

浅谈珀金埃尔默气相色谱仪使用的几个问题

陈晓敏 田海飞

太仆寺旗农产品质量安全检验检测站 内蒙古自治区锡林郭勒盟 027000

摘要: 通过记录使用珀金埃尔默气相色谱仪火焰光度检测器 (FPD) 和电子捕获检测器 (ECD) 遇到的问题, 如何解决以及一些心得, 以为新手提供一些帮助。

关键词: 气相色谱仪; FPD; ECD

气相色谱仪是用气体作为流动相的色谱分析仪器。其原理主要是利用物质的沸点、极性、吸附性质的差异实现混合物的分离。待分析样品, 在气化室气化后被载气带入色谱柱内, 柱内含有液体或固体固定相, 样品中各组分都倾向于在流动相和固定相之间形成分配或吸附平衡。随着载气的流动, 样品组分在运动中进行反复多次的分配, 经过一定的柱长, 在载气中分配浓度大的组分先流出色谱柱, 而在固定相中分配浓度大的组分后流出。组分流出色谱柱后进入检测器被测定, 产生的离子流讯号经放大后, 在记录器上描绘出各组份的色谱峰。常用的检测器有: 电子捕获检测器 (ECD)、氢火焰检测器 (FID)、火焰光度检测器 (FPD) 以及热导检测器 (TCD) 等。

1、气相色谱仪的基本构成

如图1所示, 气源中的载气经减压阀进行减压后, 流经气路箱, 进入进样装置, 并将注入的样品带入色谱柱中, 最后把柱中被分离的组分带入色谱检测器中, 进行鉴定和记录, 主要以色谱峰的形式显示出来。系统主要由以下五个部分组成:

1.1 气路系统

包括气源(氮气、氦气、氢气等钢瓶或者是气体发生器)、气路控制系统, 也称载气系统; 载气携带试验样品通过色谱柱, 载气在柱内形成压力梯度, 压力与压力梯度是试样在柱内运行的动力。载气系统的要求是提供纯净、稳定、能被计量的载气, 由气源钢瓶、减压阀和流量计等组成。

1.2 进样系统

包括进样器、各种进样口和气化室, 样品由手动或者自动进样器注入气化室, 在气化室的高温作用下瞬间气

化, 然后在载气的携带下进入与气化室相连的色谱柱中。

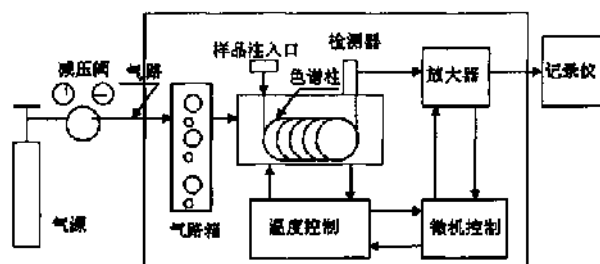


图1 气相色谱仪基本构成

1.3 分离系统

分离系统由色谱柱组成, 它是色谱仪的核心部件, 其作用是分离样品, 所以日常维护色谱柱非常重要, 色谱柱被氧化后, 不能修复。色谱柱主要有两类: 填充柱和毛细管柱。我们实验室主要使用的是毛细管柱。

1.4 控制系统

控制系统主要的任务有: 控制所有温度及时间程序、控制各种检测器 (FID、NPD、FPD) 的自动点火、色谱图的保存与再处理、样品分析条件的保存、程序升温、开关检测器等。

1.5 检测 and 数据处理系统

样品经过色谱柱分离后, 各成分由于保留时间不同, 顺序地随载气进入检测器, 检测器把进入的组分按时间及其浓度或质量的变化转化成易于测量的电信号, 经过必要的放大传递给记录仪或者工作站, 最后得到检测样品的色谱流出曲线及定性、定量曲线, 即色谱图。

气相色谱仪的五个组成部分形成了一个整体, 其中任何一个环节出现问题都会影响实验的准确性。本实验室使用的检测器主要是电子捕获检测器 (ECD) 和火焰光度检测器 (FPD)。使用氮气是钢瓶, 空气和氢气是气体发生器。

