

《化学试剂 气相色谱法通则》

征求意见稿编制说明

山东省产品质量检验研究院

2022.3

一、工作简况

1 标准制定背景

气相色谱作为常用的分析仪器，广泛应用于环境、食品、化工、药物等领域的物质定性定量检测。GB/T9722-2006《化学试剂 气相色谱法通则》已实施 14 年，气相色谱仪的类型和性能指标发生了很大变化，标准中引用的文件已经作废或修改，个别项目指标及检测方法已不能满足现有产品质量检测及市场应用的需求，该标准的应用性和适用性已出现明显的欠缺，不能指导及规范气相色谱仪在化学试剂检测中的应用。为满足广大用户的需求，也为了提升行业整体水平，亟需修订符合市场需求及发展的标准。本标准的修订将对化学试剂气相色谱检测方法的应用和标准的制修订有十分重要的意义。

2 任务来源

根据国家标准化管理委员会[国标委发（2021）19 号]《国家标准化管理委员会关于下达 2021 年推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，由南京群科化工研究院、山东省产品质量检验研究院、北京化学试剂研究有限责任公司等单位负责《化学试剂 气相色谱法通则》国家标准的修订工作，项目计划号为 20212068-T-606，完成时间为 2022 年。该标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会（TC63SC3）归口。

3 标准制定工作简要说明

本项目正式立项后，按要求成立了由南京群科化工研究院、山东省产品质量检验研究院、北京化学试剂研究有限责任公司等单位参加的标准起草小组，起草小组及时制定了工作方案，同时又对行业内生产企业进行了调研分析，包括各主要生产厂家的规格型号等。国内气相色谱仪信息见表 1。

2021 年 8 月我们向有关生产单位、销售单位及全国化学标准化技术委员会化学试剂分会的各位委员、专家发出征求意见函 42 份，征求对原标准的意见。收到回函 7 份，其中对原标准有建议的 2 份，对原标准无意见的 5 份，详见表 2。

2021 年 10 月，我们根据反馈意见和资料，初步确定标准修订内容。其后我们根据修订内容和建议进行试验方法验证，于 2022 年 3 月形成征求意见稿。

二、标准调研情况、编制原则和主要内容

1 调研情况

本标准前期调研了 17 家气相色谱仪 (GC) 的生产企业, 其中 4 家外国企业, 13 家中国企业; 共调研了 23 个型号的设备, 对市面上使用量大的 6 种主流型号进行了产品结构、部件功能和技术特点的分析, 并验证了不同基体化学试剂的方法学实验。具体型号如表 1 所示。

目前国内常见的检测器为热导检测器 (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)、氮磷检测器(NPD), 通过查阅国内外相关标准及技术资料, 编制了国内外气相色谱仪性能指标对比表(见附表 1)。

表 1 主流 GC 型号信息

厂商	气相色谱仪型号	检测器类型
安捷伦	8890、7890A、7890B	FID、ECD、TCD、FPD、SCD
岛津	GC-2030	FID、ECD、TCD、FPD、SCD、BID、FTD
赛默飞世尔	Trcae1300	FID、ECD、NPD、TCD、FPD
珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司	Claurs 690	FID、TCD
浙江福立分析仪器股份有限公司	9720Plus	400-860-5168 转 0348 TCD、FID、ECD、FPD、NPD
常州磐诺	GC-1949、A91 Plus	FID、TCD、ECD、FPD、
谱育科技	GC 2000	FID、FPD
山东鲁创	GC -4100	FID、TCD
北京东西分析	GC-4000A	FID、ECD、NPD、TCD、FPD400-877-5552
山东惠分仪器有限公司	HF-901、GC-7820	FID,TCD,ECD,FPD 和 NPD 400-860-5168 转 1818
上海仪电分析仪器有限公司	GC128	FID、TCD、ECD、FPD400-860-5168 转 3874
上海科创色谱仪器有限公司	GC900E	FID、TCD、ECD、FPD
北京中科惠分仪器有限公司	GC-6890A	FID、TCD、FPD
天美仪拓实验室设备(上海)有限公司	436-GC、456-GC	400-876-8980
上海华爱色谱分析技术有限公司	GC-9560	FID、TCD
山东金普分析仪器有限公司	GC-7890	FID、TCD
山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司	SP-7890plus、GC-8860	FID,TCD,ECD,FPD,NPD

2 标准编制原则及依据

标准编制遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，尽可能与国外先进标准接轨，注重标准的可操作性。本标准严格按照 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》的规定进行编写和表述。

3 标准技术内容的确定及制定说明

2021 年 8 月发出 50 份征求意见函，收到回函 7 份，意见汇总见表 2，其中对原标准有建议的 6 份，对原标准无意见的 1 份。

表 2 用户及生产厂家意见汇总

单位	意见及建议	意见处理
西陇科学股份有限公司	提高 TCD 的灵敏度	采纳
中国石化北京化工研究院	建议增加其他检测器的通则，如：ECD； 现在大多数仪器都配有自动进样器，建议增加自动进样器进样； 建议换成毛细管柱考察整机的稳定性或增加毛细管柱考察整机的稳定性	采纳
北京思坦达化学品技术有限责任公司	1、要考虑色谱实验室的安全问题； 2、原来标准中的一些参数有的可能需要调整或明确分类使用； 3、增加色谱的定性分析，标准物质对照、相对保留值等方法	采纳 根据建议，删除了“不对称因子”等内容
安捷伦科技（中国）有限公司	筛除“衰减比调节”等内容	采纳
岛津企业管理（中国）有限公司	1.建议扩充标准中检测器的类型； 2.关于 FID 灵敏度的测定中，建议将标准溶液调整为更常用的正构烷烃（比如正十六烷）； 3.建议删除标准中记录仪相关的内容，	采纳

