



中华人民共和国国家标准

GB/T 9722—XXXX
代替 GB/T9722-2006

化学试剂气相色谱法通则

Chemical reagent-
General rules for the gas chromatography

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 9722-2006《化学试剂 气相色谱法通则》，与GB/T 9722-2006相比，除结构调整和编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 修改了范围（见第1章，2006版第2章）；
- 增加了电子捕获检测器（ECD）和火焰光度检测器（FPD）气相色谱仪的性能要求、整机灵敏度和检测限（见6.2、6.4）；
- 修改试剂及材料的部分要求（见第5章，2006版第5章）；
- 修改了整机稳定性（见6.3，2006版6.3）；
- 增加了仪器的定性重复性和修改了仪器的定量重复性（见6.5、6.6，2006版6.5）；
- 增加了色谱柱固定相、内径、柱长和膜厚等内容（见6.7、附录B，2006版8.1）；
- 筛除了进样方法、衰减比标定和记录器的相关内容（2006版6.2、8.3、8.4）；
- 修改及删除了了实验条件中检测器、色谱柱以及不对称因子等内容（见7.1，2006版第7章、附录A.2）；
- 增加了实验条件中参考实验条件内容（见7.2）；
- 删除了载气流速测定、进样方法和衰减比标定等内容（2006版8.2、8.3、8.4）；
- “特殊峰形的处理”修改为“重叠峰面积分割方法”，增加了“峰谷-峰谷法”内容（见6.5、8.5，2006版8.6）；
- 增加了定量分析内容（见第9章）；
- 修改定量分析中校正因子及叠加法内容，并增加了标准曲线法内容（见第10章，2006版第9章）；
- 增加了结果表示（见10.8）；
- 修改了方法误差内容（见第11章，2006版第10章）；
- 增加了质量保证和质量控制内容（见第12章）；
- 修改了环境要求、安全事项等内容，增加了电源以及气路密封性等要求（见13.1、13.2，2006版第11章）；
- 增加了“废弃物的处理”内容（见13.3）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会(SAC/TC63/SC3)归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本标准所代替标准的历次版本发布情况：

- GB/T 9722-1988、GB/T 9722-2006。

化学试剂气相色谱法通则

1 范围

本文件规定了化学试剂气相色谱法对仪器的要求和分析方法，所用检测器包括热导检测器（TCD）、氢火焰离子化检测器（FID）、电子捕获检测器（ECD）、火焰光度检测器（FPD）。

本文件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 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4946 气相色谱法术语

GB/T 30430 气相色谱仪测试用标准色谱柱

JJG 700 气相色谱仪

TSG R0006-2014 气瓶安全技术监察规程

3 术语和定义

GB/T 4946界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

有效板高 (H_{eff}) height of an effective plate

单位有效板的长度，见附录A。

4 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在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，由数据处理系统记录色谱图及相应数据。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。

5 试剂和材料

5.1 标准样品

其色谱法主体的质量分数不得低于99.9%。

5.2 载气

纯度不低于99.995%，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。

5.3 燃气

氢气纯度不低于99.99%，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。

5.4 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，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。

6 仪器

6.1 气相色谱仪组成

气相色谱仪由气路系统、进样系统、色谱柱、电气系统、检测系统、数据处理系统组成。

6.2 气相色谱仪性能要求

气相色谱仪性能要求见表1，按照JJG 700中规定方法进行检定。

表1 气相色谱仪性能要求

技术性能	检测器			
	热导检测器 (TCD)	氢火焰离子化检测器 (FID)	电子捕获检测器 (ECD)	火焰光度检测器 (FPD)
载气流速稳定性 (10min)	≤1%	—	≤1%	—
柱温温度稳定性 (10min)	≤0.5%			
程序升温重复性	≤1%			
基线噪声	≤0.1mV	≤1×10 ⁻¹² A	≤0.1mV	≤5×10 ⁻¹² A
基线漂移 (30min)	≤0.2mV	≤1×10 ⁻¹¹ A	≤0.3mV	≤1×10 ⁻¹⁰ A
灵敏度	≥2000mV·mL/mg	—	—	—
检测限	≤1×10 ⁻⁸ g/mL	≤5×10 ⁻¹¹ g/s	≤5×10 ⁻¹³ g/mL	≤1×10 ⁻¹⁰ g/s (硫) ≤5×10 ⁻¹² g/s (磷)
定性重复性	≤1%			
定量重复性	≤3%			

6.3 整机稳定性

采用GB/T 30430规定的标准色谱柱，柱温为80℃，适当选择载气流速，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%。标准色谱柱参数见表2。

