统直接进行仪器操作,包括自动测量、手动测量、仪器校准、数据分析以及应用于地震台站测点参数设置等 5 大功能。

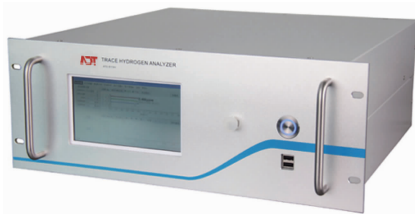


图 1 ATG-6118H 痕量 H_2 在线自动分析仪

2 校准方法

2.1 校准条件

校准环境包括空气温度、湿度、酸碱度等应满足仪器正常工作环境条件要求,周围无强烈震动,无腐蚀性气体存在。仪器测量功能正常,包括采集流量、载气流量等仪器参数均在正常范围内,且仪器充分预热半小时以上,仪器状态稳定。

2.2 校准配件

(1) 4L 标准 H_2 , 浓度分别为 1、5、10、100、1000ppm, 经国家质量监督检验检疫部门定值, 且实际浓度误差 $\leq 3\%$, 相对扩展不确定度 $\leq 2\%$;

(2) 100mL 玻璃注射器 1 个;

(3) 1L 采样袋 5 个;

(4) 3×2mm 四氟管 2m, 4×2mm 硅胶管、6×2.5mm 硅胶管、6×4mm 硅胶管各 1m;

(5) 止水夹 5 个。

2.3 校准方法

痕量氢在线分析仪的校准原理是通过自动抽取 5 个不同标准浓度气体, 根据不同浓度

仪器的响应量,通过合理的数学模型建立标准浓度与响应量之间的关系曲线,使仪器测量结果更接近真值。

2.3.1 校准前准备工作

准备采样袋:将 6×4mm 硅胶管(长度为 15cm)与采样袋接口连接,硅胶管另一端依次插入 4×2mm 硅胶管(长度约 2cm 左右)和四氟管(长度约 3cm 左右),在四氟管另一端连接 6×2.5mm 硅胶管(长度约 3cm 左右)。

清洗采样袋:用进样器抽取空气,并从采样袋上的 6×2.5mm 硅胶管注入,重复操作至采样袋接近饱满;然后用手按压采样袋并排出气体,最后用进样器将采样袋中气体抽尽,直至采样袋进气口附近出现明显褶皱,以上操作记为 1 次清洗。每次更换测量气体前需清洗采样袋 2 次。先用空气清洗 1 次,再用标气清洗 1 次,清洗完毕后,用止水夹密封采样袋备用。为避免不同浓度之间标准气体干扰,每个标准浓度气体使用 1 个采样袋。

准备标准气钢瓶:由于钢瓶内气压较大,为防止发生意外,必须在钢瓶口安装减压阀。将减压阀安装到标准气钢瓶上,用扳手拧紧以防漏气。在减压阀另一端安装转接头,用扳手拧紧转接头。旋下转接头上的螺帽,将四氟管(长度为 15cm)穿过螺帽,并安装一个腰鼓密封圈,再将四氟管插入转接头右端接口,旋紧螺帽。

标准气钢瓶操作:打开钢瓶气阀前必须先关闭减压阀,将减压阀手柄逆时针旋转到底。减压阀气阀顺时针为开,逆时针为关,而钢瓶气阀逆时针为开,顺时针为关。采集气体时,将钢瓶上的四氟管与清洗过的采样袋上的 6×2.5mm 硅胶管连接,取下止水夹,顺时针缓慢旋转减压阀手柄打开减压阀,减压阀顺时针旋转 45°即可,缓慢地将标准气注入采样袋。待采样袋接近饱满时,即采样袋的体积基本无变化时,逆时针迅速旋转减压阀手柄到底,关闭减压阀,关闭钢瓶,使用止水夹夹紧 6×4mm 硅胶管密封采样袋,最后从钢瓶上取下采样袋。

