

气相色谱法检测无水肼 中水含量的不确定度评定

孟洪波, 王亚军, 方 涛
(北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘 要: 对气相色谱法检测无水肼中水含量过程的不确定度进行评定, 系统分析检测过程中不确定度来源和各不确定度分量对分析结果的影响, 通过对不确定度的分量进行分析和合成, 可知标准溶液配制的过程、标准曲线的拟合和测量样品时的重复操作带来的不确定度分量是影响无水肼中水含量测定不确定度的主要来源。

关键词: 气相色谱法; 无水肼; 水含量; 不确定度分量分析

中图分类号: V511-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2011) 03-0068-05

Uncertainty evaluation of detecting the water content in anhydrous hydrazine with gas chromatography

MENG Hong-bo, WANG Ya-jun, FANG Tao

(Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: The uncertainty existing in the whole procedure of determining the water content in anhydrous hydrazine by gas chromatography was studied. The source of the uncertainty produced in the process of detection and influence of each component uncertainty are analyzed systematically. Each component of uncertainty was evaluated and synthesized. The results show that the uncertainty component produced by the repeat operation during the preparation of standard solution, fitting of standard curves and detection of sample is the major source which affects the uncertainty determination of the water content in anhydrous hydrazine. This work can provide the effective and credible data for the determination of water content in anhydrous hydrazine.

Keywords: gas chromatography; anhydrous hydrazine; water content; analysis of uncertainty component

收稿日期: 2011-02-23; 修回日期: 2011-03-17

作者简介: 孟洪波 (1982—), 男, 工程师, 硕士, 研究领域为液体推进剂研发

0 引言

测量不确定度定义为表征合理地赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数, 是判定测量结果质量的依据。随着近几年不确定度分析在化学分析方面受到越来越多的重视, 无论是校准实验室还是测试实验室都应该建立并实施测量不确定度的评估程序, 以确保测试结果的准确性和可靠性。

无水肼是一种可贮存的高能液体燃料, 主要用作卫星和飞船的单组元推进剂, 水含量是无水肼检测中非常重要的一项指标, 会影响到火箭发动机的动力性能以及卫星的寿命。因此, 研究无水肼中水含量检测过程中的不确定度可以保证检测结果的有效性和合理性, 同时也为无水肼中水含量的测定提供有效、可靠、可溯源的测量结果。本文结合实际操作条件和具体情况对色谱法检测无水肼中水含量的不确定度进行评估。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

岛津 GC2010 气相色谱仪 TCD 检测器, 带岛津色谱工作站, 日本岛津公司;

电子天平 AE-200, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

微量进样器 1 μL , 上海安亭微量进样器厂;

去离子水, 符合“GB/T 6682”二级水标准;

无水肼, 符合“GJB 98”出厂指标;

钳口顶空瓶 15 mL, 其铝盖和橡胶垫与无水肼一级相容。

1.2 标准溶液的配制

称取无水肼 10 g 于 15 mL 钳口顶空瓶中, 准确至 0.1 mg, 然后用注射器分别加入不同量的去离子水, 共配制 7 个不同水含量的系列标准溶液, 标准溶液摇匀放置 12 h 后进行检测。

1.3 分析条件

GDX-403 不锈钢色谱柱 2 m \times 4 mm I.D.; 载气: 高纯 H_2 ; 流速: 20 mL/min; 柱温: 100 $^\circ\text{C}$;

检测器温度: 100 $^\circ\text{C}$; 进样口温度: 160 $^\circ\text{C}$, 进样量: 0.6 μL ; 电流: 80 mA。

1.4 模型建立

在上述分析条件下, 把不同水含量的无水肼标准溶液迅速注入气相色谱, 同一样品重复 3 次, 取其峰高, 以水的峰高平均值为纵坐标, 以加入的水含量为横坐标, 得到未校正的标准曲线, 过原点作一条与其平行的曲线, 便得到校正标准曲线。标准曲线的回归方程为: $y=bx+a$ 。无水肼中水含量 $x=(y-a)/b$, 其中 y 为水的峰高值, x 为水含量, b 为斜率, a 为截距。

