

中华人民共和国国家标准

UDC 543.06:54-41

化学试剂 气相色谱法通则

GB 97.22-88

Chemical reagent

General rules for the gas chromatography

1 主题内容与适用范围

本标准规定了化学试剂气相色谱法对仪器的要求和分析方法,所用检测器仅包括热导检测器和火焰离子化检测器两种,色谱柱为填充柱,尚未引入程序升温法。

本标准适用于含有可挥发成分的有机化学试剂的主要成分和杂质的测定。

2 引用标准

GB 2921 化学试剂 气相色谱固定液的分类和命名

GB 4946 气相色谱法术语

3 方法原理

样品及其被测组分被汽化后,随载气同时进入色谱柱,利用被测定的各组分与固定相进行气固或气液两相间的吸附或溶解、脱附或解析等物化性质的差异,在柱内形成组分迁移速度的差别而进行分离。分离后的各组分先后流出色谱柱,进入检测器,由记录仪绘制相应的色谱图。各组分的保留值和色谱峰面积或相应的峰高值分别作为定性和定量的依据。

4 试剂及材料

4.1 标准样品

其色谱法主体含量不得低于99.9%。

4.2 氢气和氮气

其纯度不低于99.8%。使用前需用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等进行净化处理。

4.3 空气

应无腐蚀性杂质。使用前需进行脱油、脱水处理。

5 仪器性能要求及测定方法

5.1 整机稳定性

以氢气为载气(用热导检测器时)或以氮气为载气(用火焰离子检测器时),采用20%邻苯二甲酸二壬酯涂于白色硅藻土载体(60~80目)为固定相,柱长为2m,柱温度为80℃,载气流量适当选择,仪器的灵敏度应接近整机灵敏度的要求。10min内仪器基线漂移值不得大于满量程的1%。

5.2 整机灵敏度

5.2.1 用热导检测器的仪器

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准

1989-04-01实施

以苯为试样, 试验条件同第5.1条。整机灵敏度以灵敏度 S_T 表示。灵敏度 $S_T > 1000 \text{ mV} \cdot \text{mL} / \text{mg}$ 。灵敏度按下式计算:

$$S_T = \frac{A_s \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot F_c}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: S_T ——灵敏度, $\text{mV} \cdot \text{mL} / \text{mg}$;
 A_s ——试样色谱峰面积, cm^2 ;
 C_1 ——记录仪灵敏度, mV / cm ;
 C_2 ——记录纸走速倒数, min / cm ;
 F_c ——出口载气流量, mL / min ;
 m ——试样质量, mg 。

5.2.2 用火焰离子化检测器的仪器

以苯为试样, 试验条件同第5.1条。整机灵敏度以检出限 D 表示。检出限 $D < 1 \times 10^{-9} \text{ g/s}$ 。检出限按式(2)计算:

$$D = \frac{2N}{S_F} \dots\dots\dots (2)$$

$$S_F = \frac{60 \times A_s \cdot C_1 \cdot C_2}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中: D ——检出限, g/s ;
 N ——基线噪音, mV ;
 S_F ——火焰离子化检测器灵敏度, $\text{mV} \cdot \text{s} / \text{g}$;
 A_s ——试样色谱峰面积, cm^2 ;
 C_1 ——记录仪灵敏度, mV / cm ;
 C_2 ——记录纸走速倒数, min / cm ;
 m ——试样质量, g 。

5.3 整机重复性

在第5.1条规定的仪器条件下, 以苯为试样, 进样量恒定。仪器连续运转8h所产生的保留值及峰值相对偏差不大于 $\pm 5\%$ 。

6 试验条件的选择

根据产品和待测组分的特性及规格要求, 按下述规定的内容选择最佳条件:

- a. 检测器;
- b. 载气种类及流量;
- c. 色谱柱柱长、内径及柱温度;
- d. 固定液、载体及其固定液含量;
- e. 分离度 R : 根据方法准确度和精密度的要求, 规定被测组分与其难分离物质的分离度(两位有效数字)。测定方法见附录A(补充件)。
- f. 不对称因子 f_s : 根据方法准确度和精密度的要求, 规定主峰的不对称因子(两位有效数字)。测定方法见附录A(补充件);
- g. 有效板高 H_{eff} : 在满足分离度和不对称因子要求的基础上, 规定色谱柱有效板高(两位有效数字)。测定方法见附录A(补充件);
- h. 相对保留值 $r_{i,s}$ (三位有效数字), 测定方法见附录A(补充件);
- i. 进样量: 须控制在具有线性响应范围内, 各杂质峰和内标物峰在该进样量时应记录清楚。当

采用归一法时，主体峰高（或衰减后）应在记录仪上占满标度70%以上；

- j. 汽化室温度、桥流等其他仪器条件；
- k. 定量方法。

7 操作方法

7.1 色谱柱

7.1.1 固定液涂渍法

将固定液溶于溶剂中，使其成为均匀相溶液，将载体浸泡在溶液中（必要时加热回流），轻轻搅拌或摇匀。勿使载体粉碎。置通风橱内，于低温下使溶剂挥发、干燥。

固定液含量按式（4）计算：

$$\text{固定液含量 (\%)} = \frac{\text{固定液质量 (g)}}{\text{固定液质量 (g)} + \text{载体质量 (g)}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