表2 标准色谱柱参数

标准柱分类	柱内径 mm	固定液 膜厚度 μm	柱长度 m	材质	固定相配比/固 定液
填充柱	2.0±0.1	/	0.6±0.1	不锈 钢	5%聚二甲基硅 氧烷/酸洗硅烷 化白色硅藻土 担体125 μm~ 150 μm (100 目~120目)
毛细管柱	0.25、0.32	0.25	30.0±0.1	石英 毛细 管	聚二甲基硅氧 烷

6.4 整机灵敏度和检测限

6.4.1 热导检测器 (TCD)

试样为浓度 5mg/mL 的苯-甲苯溶液。

设置色谱数据工作站相关参数，仪器工作稳定后，进样 1μL，连续进样 7 次，用色谱数据工作站计算出苯峰面积，计算 7 次峰面积的算数平均值，按公式 (1) 计算灵敏度，按公式 (2) 计算检测限。

$$S_{TCD} = \frac{AF_d}{W} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

S_{TCD} ——TCD 灵敏度，单位为毫伏毫升每毫克 (mV·mL/mg)；

A ——苯峰面积的算术平均值，单位为毫伏分 (mV·min)；

W ——苯的进样量，单位为毫克 (mg)。

F_d ——检测器温度校正后的载气流量，单位为毫升每分 (mL/min) (见附录 A)。

$$D_{TCD} = \frac{2NW}{AF_d} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

D_{TCD} ——TCD 检测限，单位为毫克每毫升 (mg/mL)；

N ——基线噪声，单位为毫伏 (mV)；

6.4.2 氢火焰离子化检测器 (FID)

试样为浓度 100ng/μL 正十六烷-异辛烷溶液。

设置色谱数据工作站相关参数，仪器工作稳定后，进样 1μL，连续进样 7 次，用色谱数据工作站计算出正十六烷的峰面积，计算 7 次峰面积的算数平均值，按公式 (3) 计算检测限。

$$D_{FID} = \frac{2NW}{A} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

D_{FID} ——FID 检测限，单位为克每秒 (g/s)；

N ——基线噪声，单位为毫伏 (mV) 或安培 (A)；

W——正十六烷值进样量，单位为克(g)；

A——正十六烷值峰面积的算术平均值，单位为毫伏秒(mV·s)或安培秒(A·s)。

6.4.3 电子捕获检测器(ECD)

试样为浓度0.1ng/μL丙体六六六-异辛烷(γ-666/异辛烷)溶液。

设置色谱数据工作站相关参数，仪器工作稳定后，进样1μL，连续进样7次，用色谱数据工作站计算出丙体六六六峰面积，计算7次峰面积的算术平均值，按公式(4)计算检测限。

$$D_{ECD} = \frac{2NW}{AF_d} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

D——ECD检测器检测限，单位为克每毫升(mg/mL)；

N——基线噪声，单位为毫伏(mV)；

W——丙体六六六的进样量，单位为克(g)；

A——丙体六六六峰面积的算术平均值，单位为毫伏分(mV·min)；

F_d——检测器温度校正后的载气流量，单位为毫升每分(mL/min)(见附录A)。

6.4.4 火焰光度检测器(FPD)

硫型或磷型检测器

试样为浓度10ng/μL甲基对硫磷-无水乙醇溶液。

设置色谱数据工作站相关参数，待仪器稳定后，进样1μL，连续进样7次，取峰高和峰高1/4处峰宽的算术平均值，按公式(5)计算FPD对硫的检测限，按公式(6)计算FPD对磷的检测限。

$$D_{FPD(S)} = \sqrt{\frac{2N(Wn_S)^2}{h(W_{1/4})^2}} \dots\dots\dots (1)$$

$$D_{FPD(P)} = \frac{2NWn_P}{A} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

D_{FPD}——FPD对硫或磷的检测限，单位为克每秒(g/s)；

N——基线噪声，单位为毫伏(mV)；

W——甲基对硫磷的进样量，单位为克(g)；

A——磷峰面积的算术平均值，单位为毫伏秒(mV·s)；

h——硫的峰高，单位为毫伏(mV)；

W_{1/4}——硫的峰高1/4处的峰宽，单位为秒(s)；

n_S——甲基对硫磷分子中硫原子占的比例；

n_P——甲基对硫磷分子中磷原子占的比例。

6.5 仪器的定性重复性

仪器的定性重复性以连续测量7次溶质保留时间的相对标准偏差RSD_{定性}表示，按公式(7)计算。

$$RSD_{定性} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{t}} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$RSD_{\text{定性}}$ ——相对标准偏差；