我们使用的是珀金埃尔默气相色谱仪, 起初以为牢记工程师的讲解就会得心应手, 可随着时间推移, 实验越做越多, 遇到了问题也层出不穷。今天把遇到的问题

作者简介: 陈晓敏, 女, 1985.3.28, 蒙古族, 籍贯: 内蒙古太仆寺旗, 单位名称: 太仆寺旗农产品质量安全检验检测站, 职位: 职员, 职称: 农艺师, 学历: 硕士研究生, 研究方向: 农产品中农药残留检测, 邮箱: thf402@126.com。

以及解决过程分享一下, 希望会对气相新手有所帮助。

2、火焰光度检测器 (FPD)

FPD检测器相比较ECD来说还算是比较让人满意, 只要平时多注意日常维护。

2.1 氢气发生器的维护

FPD检测器用到了气体有氢气、空气和氮气。如果是氢气发生器, 日常维护就要注意氢气发生器的干燥剂。干燥剂一般是蓝色的, 遇到了水分就会变成粉红色。刚开始做实验发现氢气发生器的干燥剂一只只粉红色, 一只新换的是蓝色的, 我还天真的以为这是仪器本身自带的。只是当时开机后, 氢气发生器偶尔报警, 按照仪器说明书, 进行自检。检查了氢气的连接处是否有漏气的地方, 检查水桶水量是否充足, 发现都正常。后经查询资料发现^[1], 氢气发生器的过滤器如果是硅胶的, 要经常关注干燥剂是否变色。如果变成粉色, 即已经饱和。解决办法就是: 将过滤柱取下, 在120℃的烘箱中进行烘烤两小时, 原先的粉红色变成了蓝色, 重新安装使用。如果当时买回的氢气发生器记录一下过滤柱的颜色, 当变了颜色, 就应该多问问为什么, 对实验有没有什么影响。仪器信息网的张艳丽老师说过, 实验时要准备一个本子, 将仪器每天的情况认真记录下来。所以平时一定要善于发现, 更要勤于记录。

2.2 乐果、氧乐果不出峰

2020年开始做实验, 乐果和氧乐果0.1ppm不出峰, 但之前0.1ppm是出峰的。首先怀疑是这次进的药品有问题, 丙酮之前使用的是分析纯, 这次的是色谱纯。旧丙酮与新丙酮做了对比试验, 结果没有差距。又排查标准溶液, 新旧标准溶液进行比对, 依旧没有问题。根据资料查询^[1], 色谱柱长时间使用, 会被污染。一些极性强的, 比如氧乐果、甲胺磷就会低浓度不出峰, 解决办法就是截柱子。通过截取柱子后, 氧乐果、乐果低浓度出峰了。

2.3 FPD 日常的维护

气相色谱仪要经常维护, 才能避免问题的发生, 将问题及早遏制在摇篮中。像进样口的隔垫, 进样100次后要更换, O形圈要定期进行更换, 否则容易漏气。更换色谱柱一定要注意石墨压环, 否则漏气对基线也会造成一定的影响。实验室进行了一段时间后, 要注意防止色谱柱的污染。有机磷农药中极性强的农药低浓度不出峰, 还会影响加标回收率, 导致回收率增高。

3、电子捕获检测器 (ECD)