7.1.2 空柱预处理法

首先除去柱内的机械杂质，再用硝酸洗涤，用水洗涤至中性。用氢氧化钠溶液（100 g/L）洗涤，再用水洗涤至中性，烘干。

7.1.3 色谱柱填充法

将预处理过的柱一端用玻璃纤维和铜丝网塞紧，接真空泵减压抽空；另一端加入固定相，同时用按摩器振动，使载体均匀紧密装入色谱柱内。

7.1.4 色谱柱老化法

老化色谱柱须在氮气气流中缓缓升温，温度升至低于固定液最高使用温度后，保持4 h以上（温度切不可过高，以防流失）。老化完毕后须在载气流中逐渐降温。防止载体结块。

7.2 载气流量测定法

7.2.1 热导检测器载气流量测定法

将皂沫流量计接在载气出口处，测定载气流量（mL/min）。

7.2.2 火焰离子化检测器载气流速测定法

火焰离子化检测器的载气流速以平均线速 \bar{u} 表示。

平均线速按式（5）计算：

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中： \bar{u} ——平均线速，cm/s；

L ——色谱柱长度，cm；

t_M ——甲烷气保留时间，s。

7.3 进样方法

将清洁干净的注射器（或其他进样装置），用样品抽洗三次后，抽取规定量样品，迅速插入汽化室，将样品一次推入，然后迅速取出进样器。

7.4 衰减比标定法

仪器稳定后，将仪器零点及记录位置均调至记录标尺的零位。标定16以前的衰减档，用热导检测器时，调节零旋钮；用火焰离子化检测器时，用基流补偿旋钮，加一恒定信号，然后逐档衰减，记录衰减后指定的位置。按式（6）计算出各档的衰减比。标定16以后的衰减档时，将衰减档置于16处，重复上述操作，各档衰减比按式（6）计算后乘以16档的衰减比。

衰减比按式（6）计算：

$$\text{衰减比} = \frac{\text{信号在记录标尺上的长度 (mm)}}{\text{衰减后零点与指针间的距离 (mm)}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

7.5 峰面积计算法

峰面积采用峰高乘以半高峰宽法。

$$A = h \cdot W_{h/2} \dots \dots \dots (7)$$

式中: A ——峰面积, cm^2 ;

h ——峰高, cm ;