n ——测量次数；

t_i ——第*i*次测量的保留时间；

\bar{t} —— n 次进样的保留时间的算数平均值；

i ——进样序号。

6.6 仪器的定量重复性

仪器的定量重复性以连续测量7次溶质峰面积的相对标准偏差 $RSD_{\text{定量}}$ 表示，按公式（8）计算。

$$RSD_{\text{定量}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{A}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$RSD_{\text{定量}}$ ——相对标准偏差；

n ——测量次数；

A_i ——第*i*次测量的峰面积；

\bar{A} —— n 次进样的峰面积的算数平均值；

i ——进样序号。

6.7 色谱柱

色谱柱分为毛细管柱和填充柱，色谱柱的重要参数为固定相、内径、柱长和液膜厚度，使用者应依据样品性质选择合适的色谱柱。典型色谱柱和填充柱的制备及处理见附录B。

7 实验条件

7.1 实验条件的选择

7.2 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) 检测器类型：TCD、FID、ECD、FPD；
- b) 载气：载气种类、流速；
- c) 色谱柱：色谱柱类型（填充、毛细管）、固定相、柱长、内径；
- d) 温度：柱温度、汽化室温度、检测室温度；
- e) 分离度：根据方法精密度和准确度的要求，规定被测组分与其难分离物质的分离度（保留两位有效数字）；
- f) 有效板高：在满足分离度的基础上，规定色谱柱有效板高，计算方法见附录A（保留两位有效数字）；
- g) 相对保留值（保留到小数点后两位）；
- h) 进样量：应控制在具有线性响应范围内，各杂质峰和内标物在该进样量时应记录清楚。当采用归一化法时，主体峰高应在量程70%以上；
- i) 桥流、分流比、尾吹等其他仪器条件；
- j) 定量方法。

注：难分离物质的分离及相对主体的保留值可根据需要确定。载气流速、柱温度、汽化室温度、分流比和尾吹及进

样量条件，在操作时可根据具体仪器性能作适当调整。

7.3 参考实验条件见表 3。

表 3 参考实验条件

实验条件	检测器			
	TCD	FID	ECD	FPD
色谱柱	气相色谱仪测试用标准色谱柱 ^a			
载气	H ₂	N ₂	N ₂	N ₂
燃气	—	H ₂	—	H ₂
助燃气	—	空气	—	空气
柱箱温度	70℃ ^b	150℃ ^c	200℃	180℃
进样器温度	120℃ ^b	220℃ ^c	220℃	220℃
检测器温度	150℃ ^b	220℃ ^c	250℃	220℃
桥路电流（或丝温）	选择最佳值	—	—	—
分流比	5:1~100:1			
^a 按 GB/T 30430。 ^b 参考条件以苯-甲苯溶液作为试样。用正十六烷-异辛烷作为试样，参考条件建议为：柱温温度：150℃，进样器温度：200℃，检测器温度：220℃。 ^c 参考条件以正十六烷-异辛烷作为试样。用甲烷作为试样，参考条件建议为：柱温温度：80℃，进样器温度：120℃，检测器温度：120℃。				

8 操作方法

8.1 峰高测量

计算从峰顶点的信号值与峰顶点保留时间相同的基线信号值的差值，或从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)。