	因此记录仪现在国内很少有人用了； 4.建议丰富标准中毛细管柱相关的内容。	
上海华爱色谱分析技术有限公司	建议增加氦离子检测器	不采纳，该检测器目前尚未应用于化学试剂检测。
北京化学试剂研究所有限责任公司	无	

本次国家标准修订主要依据原标准 GB/T 9722-2006《化学试剂 气相色谱法通则》和 JIS K0114-2012《气相色谱法通则》，并参考 GB/T 30431-2020《实验室气相色谱仪》标准、JJG 700-2016《气相色谱仪》以及国内外生产企业指标要求，具体内容见表 3。

表 3 标准对比

拟定国标	原国标	JIS K0114-2012
1 范围	1 范围	1 适用范围
2 规范性引用文件	2 规范性引用文件	2 使用规格
3 术语和定义	3 术语和定义	3 术语和定义
4 方法原理	4 方法原理	4 概述
5 试剂和材料	5 试剂和材料	5 进样前的操作（概述）
		5.1 一般规定
		5.2 样品采集 5.3 样品预处理
		9.1 样品的制备（按样品形态预处理） 9.2 操作前的准备（气体、设备、样品） 9.3 操作（进样、信号输出、实验条件）
6 仪器	6 仪器	6 装置
6.1 仪器组成	6.1 一般规定（性能）	6.1 仪器组成
6.2 性能要求	6.2 仪器组成	6.2 气体流量控制系统
6.3 整机稳定性	6.3 整机稳定性	6.3 进样系统
6.4 整机灵敏度和检测	6.4 整机灵敏度	6.4 柱箱

限 6.5 定性重复性 6.6 定量重复性 6.7 色谱柱（附录 B）	6.5 定量重复性	6.5 检测器 6.6 温度控制系统 6.7 信号控制系统 7 色谱柱 7.1 类型 7.2 毛细管柱 7.3 填充柱
7 实验条件 7.1 实验条件的选择 7.2 参考实验条件	7 实验条件的选择	9.2、9.3 实验前气体、检测器、温度、毛细管柱以及实验条件的准备
8 操作方法 峰高测量 半峰宽测量 峰面积计算 重叠峰面积分割法	8 操作方法 色谱柱 载气流速测定 进样方法 衰减比标定 峰面积计算 峰高测量 半峰宽测量 特殊峰形的处理	11.2 峰高测量 11.3 半峰宽测量 峰面积测量 重叠峰面积分割法
9 定性分析		10 定性分析
10 定量分析 校正因子 归一化法 内标法 外标法 标准加入法 标准曲线法	9 定量分析 校正因子 归一化法 内标法 外标法 标准加入法	11 定量分析 11.4 外标法 11.5 面积法 11.6 校正面积法 11.7 内标法 11.8 标准加入法
11 方法误差 精密度 准确度	10 方法误差 精密度 准确度	
12 数据质量控制 12.2 数据质量的控制 12.3 最小检测限 12.4 空白试验 12.5 设备性能的定		12 数据质量管理 12.1 统一事项 12.2 确保可追溯性 12.3 确保分析值的可靠性 12.4 数据质量管理的测量

期检查		最小检测限的测量 空白测量 定期的装置性能检查
13 环境要求和安全事项 13.1 环境要求 13.2 安全事项 13.3 废弃物的处理	11 环境要求和安全事项 11.1 环境要求 11.2 安全事项	8 装置的安装及安全
		13 专项标准涉及的项目

3.1 范围

与 GB/T 9722-2006 相比，本文件范围所用的检测器增加了电子捕获检测器（ECD）、火焰光度检测器（FPD）；删除了“色谱柱为填充柱和毛细管柱”。

电子捕获检测器（ECD）是一种高灵敏度、高选择性检测器，对含卤素、硫、氧、羰基、氨基等的化合物有很高的响应，用于分析二氯甲烷、四氯化碳等含氯化合物具有更好的分析效果；火焰光度检测器（FPD）对含硫和含磷的化合物有比较高的灵敏度和选择性，能够更好的分析二甲亚砷、硫醇及硫醚等化合物。

SCD、BID 以及 NPD 等检测器目前在化学试剂检测中应用很少，故此次修订不增加。

3.2 规范性引用文件

按 GB/T 1.1—2020 对规范性引用文件的引导语进行修改；对标准中引用了具体的章、条 等内容的引用文件，采用了注日期引用，其余为不注日期引用。

3.3 试剂和材料修改为：

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。

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。

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。

3.4 仪器

3.4.1 气相色谱仪性能要求

GB/T 9722-2006 标准中气相色谱仪性能写明符合 JJG700-1999 中 2.1.1 要求, JJG700-1999 已变更为 2016 年, 在新标准中若依旧引用, 在使用中可能会造成不便, 同时参考 GB/T 30431-2020 《实验室气相色谱仪》规定, 综合考虑, 将气相色谱仪性能具体要求写在标准中。

表 4 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%			

3.4.2 整机稳定性

增加了采用毛细管柱考察整机稳定性, GB/T 9722-2006 只用填充柱考察整机的稳定性, 通过调研以及参考 GB/T 30431-2020 《实验室气相色谱仪》, 采用 GB/T 30430 《气相色谱仪测试用标准色谱柱》规定的标准色谱柱来考察整机的稳定性。

3.4.3 整机灵敏度和检测限

参考 GB/T 30431-2020 和 JJG700-2016, 修改了热导检测器和氢火焰离子化检测器的灵敏度和检测限测定方法, 同时增加了电子捕获检测器和火焰光度检测器的检测限测定方法。

3.4.4 仪器的定性重复性

参考 GB/T 30431-2020 和 JJG700-2016, 增加了仪器的定性重复性和修改了仪器的定量重复性。

3.4.5 色谱柱

增加了文件中附录关于色谱柱固定相、毛细管色谱柱的内径、柱长和液膜厚度等内容。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，色谱柱制造商和供货商已在色谱柱铭牌上注明相应的参数、使用者可依据样品性质选用合适的色谱柱。