$W_{h/2}$ ——半高峰宽, cm 。

测量峰面积可采用精度为0.02mm的测量工具或色谱数据处理机。

7.5.1 峰高测量法

从色谱峰顶点向峰底作一垂线,该垂线与色谱峰基线上沿相交的点到顶点的距离为峰高 h (见图 1)。

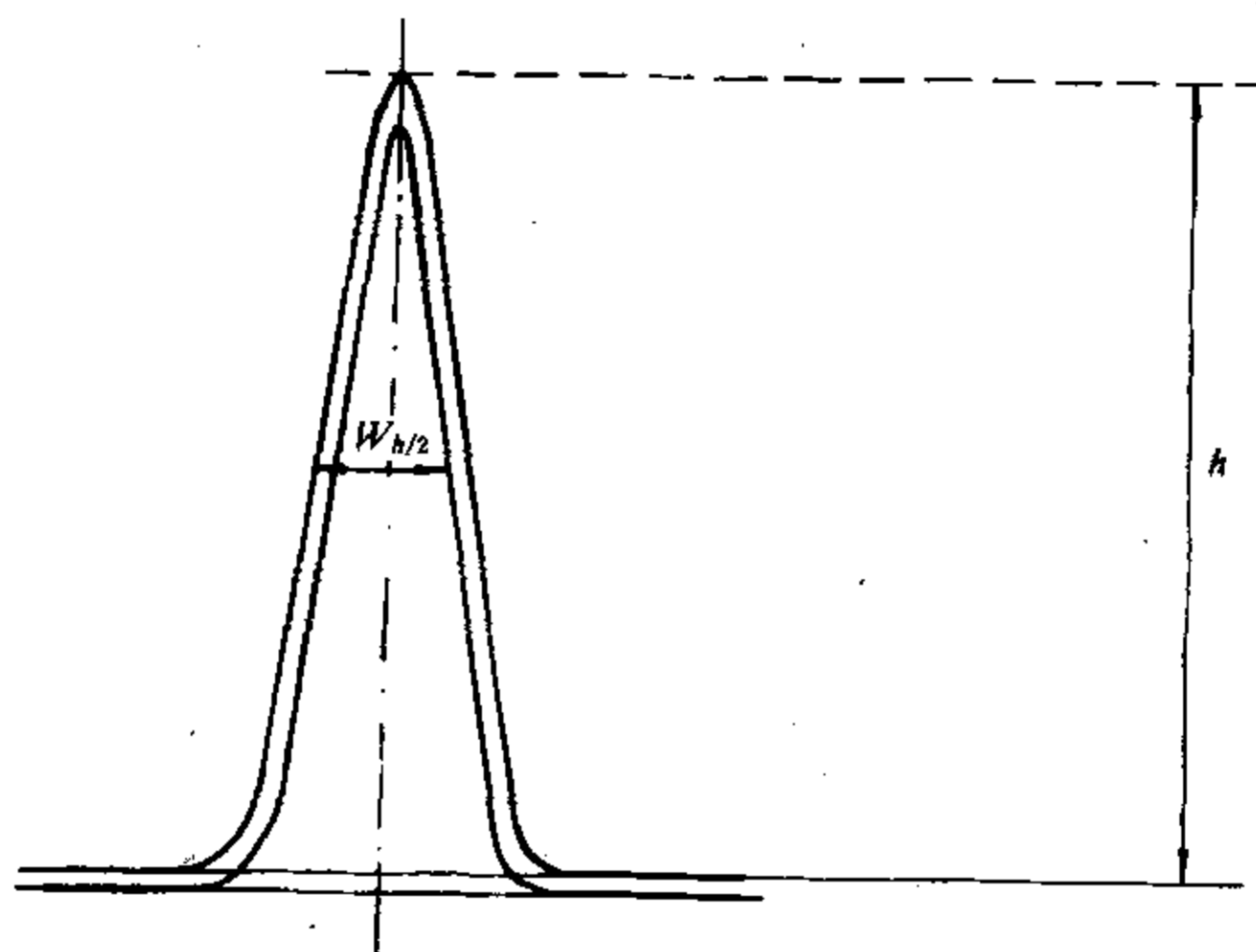


图 1

7.5.2 半高峰宽测量法

从峰高的中点作一条与峰底平行的直线,与峰两侧相交,峰线同侧两点之间的距离为半高峰宽 $W_{h/2}$ (见图 1)。

7.6 特殊峰形的处理

7.6.1 当相邻两组分分离超过峰高 2/3 时,可按图 2 处理。

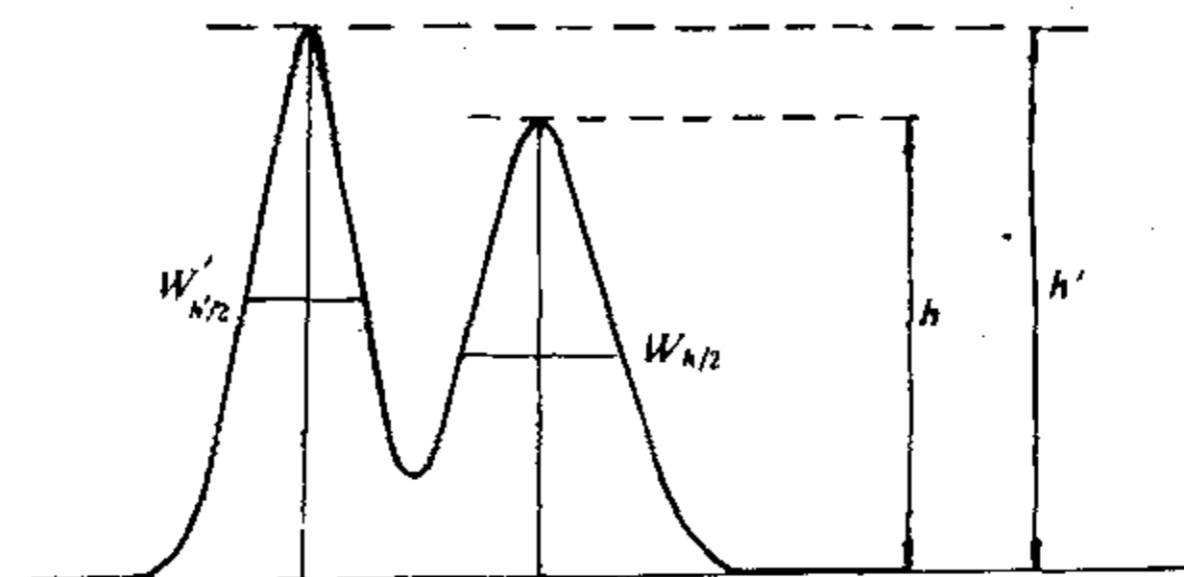


图 2

7.6.2 当相邻两组分分离未超过峰高 1/2 时,可按图 3 处理。

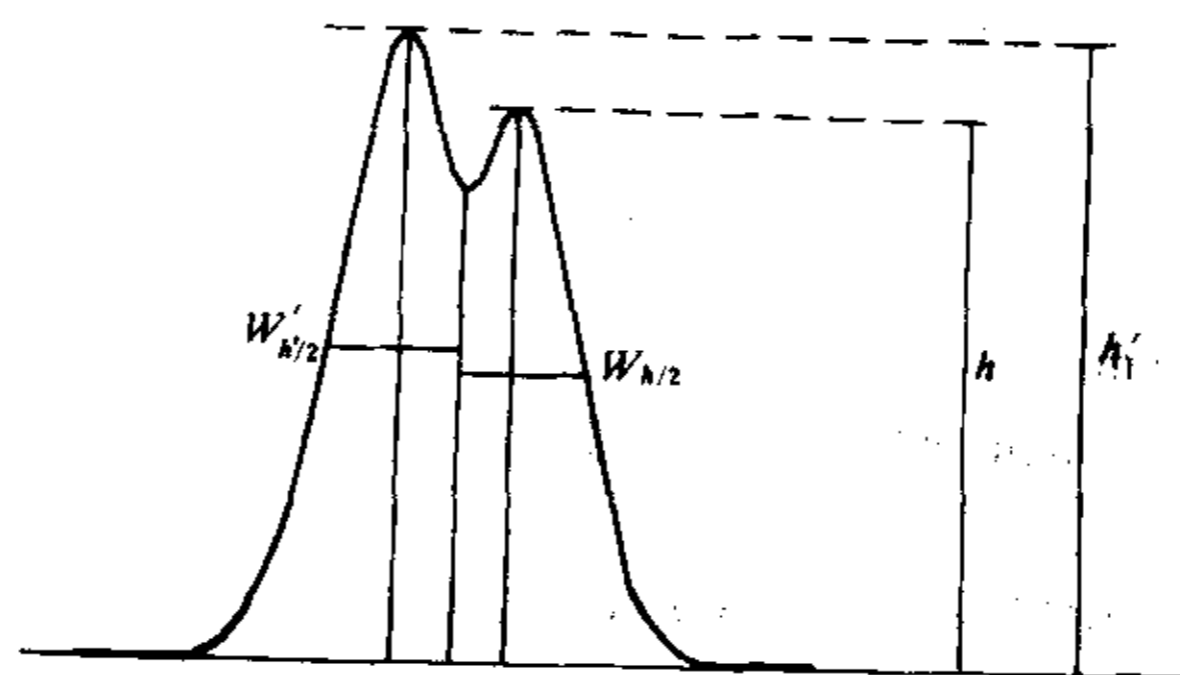


图 3

7.6.3 主峰前伸线或拖尾线上的微量杂质峰，可按图 4 处理。

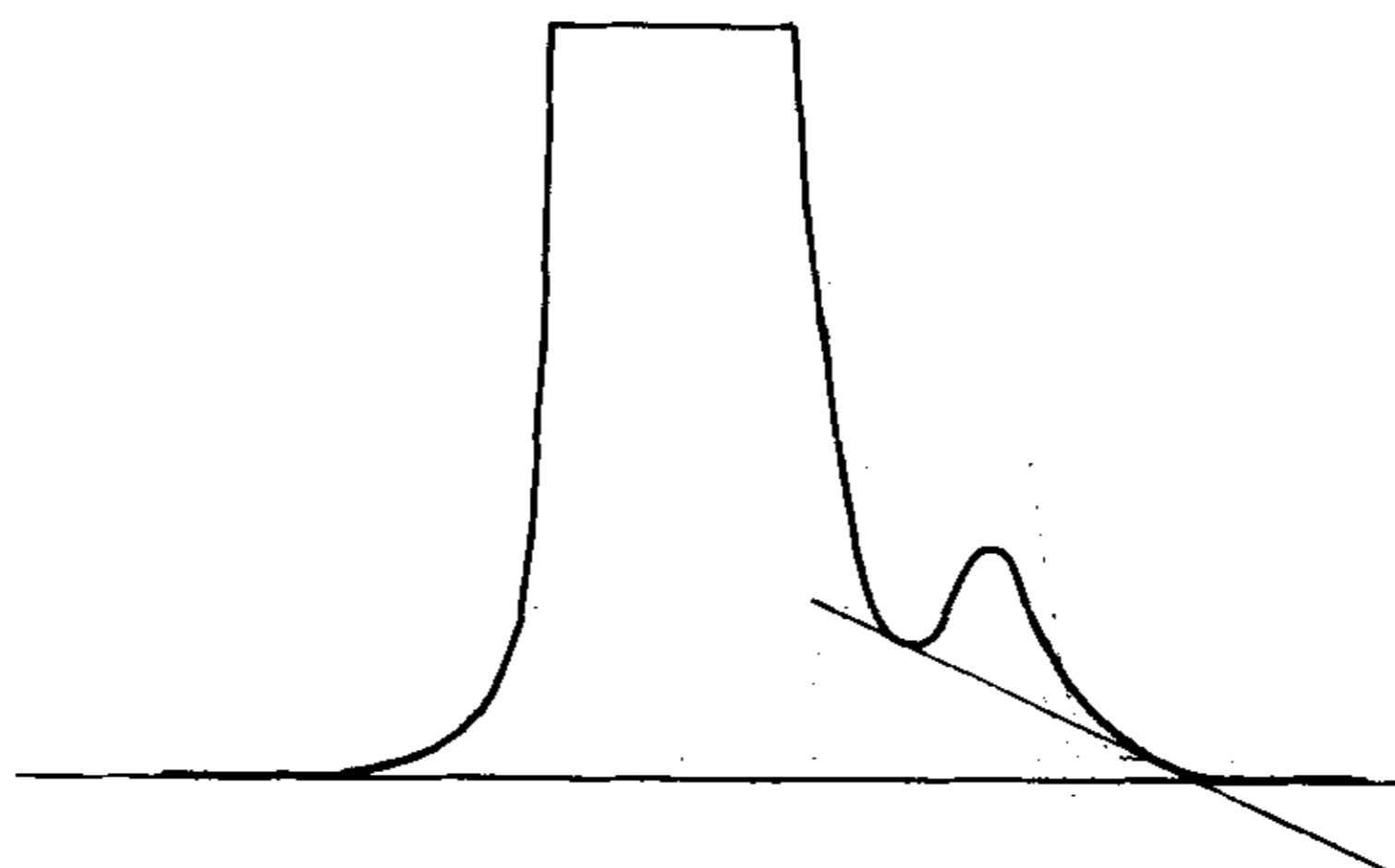


图 4

8 定量方法

8.1 校正因子

本标准采用组分*i* 相对于主体的质量校正因子。

8.1.1 采用校正因子原则

列入技术指标的单项组分，不论含量高低均应采用校正因子。在被测组分中，碳数比较接近的同系物或热导系数差异较小的物质，可视具体情况是否加校正因子。

8.1.2 校正因子测定法

用称量法（称准至0.0002g）配制数个与被校正组分指标相近的标准⁽¹⁾，按样品的测定条件测定。测定结果按置信度95%取舍，求出平均值（两位有效数字）。

校正因子按式（8）计算：

$$f_i = \frac{A_s \cdot m_i}{A_i \cdot m_s} \dots\dots\dots (8)$$

式中： A_s ——主体的峰面积， cm^2 ；

m_i ——组分*i*的质量，g；

A_i ——组分*i*的峰面积， cm^2 ；

