

气相色谱仪检定规程

JJG 700—1999

气相色谱仪检定规程

Verification Regulation of
Gas Chromatograph

JJG 700—1999

代替 JJG 700—1990

本规程经国家质量技术监督局于1999年05月14日批准，并自1999年09月01日起实施。

归口单位：全国物理化学技术委员会

起草单位：国家标准物质研究中心

本规程委托起草单位负责解释

本规程起草人：

金美兰（国家标准物质研究中心）

徐 蓓（国家标准物质研究中心）

目 录

1 概述.....	1530
2 技术要求.....	1530
3 检定条件.....	1531
4 检定项目和检定方法.....	1531
5 检定结果处理和检定周期.....	1536
附录 A 微量注射器的校准	1536
附录 B 载气流速的校正	1537
附录 C 检定证书和检定结果通知书（背面）格式	1537
附录 D 气相色谱仪检定记录	1537

气相色谱仪检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的以热导(TCD)、火焰离子化(FID)、火焰光度(FPD)、电子俘获(ECD)、氮磷(NPD)为检测器的实验室通用气相色谱仪的检定。氩离子化、氮离子化检测器可参照火焰离子化检测器的检定条件进行测试。

1 概述

气相色谱仪(以下简称仪器)是利用试样中各组分,在色谱柱中的气相和固定相间的分配及吸附系数不同,由载气把气体试样或汽化后的试样带入色谱柱中进行分离,并通过检测器进行检测的仪器。根据各组分的保留时间和响应值进行定性、定量分析。

仪器由气路系统、进样系统、色谱柱、电气系统、检测系统、记录器或数据处理系统组成。

2 技术要求

2.1 技术指标

2.1.1 新制造仪器的柱箱温度稳定性、程序升温重复性、基线噪声、基线漂移、灵敏度或检测限的检定均应符合其说明书的要求。

载气流速的稳定性、定量重复性、衰减器换挡误差项目的检定,应符合本规程表1中的技术指标。

表1 气相色谱仪的主要技术指标

技术 指标 名称	检测器 名称	TCD	FID	FPD	NPD	ECD
		检定项目				
1	载气流速稳定性(10min)	1%	—	—	—	1%
2	柱箱温度稳定性(10min)	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
3	程序升温重复性	2%	2%	2%	2%	2%
4	基线噪声	$\leq 0.1\text{mV}$	$\leq 1 \times 10^{-12}\text{A}$	$\leq 5 \times 10^{-12}\text{A}$	$\leq 1 \times 10^{-12}\text{A}$	$\leq 0.2\text{mV}$
5	基线漂移(30min)	$\leq 0.2\text{mV}$	$\leq 1 \times 10^{-11}\text{A}$	$\leq 1 \times 10^{-10}\text{A}$	$\leq 5 \times 10^{-12}\text{A}$	$\leq 0.5\text{mV}$
6	灵敏度	$\geq 800\text{mV}\cdot\text{ml}/\text{ng}$	—	—	—	—
7	检测限	—	$5 \times 10^{-10}\text{g/s}$	$\leq 5 \times 10^{-10}\text{g/s}$ (硫) $\leq 1 \times 10^{-10}\text{g/s}$ (磷)	$5 \times 10^{-12}\text{g/s}$ (氮) $1 \times 10^{-11}\text{g/s}$ (磷)	$\leq 5 \times 10^{-12}\text{g/ml}$
8	定量重复性	3%	3%	3%	3%	3%
9	衰减器误差	1%	1%	1%	1%	1%

