

元素分析仪气路维修改造案例

苏静^{1, 2}

(1.中国科学院深海科学与工程研究所分析测试中心, 海南 三亚 572000; 2.崖州湾深海科技大型仪器共享平台, 海南 三亚 572000)

摘要: 氦气节省模块 (HeM) 使赛默飞新一代元素分析仪 (EA-isolink) 氦气使用量大为节省, 工作时可以使载气流速降低至 50 mL/min。由于样品批量测试致使 HeM 长时间工作, 可能会导致模块某一电磁阀损坏, 使元素分析仪载气检漏不能通过, 影响测试。基于此问题需整体更换 HeM 模块, 但配件价格昂贵, 为此实验室通过重新维修改造元素分析仪相关气路, 短接 HeM 模块, 与零本底自动进样器联用, 同样达到氦气节省目的, 并且低成本使元素分析仪正常运行。

关键词: 元素分析仪; 氦气节省模块; 气路维修改造

同位素质谱仪的常用外设—元素分析仪, 简单易操作且使用率极高, 但其载气氦气消耗量一直是实验室的潜在成本问题。本实验室配备新一代有机元素分析仪(赛默飞, EA Isolink), 与常规元素分析仪(赛默飞, Flash 2000)相比, 引入了氦气节省(HeM)模块。气体分流装置安装在除水阱和色谱柱之间。分流模式由机械调节, 一般调节设定为 130 mL/min 和 50 mL/min。在完整测试过程中正常载气流量 150—180 mL/min, 固体或者液体进样后经反应管氧化还原反应产生分析气体后, 分析模式下 HeM 的 EV2 阀开启(切换时间通过软件设定), 150—180 mL/min 载气直接分成了 100—130 mL/min 和 50 mL/min, 其中 50 mL/min 流经色谱柱, 100—130 mL/min 则合并到参比气体(吹扫)气中, 如图 1, 2 所示。当所有分析气体流动到色谱柱上时, 载气节省模式自动打开, EV2 阀关闭, 载气降自动设定为 50 mL/min, 吹扫流量保持在其原有设定值 70 mL/min。

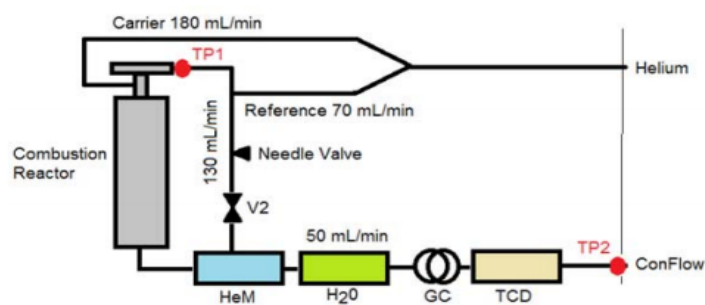


图 1 氦气节省模式流速示意图

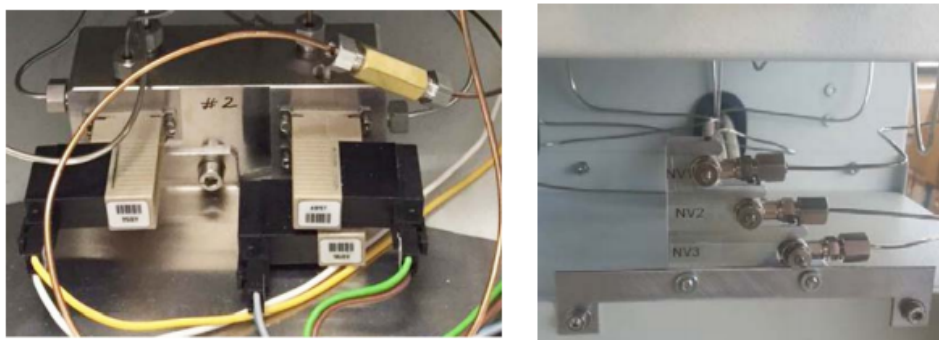


图 2 机械分流针阀控制及载气节省模块实物图

1 出现问题

EA-isolink 长时间测试时，发现使用仪器载气检漏功能时，流速一直为其设定流速（100mL/min），不能降低至 5mL/min 以下。针对元素分析载气检漏不通过问题，先根据之前经验对故障进行问题排查。一般漏气问题需要顺着气路排查，反应管，干燥管接口，色谱柱接口，检测器接口，自动进样器等；其次是管路硬件中电磁阀接口。