m_s ——主体的质量，g。

注：1) 配制标准时，如无纯品，可用其他方法测出含量予以修正。

8.2 归一法

当采用归一法定量时，须满足下列要求：

- a. 色谱图中所显示的色谱峰不能有平头峰和畸变峰；
- b. 进样量须在检测器的线性范围内，所有组分在试验条件下应全部流出；
- c. 仪器的衰减比值须严格标定。

归一法计算公式：

$$X_i = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum (f_i \cdot A_i)} \times 100 \dots \dots \dots (9)$$

式中： X_i ——试样中组分*i*的百分含量，%；

f_i ——组分*i*的校正因子；

A_i ——组分*i*的峰面积， cm^2 。

8.3 内标法

当采用内标法定量时，须满足下列要求：

- a. 内标物与试样应完全互溶，并不产生化学反应；
- b. 内标物的保留值应接近被测物的保留值，不得有搭肩或严重拖尾，所在区域内不得有其他杂质峰；
- c. 内标物配样量应接近或稍大于所测组分的量；
- d. 进样量须在检测器的线性范围内，待测组分在试验条件下应全部流出。

内标法计算公式：

$$X_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot f_{s,i}}{m \cdot A_s} \times 100 \dots \dots \dots (10)$$

式中： X_i ——试样中组分*i*的百分含量，%；

m_s ——加入内标物的质量，g；

A_i ——组分*i*的峰面积， cm^2 ；

$f_{s,i}$ ——组分*i*与内标物相比的校正因子；

m ——试样质量，g；

A_s ——内标物的峰面积， cm^2 。

8.4 外标法

当采用外标法定量时，须满足下列要求：

- a. 外标溶液采用称量法（称准至0.0002g）配制，其浓度应与待测组分含量接近；