起草组通过参考 JIS K0114-2012 《气相色谱法通则》以及安捷伦、岛津等生产的色谱柱参数，增加了固定相、内径、柱长和液膜厚度等内容，因为毛细管柱已成为主要应用的色谱柱，因此增加了典型色谱柱的参数。

3.5 实验条件

3.5.1 增加了检测器类型；因为市场上有成熟的毛细管柱和填充柱，且目前主要应用毛细管柱，因此将原有的色谱柱和固定液两个条件合二为一；删除不对称因子相关内容，不对称因子主要为考察填充柱的色谱峰迁移或拖尾情况，对毛细管柱来说，考虑分离度即可。

修改后的实验条件为：

- 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。

3.5.2 增加了参考实验条件。

表 5 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			
按 GB/T 30430。 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℃。 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℃。				

3.6 操作方法

3.6.1 载气流速测定

现有气相色谱仪可以通过色谱柱的柱长、内径以及压力等参数能够计算载气流速，因此可以删除本部分。

3.6.2 进样方法

删除该部分内容。原方法中采用注射器，现在大部分气相色谱仪采用自动进样器，同时如何进样可根据设备操作说明书来进行，标准中没有必要写明，因此删除该部分内容。

3.6.3 衰减比标定

删除该部分内容。目前大部分仪器采用自动衰减调节，基本不需要手动衰减比标定。

3.6.4 峰面积、峰高、半峰宽

目前峰面积可由数据处理系统直接给出，基本不需要手动计算。但是作为气相色谱的主要保留值，应了解具体的计算方法。

3.6.5 特殊峰形的处理

修改为“重叠峰面积分割方法”，原标准中 8.6.1 与 8.6.2 色谱峰型相同而半峰宽的计算不同，因为采用半峰宽计算峰面积，但现在峰面积通常不采用半峰宽计算，因此该部分内容合二为一；增加了“峰谷-峰谷法”等内容。

3.7 增加了定性分析

采用标准物质对照、相对保留值、保留指数进行定性分析。

1) 标准物质对照是采用纯物质与待测样品的出峰位置对照，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；不适用于不同仪器上获得的数据之间的对比，同时色谱峰不具有单一性。

2) 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。

3) 保留指数是一种重现性较好的定性参数，将正构烷烃作为保准，每个正构烷烃的保留指数规定为其碳原子数乘以 100；其他物质的调整保留时间应在相邻两个正构烷烃的调整保留时间之间，用内插法计算各组分保留指数。

3.8 定量分析

叠加法修改为标准加入法，增加了标准曲线法，标准曲线法为多点外标法，应用较为广泛。

3.9 增加了“结果表示”要求。

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。

报告每个主体组分的含量，应精确至 0.01%（质量分数）。

报告每个杂质组分的含量，应精确至 0.0001%（质量分数）。

3.10 方法误差

删除了精密度中不少于 12 次的测试次数，增加了：参照 GB/T 6379.2 进行评估；准确度增加了：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。

3.11 增加了数据质量控制

为了保障检测数据的准确性和可溯源性，增加了数据质量控制内容，从标准物质的有效性、检测限的确定、空白试验、定期检查装置性能等方面实施。

3.12 环境要求及安全事项

1) 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。

2) 增加了“废弃物的处理”内容。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)。

三、主要试验验证情况分析

不同型号检测的 GC 验证实验结果见附件一。

四、专利说明

经中华人民共和国国家知识产权局专利检索,本标准不涉及专利。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

该标准属基础通用方法标准,主要用于指导产品标准的分析检测,该标准的使用有助于化学试剂产品质量的控制,提升行业的创新能力及核心竞争力。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

有日本标准 JIS K0114-2012 《气相色谱法通则》。本标准技术水平达到国际同类产品的水平。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准(强制性标准)的协调性

本标准所涉及的引用标准均为现行有效的推荐性国家标准。

本标准与其它现行法律、法规、规章保持一致。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中无重大分歧意见。

九、标准性质的建议说明

本标准的性质为推荐性标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准目前正在制定阶段,报批稿提交后希望有关部门尽快批准发布,新标准发布后,使用单位须对标准进行宣贯,并按新标准的实施日期执行。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其它应予说明的事项

无。

附件一

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省产品质量检验研究院

一、实验目的：检测乙酸正丁酯纯度及杂质的方法验证

二、试剂：

试剂名称	批号	生产商	规格	有效期
甲酸正丁酯	20210328	国药集团化学试剂有限公司	500ml	3年
正丁醇	20201218	国药集团化学试剂有限公司	500ml	3年
乙酸正丁酯	20210857	天津市科密欧化学试剂有限公司	500ml	3年
乙酸异丁酯	20201212	国药集团化学试剂有限公司	500ml	3年
丙酸正丁酯	20200991	国药集团化学试剂有限公司	500ml	3年
正丁醚	20200478	国药集团化学试剂有限公司	500ml	3年

三、设备：

1. 气相色谱仪性能指标

厂家	赛默飞世尔	
仪器型号	TRACE 1300	
检测器类型	FID	
性能指标	基线噪声	0.4pA
	基线漂移(30min)	3.75pA
	检测限	0.025ng/s
	定性重复性	0.27%
	定量重复性	1.34%

