

影响气相色谱定量准确度的实际因素*

陈世埏

南京东方化工有限公司 210044

摘要 影响气相色谱定量准确度的实际因素很多。其中应把握两个线索:首先,试样中每个组分自始至终在数量和组分比例上均保持恒定(包括在色谱柱中通常应分离良好等);其次,检测器线性范围应宽阔,因为宽阔线性常常比高灵敏度更为重要。

关键词 准确度 定量 气相色谱 恒定 线性范围 灵敏度

1 引言

随着仪器性能的改进,计算机的广泛应用和色谱技术的提高,气相色谱定量的准确度得以显著改善。本文针对可能因此而出现的,操作者对影响定量准确性因素的关注似渐淡薄的趋势,并结合工作实践,较全面地探讨了影响定量准确性的各种因素,并指出了其中应引起注意的重点因素。

2 影响因素

2.1 样品组分的代表性与可靠性^[1,2,3]

样品必须具有代表性,否则分析准确与否就失去了意义。在样品采集、贮存、预处理、取样、进样、进样口、柱入口、柱中直至进入检测器的整个过程中,待测组分必须不失真,且进入检测器的组分的量应控制在检测器对该组分的线性范围内。然后才是检测和数据处理问题。有的学者认为,定量重复性不好的主要原因之一是进样部位(气化室)设计不合理所致,认为即使样品各组分全部进入到气化室中,但并非每个组分均是100%流出来,即组分间不是按原先的比例先后从色谱柱中流出。为此建议在气化室中加一细孔

玻璃衬管,以减少死空间并避免反冲。还有的建议每两次相邻进样间隔时间不宜太短,以使色谱柱和色谱系统有一个吹扫过程。

2.2 色谱柱^[1,4,5,6]

样品通过色谱柱,待分析组分应获得良好的分离,各组分应按原比例不失真地依次进入检测系统。为此对色谱柱应有如下考虑:最重要的是所选色谱柱须对样品选择性好、柱效高,欲测组分尽可能完全分离,否则无论用何种方法来测量峰面积,总会带来相当大的误差。各组分峰间无明显互相干扰,是对定量而言的一种广义的样品不失真,这是准确定量的重要保证。对痕量组分分析,应使其在主峰以前流出。色谱柱要十分稳定,气密性好。柱管壁与载体应无明显吸附性。样品在柱中不应分解。柱操作条件,如柱温等要选择得当。尽可能采用柱上进样方式。进样量要小,避免柱超负荷。笔者观察到,随着柱使用时间的加长,定量校正因子也会缓慢变化。

2.3 检测器的线性及其影响因素^[1,7,8,9,10]

本文仅讨论氢焰和热导,前者问题较多。

* 第十次全国色谱学术报告会论文,南京,1995

氢焰定量基础是离子化效率稳定,离子收集完全。因此离子室结构的某些不合理和/或操作条件不当,导致线性范围狭窄是定量误差的主要来源之一。氢焰线性范围 10^7 左右是指离子室设计合理,用丙烷在优化条件下测得的。响应值低的组分达不到 10^7 。若为提高灵敏度而采用细喷嘴,会使线性范围更窄。有报导称,在一定条件下,把 H_2 升到最大灵敏度所要求的值以上,可扩大线性范围,提高定量准确性,虽然灵敏度有所下降。对于热导,用轻载气、低池温或热敏元件温度,池孔道避免用直通式结构可获得较宽的线性。应注意不能用He而要用 N_2 或Ar作载气分析 H_2 ,否则线性范围窄,误差大。

2.4 定量校正因子^[1,6]

只要检测器设计合理,操作条件适宜,各组分线性范围均较宽,一般而言文献校正因子是能通用的。否则,要进行很苛刻的校正工作才能保证定量可靠。组分浓度高时应稀释,使之在线性要求的浓度范围内。柱填料使用时间过长,引起校正因子波动是由于柱分离性能降低、吸附性增加所致,因此应使用性能稳定的填料。用标样验证校正因子时,应注意标样和稀释剂纯度、稳定性及比重差异等因素。

2.5 检测讯号、数据处理及误差分析

测量参数、定量方法等选择要符合样品特点、分析要求及客观条件。定量总误差等于各独立项误差之和。当色谱柱等条件选定后,对于氢焰,主要误差来自离子室结构和操作条件的控制;对于热导,主要误差来自操作条件的控制。