2.3.2 仪器校准方法

按照仪器使用说明书,完成标准气校准。系统校准界面,包含“校准曲线”、“1”、“5”、“10”、“100”、“1000”共 6 个子菜单。子菜单“1”、“5”、“10”、“100”、“1000”分别代表在此菜单下校准时需要接入的标准 H₂ 浓度。

校准时,依次从低浓度到高浓度校准,每个浓度连续校准 5 次,每次校准时间间隔应根据不同浓度选择,如表 1 所示。例如,校准 1ppm 标准 H₂,将系统校准界面切换到子菜单“1”,将进气口与装有 1ppm 标准浓度 H₂ 的密封采样袋连接,选择“连续抽气校准”模式,设置采样间隔为 10min,取下采样袋上的止水夹,点击“校准”开始连续校准。

每校准完成一次,就会产生一个校准系数。校准系数反映自变量(物质的浓度)和因变量(仪器信号值)之间的相互关系,由系统根据传感器特

表 1 不同浓度氢标准气采样间隔时间					
浓度/ppm	1	5	10	100	1000
参考间隔时间/min	10	10	30	60	120

性和环境参数补偿经数学模型拟合计算得出。连续校准 5 次后,仪器界面显示“校准成功”。点击“确定”,此样点的校准完成。去掉 5 个校准系数中的最大值和最小值,选择 3 个校准系数,点击“计算”,仪器自动将其平均值作为此标准浓度的校准系数并存入系统中。校准完第 1 个样点,将界面切换到选项菜单“5”,进行第 2 个样点的校准,重复以上校准步骤,直至所有样点校准完成。所有样点校准完成后,将界面切换到菜单栏“校准曲线”,右边显示各个浓

度对应的校准系数,点击“生成”可拟合成校准曲线。

本文中,我们对 8 台仪器进行了校准实验,其数据如表 2 所示。图 2 为 8 台仪器校准实验拟合的标准曲线。

表 2 校准实验数据

H ₂ 浓度 /ppm	平均校准系数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.956405	0.960938	0.956707	0.930496	0.967476	0.94814	0.932151	0.96073
5	0.793657	0.8096	0.793094	0.708778	0.839072	0.758589	0.691058	0.810136
10	0.656608	0.677	0.645178	0.531853	0.71755	0.602415	0.524574	0.675176
100	0.182563	0.191459	0.14568	0.110282	0.200797	0.135907	0.0909546	0.176095
1000	0.0434463	0.0466052	0.0264384	0.0261027	0.0384365	0.0305006	0.0157777	0.0343364

根据中国地震局地下流体学科组《痕量氢观测技术规范(讨论稿)》中要求,痕量氢校准相关系数 r^2 值应大于 0.996。由图 2 可知,本次校准实验中 8 台仪器的相关系数 r^2 值均大于 0.996,且校准拟合曲线与实际曲线基本重合,表明本次校准实验成功。

3 仪器性能检测方法

3.1 检出限实验

经过校准合格的仪器预热完成后,仪器状态稳定时(通常是指开机预热半小时后),在系统校准界面,将界面切换到选项菜单“1”,校准 1ppm 氢标准气。选择校准方式为连续抽气校准,设置“间隔时间”为 10min。将进气口四氟管与装有 1ppm 标准浓度 H₂ 的密封采样袋连接,点击“校准”开始连续校准,校准 5 次作为有效数据。校准完成后,界面显示“校准成功”。点击“确定”,此次校准完成。点击“计算”,仪器计算此次校准系数的平均值,并显示在“数据处理”栏的“校准系数”内。按下述公式计算出检出限 D_L

$$D_L = \frac{2Gs}{\bar{x}}$$

(1)

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

(2)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x$$

(3)

式中, G 为氢标准气浓度, x 为校准系数, \bar{x} 为校准系数平均值, s 为校准系数的标准偏差。

本文对校准成功的 8 台仪器进行了检出限测试实验,测试数据如表 3 所示。

3.2 精密度和准确度实验

精密度是指多次测定时各次测量值之间相互一致的程度,反映测定过程中随机误差的大小,通常用标准偏差或相对标准偏差表示。精密度的计算公式如下

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

(4)

