

ICS 17.180.99

N 52

JB

中华人民共和国机械行业标准

JB/T 9361—1999

气相色谱用火焰离子化检测器 试 验 方 法

Test method for flame ionization detector
of gas chromatography

1999-08-06 发布

2000-01-01 实施

国家机械工业局 发布

前 言

本标准是对 ZB N52 005—89《气相色谱用火焰离子化检测器 试验方法》的修订。修订时,对原标准作了编辑性修改,主要技术内容没有变化。

本标准自实施之日起,代替 ZB N52 005—89。

本标准的附录 A,附录 B 都是标准的附录。

本标准的附录 C 是提示的附录。

本标准由北京分析仪器研究所提出并归口。

本标准负责起草单位:北京分析仪器研究所、上海分析仪器总厂。

本标准主要起草人:陈志敏、张心怡。

本标准于 1989 年 3 月首次发布。

气相色谱用火焰离子化检测器
试验方法

Test method for flame ionization detector
of gas chromatography

1 范围

本标准规定了气相色谱用火焰离子化检测器(FID)的定义、符号、试验条件、性能试验及环境试验等。

本标准适用于氢-空气焰或氢-氧焰燃烧的直流偏压的FID。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

JB/T 9329—1999 仪器仪表运输、运输贮存基本环境条件及试验方法。

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 动态范围 dynamic range

试样质量流量的变化范围。在此范围内试样质量流量的变化可引起FID输出信号明显变化,其下限由检测限给出,上限是最高质量流量,在该流量下,FID灵敏度已不能保持常数。

3.2 符号和缩写

A_i ——积分所得峰面积, $A \cdot S$;

A_t ——衰减值;

C_0 ——在稀释瓶中试样的初始浓度, mg/ml ;

C_t ——在时间 t 的试样浓度, mg/ml ;

D ——检测限, g/s ;

d_t ——漂移, A/h ;

E ——检测器信号, A ;

ΔE ——漂移量, mV ;

ΔE_{rms} ——噪声振幅, μV ;

F_0 ——校准后的体积流量, ml/min ;

F_t ——室温下稀释瓶出口处测得的体积流量, ml/min ;

K_b ——微电流放大器衰减 1:1 时在记录仪输入端上的闭环电压增益的倒数;

LR ——线性范围;

m ——试样量, g ;

- M_{\max} ——线性范围上限, g/s;
 N ——噪声, A;
 P_0 ——室温压力, Pa;
 P_f ——稀释瓶压力, Pa;
 P_w ——室温下水蒸气的分压, Pa;
 R ——放大器输入高阻, Ω ;
 S ——检测器灵敏度, $A \cdot S/g$;
 t ——时间, min;
 T_c ——室温, K;
 T_f ——稀释瓶温度, K;
 V_f ——稀释瓶容积, ml。

4 试验条件

4.1 环境条件

- 环境温度: $5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$;
- 相对湿度: 不大于 85%;
- 供电电源: 电压 $220\text{V} \pm 22\text{V}$, 频率 $50\text{Hz} \pm 0.5\text{Hz}$;
- 室内不得有易燃、易爆和强腐蚀性气体, 并避免强烈的机械振动和电磁干扰。

4.2 试剂和溶剂

4.2.1 正十六烷为标准样品。

4.2.2 异辛烷(或正辛烷)为溶剂, 正十五烷和正十六烷为溶质, 纯度为分析纯级或色谱纯级。

4.2.3 试样的制备可用称量法或体积法, 溶质称量的相对误差小于 0.2%, 稀释比不大于 100 倍, 最小被稀释量为 1ml。

4.3 载气

氮气, 其纯度优于 99.99%。

4.4 氢气

必须经过净化, 其纯度优于 99.99%。

4.5 空气

必须经过净化, 可以用钢瓶空气或压缩空气。

4.6 使用 4.4, 4.5 规定的气体时, 对 FID 基流应不超过 $4 \times 10^{-11}\text{A}$ 。

4.7 记录仪或积分仪

- 全程扫描时间不大于 0.5s;
- 走纸准确度优于 $\pm 1\%$ 。

4.8 色谱柱

使用 chromosorb C(或 W)HP 涂敷 5%OV-101 的色谱柱, 使用前需老化。

5 性能试验

5.1 灵敏度

5.1.1 在制造厂给出的最佳条件下测试。

5.1.2 在 FID 的线性范围内测量。

5.1.3 测试时的信号至少要比噪声大 200 倍。

5.1.4 用记录仪的谱峰计算时, 半峰宽应不小于 5mm, 测量准确度小于 0.1mm。也可以用积分仪记录谱

峰。

5.1.5 试验结果的计算

灵敏度按式(1)计算:

$$S = \frac{A_i}{m} \dots\dots\dots(1)$$

5.2 噪声和漂移

5.2.1 衰减器设在最高灵敏度档(最低衰减),记录仪器程为 1mV(或允许使用的最高量程),调整 FID 输出,使之接近记录仪或积分仪中间刻度,记录基线不少于 1h。

5.2.2 剔除小于每分钟 1 周的基线波动,画出 1h 的基线平行包络线(应符合最小包容条件),如图 1。

5.2.3 试验结果的计算

5.2.3.1 噪声的计算

按图 1 作出平行包络线中的最高振幅 ΔE_{\max} ,用式(2)计算。

$$N = \frac{\Delta E_{\max}}{R} K_b \dots\dots\dots(2)$$

5.2.3.2 漂移的计算

根据图 1 作出的平行包络线,按式(3)计算。

$$d_t = \frac{\Delta E K_b}{R t} \dots\dots\dots(3)$$

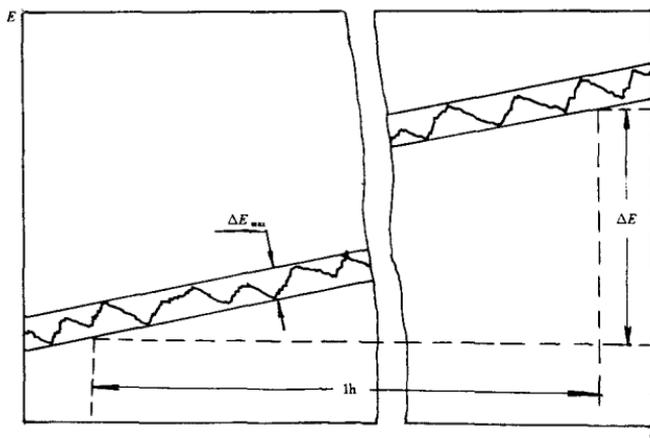


图 1 火焰离子化检测器噪声和漂移的测量图例

5.3 检测限

根据 5.1.5 和 5.2.3.1 所得的结果按式(4)计算。

$$D = \frac{2N}{S} \dots\dots\dots(4)$$

5.4 线性范围

5.4.1 根据 FID 的性能预定线性测试试样的质量流量范围,按 4.2 的要求制备一组不同浓度的试样。

5.4.2 可采用改变试样质量的方法来改变送入被测试样的量。

5.4.3 当用色谱柱测量线性时,由于线性范围的上限受柱容量的限制影响测量结果,此时可以用附录 A 方法测试线性范围。

5.4.4 试验结果的计算

5.4.4.1 测量不同试样浓度时的灵敏度,在半对数坐标纸上作出灵敏度与试样量对数的关系曲线,通过

已知点绘制一条光滑的曲线,如图2所示。当直线呈下降趋势,由直线与 $0.95 \times S_{\max}$ 值的交点得出上限,此处 S_{\max} 是曲线灵敏度最高值。线性曲线测得的不同浓度的灵敏度是个常数,其变化在 $\pm 5\%$ 以内。

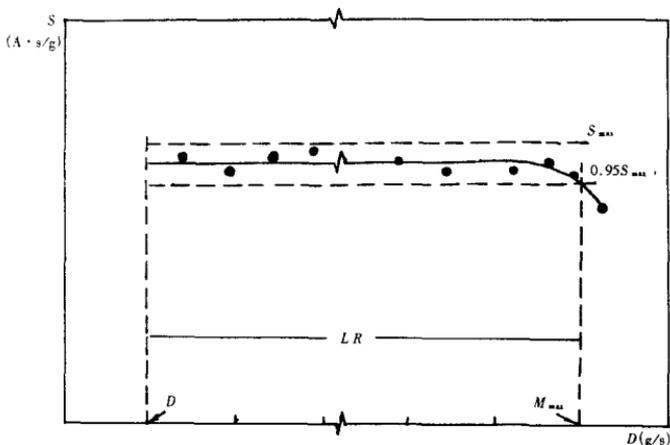


图2 火焰离子化检测器线性曲线图例

5.4.4.2 线性范围可用三种不同方法表示。

a) 由给出的线性曲线表示,在该曲线上要表明检测限;