2 结果与分析

对无水肼水含量的检测过程进行分析, 其不确定度的主要来源为: 重复测定样品带来的 A 类不确定度, 配制标准曲线时加入水和无水肼时的称量引入的不确定度, 微量注射器进样时引入的不确定度, 通过标准曲线得到无水肼中水实际浓度时引入的不确定度, 气相色谱处理软件引入的不确定度。气相色谱在对无水肼样品进行检测时, 不进行前处理, 因此不会因前处理带来不确定度, 根据不确定度的传递规律, 其相对合成标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(C)=\sqrt{u_{\text{rel}}^2(A)+u_{\text{rel}}^2(m)+u_{\text{rel}}^2(C_0)+u_{\text{rel}}^2(S)+u_{\text{rel}}^2(GC)}$$

式中: $u_{\text{rel}}(C)$ 为无水肼中水含量的相对标准不确定度, $u_{\text{rel}}(A)$ 是重复测定样品引入的相对标准不确定度, $u_{\text{rel}}(m)$ 为配制标准曲线时引入的相对标准不确定度, $u_{\text{rel}}(C_0)$ 是拟合曲线引入的相对标准不确定度, $u_{\text{rel}}(S)$ 是微量注射器进样引入的相对标准不确定度, $u_{\text{rel}}(GC)$ 是气相色谱处理软件处理色谱数据时引入的相对标准不确定度。

3 测定无水肼中水含量的不确定度分量

3.1 A 类不确定度

A 类不确定度即重复测定样品产生的相对标准不确定度, 对无水肼样品中的水含量测定结果见表 1。

表 1 重复进样的不确定度计算

Tab. 1 Calculated results of uncertainty of repeat determination

	1	2	3	4	5	6
$x_i/\%$	0.62	0.61	0.63	0.64	0.63	0.61
$\bar{x}/\%$	0.62					
\bar{S}	0.0048					
$u_{\text{rel}}(A)$	0.008					

其中, $\bar{S} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$; $u_{\text{rel}}(A) = \frac{\bar{S}}{\bar{x}}$; x_i 为无水肼中水含量的每次测量值; \bar{x} 为无水肼中水含量测量平均值。

3.2 标准溶液配制引起的不确定度

在整个标准溶液配制过程中, 采用最小分度 0.1 mg 的电子天平, 允许的最大误差 0.2 mg,

四角误差 0.3 mg, 重复性误差 0.1 mg, 线性分量采用矩形分布转化为标准不确定度为: $0.2 \text{ mg}/\sqrt{3} = 0.11 \text{ mg}$, $0.3 \text{ mg}/\sqrt{3} = 0.17 \text{ mg}$, $0.1 \text{ mg}/\sqrt{3} = 0.058 \text{ mg}$, 则相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m) = \sqrt{0.11^2 + 0.07^2 + 0.058^2} = 0.21 \text{ mg}$ 。

因暂无水肼水含量标准物质, 因此无水肼基体的水含量通过标准曲线平移得到, 在标准溶液配制过程中, 先将 10 g 左右的无水肼放入 15 mL 的钳口顶空瓶中, 通过称量可得到加入的无水肼的质量, 再加入一定量的去离子水, 进行称量, 可得到加入去离子水的质量, 将加入的去离子水与加入的无水肼与水相除可得到加入的水含量。

配制标准溶液加入的水量分别为: 0.015 g, 0.049 g, 0.061 g, 0.083 g, 0.110 g, 0.130 g, 0.150 g, 引入的不确定度见表 2。

表 2 配制标准溶液各浓度点的相对标准不确定度

Tab. 2 Relative uncertainty of each concentration point of standard solution

加入水的质量/g	0.015	0.049	0.061	0.083	0.110	0.130	0.150
相对不确定度	0.014	0.0043	0.0034	0.0025	0.0019	0.0016	0.0014

加入的无水肼都在 10 g 左右, 则相对不确定度为 $0.21 \text{ mg}/10 \text{ g} = 0.000021$ 。

配制标准溶液引入的合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$ 为

$$u_{\text{rel}}(m) = \sqrt{0.014^2 + 0.0043^2 + 0.0034^2 + 0.0025^2 + 0.0019^2 + 0.0016^2 + 0.0014^2 + 0.000021^2 \times 7} = 0.016$$