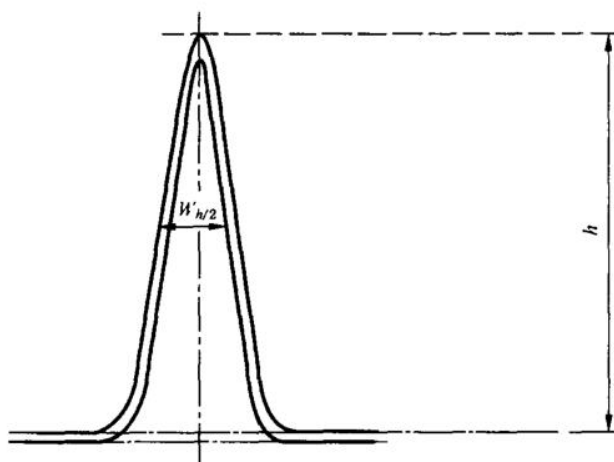


图1 峰高及半高峰宽

8.2 半高峰宽测量

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

8.3 峰面积计算

计算峰从峰开始到峰结束的信号值和基线信号值之差的积分值；或峰高和半峰宽的乘积。
峰面积的数值可由数据处理系统直接给出，应按色谱峰型合理设定数据处理系统。

8.4 重叠峰面积分割方法

8.4.1 垂直法

按图2所示，当两个峰的面积相近时，从峰谷朝基线垂直划线将基线上的峰分割成两部分，从而得到各自的面积。

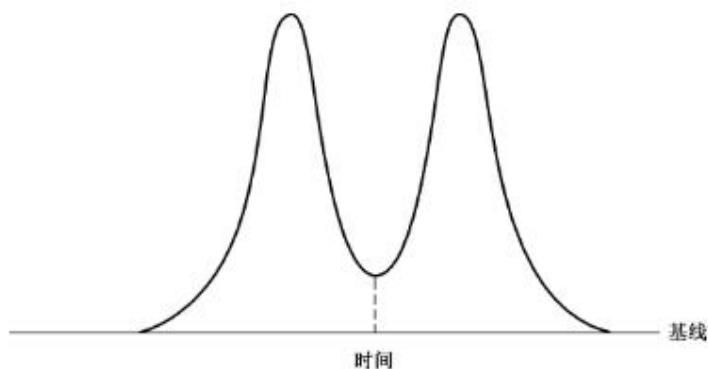


图2 垂直法峰面积分割

8.4.2 峰谷-峰谷法

按图3所示，根据相邻峰谷与峰谷线性分布，得到相应峰面积，该方法适用于背景重叠峰。

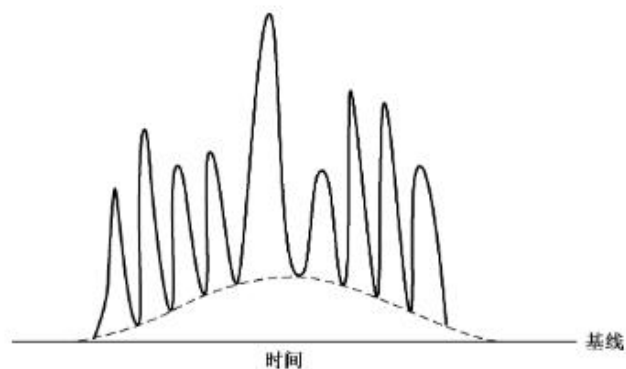


图3 峰谷-峰谷法峰面积分割

8.4.3 切线法

按图4所示，当小峰重叠在大峰的峰尾上时，从峰谷到大峰峰脚划切线，切线以上部分作为小峰的面积，也可由指数函数曲线法代替切线法进行峰分割。

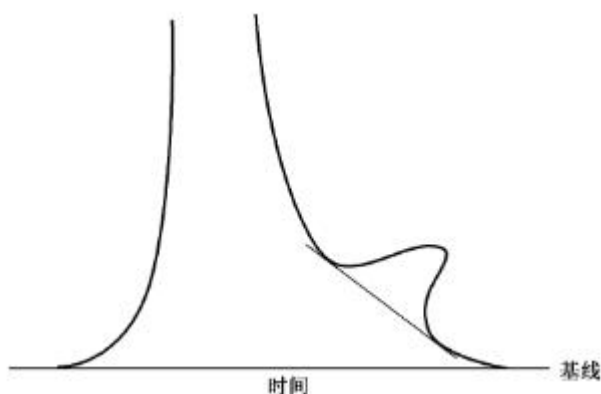


图4 切线法峰面积分割

9 定性分析

9.1 标准物质对照

标准物质加入到待测样品中，观察各组分散谱峰的相对变化。通过对比待测样品中具有与标准物质相同保留值的色谱峰，来确定待测样品中是否含有该物质及其在色谱图中的位置。

9.2 相对保留值

9.2.1 在相同色谱条件下，分别将标准物质和待测样品进行色谱分析，计算各组分相对主体组分的相对保留值，相对保留值按公式(9)计算。

$$r'_{i,s} = \frac{t_{R(i)}}{t_{R(s)}} = \frac{t_{R(i)} - t_M}{t_{R(s)} - t_M} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- $t_{R(i)}$ ——各组分的保留时间，单位为分钟（min）；
 $t_{R(s)}$ ——主体组分的保留时间，单位为分钟（min）；
 $t'_{R(i)}$ ——各组分的调整保留时间，单位为分钟（min）；
 $t'_{R(s)}$ ——主体组分的调整保留时间，单位为分钟（min）；
 t_M ——死时间，单位为分钟（min）；