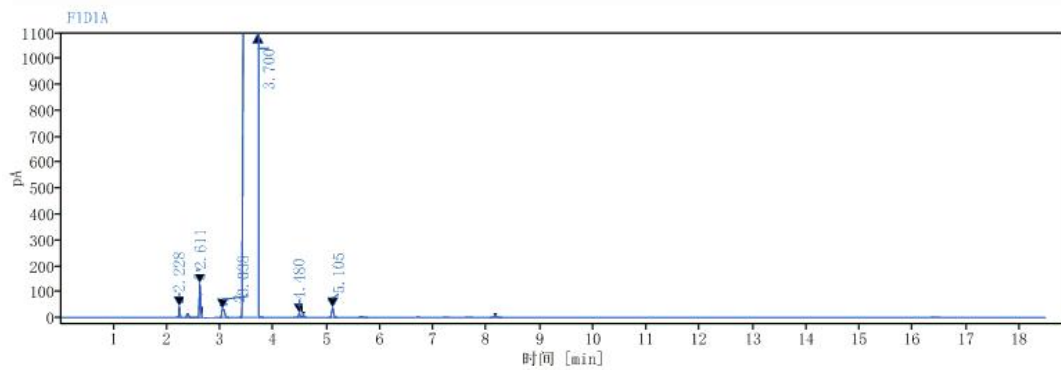
2. 实验条件

名称	参数
检测器	FID
载气	N ₂
燃气	H ₂
助燃气	空气
色谱柱	(5%苯基) 95%甲基聚硅氧烷毛细管柱, 30m×0.32mm×0.5 μm
柱温温度	70℃保持 5min, 以 20℃/min 的速率升到 100℃, 保持 2min
进样器温度	250℃
检测器温度	300℃
分流比	50:1
进样量	1 μL
定量方法	归一化法

四、测试结果

以乙酸正丁酯为基质，配制正丁醇、甲酸正丁酯、正丁醚、乙酸异丁酯以及丙酸正丁酯的标准样品，测试结果见下表。

峰名	保留时间	峰面积	含量 w / %	相对校正因子 (f)
正丁醇	2.228	50.5195	0.0854	3.60
甲酸正丁酯	2.611	237.1511	0.2512	2.26
乙酸异丁酯	3.038	119.6302	0.1024	1.82
乙酸正丁酯	3.700	211667.7101	99.4104	1
正丁醚	4.480	32.1389	0.0521	3.45
丙酸正丁酯	5.105	95.2015	0.0985	2.20



信号: FID1A

保留时间 [min]	类型	峰宽 [min]	峰面积	高度	名称
2.228	VV	0.08	50.5195	41.95	正丁醇
2.611	BV	0.09	237.1511	131.63	甲酸正丁酯
3.038	BB	0.19	119.6302	33.54	乙酸异丁酯
3.700	BV	0.47	211667.7101	21948.26	乙酸正丁酯
4.480	BV	0.10	32.1389	15.26	正丁醚
5.105	BB	0.17	95.2015	37.70	丙酸正丁酯

五、方法验证

1. 检出限和定量限:

按照检测方法用空白样品制备含有样品基质的全过程空白溶液，并向其中加入接近于低浓度的目标物，分别计算其 S/N=3 和 S/N=10 时所对应的溶液浓度，即为各自的检出限和定量限。

检测物质	正丁醇	甲酸正丁酯	乙酸异丁酯	正丁醚	丙酸正丁酯
检出限/%	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002
定量限/%	0.010	0.007	0.007	0.009	0.007

2. 精密度和回收率

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差和回收率。

样品组分		正丁醇	甲酸正丁酯	乙酸异丁酯	乙酸正丁酯	正丁醚	丙酸正丁酯
加标量		0.2157	0.1265	0.1637	99.1761	0.1984	0.1196
实 测 值	1	0.2145	0.1278	0.1625	99.1716	0.2013	0.1223
	2	0.2015	0.1145	0.1592	99.182	0.2102	0.1326
	3	0.2103	0.1175	0.1523	99.1789	0.2098	0.1312
	4	0.2098	0.1203	0.1529	99.176	0.2115	0.1295
	5	0.2037	0.1195	0.1547	99.1855	0.2058	0.1308
	6	0.2133	0.1242	0.1495	99.1749	0.2096	0.1285
	7	0.2108	0.1212	0.1569	99.1715	0.2119	0.1277
平均值		0.2091	0.1207	0.1554	99.1772	0.2086	0.1289
RSD%		2.30	3.60	2.86	0.01	1.81	2.61
回收率/%		96.95	95.43	94.95	/	105.13	107.81

附件二

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省产品质量检验研究院

一、实验目的：苯胺中检测硝基苯的方法验证

二、试剂：

试剂名称	批号	生产商	规格	有效期
苯胺	J140090	阿拉丁	500ml	2023.08.26
硝基苯	9S0703	国药集团化学试剂有限公司	500ml	2022.12.19

三、设备：

1.气相色谱仪性能指标

厂家		Agilent
仪器型号		7890A
检测器类型		FID
检验产品项目		苯胺含量
性能指标	基线噪声	0.2pA
	基线漂移 (30min)	2.5pA/30min
	检测限	0.031ng/s
	定性重复性	0.1%
	定量重复性	0.4%

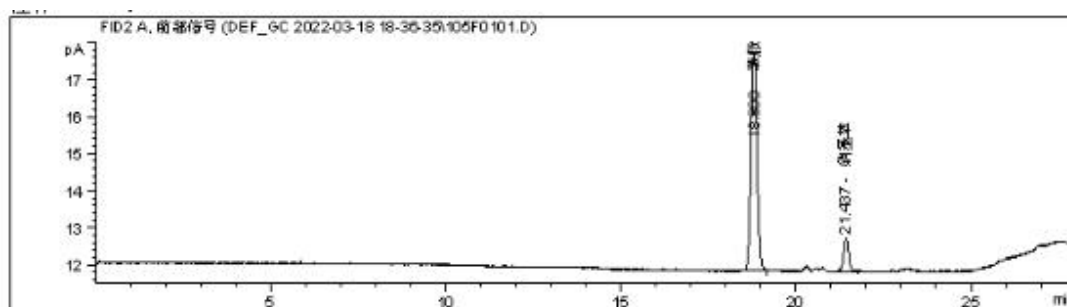
2.实验条件

名称	参数
检测器	FID
载气	N2
燃气	H2
助燃气	空气
色谱柱	DB-1301
柱温温度	130℃，保持 28min
进样器温度	250℃
检测器温度	260℃
分流比	20:1
进样量	1 μL
定量方法	归一化法