式中, \bar{x} 为测量平均值; s 为标准偏差,标准偏差来衡量该组数据的分散程度; RSD (relative standard deviation) 为相对标准偏差,指标准偏差与测量结果算术平均值的比值,该值通常用

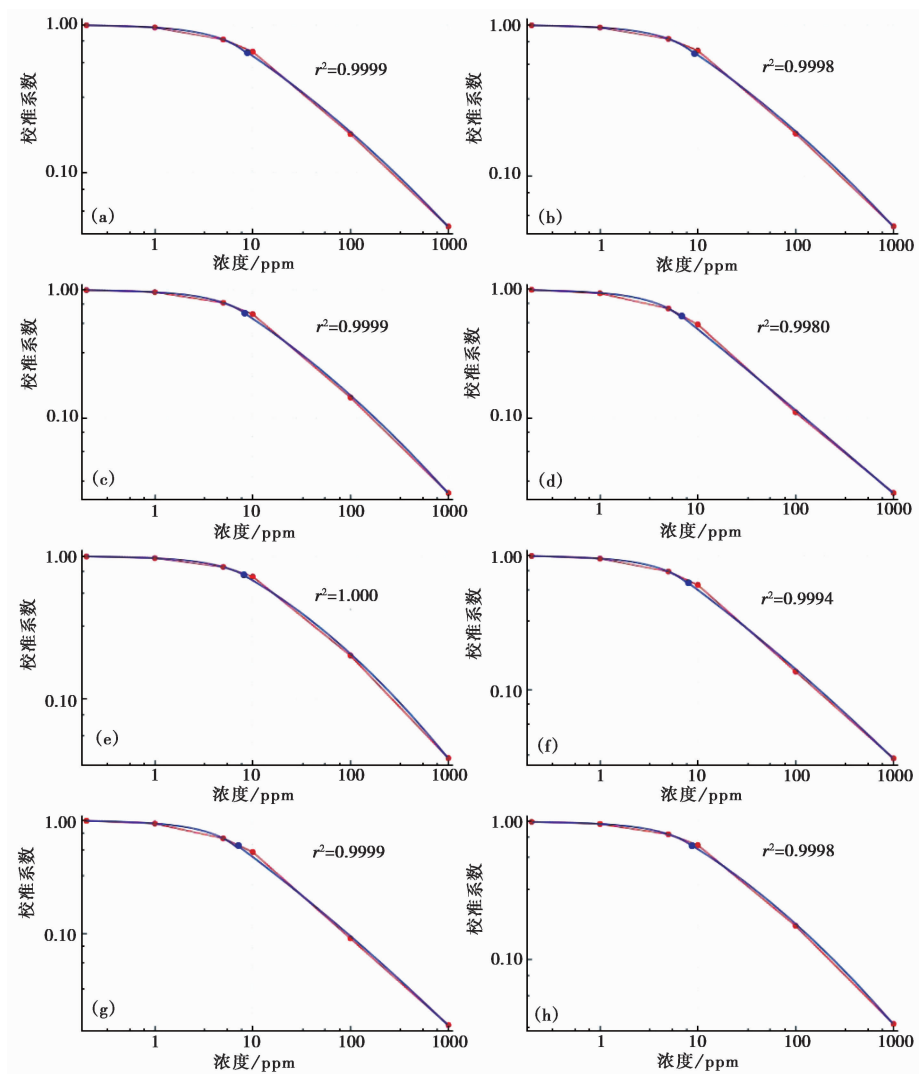


图 2 仪器 1~8 校准曲线

兰线表示校准拟合曲线;红线表示实际曲线

来表示分析测试结果的精密度。

准确度是测定的量值平均值与真值相符合的程度,表征测定值的系统误差,以误差或平均相对误差表示。其计算公式如下

$$E_r = \frac{\sum \frac{|x_i - u|}{u}}{n} \times 100\% \quad (5)$$

式中, x_i 为单次测量结果, u 为标准气浓度, n 为测量次数。

精密度和准确度测量要求与检出限测量要求一致。经过校准合格的仪器预热完成后,仪器状态稳定时,对某一浓度的标准物质连续测定 5 次,记录测得浓度值,根据式(4)、(5)计算出相对标准偏差和平均相对误差。本次实验中,我们用 1、5、10、100、1000ppm 氢标准气

