

· 监测技术 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.04.003

Multi N/C 2100S 总有机碳分析仪校准方法的建立

王琳, 孙国鼎

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要:以德国 Analytikjena 公司 Multi N/C 2100S 分析仪为例, 研究建立了合理可行的总有机碳分析仪校准方法。在总有机碳分析仪检定规程 JJG 821—2005 的基础上, 增加零点漂移、线性、标准曲线线性和检出限 4 项特性指标, 改变了准确性特性的判定方法。根据仪器的使用频率和稳定性, 建议校准周期不超过 2 年。

关键词: TOC; 总有机碳分析仪; 校准方法

中图分类号: X853

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2011)-04-0009-03

Establishment of the Method for Multi N/C 2100S Calibrating Total Organic Carbon Analyzer

WANG Lin, SUN Guo-nai

(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

ABSTRACT: With Multi N/C 2100S analyzer from Analytikjena, established the method for calibrating total organic carbon (TOC) analyzer. In addition to the parameters in TOC analyzer procedures (JJG821—2005), 4 indexes were added in the method, including zero drift, linearity, correlation with standard curve and examination limit. At the same time, the determination of accuracy was changed. According to the use frequency and stability of apparatus, it is suggested that the calibrating cycle should not be over two years.

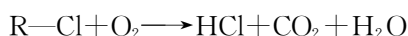
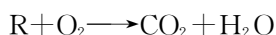
KEY WORDS: TOC; total organic carbon analyzer; calibration method

目前, 国家质量监督检验检疫总局已经发布了总有机碳分析仪检定规程(JJG 821—2005), 但它是针对所有总有机碳分析仪的基本特性制定的通用方法, 而不同型号的仪器具有自己的特性, 特别是一些进口的先进仪器, 其结构更复杂, 测定的参数更多, 所以, 为满足测量要求, 在通用方法的基础上还需增加其他特征计量参数的校准。笔者参照文献[1]、[2], 以及其他相同类型总有机碳分析仪的技术要求, 以德国 Analytikjena 公司 Multi N/C 2100S 分析仪为例, 研究建立了校准方法, 其他型号总有机碳分析仪的校准可以参照实施。

1 测量原理

1.1 Multi N/C 2100S 简要原理

在专用催化剂存在的情况下, 通过热催化高温氧化反应进行消解。样品直接进入填充反应管中高温区, 在载气流中发生高温催化和氧化反应(见下式), 载气同时也是氧化剂。



式中 R 代表含碳的物质。

将高温分解的气体在一个旋管冷凝器中冷却, 在接下来的总无机碳冷凝管中, 冷凝水与测定用气体分离, 经进一步干燥并除去腐蚀性气体后, CO₂测定用气体通过 NDIR(非散射红外检测器), NO测定用气体通过氮氧检测器(CLD 或者 CHD)。样品注入到含酸的 TIC 反应器, 产生的 CO₂被吹扫出来, 用 NDIR 检测器测定无机碳。CO₂或者 NO_x的浓度每秒被测定几次, 可以得到信号随时间变化的峰图。峰面积与测试溶液中 C 或者 N 的浓度成比例。通过使用先前确定的标定

收稿日期: 2011-02-10; 修订日期: 2011-03-03

作者简介: 王琳(1979—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境监测仪器分析工作。

方程则可计算样品中 C 或者 N 的含量。

1.2 Multi N/C 2100S 系统结构

Multi N/C 2100S 分析仪包括以下主要组件:进样组件(本台仪器配有自动进样器)、气体管路系统、燃烧系统、干燥和提纯测量气体组件、检测器、显示和操作元件、接头、电气单元等^[2]。

1.3 技术依据

建立校准方法的主要依据为《水质总有机碳的测定方法——燃烧氧化非分散红外吸收法》(HJ 501—2009)。

2 计量特性的选择

《总有机碳分析检定规程》(JJG 821—2005)中的计量特性只有无机碳、有机碳检测的示值误差(即准确性)^[3],无机碳、有机碳检测重复性和绝缘电阻 3 项指标。根据 1.1 和 1.2 介绍的 Multi N/C 2100S 分析仪的测量原理及系统结构,笔者认为需要增加零点漂移和直线性 2 个指标^[4]。另外,考虑到测量方法的技术要求,还需要增加标准曲线线性和检出限 2 个指标。校准方法中选择的主要技术指标列于表 1。

表 1 校准方法中主要技术指标

名称	技术指标
外观	无影响工作的损伤、变形;各种标识清楚;接插件、开关、旋钮接触良好,机械连接部分紧密牢固
绝缘电阻	大于 20 MΩ
重复性	无机碳、有机碳检测重复性相对标准偏差小于 2%
标准曲线	相关系数大于 0.999
零点漂移	在检定条件下,仪器连续运行 4 h 后,零点漂移小于 2%
直线性	在检定条件下,仪器直线性小于 2%
准确性	国家有证标准物质测定值在保证值范围内
检出限	不同分析方法中规定的限值

3 校准条件的选择

3.1 环境条件

环境温度:15~35 °C;相对湿度:10% ≤ RH ≤ 95%;电源要求:230 V (-15%, +10%), 50 Hz;气体供给:输入压力 2~4 bar;连接软管:外径 6 mm,内径 4 mm。

3.2 校准设备

阻抗计:采用国家规定的直流 500 V 绝缘阻抗计。

3.3 标准物质

有机碳标准储备液($\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$):邻苯二甲酸氢钾标准溶液(GBW(E)080650),中国计量院标准物质研究所,不确定度为 2%。

