

LNG 实验室气相色谱期间核查实践

赵秀娟 (中石油江苏液化天然气有限公司, 江苏 南通 226000)

摘要: 期间核查是指在两次检定/校准期间, 为保持仪器设备检定/校准状态的可信度对其进行的核查。期间核查是实验室及时发现问题, 降低质量风险的有效方式, 本文基于气相色谱在使用过程中容易产生的问题, 结合 JJG700-2016 气相色谱仪检定规程, 确定了气相色谱仪期间核查的内容, 介绍了 2 种气相色谱仪准确度的核查方法: 留样再测法和有证标准物质法。

关键词: 气相色谱; 期间核查; 基线噪声; 留样再测; 有证标准物质

期间核查分为定期核查和不定期核查。期间核查主要对象包括: 使用年限较长, 其计量性能稳定性和可靠性下降, 即稳定性变差、漂移较大的测量设备; 使用非常频繁的测量设备; 经常携带到现场进行检测以及在恶劣环境下使用的测量设备; 测量重要、关键项目数据和对测量准确度要求较高的测量设备。

LNG 贸易以热值作为结算依据。到港的 LNG 经由卸料总管进入储罐, 在全速卸料之后、减速卸料之前, 采取有代表性的 LNG 汽化为天然气, 利用气相色谱分析其组成, 再根据组成计算 LNG 的密度和单位质量热值, 因此分析结果的准确度, 会直接影响 LNG 贸易计量交接的数量。而作为分析 LNG 组分的气相色谱是 LNG 实验室的关键设备, 其在两次校准之间保持可信状态, 至关重要。

1 试验部分

1.1 试验仪器及方法

试验仪器: 安捷伦 7890A 气相色谱分析, 检测器: TCD (热导检测器), FID (氢火焰离子化检测器)。

试验方法: ISO 6974-3:2018。

气相色谱主要包括气路系统(载气系统)、进样系统、色谱柱系统、检测器、温控系统及数据处理和计算机控制系统。天然气样品进入进样系统, 经过定量环定量, 进入色谱柱, 即色谱的分离系统, 柱 1 (固定相为 Haye Sep R) 将氢气、氦气、氧气、氮气、甲烷分离出来, 使其进入柱 2 (固定相为 13X) 进一步分离, 并通过 TCD 检测器定量。甲烷被分离出来后, 滞留在柱 1 中二氧化碳、C₂-C₈ 则利用升温程序, 从柱 1 中一一被分离出来, C₂、C₃ 通过 TCD 检测器定量, C₄-C₈ 通过 FID 检测器定量, 具体流程见图 1, 气路通过六通阀门切换。

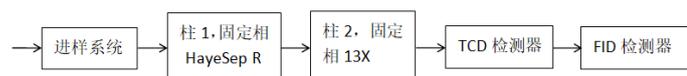


图 1 色谱分析流程图

1.2 试剂及环境要求

载气为氩气, 不含水和氧气, 纯度一般不低于 99.99%; FID 检测器的燃气氢气, 不含腐蚀性气体和有机物, 纯度不低于 99.99%, FID 检测器的助燃空气要求不含烃类杂质。

环境温度: 5~35℃, 环境相对湿度: 20~85%, 室内不得存放与试验无关的易燃、易爆和强腐蚀性的物质, 应无机械振动和电磁干扰。

2 仪器期间核查内容确定

实验室根据实际需要制定年度期间核查计划, 明确气相色谱的校准时间、校准周期、核查频次、核查内容、核查方法和判定准则。核查频次可根据气相色谱的日常使用状况、上次校准结果等因素确定。

仪器设备的期间核查应结合设备的实际使用情况进行, 并不需要对检定规程、校准规范的所有项目进行核查。气相色谱的期间核查是指计量特性期间核查, 包括准确性期间核查和其他计量特性期间核查。根据 JJG 700-2016 气相色谱仪检定规程, 气相色谱仪在使用中进行检查时, 应该检查以下项目: ①基线噪声; ②基线漂移; ③灵敏度; ④检测限; ⑤定性重复性; ⑥定量重复性。由于气相色谱在使用过程中容易产生基线漂移, 结合实验室实际, 并考虑检测结果的准确性, 气相色谱仪期间核查内容为: ①基线噪声; ②基线漂移; ③定性重复性; ④定量重复性; ⑤准确性。

3 期间核查

3.1 基线噪声和漂移

进入安捷伦气相色谱工作站, 根据 JJG700-2016 规定的检定条件进行仪器参数设定, 记录基线 30min, 在安捷伦工作站进行报告设置, 直接读取基线噪声和漂移。

3.2 定性重复性和定量重复性

连续测量天然气样品 7 次, 由于 TCD、FID 分别测定不同的组分, 以连续 7 次甲烷、正丁烷的保留时间和峰面积的相对标准偏差 RSD 分别表示 TCD、FID 检测器的定性重复性和定量重复性, 检测结果见表 1, 计算公式如下:

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: RSD 为定性(定量)测量重复性的相对标准偏差; n 为测量次数; x_i 为第 i 次测量的保留时间或者峰面积; \bar{x} 为 7 次进样的保留时间或峰面积算数平均值。