表 3 检出限实验数据								
序号	1	2	3	4	5	6	7	8
校准系数	0.956591	0.961097	0.957158	0.931416	0.967635	0.948872	0.934450	0.960877
	0.956707	0.961056	0.956658	0.930162	0.967576	0.948084	0.934193	0.960693
	0.955917	0.960661	0.956913	0.929910	0.967154	0.947464	0.934728	0.960620
	0.955020	0.960317	0.956548	0.929467	0.967216	0.950265	0.934278	0.960874
	0.955671	0.960573	0.956696	0.930282	0.967081	0.949459	0.934427	0.960927
平均校准系数	0.955981	0.960741	0.956795	0.930247	0.967332	0.948829	0.934415	0.960798
标准偏差	0.000693342	0.000331798	0.000242524	0.000724048	0.000254698	0.001104434	0.000204567	0.000133573
标准气浓度/ppm	1	1	1	1	1	1	1	1
检出限	0.001450535	0.000690714	0.000506951	0.001556677	0.0005266	0.002327994	0.000437851	0.000278046

分别对 8 台仪器进行精确度检测实验,并计算每台仪器每个浓度的精密度和准确度,其结果如表 4、5 所示。

3.3 实验分析

对 8 套仪器的检出限、准确度和精密度的实验检测结果进行汇总,如表 6 所示:

由表 6 可以看到,8 台仪器在 1、5、10、100 和 1000ppm 标准气浓度下测量的平均标准偏差(精密度)均小于 5%,这说明痕量氢在线分析仪的检测重复性较高,仪器的测量结果稳定无突跳,适用于对固定气源的连续在线观测,仪器输出的数据稳定性较好。分析实验数据

的平均相对误差(准确度),可以看到仪器在不同浓度下的测量准确度有一定的差异,在低浓度下,仪器准确度 $\leq 20\%$;而在高浓度下,仪器的准确度 $\leq 10\%$ 。这种差异是由于痕量气体分析仪器在极低浓度下测量时的系统误差较大造成的。总的来说,实验数据能够说明痕量氢在线分析仪具有较高的准确度。另外,8 台仪器的检出限均 $\leq 0.005\text{ppm}$,表明仪器的检出限值较低,明显低于热导测氢仪和气相色谱测氢仪的检出限,低于空气中痕量氢浓度背景值(0.5ppm)。因此,ATG-6118H 痕量氢在线分析仪的检出限达到使用要求,适宜在具备数字化观测条件的全国地震地下流体台站推广应用。

4 结论

(1)本文对 8 台套痕量测氢仪进行了校准实验,各仪器校准相关系数 r^2 值均大于 0.996,校准曲线光滑,且与拟合曲线基本重合,校准实验成功,校准方法正确、可行。

表 4 仪器 1 精密度和准确度实验数据

序号	H ₂ 浓度/ppm				
	1	5	10	100	1000
1	0.974	4.973	8.370	106.605	1010.540
2	0.973	4.991	8.366	103.854	954.630
3	0.980	4.962	8.415	103.814	948.381
4	0.990	4.976	8.348	104.494	913.726
5	0.987	4.985	7.970	104.221	959.351
平均值	0.9808	4.9774	8.2938	104.5976	957.3256
平均标准偏差/%	0.774	0.225	2.203	1.106	3.628
平均相对误差/%	1.920	0.452	17.062	4.598	4.267