有机碳标准使用液($\rho=100\ \text{mg/L}$):准确吸取 10.00 mL 有机碳标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水(按 GB 13193—91 方法获得的不含 CO₂ 蒸馏水,以下简称“蒸馏水”)稀释至刻度。

无机碳标准储备液($\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$):无水碳酸钠溶液(GBW(E)080651),中国计量院标准物质研究所,不确定度为 2%。

无机碳标准使用液($\rho=100\ \text{mg/L}$):准确吸取 10.00 mL 无机碳标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。

质控样为国家环境标准样品研究所总有机碳标准样品(GB 07—1967—2005,编号 206504),给定的不确定度达到本校准要求,在其有效期内使用。

4 校准项目及校准方法的选择

4.1 一般检查

外观无影响工作的损伤、变形;各种标识清楚;接插件、开关、旋钮接触良好,机械连接部分紧密牢固。钢瓶(氧气)及连接处、仪器及所有接头紧密,不漏气;燃烧管内填充正确并且无堵塞现象,计量泵管中无空气泡,蠕动泵无漏液现象;自动进样器的活塞位置正确,丝杆上没有脏污,针不弯曲,位置正确;铜丝或银丝变黑程度没有超过 2/3。加满体积分数为 10% 的磷酸和浓度为 2 mol/L 的盐酸。

4.2 试验准备及校正

开机预热 10~15 min,确认仪器各部件处于正常工作状况。绘制总碳和总无机碳标准曲线,其相关系数满足标准曲线的要求。

4.3 性能试验方法

4.3.1 绝缘电阻

仪器不连接供电电源,联通其电源开关,将绝缘电阻表的一个接线端子接到电源插头的相线

上,另一接线端子接到仪器的接地端上,用绝缘电阻表测量仪器的绝缘电阻。

4.3.2 重复性

在3.1的试验条件下,测定零点校正液(蒸馏水)6次,各次指示值的平均值作为零点值。在相同条件下,测定中间标准溶液6次,计算6次量程测定值的相对标准偏差^[5]。结果应符合重复性的要求。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$C_V = \frac{S}{\bar{C}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: S ——标准偏差; C_i ——第*i*次测量值(已减去空白测量值); \bar{C} ——*n*次测量值的算术平均值(已减去空白测量值);*n*——测量次数; C_V ——相对标准偏差。

4.3.3 零点漂移

用零点校正液(蒸馏水),连续测定4 h。利用该段时间内的初期零值(最初的3次测定值的平均值),计算最大变化幅度相对于量程值的百分率,其结果应符合零点漂移的要求。

$$Z_d = \frac{D_{\max} - D_{z_0}}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中: Z_d ——零点漂移; D_{\max} ——*n*次测量中的最大绝对值; D_{z_0} ——测量开始时仪器示值的绝对值; R ——仪器最低量程档的量程值。

4.3.4 线性

导入中间值标准溶液,在指示值稳定后,读取测量值。求出该量程测量值对应的总有机碳浓度与标准溶液的总有机碳浓度之差相对于量程值的百分率。其结果应符合线性的要求。

$$A = \frac{D_i - D_b}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式中: A ——线性; D_i ——标准溶液测量值; D_b ——标准溶液理论值; R ——仪器最低量程档的量程值。

4.3.5 检出限

通过分析一个标准样品来计算,该样品浓度为预期方法检出限的2~3倍。对这个样品进行7次连续平行测定,按以下计算方法计算:

$$MDL = t_{(n-1), (1-\alpha)} \times S \quad (5)$$

当 $n=7, \alpha=0.01, t_{(n-1), (1-\alpha)}=3.14$

式中: MDL ——检出限; t —— t 分布系数; S ——平行测定的标准偏差。

4.3.6 准确性

《总有机碳分析检定规程》(JJG 821—2005)中无机碳、有机碳检测的准确性是以示值误差的形式表示的,在实际工作中可以使用国家有证标准物质,其证书上给出了保证值范围,所以只要结果在保证值范围之内就说明测量的准确性已经达到要求。这种判定方法更加方便实用。

笔者制定的准确性判定方法为:选择1~3个浓度水平的国家有证标准物质,分别平行测定6次,计算其平均浓度,其结果在保证值范围内即为合格。

5 校准周期的选择

考虑到 Multi N/C 2100S 分析仪的使用频率和稳定性,建议校准周期不超过2年。在2次校准之间应对仪器进行期间核查。

6 结语

根据以上校准方法,对 Multi N/C 2100S 总有机碳分析仪进行校准,检定结果表明:该仪器的绝缘阻抗大于20 M Ω ;零点漂移为1.9%;定量重复性:50 mg/L时,相对标准偏差为0.05%;检出限为0.5 mg/L;工作曲线相关系数为0.9997;国家有证标准物质的测定值在保证值范围内。说明仪器达到该类型仪器的性能要求。实践证明,所建校准方法便于操作,能够满足环境监测测量要求。

[参考文献]

- [1] TJ/T 104—2003,总有机碳(TOC)水质自动分析仪技术要求[S].
- [2] Analytikjena 公司. Multi N/C 2100S 分析仪说明书[Z]. 2007.
- [3] JJG 821—2005,总有机碳分析检定规程[S].
- [4] JJF 1071—2000,国家计量校准规范编写规则[S].
- [5] 金可勇,王亮梅,俞海英,等. 用于水处理分析的总有机碳分析仪自校方法[J]. 水处理技术, 2007, 33(4): 89-91.