



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 700—2016

气相色谱仪

Gas Chromatographs

2016-06-27 发布

2016-12-27 实施



国家质量监督检验检疫总局 发布

气相色谱仪检定规程

Verification Regulation

of Gas Chromatographs

JJG 700—2016

代替 JJG 700—1999

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

起草单位：中国计量科学研究院

本规程主要起草人：

胡树国（中国计量科学研究院）

金美兰

盖良京（中国计量科学研究院）

参加起草人：

何海红（中国计量科学研究院）

目 录

引言	(Ⅲ)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量性能要求	(1)
4 通用技术要求	(2)
4.1 外观	(2)
4.2 气路系统	(2)
5 计量器具控制	(2)
5.1 检定条件	(2)
5.2 检定用标准物质及设备	(2)
5.3 检定项目	(3)
5.4 检定方法	(3)
5.5 检定结果的处理	(8)
5.6 检定周期	(8)
附录 A 载气流速的校正	(9)
附录 B 气体标准物质摩尔分数与浓度换算	(10)
附录 C 检定记录格式	(11)
附录 D 检定证书/检定结果通知书内页格式	(12)

引 言

本规程是以 JJF 1002—2010《国家计量检定规程编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》和 GB/T 30431—2013《实验室气相色谱仪》为基础和依据，对 JJG 700—1999《气相色谱仪》进行修订的。

与 JJG 700—1999 相比，除编辑性修改外，本规程主要技术内容变化如下：

——火焰光度检测器（FPD）的基线噪声和漂移由原来的 ≤ 5 pA 和 ≤ 0.1 nA，均改为 ≤ 0.5 nA（见第 3 章表 1）；

——增加了定性重复性，删除了衰减器误差（见第 3 章表 1）；

——增加了电子捕获检测器以 Hz 为输出信号的噪声和漂移的检定指标（见第 3 章表 1）；

——载气的纯度修改为应满足仪器使用要求，一般不低于 99.995%（见 5.1.3）；

——微量注射器增加了最大允许误差（见 5.2.2）；

——铂电阻温度计增加了温度范围及最大允许误差（见 5.2.3）；

——流量计增加了测量范围和等级（见 5.2.4）；

——通用型检测器性能检定条件中，TCD 和 FID 气体检定柱箱温度设定由原来 30 ℃ 和 50 ℃ 改为 50 ℃ 和 80 ℃（见 5.4.4 表 4）；

——电子捕获检测器（ECD）检测器温度由原来的 230 ℃ 改为 250 ℃（见 5.4.4 表 4）；

——检测限检定时进样次数和载气流速测量次数由原来的 6 次改为 7 次（见 5.4.2）；

——热导检测器（TCD）检测限检定时使用的气体标准物质摩尔分数由原来的 1% mol/mol 改为（100~10 000） μ mol/mol（见 5.2.1 表 2）；

——火焰离子化检测器（FID）检测限检定时使用的气体标准物质摩尔分数由原来的 100 μ mol/mol 改为（10~10 000） μ mol/mol（见 5.2.1 表 2）；

——删除了原附录 A 微量注射器的校准部分，并将原附录 B 改为附录 A；

——将附录 A 中载气流速校正公式中的柱温改为检测器温度；

——增加了气体标准物质摩尔分数与浓度换算公式（见附录 B）。

本规程的历次版本发布情况为：

——JJG 700—1999；

——JJG 700—1990。

气相色谱仪检定规程

1 范围

本规程适用于配有热导检测器 (TCD)、火焰离子化检测器 (FID)、火焰光度检测器 (FPD)、电子捕获检测器 (ECD)、氮磷检测器 (NPD) 的气相色谱仪的首次检定、后续检定和使用中检查。

2 概述

气相色谱仪 (以下简称仪器) 是由载气把样品带入色谱柱, 利用样品中各组分在色谱柱中气相和固定相间的分配及吸附系数不同进行分离, 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和定量分析。