2 问题排查

根据以上思路，对元素分析仪接口逐步进行分析排查，用气体流量计测试各个接口流速，发现流速正常。与工程师沟通过后，发现可能是 HeM 电磁阀 EV2 阀漏气，在分流时漏气到另一条管路中（裂解管路），这种情况不能通过流量计流速大小去判断。确定是否为 HeM 电磁阀 EV2 阀漏气，需要手动将元素分析仪器上方标示的一号及四号口全部堵死，设定正常流速，等待一段时间发现流速降低，但执行载气检漏时流速降不下来，就可以判定。

3 确认问题

氦气节省模块由三个电磁阀控制，长时间使用后较易损坏，不宜维修，需整体更换，价格较贵，且影响测试进行。因此对元素分析 EA IsoLink 部分气路进行更改，使其气路接近常规元素分析仪（Flash 2000），尝试短接整个 HeM 阀体及上方氦气针阀控制，将经反应管生成分析气流气路直接接到干燥管上，并将经 TCD 检测器排除气流气路接到裂解炉管路上，具体气路见图 3。短接上述气路后，对元素分析仪重新进行检漏程序，发现载气在 60s 内由原来 100mL/min 降至 3mL/min，检漏功能通过。



图 3 改装载气节省模式线路图

4 维修改造后测试方法调试及测试结果

仪器线路的改变，势必会影响色谱出峰的时间快慢，这就需要载气流速与色谱柱温的配合。线路改造前，载气流速为 150mL/min，吹扫气为 60mL/min，维修改造后，配合零本底自动进样器，氧化还原管径为 18 mm，色谱柱尺寸为 1/8 英寸，尝试变化载气流速 80mL/min、90mL/min、100mL/min，色谱柱温度 50°C、55°C、60°C，根据实际 N₂、CO₂ 出峰时间差与峰宽去调整，目前尝试出最适条件载气流速为 80mL/min，柱温箱温度为 60°C，吹扫气流速为 10mL/min。按照新设定方法对国际标样重新测定，测试谱图出峰情况如下图 4，一个完整的流程氦气使用量由维修改造前的 1314.17mL 降低至 712.5mL，节省约 1 倍氦气使用量，降低了测试成本。