四、测试结果

以硝基苯与苯胺配制标样，测试结果见下表。

峰名	保留时间	峰面积	含量 w /%	分离度	相对校正因子 (f)
苯胺	18.806	70.033	99.456	0.000	1
硝基苯	21.437	8.884	0.544	3.286	0.043



五、方法验证

1. 精密度

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差。

样品各组分		1#		2#	
		硝基苯/%	苯胺/%	硝基苯/%	苯胺/%
实测值	1	0.5425	99.4575	0.0485	99.9515
	2	0.5776	99.4224	0.0489	99.9511
	3	0.5634	99.4366	0.0495	99.9505
	4	0.5340	99.4660	0.0479	99.9521
	5	0.5226	99.4774	0.0472	99.9528
	6	0.5193	99.4807	0.0468	99.9532
	7	0.5542	99.4458	0.0473	99.9527
	平均值	0.5448	99.4552	0.0480	99.952
RSD%		3.9500	0.0216	2.0600	0.0010

2. 回收率

样品	加标量/%	检测值/%	回收率/%
硝基苯	0.3583	0.3375	94.19
	0.0502	0.0480	95.62
	0.0036	0.0029	90.62

3. 检出限和定量限:

配制较低浓度的硝基苯溶液，分别计算其 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 时所对应的溶液浓度，即为各自的检出限和定量限。

检测物质	硝基苯
含量/%	0.0029
信噪比	16
检出限/%	0.0005
定量限/%	0.0018

附件三

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东华联石油化工有限公司

一、实验目的：苯纯度的方法验证

二、试剂：

名称	技术规格	厂商	有效期	批号
苯	优级纯	国药集团化学试剂有限公司	10年	20160415
甲苯	优级纯	科密欧	10年	/
环己烷	优级纯	国药集团化学试剂有限公司	10年	20171229
二氧环杂己烷	优级纯	国药集团化学试剂有限公司	10年	20130407
乙苯	优级纯	国药集团化学试剂有限公司	10年	/

三、设备：

1.气相色谱仪性能指标

名称	参数
厂家	岛津仪器有限公司
仪器型号	气相色谱仪 2014C
检测器	FID
载气流速稳定性 (10min)	0.01
柱温温度稳定性 (10min)	0.1
程序升温重复性	0.5
基线噪声	0.2
基线漂移 (30min)	1.3
灵敏度	1420
检测限	0.04
定性重复性	0.6
定量重复性	0.8

2.实验条件

检测器	FID
载气	氮气
燃气	氢气
助燃气	空气
色谱柱	HP-5 色谱柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m
柱温温度	70
进样器温度	200
检测器温度	230
分流比	50:1
进样量	0.6 μ l
定量方法	内标法

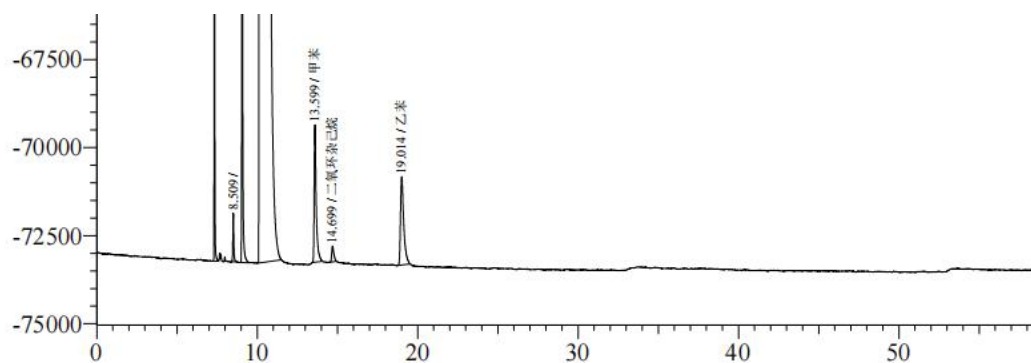
四、定量方法：

内标法：取 50mL 样品加入 50uL 正壬烷做为内标物。

五、标准样品

配制具有代表性杂质和高纯度苯的混合物，每一杂质应称准至 0.1mg,环己烷代表非芳烃组份，乙苯代表 C8 芳烃组份。

名称	含量 (g)
苯	99.0324
甲苯	0.0542
环己烷	0.0517
乙苯	0.0522
二氧环杂己烷	0.0219



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	7.334	28635	10604	0.056	%		1	正己烷
2	8.509	5503	1376	0.000				
3	9.063	48015	11623	0.000	%		2	正壬烷
4	10.271	77162002	11076131	0.000				
5	13.599	33742	3896	0.058	%		3	甲苯
6	14.699	4125	456	0.024	%		4	二氧环杂己烷
7	19.014	34780	2505	0.055	%		5	乙苯

六、方法验证

1.精密度和回收率

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差。

样品各组分	实测值								RSD%
	1	2	3	4	5	6	7	平均值	
苯	99.788	99.785	99.801	99.802	99.801	99.802	99.799	99.797	0.007
甲苯	0.049	0.048	0.046	0.047	0.047	0.048	0.047	0.047	2.06
环己烷	0.048	0.046	0.045	0.047	0.049	0.051	0.051	0.048	4.86
二氧环杂己烷	0.189	0.191	0.188	0.187	0.192	0.182	0.190	0.188	1.75
乙苯	0.048	0.047	0.051	0.053	0.049	0.051	0.049	0.050	4.14

附件四

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：江苏强盛功能化学股份有限公司

一、实验目的：甲苯纯度的方法验证

二、设备：

1. 气相色谱仪性能指标

厂家	滕州市瑞能分析仪器有限公司
仪器型号	气相色谱仪 GC3900
检测器	FID
基线噪声	0.08
基线漂移 (30min)	0.2
检测限	0.004
定性重复性	/
定量重复性	1.3