3 结论

(1)定量中每一步骤均可能引入误差,并带入结果中,应降低每一步误差以提高准确度^[1]。

(2)定量中应依次考虑以下四点,其中任何一点失误,以后各点就失去了意义:①样品

代表性和可靠的预处理;②根据样品性质、所含组分及大致含量来挑选高选择性、高效能的色谱柱,并优选分离条件;③选择检测器、定量参数和定量方法,再按检测器线性要求调整操作参数,校核文献校正因子,必要时自行测定;④确证和选择记录/数据处理仪表和参数。应指出的是,操作者技术熟练程度仍是重要因素。

(3)把握两线索:其一,确保样品代表性、不失真(包括通过色谱柱后,组分分离好,互不干扰,否则亦是一种失真),这是定量的前提,组分间分离好是数据处理机成功选择参数的基础。其二,尽量扩大检测器线性范围,特别对于氢焰应处理好灵敏度高与线性范围宽的关系,必要时适当降低灵敏度来换取较宽的线性范围。这是校正因子能否通用的基础。若确知线性十分狭窄而又无法调节,应细心校正亦可大大降低误差。

参 考 文 献

- 1 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京:化工出版社, 1981
- 2 史坚. 现代柱色谱分析. 上海科技文献出版社, 1988
- 3 达世禄. 色谱学导论. 武汉大学出版社, 1988
- 4 林炳承. 色谱技术问答. 辽宁科技出版社, 1985
- 5 陈为通, 等. 气相色谱手册. 北京科学出版社, 1980
- 6 陈世埏, 等. 高分子多孔小球固定相定量校正因子问题. 见:第三次全国石油化工色谱学术报告会文集, 桂林, 1989
- 7 David D J. Gas Chromatographic Detectors. New York: John Wiley & Sons, 1974
- 8 余仲建. 色谱, 1988;6(3):189
- 9 Albertyn D E, et al. 关于 FID 线性最佳化. J. Chromatogr., 1982;247(1):47~61
- 10 大连化物所色谱组, 等. 气相色谱热导池定量法中的某些问题. 分析化学, 1974;2(2):19~25

(收稿日期:1996-11-13 编辑:徐丙根)

Stainless Steel 00Cr17Ni14Mo2 U. G. was explained. According to these results, the domestic 00Cr17Ni14Mo2 U. G. and 00Cr25Ni22Mo2N Stainless Steel Plates has reached requirements of import specification and can be used in high pressure equipment of urea.

Key Words Urea Production Stainless Steel Liner Corrosion

Further Processing of Calcined Soda and Conception for Technical Reform of Our Plant

Pan Dingwen Li Zhenning

Soda Plant of Nanjing Chemical Industries Group Co., LTD Lianyungang 222042

Abstract This paper introduced the situation of calcined soda derivatives and put forward the measures and goal for plant technical reform from five aspects.

Key Words Calcined Soda Derivate Structure Adjusting Technical Reform

Practical Factors to the Accuracy of Quantitative Gas Chromatography

Chen Shiyan

Nanjing Oriental Chemical Industry Co., LTD Nanjing 210044

Abstract There are many factors that influence the accuracy of quantitative gas chromatography. Among them, it's principle to grasp two sides: the first, every component in the sample must keep constant quality and rate from beginning (including that the components' separation in column must be good normally); the second, detector linearity should be wide because wide linearity of ten should be more important than high sensitivity.

Key Words Accuracy Quantitative Gas Chromatography Constant Linearity Sensitivity

Administration System for Welding Specification ——Computer Application in Welding

Pan Xiaoxiang Yang Yisheng

Chemical Machinery Works of Nanjing Chemical Industries Group Co., LTD Nanjing 210048

Abstract A management system for welding Process Specification is introduced. The character of this system are convenient, and can be applied to various occasion.

Key Words Weld Employ of Computer Management System.

Failure Analysis of a Mechanical Seal of Pump for Orthoxylene

Sun Jianjun

Nanjing Chemical Engineering Junior College Nanjing 210048

Abstract This paper made a failure analysis of a mechanical seal of pump for Orthoxylene as to its breaking down under the manufacture of self. It is provided with a designing basis of mechanical seal of pump for Orthoxylene.

Key Words Mechanical Seal Face Pressure Failure Analysis

Application of Defect Elimination Method in the Technical Reform of 5[#] Ball Mill

Xu Dehe

Phosphatics Fertilizer Plant of Nanjing Chemical Industries Group Co., LTD Nanjing 210048

Abstract This paper introduced the reform of structure and material of ball mill by defect elimination method. The reform made the equipment running efficiency to increase 30 percent, the structure to be more reasonable. It is showed that the metallurgic equipment could be used in chemical industry.

Key Words Ball Mill Adapter Plate Structure Defect Elimination Method Reform