2.1.2 使用中和修理后仪器的技术指标,应符合本规程表1中的技术指标。

3 检定条件

3.1 检定环境和仪器安装要求

3.1.1 检定环境

3.1.1.1 环境温度：5℃～35℃。

3.1.1.2 环境相对湿度：20%～85%。

3.1.1.3 室内不得存放与实验无关的易燃、易爆和强腐蚀性的物质，无强烈的机械振动和电磁干扰。

3.1.2 仪器安装要求

3.1.2.1 仪器应平稳而牢固地安置在工作台上，电缆线的接插件应紧密配合，接地良好。

3.1.2.2 气体管路应使用不锈钢管、铜管、聚四氟乙烯管、尼龙管，禁止使用一般的橡皮管。

3.2 检定设备

3.2.1 1秒表：分度值 $\leq 0.01s$ 。

3.2.2 注射器：满量程 10 μl 。需校准，校准方法见附录 A。

3.2.3 空盒气压表：测量范围 800hPa～1060hPa，测量不确定度 $\leq 2.0hPa$ 。

3.2.4 流量计：测量不确定度 $\leq 1\%$ 。

3.2.5 铂电阻温度计：(Pt100) 准确度 $\leq 0.3^\circ C$ 。

3.2.6 数字多用表：电压测量不确定度 5 μV ，电阻测量不确定度 0.04 Ω （电流 1mA），或色谱仪检定专用测量仪。

3.3 标准物质

3.3.1 苯-甲苯溶液；

3.3.2 正十六烷-异辛烷溶液；

3.3.3 甲基对硫磷-无水乙醇溶液；

3.3.4 丙体六六六-异辛烷溶液；

3.3.5 偶氮苯-马拉硫磷-异辛烷溶液；

3.3.6 氮（氨、氩）中甲烷标准气体。

注：应使用经国家计量行政部门批准颁布，并具有相应标准物质《制造计量器具许可证》的单位提供的标准物质。

4 检定项目和检定方法

4.1 一般检查

4.1.1 仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂日期和出厂编号，国内制造的仪器应标注制造计量器具许可证标志。

4.1.2 在正常操作条件下，用试漏液检查气源至仪器所有气体通过的接头，应无泄漏。

4.1.3 仪器的各调节旋钮、按键、开关、指示灯工作正常。

4.2 载气流速稳定性检定

选择适当的载气流速，待稳定后，用流量计测量，连续测量 6 次，其平均值的相对标准偏差不大于 1%。

4.3 温度检定

4.3.1 柱箱温度稳定性检定

把铂电阻温度计的连线连接到数字多用表(或色谱仪检定专用测量仪)上,然后把温度计的探头固定在柱箱中部,设定柱箱温度为70℃。加热升温,待温度稳定后,观察10min,每变化一个数记录一次,求出数字多用表最大值与最小值所对应的温度差值。其差值与10min内温度测量的算术平均值的比值,即为柱箱温度稳定性。

4.3.2 程序升温重复性检定

按4.3.1的检定条件和检定方法进行程序升温重复性检定。选定初温50℃,终温200℃。升温速率10℃/min左右。待初温稳定后,开始程序升温,每分钟记录数据一次,直至终温稳定。此实验重复2~3次,求出相应点的最大相对偏差,其值应≤2%。结果按下式计算。

$$\text{相对偏差} = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{\bar{t}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: t_{\max} ——相应点的最大温度(℃);

t_{\min} ——相应点的最小温度(℃);

\bar{t} ——相应点的平均温度(℃)。

4.4 衰减器换挡误差检定

在各检测器性能检定的条件下,检查与检测器相应的衰减器的误差。待仪器稳定后,把仪器的信号输出端连接到数字多用表(或色谱仪检定专用测量仪)上,在衰减为1时,测得一个电压值,再把衰减置于2,4,8……直至实际使用的最大档,测量其电压,相邻二档的误差应小于1%。

4.5 TCD性能检定

4.5.1 检定条件见表2

4.5.2 基线噪声和基线漂移检定

按表2的检定条件,选择灵敏档,设定桥流或热丝温度,待基线稳定后,调节输出信号至记录图或显示图的中部,记录基线半小时,测量并计算基线噪声和基线漂移。

4.5.3 灵敏度检定

根据仪器的具体用途,可按4.5.3.1或4.5.3.2方法进行检定。

4.5.3.1 用液体标准物质检定

按表2的检定条件,待基线稳定后,用校准的微量注射器,注入1~2 μ l浓度为5gm/ml或50mg/ml的苯-甲苯溶液,连续进样6次,记录苯峰面积。

4.5.3.2 用气体标准物质检定

按表2的检定条件,进入1%mol/mol的CH₄/N₂、CH₄/H₂或CH₄/He标准气体,连续进样6次,记录甲烷峰面积。

4.5.3.3 灵敏度的计算

$$S_{\text{TCD}} = \frac{AF_C}{W} \quad (2)$$

式中: S_{TCD} ——TCD灵敏度(mV·ml/mg);