2. 实验条件

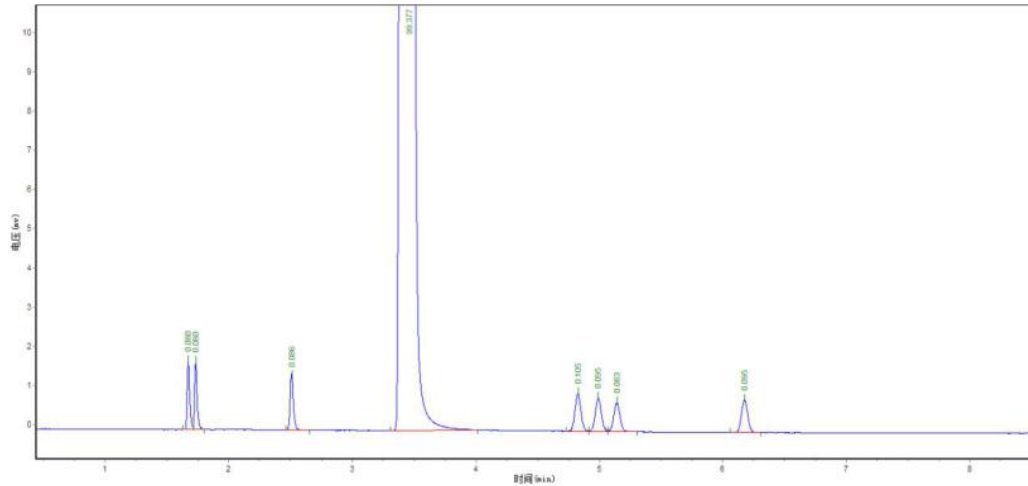
名称	参数
检测器	FID
载气	氮气
燃气	氢气
助燃气	空气
色谱柱	PEG-20M (聚乙二醇) 毛细管柱, 长 30 m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.5 μ m
柱温温度	70 $^{\circ}$ C 保持 5min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升到 200 $^{\circ}$ C, 保持 2min
进样器温度	200
检测器温度	200
进样量	0.2 μ l
定量方法	归一化法

三、标准样品

在甲苯中加入一定量的环己烷、正庚烷、苯、乙基苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯配制标准样品，测试结果见下表。

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量, w /%	分离度
1	正庚烷	1.673	1693.971	2468.046	0.0796	0.000
2	环己烷	1.733	269.0600	2492.754	0.0804	1.533
3	苯	2.513	1396.263	2663.700	0.0859	15.097
4	甲苯	3.463	948337.938	3082330.000	99.3767	11.875
5	乙基苯	4.828	957.333	3249.018	0.1048	13.210
6	对二甲苯	4.993	844.386	2938.061	0.0947	1.523

7	间二甲苯	5.143	730.070	2582.021	0.0832	1.543
8	邻二甲苯	6.178	822.980	2938.400	0.0947	9.132



四、方法验证

1.精密度：以江苏强盛功能化学股份有限公司生产的甲苯做精密度实验，样品多次平行测定结果见下表。

批号	20210510		20211015	
含量, w / %	99.9871		99.9777	
	99.9880		99.9773	
	99.9884		99.9777	
	99.9879		99.9782	
	99.9880		99.9759	
	99.9880		99.9789	
	99.9874		99.9787	
	99.9872		99.9779	
	99.9881		99.9786	
平均值, w / %	99.9878		99.9779	
相对标准偏差	0.0004		0.0008	
未知杂质, w / %	0.0037	0.0092	0.0125	0.0098
	0.0037	0.0083	0.0130	0.0097
	0.0034	0.0083	0.0125	0.0098
	0.0032	0.0089	0.0123	0.0095
	0.0036	0.0090	0.0135	0.0105
	0.0034	0.0086	0.0119	0.0092
	0.0035	0.0085	0.0120	0.0093
	0.0034	0.0094	0.0124	0.0097
	0.0035	0.0091	0.0121	0.0095
平均值, w / %	0.0035	0.0088	0.012	0.010
相对标准偏差, %	4.37	4.56	4.03	3.79

附件五

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：安徽时联特种溶剂股份有限公司

一、实验目的：液相色谱纯级无水乙醇进行含量及相关杂质甲醇、异丙醇含量的测定

二、设备：

1. 气相色谱仪性能指标

厂家	岛津
仪器型号	气相色谱仪 GC2010pro
检测器	FID
基线噪声	0.01pA
基线漂移（30min）	0.1pA（30min）
检测限	0.09ng/s(S)
定性重复性	0.16%
定量重复性	1.4%

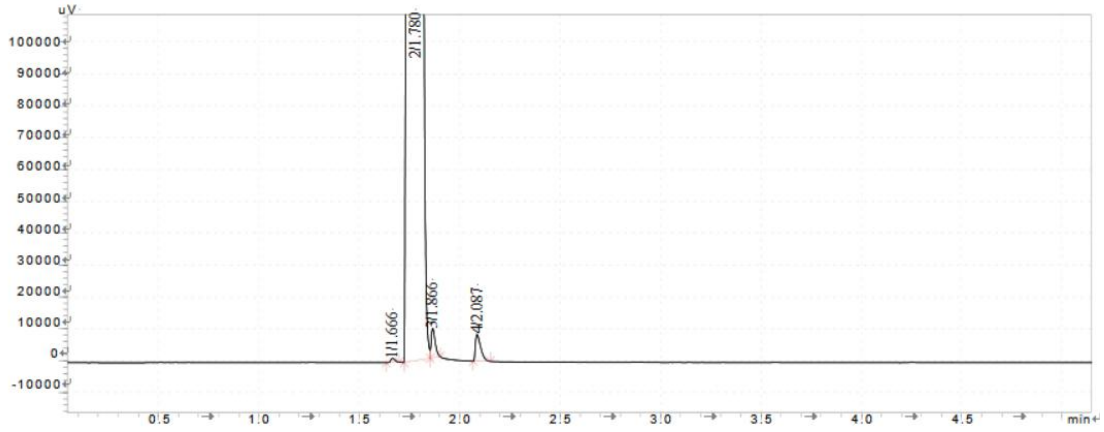
2. 实验条件

名称	参数
检测器	FID
载气	氮气
燃气	氢气
助燃气	空气
色谱柱	RTX-1 石英毛细管柱， 30m×0.32mm×0.5 μm
柱温温度	40℃保持 5min，以 10℃/min 的速率升到 150℃，保持 2min
进样器温度	150℃
检测器温度	150℃
进样量	0.2ul
定量方法	归一化法