3.1 气体

说起ECD检测器真是让我欢喜让我忧。工程师刚安

装没多久, 基线就出现了上漂。开始查找问题, 通过查找资料^[2], 原来ECD检测器对氮气要求严格, 氮气气瓶显示3个大气压, 已经不能供给高纯氮气。赶紧更换氮气钢瓶, 并且每次都确保氮气在5个大气压, 才能确保ECD正常运行。说到这也要提一下氧肼, 这个装置是过滤氮气的氧。有的氧肼装置是三合一的, 也就是除了脱氧还有脱烃和脱水的功能。氧肼也要经常查看, 未经氧化的氧肼是蓝色的, 氧化后是黑灰的(当然可能每家仪器的氧肼的指示颜色不一样, 这就要注意刚安装的氧肼的颜色)。氧肼要经常查看, 避免氧肼失效。我们更换氧肼不长时间, 中间一段时间没怎么做实验, 所以氧肼我觉得不会出现问题, 可事实并非如此。进正己烷走程序升温, 之前是水平的线, 可此次进正己烷却出现了间隔相等, 大小相同的小峰, 感觉不对, 联系工程师。工程师让检查氧肼的颜色, 当时其已经是黑灰色。工程师解释说氧肼失效了, 氮气中的氧气进入, 色谱柱中的固定相原本手牵手, 却被突来的氧气冲散变了个体, 体现在基线上就会出现间隔、大小相同的小峰, 找出问题后关机, 因为ECD检测器的色谱柱最怕氧气, 一旦遭遇氧气, 色谱柱的毁坏是不可恢复的。检测器就像是被氧化的马铃薯, 必须将氧化的膜擦去才能正常工作。后联系工程师上门问题解决。

3.2 O形圈漏气引发的问题

ECD检测器一个阶段出现基线不平稳, 不管是进样还是空走, 基线波动特别大。基线开始会降到看不到, 然后又升起来, 感觉像一口大锅。查找问题发现ECD进样口温度较高使O形圈老化, 漏气会造成基线波动, 更换O形圈, 问题解决。

3.3 称毛引发的问题

每年自治区都会举行能力考核, 眼看着能力考试如期而至, 可我的仪器基线还是不平稳, 进样低浓度也不出峰。考核前一天我还在努力查找问题。把能换的部件都更换了, 直到更换称管时, 自己注意了一下称毛。新买回来的称管中加了称毛, 而且加的很密实, 自己也心疑过会不会影响结果, 但转念一想, 新买的称管既然已经加好了, 一定错不了。再次排除衬垫、色谱柱、O形圈没有问题, 还是怀疑称毛问题。咨询工程师, 工程师说称毛不要加太多, 加的位置在称管的中间偏下, 而且称毛的长度在2-3厘米就可以。现在称管的称毛是工程师所说的几十倍, 不仅影响基线, 更影响标液的的出峰。加入的标液吸附在了称毛上, 进入色谱柱的标液量减少, 甚至没有, 所以影响出峰。实验中必须认真, 必须较真, 不能想当然, 想当然害人不少。

3.4 色谱柱连接长度不够引发的问题

ECD检测器平稳运行不到一段时间, 又出现了新的问题。基线不仅上漂, 稳定的时间在两到三天, 之前的0.05ppm出峰的氯氰菊酯却不出峰。基线电流居高不下, 仪器不稳定, 根本不能实验。基线电流直接反映的是检测器的污染程度。长时间的使用, 可能会使检测器污染, 我们的仪器使用时间还不算太长, 不至于有太高的基线电流而不能做实验, 想来想去怀疑是安装FPD时碰到了ECD (FPD和ECD是前后排列的, 如果安装FPD, 必须拆下ECD, 但是ECD稳定需要很长时间, 又因为能力考核补考在即, 为了能正常实验所以没有拆下ECD而重新安装FPD)。拆下ECD检测器端的色谱柱, 果然发现色谱柱的长度不够, 重新安装, 稳定仪器, 基线电流下降。

结束语

我们仪器是2010年购买的, 进样器还是手动的。有

时出现问题还会抱怨如果是台新仪器就好了。但是转念一想新仪器就不会遇到问题了吗? 由于对仪器认识不够, 日常保养不到位, 不管用什么仪器, 问题还是会出现的, 只是早晚的问题。通过各种问题的出现, 到问题的解决, 每次都能够给自己一次教训, 这期间可能会是时间或者心理上的挑战, 但经过努力也会有不少收获。路漫漫其修远兮, 检测的路还很长, 不出问题的仪器是不可能的, 希望在未来使用仪器的过程中, 能多些耐心, 多些细心。做到经常维护, 经常记录, 能及早的发现问题, 将问题遏制在摇篮里。有了问题也不要怕, 解决问题的过程也是自己成长的过程, 也会有所收获。

参考文献:

- [1] 徐明全, 张艳丽. 气相色谱实战宝典. 2020: 43,56
- [2] 徐明全, 李仓海. 气相色谱百问精编. 2013: 164