9.2.2 标准物质和待测样品中相对保留值相同的组分为同一种物质。

9.2.3 相对保留值为各种物质在不同固定液上的保留数据，仅与柱温和固定液性质相关，可通过查阅色谱手册等文献获取。

9.3 保留指数

9.3.1 在相同色谱条件下，分别将标准物质和待测样品进行色谱分析，以色谱图上位于待测组分两侧的相邻正构烷烃的保留值为基准，用内插法计算各组分保留指数，保留指数按公式(10)计算。

$$I_i = 100 \left[\frac{\log t'_{R(i)} - \log t'_{R(Z)}}{\log t'_{R(Z+1)} - \log t'_{R(Z)}} + Z \right] \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $t'_{R(i)}$ ——待测组分的调整保留时间，单位为分钟（min）；
 $t'_{R(Z)}$ ——待测组分前正构烷烃的调整保留时间，单位为分钟（min）；
 $t'_{R(Z+1)}$ ——待测组分后正构烷烃的调整保留时间；
 Z ——待测组分前正构烷烃的碳原子数。

9.3.2 每个正构烷烃的保留指数规定为其碳原子数乘以 100。

9.3.3 标准物质和待测样品中保留指数相同的组分为同一种物质。

9.4 其他方法

为了确定未知组分峰的单一性，可以改变分离条件进行测定，如改变色谱柱和载气流速，也可使用其他定性技术来进行验证。

- a) 使用选择性检测器；
- b) 与质量分析法、红外光谱法等联用；
- c) 化学反应。

10 定量分析

10.1 校正因子

10.2 采用校正因子原则

列入技术指标的单项组分，不论质量分数高低均采用质量校正因子。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。

10.2.1 相对校正因子测定

用称量法(精确至0.0001g)配制数个与被校正组分指标相近的标样，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(保留两位有效数字)。相对校正因子以 f_i 表示，数值按公式(11)计算。

$$f_i = \frac{A_s m_i}{A_i m_s} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

A_s ——标样中参考组分峰面积；

m_s ——标样中参考组分的质量，单位为克(g)；

m_i ——标样中组分*i*的质量，单位为克(g)；

A_i ——标样中组分*i*峰面积。

注：配制标准时，如无纯品，可用其他方法测出质量分数予以修正。

10.3 归一化法

当采用归一化法定量时，应满足下列要求：

- a) 色谱图中所显示的色谱峰不能有平头峰和畸变峰；
- b) 进样量应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，并在检测器上均能产生信号。

归一化法测定组分的质量分数以 w_i 计，数值以%表示，按公式(12)计算。

$$w_i = \frac{f_i A_i}{\sum (f_i A_i)} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

f_i ——组分*i*相对主体的相对校正因子；

A_i ——组分*i*峰面积的数值。

10.4 内标法

当采用内标法定量时，应满足下列要求：

- a) 样品中不存在的纯物质；
- b) 内标物与样品应完全互溶，并不产生化学反应，内标物不应含有干扰分析的杂质；
- c) 内标物的保留值应接近待测组分的保留值，但又完全分离；
- d) 内标物含量与待测组分含量接近；
- e) 进样量应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。

内标法测定组分的质量分数以 w_i 计，数值以%表示，按公式(13)计算。

$$w_i = \frac{f_i m_s A_i}{m A_s} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

m_s ——加入内标物的质量，单位为克(g)；

A_s ——内标物峰面积；

A_i ——组分*i*峰面积；

f_i ——组分*i*与内标物的相对校正因子；

m ——样品质量，单位为克(g)。

10.5 外标法

当采用外标法定量时，应满足下列要求：

- a) 外标溶液采用称量法(精确至 0.0001g)配制，其浓度应与待测组分质量分数接近；

b) 进样量应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。外标法测定组分的质量分数以 w_i 计，数值以%表示，按公式(14)计算。

$$w_i = \frac{E_i A_i}{A_E} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

E_i ——标准样品中组分*i*的质量分数(%)；

A_i ——组分*i*的峰面积；

A_E ——标准样品中组分*i*的峰面积。

10.6 标准加入法（叠加法）

当采用标准加入法定量时，应满足下列要求：

- 当采用内标法或外标法定量时，无合适的标准物或溶剂，可采用标准加入法；
- 进样量应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。标准加入法测定组分的质量分数以 w_i 计。数值以%表示，按公式(14)计算。

$$w_i = \frac{m_s A_i A_j'}{m(A_i A_j - A_i A_j')} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