b) 由给出的检测限和线性上限表示(如 $1 \times 10^{-12} \text{g/s} \sim 1 \times 10^{-5} \text{g/s}$);

c) 由线性曲线求得的上限与检测限的比值表示,根据测出的同一试样的线性上限与检测限,按式(5)计算出 FID 的线性范围。

$$LR = \frac{M_{\max}}{D} \dots\dots\dots(5)$$

5.5 动态范围

5.5.1 按 5.4.1~5.4.3 要求测试动态范围。

5.5.2 试验结果的计算

5.5.2.1 测量载气中不同试样量 (m) 下的输出信号,在双对数坐标纸上作试样量对数与输出信号对数的关系曲线,如图3所示,动态范围的上限是该点斜率为零的质量流量。

5.5.2.2 动态范围可用三种不同方法表示。

a) 以动态曲线表示,在该曲线上要表明检测限;

b) 以检测限和动态范围上限表示(如 $1 \times 10^{-12} \text{g/s} \sim 1 \times 10^{-4} \text{g/s}$);

c) 用动态范围上限与检测限的比值表示,同时标明检测限。

5.6 试验报告

FID 性能试验的各项数据及其重要参数按附录 B 的统一格式填写,并与相应的图谱组成 FID 性能的完整的试验报告。

注:FID 工作特性参考值见附录 C。

6 环境试验

6.1 上限(下限)工作温度试验

将 FID 置于试验室(或箱)内,并处于工作状态,使试验室(或箱)升温至 35°C (5°C),恒温保持 4h,温度允差 $\pm 2^\circ\text{C}$,而后在此温度下检验 FID 的工作特性。

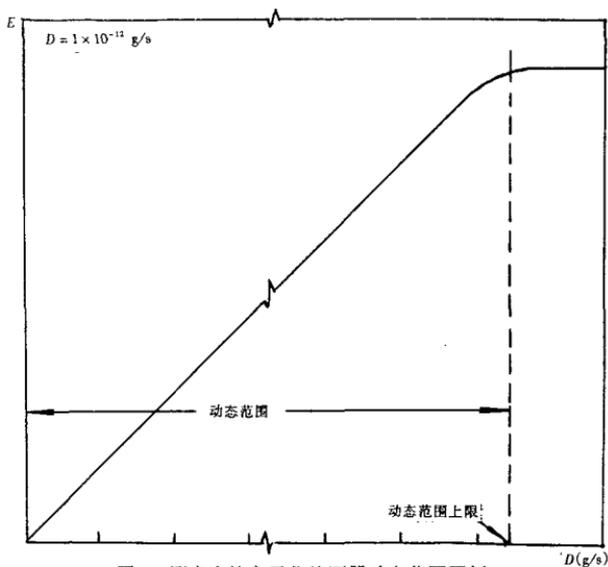


图3 测定火焰离子化检测器动态范围图例

6.2 极限工作湿度试验

将 FID 置于试验室(或箱)内,并处于工作状态,先将室内温度调至 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,保持 1h,并在 1h 内使湿度达到 85%,保持 4h 后,检验其工作特性。

6.3 对供电电源适应能力的试验

a) 将交流供电电压由额定值 220V 连续调至 198V,检验 FID 的工作特性,再从额定值 220V 连续调到 242V,再检验 FID 的工作特性;

b) 将供电电源频率由额定值 50Hz 调到 50.5Hz,检验 FID 的工作特性,再从额定值 50Hz 调到 49.5Hz,检验 FID 的工作特性。

6.4 运输、运输贮存基本环境试验

按 JB/T9329 进行,其中高温 55°C ,低温 -40°C ,相对湿度 95%,跌落高度 250mm。

附录 A

(标准的附录)