A——苯峰或甲烷峰面积算术平均值(mV·min);

W——苯或甲烷的进样量(mg);

F_C ——校正后的载气流速(ml/min)。

表 2 各种检测器性能稳定条件一览表

检测器	TCD	FID	FPD	ECD	NPD
稳定条件					
色谱柱	液体检定: 填充柱: 5%OV-101, 80~100目白色硅胶载体(或其他能分离的固定液和载体), 长 1m。 毛细柱: 0.53mm 或 0.32mm 口径。 气体检定: 60~80目分子筛或高分子小球, 填充柱或毛细柱。				
载气种类	N ₂ , H ₂ , He	N ₂ , H ₂ , He	N ₂ , He	N ₂ , H ₂ , He	N ₂ , He
载气流速 (ml/min)	30~60	50左右	50左右	30~60	50左右
燃气	—	H ₂ , 流速选适当值	H ₂ , 流速选适当值	—	H ₂ , 流速按仪器说明书要求 选择
助燃气	—	Air, 流速选适当值	Air, 流速选适当值	—	Air, 流速按仪器说明书要求 选择
柱箱温度	70℃左右 (液体检定) 30℃左右 (气体检定)	160℃左右 (液体检定) 50℃左右 (气体检定)	210℃左右	210℃左右	180℃左右
气化室温度	120℃左右 (液体检定) 120℃左右 (气体检定)	230℃左右 (液体检定) 120℃左右 (气体检定)	230℃左右	230℃左右	230℃左右
检测室温度	100℃左右	230℃左右 (液体检定) 120℃左右 (气体检定)	250℃左右	230℃左右	230℃左右
桥(电)流或热丝温度	选灵敏度	—	—	≥1nA (或自动调节)	—
量程	—	选最佳档	选最佳档	选最佳档	选最佳档
背景	—	—	—	—	适当选择

注:

- 1 用毛细柱检定应采用不分流进样。载气流速: 0.53mm 口径柱为 6ml/min~15ml/min, 0.32mm 口径柱为 4ml/min~10ml/min, 补充气流速适当选择。
- 2 在 NPD 检定前先老化铂丝。老化方法参考仪器说明书。
- 3 载气纯度: 对 TCD、FID 为不低于 99.995%, 对 FPD、ECD、NPD 为不低于 99.999%。燃气纯度不低于 99.99%。助燃气不得含有影响仪器正常工作的灰尘、烃类、水分及腐蚀性物质。

载气流速的校正见附录 B。

用记录器记录峰面积时，苯峰或甲烷峰的一半峰宽应不小于 5mm，峰高不低于记录器满量程的 60%，(2) 式中的峰面积 A 按 (3) 式计算。

$$A = 1.065C_1C_2A_0K \quad (3)$$

式中： A ——苯峰或甲烷峰面积 ($\text{mV} \cdot \text{min}$)；

C_1 ——记录器灵敏度 (mV/cm)；

C_2 ——记录器纸速的倒数 (min/cm)；

A_0 ——实测峰面积的算术平均值 (cm^2)；

K ——衰减倍数。

4.6 FID 性能检定

4.6.1 检定条件见表 2。

4.6.2 基线噪声和基线漂移检定

按表 2 的检定条件，选择较灵敏档，点火并待基线稳定后，调节输出信号至记录图或显示器中部，记录半小时，测量并计算基线噪声和基线漂移。

4.3.6 检测限检定

根据仪器的具体用途，可按 4.6.3.1 或 4.6.3.2 方法进行检定。

4.6.3.1 用液体标准物质检定

按表 2 的检定条件，使仪器处于最佳运行状态，待基线稳定后，用微量注射器注入 $1\mu\text{l}$ ~ $2\mu\text{l}$ ，浓度为 $100\text{ng}/\mu\text{l}$ 或 $1000\text{ng}/\mu\text{l}$ 的正十六烷-异辛烷溶液，连续进样 6 次，记录正十六烷峰面积。