A_i ——样品中组分*i*峰面积；

A_j ——样品中组分*i*邻近组分*j*峰面积；

A_i' —— m 样品中加入 m_s 组分*i*后，组分*i*峰面积；

A_j' —— m 样品中加入 m_s 组分*i*后，邻近组分*j*峰面积；

m ——样品质量，单位为克(g)；

m_s ——加入组分*i*质量，单位为克(g)。

10.7 标准曲线法

以待测样品的主体组分为基质制备不少于5个梯度浓度的标准样品，与待测样品相同试验条件下，进行色谱分析，以峰面积与测定组分浓度绘制标准曲线。

根据待测样品的峰面积，由标准曲线计算出测定组分含量。

10.8 结果表示

10.8.1 以两次重复测定结果的算数平均值表示，并按GB/T 8170规定进行修约。

10.8.2 报告每个主体组分的含量，应精确至0.01%（质量分数）。

10.8.3 报告每个杂质组分的含量，应精确至0.0001%（质量分数）。

11 方法误差

11.1 精密度

精密度可用标准偏差或相对标准偏差表示，参照GB/T 6379.2进行评估。标准偏差(SD)按公式(16)计算；相对标准偏差(RSD)按公式(17)计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w})^2}{n-1}} \dots \dots \dots (1)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{w}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

SD ——标准偏差

w_i ——第*i*次测量的质量分数，以%表示

\bar{w} ——*n*次进样的质量分数算术平均值，以%表示；

n ——测定次数；

i ——进样序的数值；

RSD ——相对标准偏差。

11.2 准确度

准确度以回收率表示，参照GB/T 6379.4进行评估，并参照GB/T 6379.6检查测试结果可接受性及确定最终报告结果。通过加入标准物质进行回收试验，回收率（ r ）按公式(18)计算。

$$r = \frac{m_2 - m_1}{m_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

r ——回收率；

m_2 ——样品中加入*i*组分后，检出*i*组分质量的数值，单位为毫克(mg)；

m_1 ——样品中检出*i*组分质量的数值，单位为毫克(mg)；

m_i ——加入*i*组分质量的数值，单位为毫克(mg)。

12 数据质量控制

12.1 一般规定

数据质量控制应通过标准物质的有效性、检测限的确定、空白试验、基线和色谱图峰形及保留值、定期检查装置性能等方面实施，以保障数据的准确度和可溯源性。

12.2 数据质量的控制

12.2.1 标准物质应能溯源至国际单位制（SI）单位或有证标准物质。

12.2.2 数据质量应通过制备质量控制样品和定期分析质量控制样品进行监控。

12.2.3 实验室应每制备一批样品或每20个样品做一次质量控制样品和一个空白样品。

12.2.4 质量控制样品可采用有证标准样品，标准溶液、参考物质或可溯源的已知浓度测试样品；应按通常遇到的基体准备，其浓度应与待测组分浓度相当，按照整个步骤进行预处理和测定，回收率在80%~120%。质量控制样品测定结果也可建立质量控制图进行分析评价。

12.2.5 当经过质量控制样品测试实验，证明检测水平处于稳定和可控状态下，可适当减少质量控制样品的测试频率。

12.3 最小检测限

12.3.1 信噪比法

检测已知低浓度的待测样品，在相同条件下，测量信号（S）和基线噪声（N），计算其信噪比（S/N），当信噪比（S/N）为 2 或 3 时，对应的浓度为最小检测限。

12.3.2 基于测定值标准偏差和标准曲线的方法

使用含有浓度接近最小检测限的测定组分的样品绘制工作曲线，测量空白样品的标准偏差，最小检测限按公式（19）计算。

$$\text{LOD} = 3 S_b / k \quad (1)$$

式中：

S_b ——空白样品中测定组分信号的标准偏差；

k ——工作曲线斜率的数值。

12.4 空白试验

当使用与待测样品平行处理得到的空白测量样品溶液时，这样的样品未加入测定组分，可以区分样品基质的影响和整个分析操作的影响。当纯溶剂作为空白测量时，有可能将溶剂空白与设备的影响，如进样时的污染、交叉污染等分离开并且获得溶剂空白。

12.5 设备性能的定期检查

应定期制备已知浓度的标准物质或工作曲线标准物质，确认能得到规定的灵敏度、分离度、保留值以及色谱图。

按分析仪器制造商提供的操作手册进行，以规定频率检查仪器的每个组件，保留检查记录。

13 环境要求及安全事项

13.1 环境要求

- a) 环境温度：5℃~35℃，相对湿度：20%~80%，温度和湿度不会发生急剧变化；
- b) 周围无强电磁场干扰，无腐蚀性气体，无日光直射和无强烈振动；
- c) 供电电源：交流电压 220V±22V，频率 50Hz±0.5Hz；
- d) 接地要求：仪器可靠接地（接地电阻≤4Ω）；
- e) 气路系统密封性：在室温条件下，载气、燃气及助燃气的气路系统在 0.3MPa 下，30min 压降应不大于 0.1MPa；
- f) 工作环境应清洁无尘，通风良好，无强烈对流。