3.3 微量进样器引起的不确定度

根据厂家说明书, 1 μL 微量进样器的误差为 5%, 线性分量采用三角形分布转化为标准不确定度为: $0.05 \mu\text{L}/\sqrt{6} = 0.02 \mu\text{L}$ 。分析过程中, 采用 1 μL 的微量进样器取 0.6 μL 无水肼样品注入色谱进行分析。微量进样器在进样过程中引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(S) = 0.02 \mu\text{L}/0.6 \mu\text{L} = 0.03$, 但是做标准曲线和实际样品时, 由于在同一台色谱仪上, 由同一人进行手动进样, 其带来的不确定度相抵消, 因此微量进样器带来的不确定度可忽略。

3.4 工作曲线拟合引起的不确定度

通过标准曲线求 C_0 时产生的不确定度 $u(C_0)$, 用气相色谱 TCD 法测定标准无水肼水含量得峰高的响应值, 每个浓度测 3 次, 结果见表 3。

线性相关系数 $r = 0.9989$, 通过曲线平移可得到无水肼基体的水含量为 0.20%, 对无水肼样品进行 6 次测量结果见表 1, 得到其水含量为 $C_0 = 0.62\%$, 计算其不确定度过程如下

$$u(c_0) = \frac{S_R}{B} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}$$

式中: $S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (B_0 + B_1 C_i)]^2}{n-2}}$; B_1 为斜率;

p 为样品溶液测定次数; n 为标准系列测定的次数; C_0 为无水肼样品中水含量的测量值; C_i 为标准曲线中不同浓度的无水肼水含量测量值; \bar{C} 为标准曲线中不同浓度的无水肼水含量测量平均值; A_i 为标准系列溶液的峰高响应值。

其中, $B_1=13366$, $B_0=86$, p 为 3 次, n 为

21 次, 则 $\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 = 1.06$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (B_0 + B_1 C_i)]^2}{n-2}} = 103.71$$

最后可得到 $u(C_0)=0.0051$ 。

相对标准不确定度

$$u_{rel}(C_0) = \frac{u(C_0)}{C_0} = \frac{0.0013}{0.621} = 0.0082$$

表 3 标准无水肼水含量的响应值

Tab. 3 Response values of water content in standard anhydrous hydrazine

浓度/%	响应值/ μs		
	1	2	3
0.35	4772	4433	4472
0.65	8357	8489	8022
0.81	11907	10453	10353
0.99	13306	13837	13731
1.18	15445	15525	15237
1.36	17967	18891	18148
1.56	20519	20813	20225

3.5 气相色谱处理软件引起的不确定度

由于对得到的色谱峰高由色谱处理软件得到, 其有效数字为 4~5 位, 虽最后一位数字可能带来不确定度, 但此分量对合成不确定度的影响很小。因此, 由色谱处理软件对峰高积分引起的不确定度可忽略不计。

3.6 合成标准不确定度

无水肼水含量测量过程中的不确定度分量见

表 4, 合成相对标准不确定度 $u_{rel}(C)$ 为

$$u_{rel}(C) = \sqrt{u^2(A) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(C_0)} \\ = \sqrt{0.019^2 + 0.000021^2 + 0.0082^2} = 0.02$$

由实验数据得到无水肼中水含量的 $\bar{x}=0.62\%$, 则合成标准不确定度 $u(C)$ 为 $u(C) = u_{rel}(C) \times \bar{x} = 0.02 \times 0.62\% = 0.013\%$, 取 $u(C)=0.002\%$ 。

表 4 无水肼水含量检测中的不确定度分量评定

Tab. 4 Evaluation of uncertainty component in determination of water content in anhydrous hydrazine

名称	来源	相对标准不确定度
$u_{rel}(A)$	A 类	0.008
$u_{rel}(m)$	标准曲线配制	0.016
$u_{rel}(S)$	微量注射器	忽略
$u_{rel}(C_0)$	标准曲线拟合	0.0082
$u_{rel}(GC)$	气相色谱处理软件	忽略