正丁烷或正丙烷指数稀释法 动态配气法

为了消除由于色谱柱的超负载而影响线性范围或动态范围上限,可以用正丁烷或正丙烷作试样,用指数稀释法或动态配气法将已知质量的试样不通过色谱柱而直接送入 FID, 以确定线性范围和动态范围。

A1 指数稀释法

A1.1 稀释瓶是一个带搅拌器,容积 100ml ~ 500ml,容积标定允差为 $\pm 1\%$ 的专用器具。

A1.2 用载气和试样的混合气(试样体积为 15% ~ 20%)冲洗稀释瓶约 10min 以上,保证瓶内试样浓度稳定。

A1.3 将充满校准气的稀释瓶按图 A1 接入,保持载气(稀释气)的流量恒定。

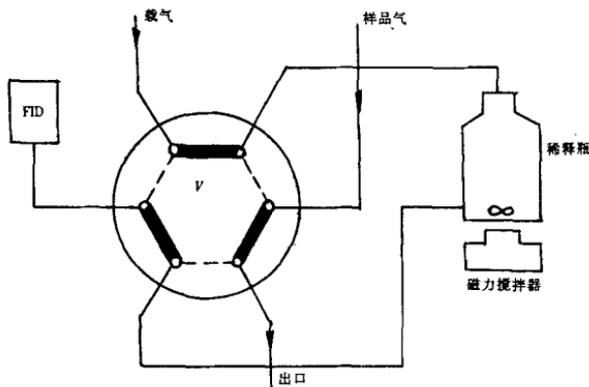


图 A1 指数稀释法气路连接示意图

A1.4 稀释瓶出口处试样浓度按式(A1)变化:

$$C_t = C_0 \exp\left(\frac{-F_c t}{V_f}\right) \quad \dots\dots\dots (A1)$$

A1.5 气流速(F_c)需经温度、压力、饱和水蒸气分压按式(A2)校准。

$$F_c = F_0 \frac{T_f P_f}{T_0 P_0} \left(1 - \frac{P_w}{P_f}\right) \quad \dots\dots\dots (A2)$$

注:校正因子 $\left(1 - \frac{P_w}{P_f}\right)$ 仅在使用湿式流量计测量时使用。

A1.6 在任一浓度时 FID 的灵敏度按式(A3)计算:

$$S = \frac{60 E}{C_i F_c} \quad \dots\dots\dots (A3)$$

A1.7 由于流量和稀释瓶容量的测量误差,将造成指数稀释法的误差。当上述两测量误差为 1%,试样浓度稀释两个数量级时,浓度误差为 2%;稀释至六个数量级时,浓度误差为 6%,因此本方法不适用于大浓度范围的试验。

A2 动态法

动态法系往载气流中注入已知浓度的试样，试样注入点与 FID 之间的一段空管使谱带扩展，形成高斯峰，用记录仪或积分仪记录之。

注：高斯峰应足够宽，以避免记录仪或积分仪时间常数影响测量精度。

附录 B
(标准的附录)
火焰离子化检测器试验报告

表 B1

型号 / 规格		制造厂	
出厂编号		出厂日期	
测试人		测试日期	
检测器类型: 检测器偏压: 喷嘴结构和材料: 载气流量: 柱温: 检测器温度: 进样器温度: 试样: 进样量:		氢气流量: 空气流量: 色谱柱规格: 色谱柱填料: 记录仪或积分仪量程: 记录系统扫描速度: 微电流放大器灵敏度: 衰减:	
测试项目	技术指标	试验数据	结论
灵敏度			
噪声			
漂移			
检测限			
线性范围			
动态常数			
备注			

附录 C
 (提示的附录)
 火焰离子化检测器工作特性参考值

表 C1

性 能	单 位 符 号	参 考 值
灵 敏 度	$A \cdot s/g$	0.005 ~ 0.02
检 测 限	g/s	$10^{-12} \sim 10^{-10}$
线 性 范 围	-	$10^5 \sim 10^7$
动 态 范 围	-	$10^7 \sim 10^8$
噪 声	A	$10^{-14} \sim 10^{-12}$
漂 移	A/h	$10^{-13} \sim 10^{-12}$