三、标准样品

在无水乙醇中加入一定量的甲醇、异丙醇及正丙醇配制标准样品，测试结果见下表。

峰号	峰名	保留时间	峰面积	含量, w/%	分离度
1	甲醇	1.666	1813	0.005	-
2	乙醇	1.780	36416466	99.918	2.224
3	异丙醇	1.866	12718	0.035	1.718
4	正丙醇	2.087	15343	0.042	5.143



四、方法验证

1. 精密度

以安徽时联特种溶剂股份有限公司生产的液相色谱纯级无水乙醇做精密度实验，样品多次平行测定结果见下表。

批号	6533CU17	6533C027
乙醇含量, w /%	99.989	99.991
	99.990	99.991
	99.989	99.992
	99.989	99.992
	99.989	99.991
	99.990	99.991
	99.989	99.991
	99.989	99.991
	99.989	99.991
	99.989	99.991
平均值 w /%	99.9892	99.9912
相对标准偏差, %	0.0004	0.0004
甲醇, w /%	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
	0.001	0.001
平均值 w /%	0.001	0.001
相对标准偏差	0	0

	0.010	0.008
	0.009	0.008
	0.010	0.007
	0.010	0.007
	0.010	0.008
	0.009	0.008
	0.010	0.008
	0.010	0.008
	0.010	0.008
	0.010	0.008
平均值, $w/\%$	0.0098	0.0078
相对标准偏差, %	0.0004	0.0004

附件六

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省产品质量检验研究院

一、实验目的：乙酸中检测甲酸的方法验证

二、设备：气相色谱仪

1. 气相色谱仪性能参数

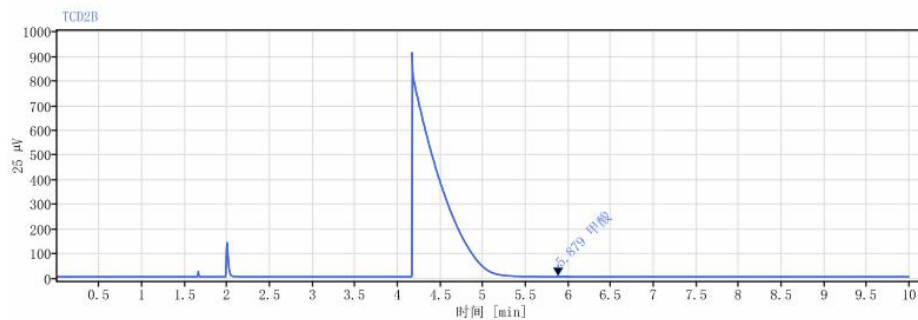
仪器型号	气相色谱仪 7890B
厂家	安捷伦
检测器	TCD
基线噪声	0.012mV
基线漂移	0.08mV (30min)
灵敏度	2346mV · mL/mg
定性重复性	0.23%
定量重复性	1.1%

2. 实验条件

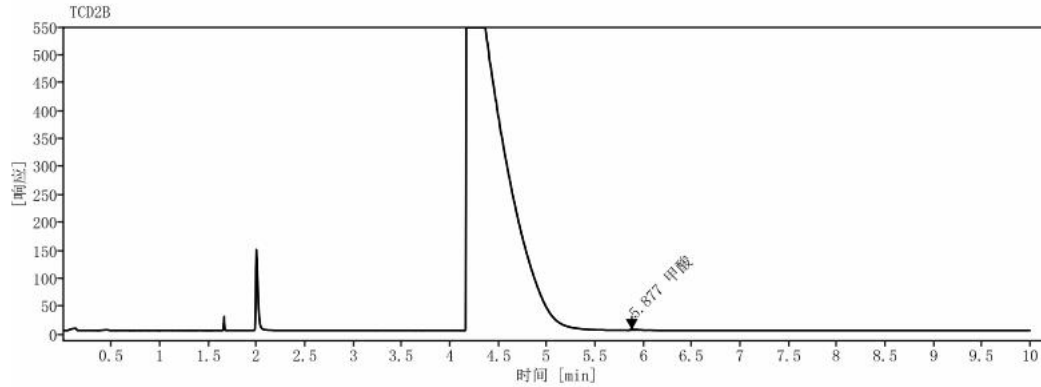
名称	参数
检测器	TCD
载气	氢气
色谱柱	聚乙二醇 30m×320μm×0.25μm
柱温温度	初始温度 110℃，保持 10min
进样器温度	230℃
检测器温度	250℃
进样量	1 μL
定量方法	外标法

三、标准样品

乙酸中加入一定量甲酸，配制浓度 0.05%和 0.1%的标准溶液，进行测定,试验数据和色谱图见下图。



信号:	TCD2B					
名称	保留时间 [min]	响应因子	峰面积	含量 [%]	浓度 [%]	组
甲酸	5.88	115.106	6.741	0.059	0.059	
			总和	0.059		