3.7 扩展不确定度

取置信水平为 95%, 则 $k=2$, 因此, 无水肼中水含量测定的扩展不确定度 $u(C)$ 为: $u(C) = k \times u(C) = 2 \times 0.02\% = 0.04\%$ 。

3.8 分析结果

对于无水肼样品 $C_0=0.62\%$, 其水含量的分析结果可表示为 $(0.62 \pm 0.04)\%$ 。

4 讨论

通过用气相色谱法对无水肼中水含量进行检测, 并对其不确定度来源进行分析得出: 标准溶液配制的过程、标准曲线的拟合和测量样品时的重复操作是气相色谱法检测无水肼中水含量的主要不确定度来源, 该分析方法的测量不确定度为 0.04%, $k=2$ 。

因此在无水肼水含量的检测过程中, 应采取相应的措施减小不确定度。为减少标准溶液的配制和标准曲线的拟合带来的不确定度, 可采用精密密度更高的称量工具进行标准曲线的配制。此外, 若用不同浓度的无水肼水含量标准物质来代

替标准溶液的配制,也可消除标准溶液配制和标准曲线拟和带来的不确定度。为减少重复操作带来的不确定度,可增加每个样品的进样次数。同时,如配备自动进样器,也可减少拟合标准曲线和测量样品的重复操作带来的不确定度。

参考文献:

- [1] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中的不确定度评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [2] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- [3] 中国质量技术监督局. JJF 1059-1999 测量不确定度的评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [4] 王彦刚. 化学实验室仪器分析法不确定度的计算[J]. 计

量技术, 2003(11): 54-56.

- [5] 刘智敏. 不确定度及其实践[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [6] 林奎明. B 类不确定度计算方法的探讨 [J]. 计量技术, 2000(3): 52-54.
- [7] 岳香梅, 王纪龙. 测量不确定度的 A 类和 B 类评定[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2007, 23(1): 28-30.
- [8] ISO. 国际通用计量学基本术语[S]. 第 2 版. 鲁绍真译. 北京: 中国计量出版社, 1993.
- [9] 张素娟. 气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯含量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 151-153.
- [10] 林冬云. 气相色谱法测定蔬菜中甲胺磷农药残留量的测量不确定度评定[J]. 福建轻纺, 2006(9): 50-53.
- [11] 吴柳坚. 标准物质在化学分析不确定度评定中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(1): 210-211.

(编辑: 陈红霞)

(上接第 64 页)

针对发动机高速采集数据工程数据库的建立,提出了将海量数据存储技术应用数据库,解决了海量数据快速存储的问题,使得数据库的构建顺利进行。

发动机高速采集数据工程数据库的建立,解决了现有工作中的部分矛盾,由于投入使用时间较短,实际应用中的存在问题还未充分暴露,与数字发动机信息平台的要求也还有差距,在今后的工作中应继续开展相关课题的研究,搜集工程数据库实际应用中出现的问题,不断完善工程数据库,并开展该工程数据库与 AVIDM 系统的集成研究。

参考文献:

- [1] BRAUN S, SETH B. Analysis of repetitive mechanism sig-

nature [J]. Journal of Sound and Vibration, 1980, 70 (4): 513-526.

- [2] 宗孔德. 数字信号处理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1988.
- [3] 林君. 高速数字信号处理原理、器件及应用[M]. 北京: 海洋出版社, 1993.
- [4] 曹瑾. 航空发动机共享试验数据管理系统的研究与应用[J]. 数字军工, 2010, (7): 41-42.
- [5] 梁陈剑. JDBC3.0 数据库开发与设计[M]. 北京: 希望电子出版社, 2001.
- [6] O'NEIL Patrick, O'NEIL Elizabeth. 数据库原理、编程与性能[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [7] 张鸿江. 基于 Web 的动力学数据库的研究与开发[J]. 强度与环境, 2003(3): 7-11.
- [8] 徐敏. 设备故障诊断手册[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998.
- [9] 赵新民. 智能仪器原理及设计[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1990.

(编辑: 马 杰)