- b. 进样量须在检测器的线性范围内，待测组分在试验条件下应全部流出；同一样品需重复试验。

外标法计算公式：

$$X_i = E_i \frac{A_i}{A_E} \dots \dots \dots (11)$$

式中： X_i ——试样中组分*i*的含量；

E_i ——标准试样中组分*i*的含量；

A_i ——试样中组分*i*的峰面积， cm^2 ；

A_E ——标准试样中组分*i*的峰面积， cm^2 。

8.5 叠加法

当采用叠加法定量时，须满足下列要求：

- a. 当采用内标法或外标法定量时，无合适的标准物或溶剂，可采用叠加法；

b. 进样量须在检测器的线性范围内,待测组分在试验条件下应全部流出;同一样品需重复试验。
叠加法计算公式:

$$X_i = \frac{m_i \cdot A_i \cdot A'_j}{m (A'_i A_j - A_i A'_j)} \times 100 \dots\dots\dots (12)$$

式中: X_i ——试样中组分*i*的百分含量, %;
 m_i ——加入组分*i*的质量, g;
 A_i ——试样中组分*i*的峰面积, cm^2 ;
 A'_j —— m 试样加入 m_i 组分*i*后, 邻近组分*j*的峰面积, cm^2 ;
 m ——试样质量, g;
 A'_i —— m 试样中加入 m_i 组分*i*后, 组分*i*的峰面积, cm^2 ;
 A_j ——试样中组分*i*邻近组分*j*的峰面积, cm^2 。

9 方法误差

9.1 精密度

同一样品测定不少于12次,取置信度95%,进行数据分析及取舍,计算标准偏差。

9.2 准确度

准确度以回收率表示,回收率应在80~120%范围内。

回收率按下式计算:

$$\text{回收率}(\%) = \frac{i\text{组分检出量} - \text{原样品中}i\text{组分含量}}{\text{加入}i\text{组分量}} \times 100 \dots\dots\dots (13)$$