13.2 安全事项

- a) 在操作仪器前，要彻底检查管路、接头等处是否漏气；
- b) 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；
- c) 色谱柱出口的气体应排放至通风处，应有吸附剂捕获排放的有害物质；
- d) 直接接触仪器内部有可能引起电击，在检查和维修时，应先切断电源；
- e) 对于安装放射源检测器的仪器，应在其外部有放射源安全图案及标识；仪器的高温加热区应有防烫伤标识；
- f) 使用高压钢瓶时，按 TSG R0006-2014《气瓶安全技术监察规程》操作。

13.3 废弃物的处理

测试使用的样品和化学试剂在处理时应注意其爆炸性、易燃性、毒性和有害性。试验中产生的废液应集中收集，并做好标记贴上标签，按规定处理。危险物质、剧毒、有毒和有害物质应按国家相关法律法规进行处理。处理时，应穿戴相应的防护用具（护目镜、橡胶手套、防毒面具等）。

附 录 A
(规范性)
载气流速的校正

A.1 校正后的载气流速

校正后的载气流速按公式 (A.1) 计算:

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

式中:

- F_c ——校正后的载气流速, 单位为毫升每分 (mL/min);
- F_0 ——室温下用流量计测得的检测器出口载气流速的数值, 单位为毫升每分 (mL/min);
- T_c ——柱温的数值, 单位为开 (K);
- T_r ——室温的数值, 单位为开 (K);
- p_w ——室温下水的饱和蒸气压的数值, 单位为兆帕 (MPa);
- p_0 ——大气压强的数值, 单位为兆帕 (MPa);
- j ——压力梯度校正因子。

压力梯度校正因子 j , 按公式 (A.2) 计算:

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

式中:

- p_i ——注入口压强的数值, 单位为兆帕 (MPa)。

A.2 有效板高

有效板高的图解见图A.1

有效板高以 H_{eff} 计, 按公式 (A.3) 计算:

$$H_{eff} = \frac{L}{n_{eff}} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

- H_{eff} ——有效板高, 单位为毫米 (mm);
- n_{eff} ——有效板数;
- L ——色谱柱长度, 单位为毫米 (mm)。

有效板数 n_{eff} , 按公式 (A.4) 计算:

$$n_{eff} = 5.54 \left(\frac{t'_R}{W_{h/2}} \right)^2 \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

- t'_R ——调整保留值, 单位为毫米 (mm);
- $W_{h/2}$ ——半高峰宽, 单位为毫米 (mm)。

注: 调整保留值可由谱图量取或由调整保留时间折算为毫米 (mm)。

附 录 B
(资料性)
色谱柱

B.1 色谱柱固定相

固定相分为分配型和吸附型，使用极性与溶质的极性类似的固定相。典型分配型固定相和吸附型固定相参数见附表B.1和附表B.2。

表 B.1 典型分配型固定相

液体固定相	极性	使用温度 ^a /℃	特性	适用产品
二甲基聚硅氧烷	非极性	60~360	沸点顺序的溶出	石油类，溶剂类，高沸点化合物
二苯基-二甲基聚硅氧烷	弱极性~中极性	60~340	根据苯基含量保持苯基	芳烃
二甲基亚甲基亚甲基聚硅氧烷 ^b (苯基二甲基聚硅氧烷)	弱极性~中极性	60~350	-	芳香族化合物，含卤素化合物
氰丙基苯基-二甲基聚硅氧烷	中极性~强极性	20~280	含氧化合物，异构体的分离	多氯联苯类，含氧化合物
三氟丙基-二甲基聚硅氧烷	中极性~强极性	20~340	含卤素的化合物	含卤素化合物，极性化合物，溶剂
聚乙二醇	强极性	40~250	极性化合物	极性化合物
^a 参考温度，使用温度因制造商而异。 ^b 主链内有苯基。根据制造商不同称呼也不同。				

表 B.2 典型吸附型固定相

吸附剂固定相	适用产品
沸石/分子筛	稀有气体
多孔聚合物(聚苯乙烯二苯基) ^a	低级醇、二氧化碳、空气、挥发性有机化合物，水，硫化物，醛，酮等
活性炭	惰性气体、甲醛、甲醇、一氧化碳、二氧化碳
键合硅胶	低羰基化合物
氧化铝/Al ₂ O ₃ ^b	C ₁ ~C ₈ 烃类化合物
^a 引入丙烯酸酯、吡咯烷酮等单体，使极性发生变化。 ^b 为了抑制活性氧化铝的活性，需要进行涂敷固定相液体等处理的材料。	