仪器由气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测系统和数据处理系统组成。

3 计量性能要求

仪器的计量性能应符合表 1 中的要求。

表 1 气相色谱仪的计量性能要求

检定项目	计量性能要求				
	TCD	ECD*	FID	FPD	NPD
载气流速稳定性 (10 min)	$\leq 1\%$	$\leq 1\%$	—	—	—
柱箱温度稳定性 (10 min)	$\leq 0.5\%$				
程序升温重复性	$\leq 2\%$				
基线噪声	$\leq 0.1 \text{ mV}$	$\leq 0.2 \text{ mV}$	$\leq 1 \text{ pA}$	$\leq 0.5 \text{ nA}$	$\leq 1 \text{ pA}$
基线漂移 (30 min)	$\leq 0.2 \text{ mV}$	$\leq 0.5 \text{ mV}$	$\leq 10 \text{ pA}$	$\leq 0.5 \text{ nA}$	$\leq 5 \text{ pA}$
灵敏度	$\geq 800 \text{ mV} \cdot \text{mL/mg}$	—	—	—	—
检测限		$\leq 5 \text{ pg/mL}$	$\leq 0.5 \text{ ng/s}$	$\leq 0.5 \text{ ng/s(硫)}$ $\leq 0.1 \text{ ng/s(磷)}$	$\leq 5 \text{ pg/s(氮)}$ $\leq 10 \text{ pg/s(磷)}$
定性重复性	$\leq 1\%$				
定量重复性	$\leq 3\%$				

* 仪器输出信号使用赫兹(Hz)为单位时, 基线噪声 $\leq 5 \text{ Hz}$, 基线漂移(30 min) $\leq 20 \text{ Hz}$ 。

4 通用技术要求

4.1 外观

仪器应无影响其正常工作的损伤,各开关、旋钮或按键应能正常操作和控制,指示灯显示清晰正确。仪器上应标明制造单位名称、型号、编号和制造日期,国产仪器应有制造计量器具许可证标志及编号。

4.2 气路系统

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。

5 计量器具控制

仪器的计量器具控制包括首次检定、后续检定和使用中检查。

5.1 检定条件

5.1.1 检定环境条件

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

5.1.2 仪器安装要求

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。气体管路(载气和助燃气)建议使用不锈钢管或铜管。

5.1.3 载气、燃气及助燃气

载气纯度应满足仪器使用要求,一般不低于 99.995%,燃气及助燃气不得含有影响仪器正常工作的物质。

5.2 检定用标准物质及设备

检定使用的标准物质应为国家计量行政部门批准颁布的有证标准物质,检定用设备须经计量技术机构检定合格。

5.2.1 标准物质

检定用标准物质见表 2。

表 2 检定用标准物质

标准物质名称		含量	相对扩展不确定度($k=2$)	用途	备注
苯-甲苯溶液		5 mg/mL, 50 mg/mL	$\leq 3\%$	TCD	液体
正十六烷-异辛烷溶液		(10~1 000)ng/ μ L		FID	
甲基对硫磷-无水乙醇溶液		10 ng/ μ L		FPD	
偶氮苯-马拉硫磷-异辛烷溶液	偶氮苯	10 ng/ μ L		NPD	
	马拉硫磷				
丙体六六六-异辛烷溶液		0.1 ng/ μ L	ECD		
氮(氮、氢和氩)中甲烷		(100~10 000) μ mol/mol	TCD	气体	
		(10~10 000) μ mol/mol	FID		

5.2.2 微量注射器

量程:10 μL ,最大允许误差 $\pm 12\%$ 。

5.2.3 铂电阻温度计

温度测量范围:不小于 300 $^{\circ}\text{C}$,最大允许误差 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.4 流量计

皂膜流量计测量范围(0~100) mL/min ,准确度不低于 1.5 级。

5.2.5 气压表

测量范围(800~1 060) hPa ,最大允许误差 $\pm 2.0 \text{ hPa}$ 。

5.2.6 秒表

最小分度值不大于 0.01 s。

5.3 检定项目

检定项目见表 3。

表 3 检定项目一览表

检定项目	首次检定	后续检定	使用中检查
通用技术要求	+	+	-
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	+	+	+
定性重复性*	+	+	+
定量重复性	+	+	+

注:

- “+”为需要检定项目;“-”为不需要检定项目。
- 经维修或更换检测器后对仪器计量性能有较大影响的,其后续检定按首次检定要求进行。

* 只适用自动进样。

5.4 检定方法

5.4.1 通用技术要求的检查

按 4.1 和 4.2 要求,用目测及手动法进行检查。

5.4.2 载气流速稳定性检定

选择适当的载气流速,待稳定后,用流量计连续测量 7 次。以 7 次测量平均值的相对标准偏差为稳定性。

5.4.3 温度检定

5.4.3.1 柱箱温度稳定性检定

把温度计的探头固定在柱箱中部,设定柱箱温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 。待仪器温度稳定后,连续

测量 10 min, 每分钟记录一个数据。按公式(1)计算柱箱温度稳定性 Δt_1 。

$$\Delta t_1 = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{\bar{t}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

t_{\max} ——温度测量的最高值, °C;

t_{\min} ——温度测量的最低值, °C;

\bar{t} ——温度测量的平均值, °C。

注: 对于采用密封式柱箱的仪器不做此项。

5.4.3.2 程序升温重复性检定

按 5.4.3.1 的连接方法, 选定初温 60 °C, 终温 200 °C, 升温速率 10 °C/min。待初温稳定后, 开始程序升温, 每分钟记录数据一次, 直至达到终温。此实验重复 3 次, 按公式(2)计算出相应点的相对偏差, 取其最大值为程序升温重复性 Δt_2 。

$$\Delta t_2 = \frac{t'_{\max} - t'_{\min}}{\bar{t}'} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

t'_{\max} ——相应点的最高温度, °C;

t'_{\min} ——相应点的最低温度, °C;

\bar{t}' ——相应点的平均温度, °C。

注: 对于没有程序升温功能的气相色谱仪不做此项。

5.4.4 检测器性能检定

检测器性能检定条件见表 4。

表 4 检测器性能检定条件一览表

设备及项目	检测器及检定条件				
	TCD	ECD	FID	FPD	NPD
色谱柱	液体检定: 5% OV-101, (80~100)目白色硅烷化载体(或其他能分离的固定液和载体)填充柱或毛细柱。 气体检定: (60~80)目分子筛或高分子小球的填充柱或毛细柱。				
载气种类	H ₂ 、N ₂ 、He	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
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

表 4 (续)

设备及项目	检测器及检定条件				
	TCD	ECD	FID	FPD	NPD
柱箱温度	70 ℃左右, 液体检定 50 ℃左右, 气体检定	210 ℃左右	160 ℃左右, 液体检定 80 ℃左右, 气体检定	210 ℃左右, 液体检定 80 ℃左右, 气体检定	180 ℃左右
气化室温度	120 ℃左右, 液体检定 120 ℃左右, 气体检定	210 ℃左右	230 ℃左右, 液体检定 120 ℃左右, 气体检定	230 ℃左右	230 ℃左右
检测室温度	100 ℃左右	250 ℃左右	230 ℃左右, 液体检定 120 ℃左右, 气体检定	250 ℃左右	230 ℃左右
注:					
1 毛细柱检定应采用仪器说明书推荐的载气流速和补充气流速。					
2 在 NPD 检定前先老化铂珠, 老化方法参考仪器说明书。					

5.4.4.1 热导(TCD)检测器

1) 噪声和漂移

按表 4 的检定条件, 记录基线 30 min, 选取基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声; 基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

2) 灵敏度

根据仪器进样系统选择使用液体或气体标准物质中的一种进行检定。

使用液体标准物质检定:

按表 4 的检定条件, 待基线稳定后, 用微量注射器注入(1~2) μL , 浓度为 5 mg/mL 或 50 mg/mL 的苯-甲苯溶液, 连续测量 7 次, 记录苯峰面积。

使用气体标准物质检定:

按表 4 的检定条件, 通入摩尔分数为(100~10 000) $\mu\text{mol/mol}$ 的甲烷气体标准物质, 连续测量 7 次, 记录甲烷峰面积。

灵敏度按公式(3)计算。

$$S_{\text{TCD}} = \frac{AF_c}{W} \quad (3)$$

式中:

S_{TCD} ——TCD 灵敏度, $\text{mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$;

A——苯峰或甲烷峰面积算术平均值, $\text{mV} \cdot \text{min}$;

W——苯或甲烷的进样量, mg ;