表 5 仪器 2~8 精密度和准确度实验结果

仪器		H ₂ 浓度/ppm				
		1	5	10	100	1000
2 号	平均值	1.0058	4.9396	8.4522	103.5416	965.5452
	平均标准偏差/%	0.569	0.906	1.603	1.359	3.124
	平均相对误差/%	0.580	1.208	15.478	3.542	3.445
3 号	平均值	0.9704	4.9174	8.4146	106.0566	1000.42
	平均标准偏差/%	0.817	0.200	1.300	0.980	0.919
	平均相对误差/%	2.960	1.652	15.854	6.057	0.042
4 号	平均值	1.0618	5.0310	8.7048	96.7184	954.7724
	平均标准偏差/%	1.377	0.704	3.231	3.919	1.102
	平均相对误差/%	6.180	0.620	12.952	3.282	4.523
5 号	平均值	0.9826	4.9900	8.5912	104.0376	998.2532
	平均标准偏差/%	0.622	0.325	0.351	1.343	3.697
	平均相对误差/%	1.740	0.200	14.088	4.038	0.175
6 号	平均值	1.0282	4.9986	8.6326	102.0630	951.6858
	平均标准偏差/%	1.420	0.227	0.558	2.774	1.132
	平均相对误差/%	2.820	0.028	13.674	2.063	4.831
7 号	平均值	1.1391	5.2828	9.4300	96.9103	956.4024
	平均标准偏差/%	2.142	1.700	1.977	1.841	1.217
	平均相对误差/%	13.900	5.656	5.700	3.090	4.360
8 号	平均值	0.9812	4.9064	8.5070	105.2648	1025.3294
	平均标准偏差/%	0.480	0.557	1.209	0.905	4.473
	平均相对误差/%	1.880	1.872	14.930	5.265	2.533

表 6 8 套仪器检出限、精密度和准确度实验结果

仪器		H ₂ 浓度/ppm					检出限
		1	5	10	100	1000	
1 号	平均标准偏差/%	0.774	0.225	2.203	1.106	3.628	0.001450535
	平均相对误差/%	1.920	0.452	17.062	4.598	4.267	
2 号	平均标准偏差/%	0.569	0.906	1.603	1.359	3.124	0.000690714
	平均相对误差/%	0.580	1.208	15.478	3.542	3.445	
3 号	平均标准偏差/%	0.817	0.200	1.300	0.980	0.919	0.000506951
	平均相对误差/%	2.960	1.652	15.854	6.057	0.042	
4 号	平均标准偏差/%	1.377	0.704	3.231	3.919	1.102	0.001556677
	平均相对误差/%	6.180	0.620	12.952	3.282	4.523	
5 号	平均标准偏差/%	0.622	0.325	0.351	1.343	3.697	0.0005266
	平均相对误差/%	1.740	0.200	14.088	4.038	0.175	
6 号	平均标准偏差/%	1.420	0.227	0.558	2.774	1.132	0.002327994
	平均相对误差/%	2.820	0.028	13.674	2.063	4.831	
7 号	平均标准偏差/%	2.142	1.700	1.977	1.841	1.217	0.000437851
	平均相对误差/%	13.900	5.656	5.700	3.090	4.360	
8 号	平均标准偏差/%	0.480	0.557	1.209	0.905	4.473	0.000278046
	平均相对误差/%	1.880	1.872	14.930	5.265	2.533	

(2) 8 台仪器的检出限值均远低于空气中痕量氢背景浓度,且仪器的检出限与热导测氢仪、气相色谱仪相比,检出限低于其他仪器 1000 倍,故该仪器可以检测分析低于空气浓度的井泉逸出气氢气含量,完全能够满足台站的观测要求。

(3) 8 台仪器在不同浓度下的精密度均 $\leq 5\%$,说明仪器在全量程范围内测量结果的重复性较好,适合连续观测同一气源,其产出的浓度结果具有较好的稳定性。8 台仪器在不同浓度下的准确度不同,低浓度时准确度较低,是由于低浓度测量时系统误差较大,高浓度时准确度较高,这种现象符合实际工作情况,因此,在评价仪器准确度时,笔者认为应根据浓度高低建立不同标准。