4.6.3.2 用气体标准物质检定

按表 2 的检定条件，进入 $100\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的 CH_4/N_2 标准气体，连续进样 6 次，记录甲烷峰面积。

4.6.3.3 检测限的计算

$$D_{\text{FID}} = \frac{2NW}{A} \quad (4)$$

式中： D_{FID} ——FID 检测限 (g/s)；

N ——基线噪声 (A)；

W ——正十六烷或甲烷的进样量 (g)；

A ——正十六烷或甲烷峰面积的算术平均值 ($A \cdot \text{s}$)。

4.7 FPD 性能检定

4.7.1 检定条件见表 2。

4.7.2 基线噪声和基线漂移检定。

按表 2 的检定条件，测量方法与 4.6.2 相同。

4.7.3 检测限检定

按表 2 的检定条件，使仪器处于最佳运行状态，待基线稳定后，用微量注射器注入浓度为 $10\text{ng}/\mu\text{l}$ 的甲基对硫磷-无水乙醇溶液。进样 $1\mu\text{l}$ ~ $2\mu\text{l}$ ，连续进样 6 次。记录硫或磷的峰面积。

4.7.4 检测限的计算

$$\text{硫: } D_{\text{FPD}} = \sqrt{\frac{2N(Wn_S)^2}{h(W_{1/4})^2}} \quad (5)$$

$$\text{磷: } D_{\text{FPD}} = \frac{2NWn_P}{A} \quad (6)$$

式中: D_{FPD} ——FPD 对硫或磷的检测限 (g/s);

N ——基线噪声 (mV);

A ——磷峰面积的算术平均值 (mV·s);

W ——甲基对硫磷的进样量 (g);

h ——硫的峰高 (mV);

$W_{1/4}$ ——硫的峰高 1/4 处的峰宽 (s);

$$n_S = \frac{\text{甲基对硫磷分子中的硫原子个数} \times \text{硫的原子量}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}}$$

$$= \frac{32}{263.2} = 0.122$$

$$n_P = \frac{\text{甲基对硫磷分子中磷原子的个数} \times \text{磷的原子量}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}}$$

$$= \frac{31}{263.2} = 0.118$$

4.8 ECD 性能检定

4.8.1 检定条件见表 2

4.8.2 基线噪声和基线漂移检定

按表 2 的检定条件, 选择较灵敏档, 调节输出信号至记录图或显示图的中部, 待基线稳定后, 记录半小时。测量并计算基线噪声和基线漂移。

4.8.3 检测限检定

按表 2 的检定条件, 使仪器处于最佳工作状态, 待基线稳定后, 用微量注射器注入浓度为 0.1ng/μl 的丙体六六六-异辛烷溶液。进样 1~2μl, 连续进样 6 次, 记录丙体六六六峰面积。

4.8.4 检测限的计算

$$D_{\text{ECD}} = \frac{2NW}{AF_c} \quad (7)$$

式中: D_{ECD} ——ECD 检测限 (g/ml);

N ——基线噪声 (mV);

W ——丙体六六六的进样量 (g);

A ——丙体六六六峰面积的算术平均值 (mV·min);

F_c ——校正后的载气流速 (ml/min)。

4.9 NPD 性能检定

4.9.1 检定条件见表 2

4.9.2 基线噪声和基线漂移

按表 2 的条件, 选择量程灵敏档和适当的衰减, 待基线稳定后, 记录基线半小时。测量并计算基线噪声和基线漂移。

4.9.3 检测限检定

按表 2 的检定条件, 选择量程灵敏档和适当的衰减, 用微量注射器注入 1~2μl 浓度为

10ng/μl 的偶氮苯-10ng/μl 马拉硫磷-异辛烷混合溶液。连续进样 6 次，计算偶氮苯（或马拉硫磷）峰面积的算术平均值。

4.9.4 检测限的计算

$$\text{氮} \quad D_{\text{NPD}} = \frac{2NWn_{\text{N}}}{A} \quad (8)$$

式中：W——注入的样品中所含偶氮苯的含量（g）；

A——偶氮苯峰面积的算术平均值；

$$n_{\text{N}} = \frac{\text{偶氮苯分子中氮原子的个数}}{\text{偶氮苯的摩尔质量}} \times \text{氮的原子量} = \frac{2 \times 14}{182.23} = 0.154$$