F_c ——校正后的载气流速, mL/min。

载气流速的校正见附录 A。

5.4.4.2 电子捕获(ECD)检测器

1) 噪声和漂移

按表 4 的检定条件,记录基线 30 min,选取基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声;基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

2) 检测限

按表 4 的检定条件,待基线稳定后,用微量注射器注入(1~2) μL ,浓度为 0.1 ng/ μL 的丙体六六六-异辛烷溶液,连续测量 7 次,记录丙体六六六峰面积。检测限按公式(4)计算。

$$D_{\text{ECD}} = \frac{2NW}{AF_c} \quad (4)$$

式中:

D_{ECD} ——ECD 检测限, g/mL;

N ——基线噪声, mV(Hz);

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(Hz·min);

F_c ——校正后的载气流速, mL/min。

5.4.4.3 火焰离子化(FID)检测器

1) 噪声和漂移

按表 4 的检定条件,记录基线 30 min,选取基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声;基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

2) 检测限

根据仪器进样系统选择使用液体或气体标准物质中的一种进行检定。

使用液体标准物质检定:

按表 4 的检定条件,待基线稳定后,用微量注射器注入(1~2) μL ,浓度范围为(10~1 000)ng/ μL 的正十六烷-异辛烷溶液,连续测量 7 次,记录正十六烷峰面积。

使用气体标准物质检定:

按表 4 的检定条件,通入摩尔分数为(10~10 000) $\mu\text{mol/mol}$ 的甲烷气体标准物质,连续测量 7 次,记录甲烷峰面积。

检测限按公式(5)计算。

$$D_{\text{FID}} = \frac{2NW}{A} \quad (5)$$

式中:

D_{FID} ——FID 检测限, g/s;

N ——基线噪声, A(mV);

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, $A \cdot s(mV \cdot s)$ 。

5.4.4.4 火焰光度(FPD)检测器

1) 噪声和漂移

按表 4 的检定条件, 记录基线 30 min, 选取基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声; 基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

2) 检测限

按表 4 的检定条件, 待基线稳定后, 用微量注射器注入 $(1 \sim 2) \mu L$, 浓度为 $10 \text{ ng}/\mu L$ 的甲基对硫磷-无水乙醇溶液, 连续测量 7 次, 记录硫或磷的峰面积。检测限按公式(6)和公式(7)计算。

$$\text{硫: } D_{\text{FPD}} = \sqrt{\frac{2N(Wn_s)^2}{h(W_{1/4})^2}} \quad (6)$$

$$\text{磷: } D_{\text{FPD}} = \frac{2NWn_P}{A} \quad (7)$$

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, $mV \cdot s$;

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;

$$n_s = \frac{\text{甲基对硫磷分子中的硫原子个数} \times \text{硫的相对原子质量}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}} = \frac{32.07}{263.2} = 0.1218$$

$$n_P = \frac{\text{甲基对硫磷分子中磷原子的个数} \times \text{磷的相对原子质量}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}} = \frac{30.97}{263.2} = 0.1177$$

5.4.4.5 氮磷(NPD)检测器

1) 噪声和漂移

按表 4 的检定条件, 记录基线 30 min, 选取基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声; 基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

2) 检测限

按表 4 的检定条件, 待基线稳定后, 用微量注射器注入 $(1 \sim 2) \mu L$, 浓度为 $10 \text{ ng}/\mu L$ 的偶氮苯- $10 \text{ ng}/\mu L$ 马拉硫磷-异辛烷混合溶液, 连续测量 7 次, 记录偶氮苯(或马拉硫磷)峰面积。检测限按公式(8)和公式(9)计算。

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

式中:

D_{NPD} ——NPD 对氮的检测限, g/s;

N ——基线噪声, mV;

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, mV·s;

$$n_{\text{N}} = \frac{\text{偶氮苯分子中氮原子的个数} \times \text{氮的相对原子质量}}{\text{偶氮苯的摩尔质量}} = \frac{2 \times 14.01}{182.2} = 0.1538$$

$$\text{磷: } D'_{\text{NPD}} = \frac{2NWn_{\text{P}}}{A} \quad (9)$$

式中:

D'_{NPD} ——NPD 对磷的检测限, g/s;