(4) ATG-6118H 痕量氢在线分析仪检出限低、精密度良好、准确度较高,能够在地震监测预报探索中使用与发挥重大作用。本文所讨论的技术指标是能够确保分析结果准确可靠的仪器基本参数,通过对 8 台仪器展开实验,验证了仪器性能检测方法的可行性,可以作为判定评价 ATG-6118H 痕量氢在线分析仪性能的检测方法,适用于在全国地震台站推广应用。

致谢:本文得到了车用太研究员和付虹研究员的精心指导,在此表示衷心感谢。

参考文献

- 车用太、金鱼子、张培仁等,2002, H_2 与 He 的映震灵敏性及其干扰初析,地震,22(2),94~103.
- 车用太、刘耀炜、何镛,2015,断层带土壤气中 H_2 观测——探索地震短临预报的新途径,地震,35(4),1~10.
- 范树全、苏盛虎、李霓,1993,京棉二厂井氦、氢气体的地震前兆异常特征及与地震关系的研究,地震学报,15(4),490~497.
- 范雪芳、黄春玲、刘国俊等,2012,山西夏县痕量氢观测资料的初步分析,山西地震,(3),7~12.
- 范雪芳、张文男、杨海祥等,2006,夏县疗 1 井逸出 He 异常探讨,东北地震研究,22(3),52~58.
- 黄春玲、王向阳,2012,夏县地震台痕量氢观测技术与地震关系研究,地震地磁观测与研究,33(3~4),130~136.
- 王先彬、陈践发、徐胜等,1992,地震区温泉气体的地球化学特征,中国科学:B 辑,(8),849~854.
- 杨海祥、刘国俊、张文男等,2008,中条山前断层气释放探索研究,山西地震,(2),9~13.
- 鱼金子、车用太、张培仁等,1998,张家口 $M_s 4.2$ 地震前的地下流体异常,地震,18(4),405~409.
- 张培仁、王基华、孙凤民,1993,氢——预报地震的灵敏元素,地震地质,15(1),69~77.
- Wakita H, Nakamura Y, Kita I, et al, 1980, Hydrogen release: new indicator of fault activity, Science, 210(4466), 188~190.

Calibration ,Performance Testing and Their Results of the Automatic Trace Hydrogen Analyzer ATG-6118H

*Wen Liyuan*¹⁾ *He Lan*²⁾ *Feng Enguo*¹⁾ *Lian Kaixuan*¹⁾ *Chen Qifeng*¹⁾
*Zhang Ling*³⁾ *Li Yueqiang*¹⁾ *Yan Bingdun*¹⁾ *Zhao Jiefeng*¹⁾

1) Liaocheng Hydrochemical Seismic Station, Liaocheng 252000, Shandong, China

2) Hangzhou Adaptec Co. Ltd., Hangzhou 310030, China

3) Shandong Earthquake Agency, Jinan 250014, China

Abstract The hydrogen has strong reflection sensitivity, and hydrogen observation is a new way to explore the forecast of earthquake. The on-line automatic trace hydrogen analyzer ATG-6118H is a new digital observation instrument used to measuring escaped hydrogen gas from the underground fluid, it can be fully automatic analysis of related samples on site, with the characteristic of high sensitivity, high degree of automation, low consumed, easy to operate, etc, and it has the function of network remote diagnosis and data processing analysis, and it can also accurately analyzes the trace hydrogen background value of air and well water. At present, there is no uniform testing standard of trace hydrogen analyzer in China, according to the actual testing requirements, calibration experiment, detection limit test, precision and accuracy experiments of the on-line automatic trace hydrogen analyzer ATG-6118H were carried out in this paper, and the performance of eight instruments was also compared. The feasibility of the instrument's performance detection method is determined by the index evaluation, so it is suitable for broad popularization and application of seismic subsurface fluid stations as well as fault gas observation stations throughout the country with digital observation conditions.

Key words: The trace hydrogen analyzer; Calibration method; Detection limit; Precision