B.2 毛细管色谱柱

B.2.1 色谱柱内径

色谱柱内径对柱效、保留、压力、载气流速和容量有影响。常规色谱柱内径见附表B.3。

a) 柱效与柱内径成反比，需要的得到窄峰和高柱效时，使用0.15、0.18、0.25 mm等较小内径的色谱柱；

b) 在恒温条件下，溶质的保留与柱内径成反比；在程序升温条件下，溶质的保留值是恒温条件下的1/3~1/2；

- c) 柱头压接近于柱半径的负二次方函数；
- d) 恒压条件下，载气流速随着柱内径的增加而加快；
- e) 色谱柱容量随着柱内径的增大而增加；当需要较高的样品容量时，使用 0.32mm 内径的色谱柱。

B.2.2 色谱柱柱长

色谱柱柱长对柱效、保留、载气压力有影响。常规色谱柱柱长见附表B.3。

- a) 柱效与柱长呈正比，如果峰分离度较小并需要高柱效（即窄峰）时，需使用较长的色谱柱；
- b) 在恒温条件下，溶质的保留与柱长呈正比；在程序升温条件下，溶质的保留是恒温条件下的 $1/3 \sim 1/2$ ；
- c) 通过增加柱长来提高柱效时，分析时间也会显著增加；
- d) 柱头压与柱长成正比，内径很小的色谱柱通常采用较短的长度以降低柱头压；
- e) 色谱柱流失将随着柱长的增加而增加；
- f) 将色谱柱切割成较短的段将无法保障其性能。

B.2.3 色谱柱膜厚

色谱柱膜厚对保留、分离度、流失、惰性和柱容量有影响。常规色谱柱膜厚见附表 B.3。

- a) 恒温条件下，溶质保留与膜厚度成正比。在程序升温条件下，溶质的保留是恒温条件下的 $1/3 \sim 1/2$ ；
- b) 较厚液膜色谱柱在较高温度下得到相当或更强的保留，一般用来分析诸如溶剂和一些气体等挥发性化合物；较薄液膜色谱柱在较低温度下得到相当或更弱的保留，一般用于分析高沸点或高分子量的化合物；
- c) 分离度的改善取决于原来色谱柱上溶质的（分配系数）k 值。对于 k 值等于或小于 5 的溶质，增加保留可以改善分离度；对于 k 值为 5~10 的溶质峰，增加保留可在较小程度或中等程度上改善分离度。对于 k 值大于 10 的峰，增加保留常常不能改善分离度，有时还会降低分离度；
- e) 增加液膜厚度改善早流出峰的分度，同时可能降低迟流出峰的分度；
- f) 对于给定的固定相，柱流失随着膜厚的增加而增加；
- g) 较厚液膜的色谱柱惰性更好，因为有更多的固定相屏蔽了柱管表面与溶质的接触；采用较厚液膜色谱柱常常可以减少活性化合物的峰拖尾；
- h) 较厚液膜的色谱柱具有较高的柱容量。

表 B.3 典型毛细管色谱柱规格

色谱柱	规格
内径 直径 (mm)	0.10、0.18、0.20、0.25、0.32、0.45、0.53
柱长 (m)	10、15、30、50、60
膜厚 (μm)	0.10、0.25、0.50、1.00、3.00、5.00

B.3 填充色谱柱

B.3.1 填充色谱柱主要有载体、固定相和填料组成。

B.3.2 填充柱固定液涂渍

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，于红外灯下使溶剂挥发、干燥。

固定液的质量分数以 ω 计，数值以%表示，按公式(B.1)计算：

$$w = \frac{m_1}{m_1+m_2} \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

m_1 ——固定液质量的数值，单位为克(g)；

m_2 ——载体质量的数值，单位为克(g)。

B.3.3 空柱预处理

首先除去柱内的机械杂质，用硝酸溶液(质量分数为10%)洗涤，用水洗涤至中性。再用氢氧化钠溶液(100g/L)洗涤。最后用水洗涤至中性，烘干。

B.3.4 色谱柱填充

将预处理过的空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，同时处以适度的振动，使载体均匀紧密装入色谱柱内。

B.3.5 色谱柱老化

老化色谱柱应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4h以上(温度切不可过高，以防流失)。老化完毕后应在载气中逐渐降温。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- [2] GB/T 6379.4-2006 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法
- [3] GB/T 6379.6-2009 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第6部分：准确度值的实际应用
-