表1 定性和定量重复性检测结果

次数	甲烷		正丁烷	
	保留时间, min	峰面积, pA*s	保留时间, min	峰面积, pA*s
1	5.138	46085	22.429	135747
2	5.138	46092	22.428	135669.1
3	5.138	46086.1	22.428	135642.3
4	5.138	46091.3	22.428	135760.8
5	5.139	46075	22.428	135661.5
6	5.138	46066.5	22.429	135570.2
7	5.139	46048.6	22.429	135604.9

由式1计算得：TCD检测器的定性重复性为：0.009%，定量重复性为：0.03%，FID检测器的定性重复性为：0.002%，定量重复性为：0.05%。

根据JJG 700-2016对气相色谱计量性能要求，对以上核查内容进行判定，结果见表2。

表2 计量性能核查结果

项目	TCD 检测器	FID 检测器	规范要求	结果判定
基线噪声	0.14 uV	0.29 pA	TCD: ≤ 0.1 mv FID: ≤ 1 pA	合格
基线漂移	1.1 uV	0.49 pA	TCD: ≤ 0.2 mv FID: ≤ 10 pA	合格
定性重复性	0.009%	0.002%	≤ 1%	合格
定量重复性	0.03%	0.05%	≤ 3%	合格

3.3 仪器的准确性核查

气相色谱的准确性是指气相色谱测量的天然气样品的测得值与其真值间的一致程度。采用两种方法对气相色谱的准确度进行核查，一种方法是留样再测法，另一种方法是有证标准物质法。

3.3.1 留样再测

留样再测法是用相同的设备和相同的方法在一定时间间隔内进行重复测量，通过比较两次测量结果的一致性，来判断测量设备当前的状态。当气相色谱经检定机构校准合格后，在短时间内取2个天然气平行样，并对其中一个样品进行测量，测量结果记为 y_1 ，并妥善保存另一样品，在期间核查时测量第二个样品，结果记为 y_2 ，并以分析方法ISO 6974-3:2018规定的再现性限R作为判定依据，即：

$$|y_1 - y_2| \leq R$$

留样再测结果见表3。

表3 留样再测结果

项目	y_1 , mol/mol	y_2 , mol/mol	平均值	再现性限	结果评价
N ₂	0.153	0.156	0.155	0.004	满意
C ₁ H ₄	95.260	95.262	95.261	0.086	满意

C ₂ H ₆	3.384	3.380	3.382	0.033	满意
C ₃ H ₈	0.729	0.728	0.729	0.011	满意
I-C ₄ H ₁₀	0.259	0.259	0.259	0.005	满意
N-C ₄ H ₁₀	0.206	0.206	0.206	0.004	满意
I-C ₅ H ₁₂	0.009	0.009	0.009	0.000	满意

3.3.2 有证标准物质法

实验室购买的中国测试技术研究院的天然气气体标准物质，属于二级标准物质，可用于气相色谱的校准、检验分析方法的评价、分析结果的仲裁。将该标准气体作为普通天然气样品，使用气相色谱对该标准物质进行检测，以标准物质的检测结果是否在标准物质证书规定的相对不确定度范围内为依据，即：

$$|y_{ref} - y| \leq U, U=1\%, k=2$$

式中： y_{ref} 为参考值， y 为检测值， U 为相对不确定度。相关结果见表4。

表4 有证标准物质核查结果

项目	y_{ref} , mol/mol	Y , mol/mol	相对不确定度, U	结果评价
N ₂	0.261	0.263	1%	满意
C ₁ H ₄	91.7538	91.750	1%	满意
C ₂ H ₆	5	5.001	1%	满意
C ₃ H ₈	2	2	1%	满意
I-C ₄ H ₁₀	0.394	0.394	1%	满意
N-C ₄ H ₁₀	0.395	0.395	1%	满意
I-C ₅ H ₁₂	0.0981	0.098	1%	满意
N-C ₅ H ₁₂	0.0981	0.098	1%	满意

4 结束语

气相色谱的准确性核查接近最大允许误差时，则应加大核查频次或者采取其他有效措施，必要时进行再校准，对设备的计量性能做进一步验证。期间核查不合格时，应及时申请检修和校准，对先前检测结果也应重新评估。气相色谱完成校准后也应对其进行核查，确保各个参数符合检测方法规定，保证检测工作的正常进行。

参考文献：

- [1] RB/T 143-2018. 实验室化学检测仪器设备期间核查指南[S]. 中国国家认证认可监督管理委员会, 2018.
- [2] 刘运峰, 赵华, 等. 检测/校准实验室设备期间核查的理解与实施[J]. 中国检验检测, 2018, 26(01): 47-48.
- [3] JJG 700-2016. 气相色谱仪检定规程[S]. 国家质量监督检验检疫总局, 2016.

作者简介：

赵秀娟(1987-), 女, 汉族, 陕西西安人, 工程师, 本科, 单位: 中石油江苏液化天然气有限公司, 研究方向: 天然气分析与计量。