$$\text{磷} \quad D_{\text{NPD}} = \frac{2NWn_{\text{P}}}{A} \quad (9)$$

式中：W——注入的样品中所含马拉硫磷的含量（g）；

A——马拉硫磷峰面积的算术平均值；

$$n_{\text{P}} = \frac{\text{马拉硫磷分子中原子的个数}}{\text{马拉硫磷的摩尔质量}} \times \text{磷的原子量} = \frac{31}{330.35} = 0.0938$$

4.10 定量重复性检定

定量重复性以溶质峰面积测量的相对标准偏差 RSD 表示，依下式计算：

$$\text{RSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \quad (10)$$

式中：RSD——相对标准偏差（%）；

n——测量次数；

x_i ——第 i 次测量的峰面积；

\bar{x} —— n 次进样的峰面积算术平均值；

i ——进样序号。

5 检定结果处理和检定周期

5.1 按本规程要求检定并达到表 1 中技术指标的合格仪器发给检定证书，不合格的仪器发给检定结果通知书。

5.2 气相色谱仪的检定周期为 2 年。

附录 A 微量注射器的校准

微量注射器应有良好的气密性，校准前应清洗、干燥。校准用的水银应洁净。

校准方法：室温下，抽取一定容量的水银，用硅橡胶垫堵住针头。在万分之一克的分析天平上称量。然后打出水银，再称量一次，用差减法可得水银的质量，然后按下式计算体积。

$$V = \frac{M_1 - M_2}{\rho_{\text{水银}}}$$

式中：V——实际体积（ml）；

M_1 ——第一次称量的质量（g）；

M_2 ——第二次称量的质量（g）；

$\rho_{\text{水银}}$ ——该室温下水银的密度 (g/ml)。

每个体积点校正 6 次, 取算术平均值。其相对标准偏差应在 1% 以内。

附录 B 载气流速的校正

检测器出口测得的载气流速需按下式校正。

$$F_c = jF_0 \frac{T_c}{T_r} \left(1 - \frac{p_w}{p_0}\right)$$

式中: F_c ——校正后的载气流速 (ml/min);

F_0 ——室温下用皂膜流量计测得的检测器出口的载气流速 (ml/min);

T_c ——柱温 (K);

T_r ——室温 (K);

p_w ——室温下水的饱和蒸汽压 (MPa);

p_0 ——大气压强 (MPa);

j ——压力梯度校正因子。

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(p_i \div p_0)^2 - 1}{(p_i \div p_0)^3 - 1}$$

式中: p_i ——注入口压强 (MPa)。

附录 C 检定证书和检定结果通知书 (背面) 格式

检 定 结 果

检测器名称_____

载气流速稳定性_____

柱箱温度稳定性_____

程序升温重复性_____

基线噪声_____

基线漂移_____

灵敏度_____

检测限_____

定量重复性_____

衰减器换挡误差_____

附录 D 气相色谱仪检定记录

送检单位			
送检单位地址			
联系人		联系电话	

续表

仪器型号		制造厂	
出厂编号		大气压	
检定时室温		湿度	
检定员		核验员	
检定日期		证书编号	

1. 外观:

2. 载气流速稳定性: (ml/min)

			平均值	
			RSD (%)	

3. 检测器名称:

4. 检定条件:

色谱柱			
柱箱温度		检测器温度	
汽化室温度		记录器型号	
记录器灵敏度		纸速	
积分仪型号		标准物质名称	

5. 柱箱温度稳定性:

6. 程序升温重复性:

7. 基线噪声:

8. 基线漂移:

9. 峰高或峰面积:

			平均值	
			RSD (%)	

10. 衰减器换挡误差:

11. 对应色谱图编号:

12. 备注: