

浅谈气相色谱仪检定装置的不确定度评定

张惠敏

乌海市产品质量计量检测所

DOI: 10.18686/bd.v1i7.483

[摘要] 本文主要介绍 TFPD 气相色谱的工作原理, 容易出现故障的部分, 在气路、监测器、电路等方面做了详细分析。

[关键词] FPD 检测; 气相色谱; 故障处理; 评定

1 简介

在分析样品的过程中, 应用气相色谱法操作时使用气相色谱仪, 被分析样品在流速保持一定的惰性气体(称为载气或流动相)的带动下进入填充有固定相的色谱柱, 在色谱柱中样品被分离成一个个单一组分, 并以一定的先后次序从色谱柱中流出, 再经放大后, 由记录器记录下来, 在记录纸上得到一组曲线图(称为色谱峰), 根据色谱峰的峰高或峰面积就可以测定样品中各个组分的含量, 这就是气相色谱法的简单测定过程。

2 数学模型

气相色谱仪检测器分两类, (1)是浓度型检测器, 包括热导检测器(TCD)和电子俘获检测器(ECD), (2)是质量型检测器, 包括火焰离子化检测器(FID)、火焰光度检测器(FPD)和氮磷检测器(NPD)。

2.1 浓度型检测器, 其响应值与载气流速有关, 灵敏度的计算公式为:

.....(1)

式中: S---- 灵敏度, mV/mL/mg;

A---- 标准物质中溶质的峰面积, $\mu V \cdot s$;

Fc---- 载气流速, mL/min;

W---- 标准物质的进样量, g。

2.2 质量型检测器, 其响应值与载气流速无关。通常, 检测限以(2)式计算:

.....(2)

式中: D---- 检测限, g/s;

N---- 基线噪声, A;

W---- 标准物质的进样量, g;

A---- 标准物质中溶质的峰面积, A.s。

由于 FPD 对测定硫的响应机理不同, 其响应值与标准物质浓度的平方成正比, 则 FPD 对测定硫的检测限以(3)式计算:.....(3)

式中: D---- 检测限, g/s;

N---- 基线噪声, mm;

h---- 标准物质中硫的峰高, mm;

W_{1/4}---- 硫色谱峰高 1/4 处的峰宽, s;

W_{ns}---- 标准物质中硫的进样量, g。

2.3 不确定度的分析和评定

根据传递由(1)式得出:.....(4)

由(2)式得出:.....(5)

由(3)式得出:.....(6)

3 不确定度的来源分析

为峰面积测量的不确定度 u_4 , 为流速测量的不确定度, 其中包括皂膜流量计检定的不确定度 u_2 和载气流速测量的不确定度 u_5 , 为标准物质进样量的不确定度, 其中包括标准物质的不确定度 u_1 和微量注射器校准的不确定度 u_3 , 其中还有取样时的目视误差以及微量注射器校准时和使用时的温度不同引起的误差, 经检定员培训时的检定结果表明, 这些误差可忽略不计, 基线噪声测量的不确定度 u_6 , 为零。

4 FPD 系统常见不正常情况

4.1 不能点火—问题主要出在气路或检测器。

4.2 基流很大—问题主要出在气路或检测器。

4.3 噪音很大—气路、检测器和电路出问题都有可能。

4.4 灵敏度明显降低—气路、检测器和电路不正常都有可能。

4.5 不出峰—气路、检测器、电路不正常都有可能。

4.6 色谱峰形不正常—进样器、气路、检测器为主要检查对象。

4.7 基线漂移严重—气路、检测器都有可能。

4.8 有时有讯号, 有时无讯号问题主要出在电路上。

5 不确定度来源的评定

5.1A 类不确定度

a. 峰面积或峰高测量不确定度 u_4 (检测 FID 检测器为例)

使用国家标准物质中心研制的同一批次不同瓶的 102ng/ μl 正十六烷—异辛烷溶液, 在重复条件下连续测量 10 次, 由峰面积(PA.s)的测量结果, 计算测量值的实验标准偏差, 结果如下: 3002.85、3064.67、3163.56、3241.29、3187.87、3041.33(PA.s)。

单次实验标准差 = 2.24%

峰面积或峰高测量不确定度主要为进样的重复性, 规程规定进样 6 次

所以, 平均值的实验标准差为 $u_3 = s/\sqrt{6} = 0.009$

b. 载气流速测量的不确定度 u_5

规程规定,载气流速测量6次,相对标准偏差为1%。
所以 $u_4=0.01/0.004$

c.基线噪声测量的不确定度 u_6

基线噪声测量的不确定度主要来自卡尺检定的不确定度和用卡尺测量的不确定度,一般为0.02。如果用色谱工作站记录基线噪声,则其不确定度优于0.01。

5.2B类不确定度:

a.标准物质的相对不确定度 u_{rel1}

标准物质的相对不确定度是检定气相色谱仪的主要误差来源,直接影响检定结果,标准物质的不确定度通常由标准物质证书给出,由国家标准物质目录上列出的检定气相色谱仪的标准物质 GBW(E)130101 ~ GBW(E)130104,其定值不确定度为3%,包含因子 $k=3$,所以 $u_{rel1}=0.03/3=0.01$ 。如果用氮中甲烷气体标准物质来检定,氮中甲烷的定值不确定度为1%,包含因子 $k=2$,

所以 $u_{rel1}=0.01/2=0.005$ 。

b.皂膜流量计检定的不确定度 u_2

由检定证书给出皂膜流量计检定的不确定度一般为1%,包含因子 $k=2$,所以 $u_2=0.01/2=0.005$

c.微量注射器的校准不确定度 u_3

微量注射器的不确定度也是重要的误差来源之一,所以,微量注射器必须经校准后才能使用。规程中规定校准一般称量6次,相对标准偏差为1%。(进行检定结果计算时,应当采用校准值)

6 需要对 FPD 系统检查的有三个部分

6.1 检查气路

检查 H₂(氢气)、AIR(空气)流量是否正常,空气流量大小和喷嘴严重漏气就会引起较大的爆鸣声而不能点火;氢气太小,空气太大会使点火困难和容易熄火;喷嘴漏气,色谱柱漏气不仅会使点火困难,也会导致灵敏度降低,甚至不出峰;氢气与空气流量比将明显影响灵敏度;氢气流量太大也会造成噪音变大;气路系统不干净,包括进样器污染,检测器污染或色谱柱没有充分老化都会引起基流、噪音较大和基线漂移。在点火时请注意基流大小:一般来说,点火后 H₂ 气调回正常工作值时,基流偏离小于 1mV,说明系统十分干净,基流小于 10mV,一般还能使用,若基流大于几十 mV,就说明系统污染比较严重,这时噪音、漂移都很大,仪器稳定时间也较长。检查是哪部分受到污染的简单方法,就是分别单独将某一部分的工作温度升高,若基流明显变大,该部分就污染严重。气路(包括进样器)中的堵塞和漏

气,往往会引出峰不正常;进样器中衬管没有压平也会破坏正常峰形。

6.2 检查检测器

检查喷嘴是否漏气,这将影响点火、灵敏度、峰形和基线漂移;检查极化极与喷嘴的象对位置是否正确:喷嘴口高于极化极圈平面,灵敏度明显下降,这往往是装色谱柱管时柱管将石英喷嘴顶上去所致,相反喷嘴口低于极化极圈平面或极化极与喷嘴象碰,噪音会增大;检查收集极绝缘是否良好,若收集极绝缘不良,则噪音会很大,基线不稳定,漂移严重;收集极离子流讯号线接触不良或断线就会造成不出峰;检测器是否污染,可用升温看基流变化大小来确定。清除污染的办法就是拆洗零部件和进行高温老化。

6.3 检查电路

仪器在不点火并拔去收集极插头时走基线就可判断和检查放大器是否正常,光是走放大器基线,一般正常情况应该是噪音小于 $5\mu v$,漂移应小于 $10\mu v/0.5h$ 。有条件的话,可给放大器输入一个微电流,即用一节电池串联一个 109Ω 高阻接到放大器输入端(收集极离子线插头端),电池另一端接地,放大器增益于 $109Q$ 档。输出应有 100MV 左右,若放大器增益于 108Ω 档,输出应有 10MV 左右,这就说明放大器工作正常,在没有高阻的情况下,用于指轻触放大器输入端。

端出应出现一个很大的信号,这是最简单粗略地判断放大器是否正常的方法,如果上述检查不正常,则要对电路进一步检查,高阻切换继电器和集成运算放大器接线的假焊虚焊常常会引起放大器失常,可用小烙铁在各点焊处逐一烫焊来加以判断检查;放大器屏蔽铁盒内电路(主要是高阻)受到潮气将严重导致噪音增加;收集极离子讯号线芯线较细容易碰断,往往造成讯号不通和不出峰;极化极对地电压(极化电压)一般在 220V ~ 230V (有些产品设计为 250V ~ 300V) 给出极化电压的高压稳压管损坏就会 FTD 极化电压不正常,从而导致不出峰或色谱峰畸形,使用万用表测量极化极对地的直流电压就可检查出极化电压是否正常。如果放大器有输出,但调零不起作用,则毛病肯定出在调零电位器或象应的连接线上。

7 结论

在气相色谱仪的检定中,如果进样技术好或使用气体标准物质检定,采用六通阀进样,色谱工作站记录基线噪声,则气相色谱仪检定的不确定度均优于 5%。