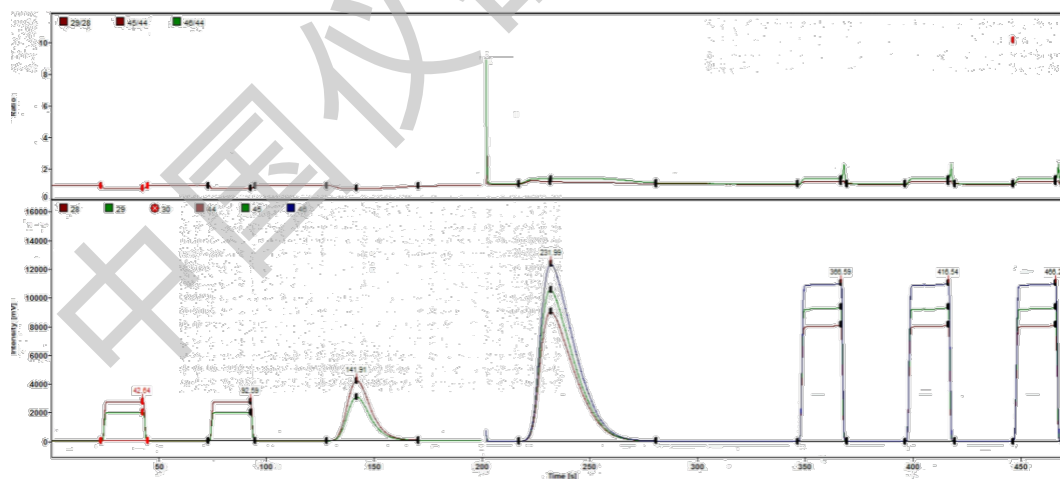


图 4 维修改造后 C/N 模式出峰色谱图

表 1 维修改造前后氦气使用量对比

改装前		改装后	
载气 (mL/min)	吹扫气 (mL/min)	载气 (mL/min)	吹扫气 (mL/min)
前 200s 为 150,	60	整个测试 475s 为 80	10
后 335s 为 50			
维修改造后节省约 1 倍氦气使用量			

利用的国际标准物质 USGS40 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为-26.39‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ 为-4.52‰) 及实验室标样 ACET ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为-26.48‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ 为-5.03‰), 在同一测量条件下, 对标准物质及样品进行重复测定, 测试过程按照方法中样品分析的全部步骤进行处理和测定, 分别计算标准样品中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ 的平均值、标准偏差及样品的平行偏差, 详见表 2 及 3。

表 2 标准样品碳氮同位素值及精度

No.	USGS40		ACET	
	$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)
1	-4.43	-26.35	-5.09	-26.49
2	-4.45	-26.37	-5.08	-26.54
3	-4.53	-26.33	-5.00	-26.58
4	-4.56	-26.43	-5.05	-26.40
5	-4.54	-26.46	-5.05	-26.45
6	-4.50	-26.42	-4.94	-26.47
7	-4.48	-26.51	-4.91	-26.56
8	-4.49	-26.49	-4.97	-26.46
9	-4.43	-26.46	-5.01	-26.50
10	-4.52	-26.50	-5.09	-26.43
Avg.(‰)	-4.49	-26.43	-5.02	-26.49
STD.(‰)	0.05	0.06	0.06	0.06

表 3 沉积物样品碳氮同位素值及精度

名称	TN	$\delta^{15}\text{N}_{\text{V-air}}$	TC	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$	TN(%)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{V-air}}$	TC(%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$
	(%)	‰	(%)	‰	平行	‰	平行	‰
					偏差	标准偏差	偏差	标准偏差
1	0.05	4.96	0.50	-16.95	0.00	0.11	-0.01	0.00
1-1	0.05	5.12	0.51	-16.95				
2	0.11	10.39	0.65	-20.16	0.00	0.08	0.00	0.01
2-1	0.10	10.50	0.65	-20.17				
3	0.09	10.52	0.85	-12.59	0.00	0.09	0.03	0.05
3-1	0.09	10.65	0.82	-12.51				
4	0.02	9.20	0.16	-19.08	0.00	0.16	0.00	0.20
4-1	0.02	9.43	0.16	-18.79				
5	0.04	7.03	0.29	-21.26	0.00	0.09	0.00	0.03
5-1	0.04	7.15	0.29	-21.30				
6	0.03	5.80	0.19	-22.54	0.00	0.09	0.00	0.05
6-1	0.03	5.66	0.19	-22.62				

上表结果碳同位素测定允许偏差 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}\text{‰}\leq\pm 0.20\text{‰}$ ， $\delta^{15}\text{N}_{\text{V-air}}\leq\pm 0.20\text{‰}$ ，碳含量再现性 R 范围为 0.00-0.05%，氮含量再现性 R 范围为 0.00-0.01%，均满足国标 GBT42490-2023 规定。

5 小结

通过维修改造元素分析仪，将 HeM 模块短接，配合配合零本底自动进样器使用，解决了更换 HeM 模块电磁阀损坏问题，节约成本，并且对测试峰型及分析结果没有造成影响，同位素平均值及标准偏差均符合要求，方法的精密度均较好，证明此次维修改造准确可靠。