10 环境要求及安全事项

10.1 环境要求

仪器应在室温为5~35℃、相对湿度低于85%的条件下放置。防止腐蚀性气体侵入、振动、日光直射及强磁场对仪器的损害。操作场所必须有良好的通风。

10.2 安全事项

10.2.1 装置仪器电源必须良好接地。

10.2.2 采用氢气作载气或燃烧气时,管道应无渗漏。仪器操作场所不能有明火。

10.2.3 色谱柱出口的气体须排放至室外或通风处。

10.2.4 使用高压钢瓶时,按(79)劳总锅字第18号《气瓶安全监察规程》操作。

附录 A
部分名词的图解及计算公式
(补充件)

A1 分离度 R

两个相邻色谱峰的分离程度，以两个组分保留值之差与其平均峰宽值之比表示（见图 A 1）。

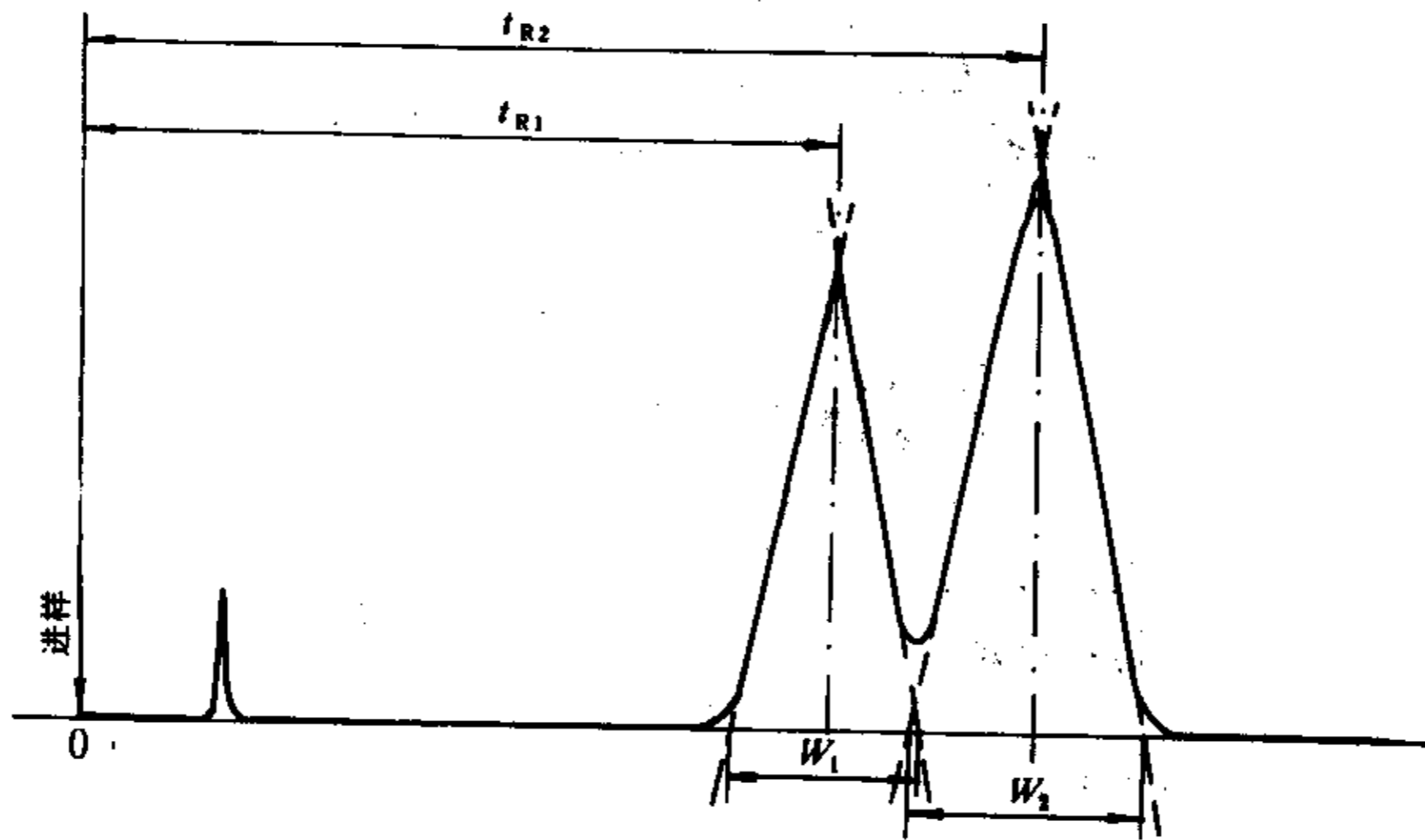


图 A 1

分离度按式 (A 1) 计算:

$$R = 2 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_1 + W_2} \right) \dots\dots\dots (A 1)$$

式中: R——分离度;

t_{R2} ——组分 2 的保留时间, s⁽¹⁾; (下同)

t_{R1} ——组分 1 的保留时间, s⁽¹⁾; (下同)

W_1 ——组分 1 的峰宽, mm;