N ——基线噪声, mV;

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, mV·s;

$$n_{\text{P}} = \frac{\text{马拉硫磷分子中磷原子的个数} \times \text{磷的相对原子质量}}{\text{马拉硫磷的摩尔质量}} = \frac{30.97}{330.4} = 0.09373$$

5.4.5 定性和定量重复性检定

仪器的定性和定量重复性以连续测量 7 次溶质的保留时间和峰面积测量的相对标准偏差 RSD 表示, 相对标准偏差 RSD 按公式(10)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——定性(定量)测量重复性相对标准偏差;

n ——测量次数;

x_i ——第 i 次测量的保留时间或峰面积;

\bar{x} ——7 次进样的保留时间或峰面积算术平均值;

i ——进样序号。

5.5 检定结果的处理

按表 1 技术要求检定全部合格的仪器, 发给检定证书; 任何一项不合格, 则判定仪器为不合格; 检定不合格的仪器发给检定结果通知书, 并注明不合格项。

5.6 检定周期

气相色谱仪的检定周期一般不超过 2 年。

附录 A

载气流速的校正

检测器出口测得的载气流速需按公式(A.1)校正。

$$F_c = jF_0 \frac{T_c}{T_r} \left[1 - \frac{p_w}{p_0} \right] \quad (\text{A.1})$$

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 ——检测器温度, 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。

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(p_i - p_0)^2 - 1}{(p_i - p_0)^3 - 1} \quad (\text{A.2})$$

式中:

p_i ——注入口压强, MPa。

附录 B

气体标准物质摩尔分数与浓度换算

根据理想气体状态方程,可将气体标准物质摩尔分数按公式(B.1)进行转换。

$$C_{\text{mg/mL}} = \frac{1\,000pM}{RT} x_{\text{mol/mol}} \quad (\text{B.1})$$

式中:

$C_{\text{mg/mL}}$ ——气体标准物质换算后的浓度,mg/mL;

p ——室温下的大气压,Pa;

M ——标准物质中目标物的相对分子质量,g/mol;

R ——气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T ——室温,K;

$x_{\text{mol/mol}}$ ——气体标准物质的摩尔分数,mol/mol。

附录 C

检定记录格式

送检单位			
送检单位地址			
联系人		联系电话	
仪器型号		制造厂	
出厂编号		大气压	
检定时室温		相对湿度	
检定员		核验员	
检定日期		证书编号	

- 1 外观:
- 2 检测器名称:
- 3 载气流速:(mL/min)

			平均值	
			RSD(%)	

- 4 检定条件:

色谱柱			
柱箱温度/℃		检测器温度/℃	
气化室温度/℃		积分仪/色谱工作站型号	
标准物质名称		标准物质编号	
标准物质浓度		进样量	

- 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 保留时间(s):

1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD(%)

- 10 色谱峰面积():

1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD(%)

- 11 对应色谱图编号:
- 12 备注:

附录 D

检定证书/检定结果通知书内页格式

检定证书/检定结果通知书第 2 页
 证书编号××××××—××××

检定机构授权说明				
检定环境条件及地点				
温度		℃	地点	
相对湿度		%	其他	
检定使用的计量(基)标准装置				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	计量(基)标准 证书编号	有效期至
检定使用的标准器				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	计量(基)标准 证书编号	有效期至

证书编号: ×××××—×××××

检 定 结 果

检定项目	技术要求	检定结果	结果判定
1. 外观检查			
2. 气路系统检查			
3. 载气流速稳定性			
4. 柱箱温度稳定性			
5. 程序升温重复性			
6. 基线噪声			
7. 基线漂移			
8. 检测限(灵敏度)			
9. 定性重复性			
10. 定量重复性			

以下空白

检定结果通知书第 3 页

证书编号: ×××××—×××××

检 定 结 果

检定项目	技术要求	检定结果	结果判定
1. 外观检查			
2. 气路系统检查			
3. 载气流速稳定性			
4. 柱箱温度稳定性			
5. 程序升温重复性(选做)			
6. 基线噪声			
7. 基线漂移			
8. 检测限(灵敏度)			
9. 定性重复性			
10. 定量重复性			

检定结果不合格项为:

以下空白