W_2 ——组分 2 的峰宽, mm。

为便于测量, 也可按下述近似计算公式计算:

$$R = \frac{1.18 (t_{R2} - t_{R1})}{W_{h/2(1)} + W_{h/2(2)}} \dots\dots\dots (A 2)$$

式中: $W_{h/2(1)}$ ——组分 1 的半高峰宽, mm;

$W_{h/2(2)}$ ——组分 2 的半高峰宽, mm;

注: 1) 计算时将秒折算为毫米, 或由谱图量取 t_R 值。

A2 不对称因子 f

描述色谱峰不对称程度的参数 (见图 A 2)。

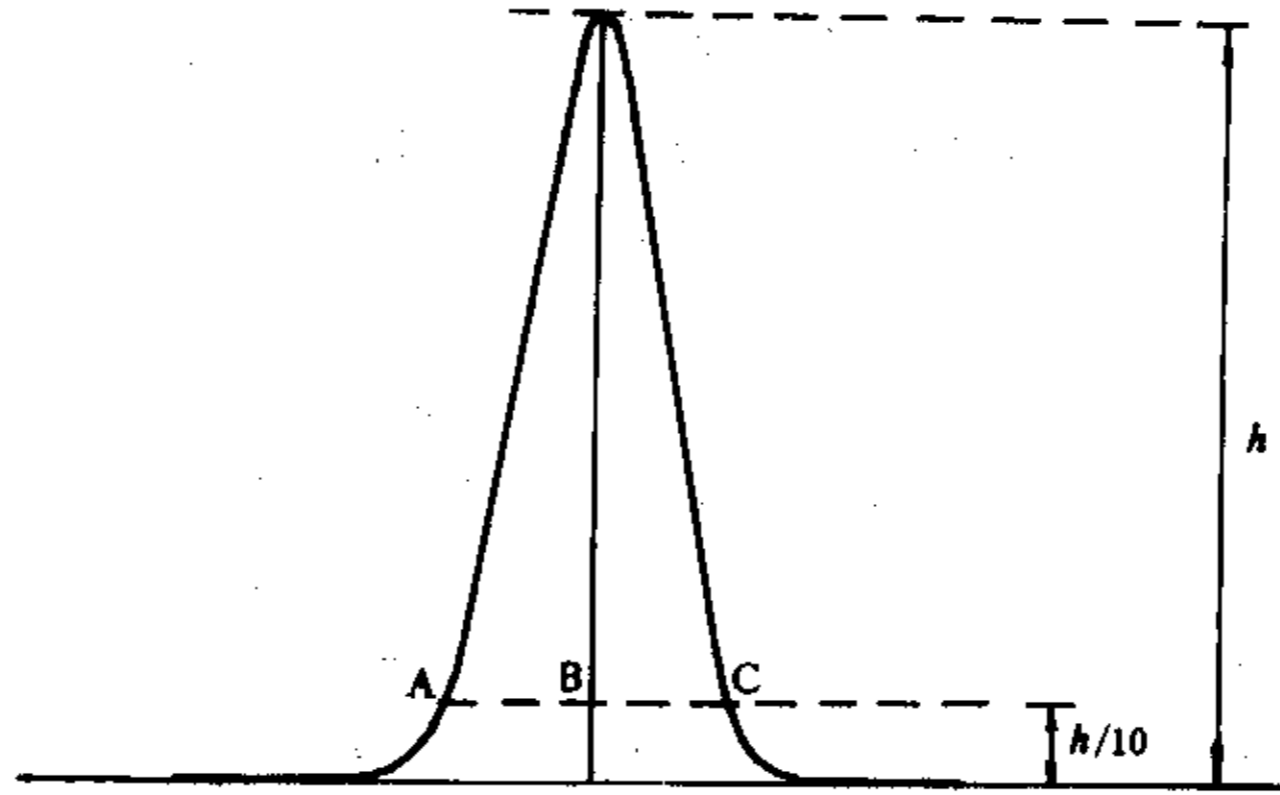


图 A 2

不对称因子按式 (A 3) 计算:

$$f = \frac{\overline{AC}}{2\overline{AB}} \dots\dots\dots (A 3)$$

式中: f ——不对称因子;
 \overline{AC} ——见图 2 所示的线段, mm;
 \overline{AB} ——见图 2 所示的线段, mm。

A 3 有效板高 H_{eff}
 单位有效板的长度 (见图 A 3)。

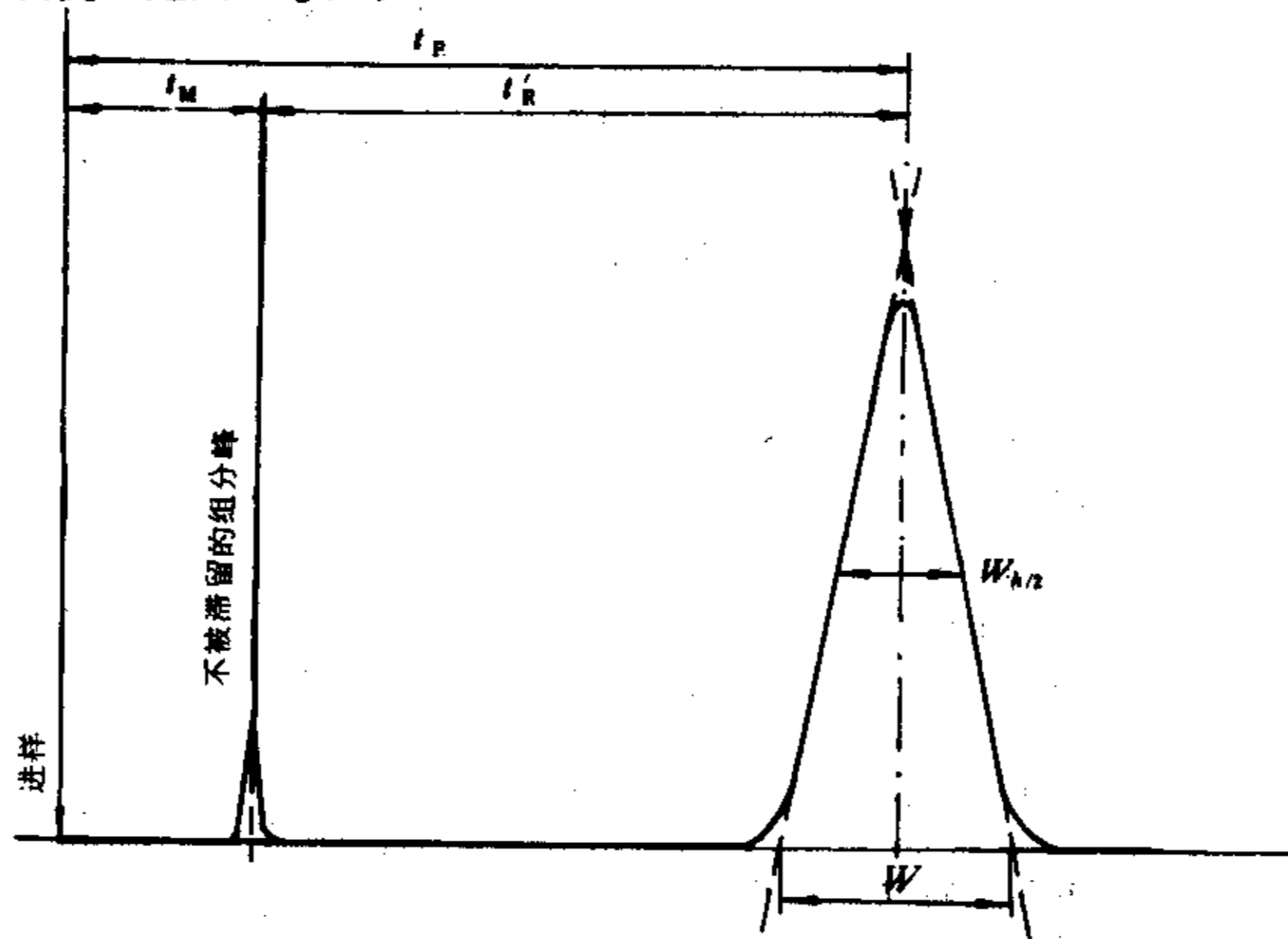


图 A 3

有效板高按式 (A 4) 计算:

$$H_{eff} = \frac{L}{n_{eff}} \dots\dots\dots (A 4)$$

$$n_{eff} = 5.54 \left(\frac{l_R'}{W_{h/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{l_R'}{W} \right)^2 \dots\dots\dots (A 5)$$

式中: H_{eff} ——有效板高, mm;

L ——色谱柱长度, mm;

n_{eff} ——有效板数;

t'_R ——调整保留值, mm¹⁾;

$W_{h/2}$ ——半高峰宽, mm。

注: 1) t'_R 可由谱图量取或由调整保留时间折算为毫米。

A4 相对保留值 $r_{i,s}$

各组分的调整保留值与主体组分的调整保留值之比。

相对保留值按式(A 6)计算:

$$r_{i,s} = \frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} \dots\dots\dots (\text{A } 6)$$

式中: $r_{i,s}$ ——相对保留值;

$t'_{R(i)}$ ——组分 i 的调整保留值, mm 或 s;

$t'_{R(s)}$ ——主体组分的调整保留值; mm 或 s。

附录 B

产品技术标准需给出的条件

(补充件)

B1 试验条件

- a. 检测器;
- b. 载气及流量;
- c. 柱长;
- d. 固定相;
- e. 柱温度;
- f. 汽化室温度;
- g. 进样量;
- h. 色谱柱有效板高;
- i. 难分离物质对的分离度;
- j. 不对称因子;
- k. 组分相对主体的相对保留值。

B2 定量方法 (包括需校正组分的校正因子法)

B3 补充说明

难分离物质对的分离度及相对主体的保留值可根据需要确定。

载气流量、柱温度、汽化室温度及进样量条件, 在操作时可根据具体仪器性能作适当调整。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由上海化学试剂研究所负责起草。

自本标准实施之日起，原化工部部标准HG3—1010—76《化学试剂 气相色谱法通则》作废。