信号: TCD2B

名称	化合物 预期保留时间	保留时间 [min]	响应因子	峰面积	浓度 [%]
甲酸	5.877	5.88	94.486	9.393	0.099

四、方法验证

1. 精密度和回收率

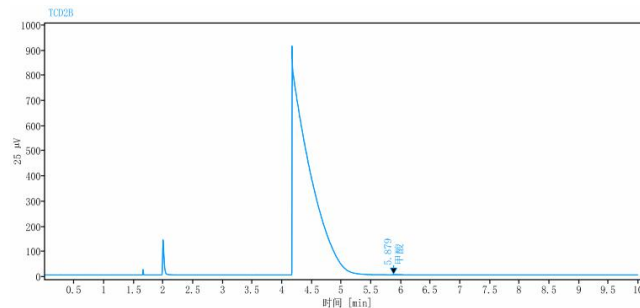
对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差。

甲酸加 标量 (%)	实测值 (%)							平均值	回收率 (%)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7			
0.0698	0.0685	0.0694	0.0678	0.0682	0.0679	0.0667	0.0682	0.0681	97.56	1.19
0.0223	0.0205	0.0215	0.0202	0.0227	0.0214	0.0208	0.0207	0.0211	94.68	3.98

2. 检出限和定量限:

以甲酸含量 0.005% 的乙酸溶液进行测定，分别计算其 S/N=3 和 S/N=10 时所对应的溶液浓度，即为各自的检测限和定量限。

检测物质	甲酸
含量 (%)	0.005
信噪比	8.2
检测限 (%)	0.002
定量限 (%)	0.006



噪音计算:

P2P

说明	TCD2B					
保留时间 [min]	k'	峰面积	对称因子 (经典)	峰宽 (50%)	噪音	信噪比
5.879		6.74101	0.20	0.0876	0.2778	8.2

附件七
化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省产品质量检验研究院

一、实验目的：乙酸乙酯中检测水含量的方法验证

二、试剂：

名称	批号	厂商	技术规格	有效期
乙酸乙酯	20211214	国药集团化学试剂有限公司	500ml	2024.12.13
正庚烷	20200718	国药集团化学试剂有限公司	500ml	/

三、设备：气相色谱仪

2. 气相色谱仪性能参数

仪器型号	气相色谱仪 7890B
厂家	安捷伦
检测器	TCD
基线噪声	0.056mV
基线漂移	0.12mV (30min)
灵敏度	2130mV · mL/mg
定性重复性	0.45%
定量重复性	1.6%

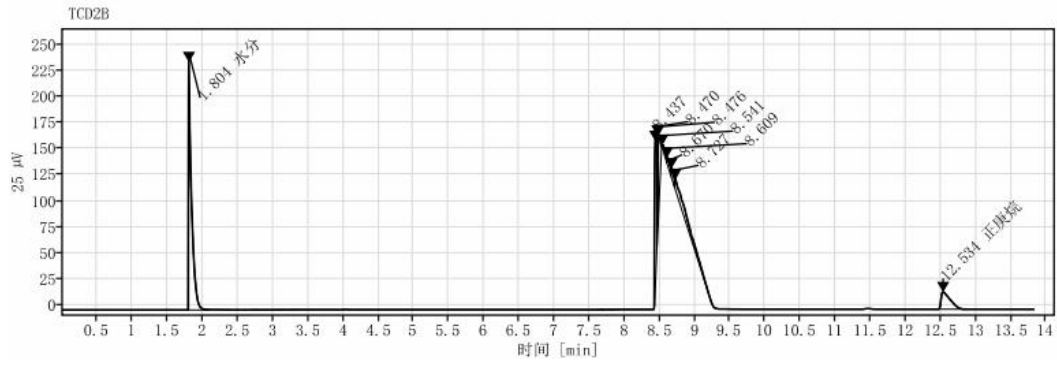
2. 实验条件

名称	参数
检测器	TCD
载气	氢气
色谱柱	苯乙烯-二乙烯基苯多孔聚合物 25m×0.53mm×10μm
柱温温度	110℃，保持 2min，再以 20℃/min 升至 130℃，保持 3min，再以 30℃/min 至 200℃， 保持 5min
进样器温度	250℃
检测器温度	300℃
进样量	1 μL
分流比	5:1
定量方法	内标法

四、标准样品

乙酸乙酯中加入一定量蒸馏水和正庚烷（内标物），配制成标准溶液，进行测定。测定结果和色谱图见下表和图。

峰名	保留时间	峰面积	含量 (g)	校正因子 (f)
水	1.804	667.3073	0.5773	1.24
正庚烷	12.390	151.1007	0.1057	/



一、方法验证

1. 精密度和回收率

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差。

水加标量 (%)	实测值 (%)							平均值	回收率 (%)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7			
0.0588	0.0621	0.0615	0.0606	0.0622	0.0601	0.0639	0.0622	0.0618	105.10	2.01
0.2426	0.2315	0.2278	0.2311	0.2235	0.2259	0.2323	0.2268	0.2284	94.15	1.44
0.7552	0.7326	0.7325	0.7045	0.7095	0.7119	0.7036	0.7263	0.7173	94.98	1.79

2. 检出限和定量限:

以较低浓度的乙酸乙酯样品进行测定，分别计算其 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 时所对应的溶液浓度，即为各自的检测限和定量限。

检测物质	水
含量 (%)	0.062
信噪比	59.2
检测限 (%)	0.003
定量限 (%)	0.010

附件八

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省产品质量检验研究院

一、实验目的：检测乙酸乙酯纯度及杂质的方法验证

二、试剂：

试剂名称	批号	生产商	规格	有效期
乙酸乙酯	20211214	国药集团化学试剂有限公司	500ml	2024.12.13
甲醇	20210427	天津市科密欧化学试剂有限公司	500ml	2024.04.26
乙醇	20210825	国药集团化学试剂有限公司	500ml	2024.08.24

三、设备：气相色谱仪

3. 气相色谱仪性能参数

仪器型号	气相色谱仪
厂家	岛津
检测器	TCD
基线噪声	0.34pA
基线漂移	4.2pA (30min)
检测限	0.075ng/s (S)
定性重复性	0.4818%
定量重复性	1.3%

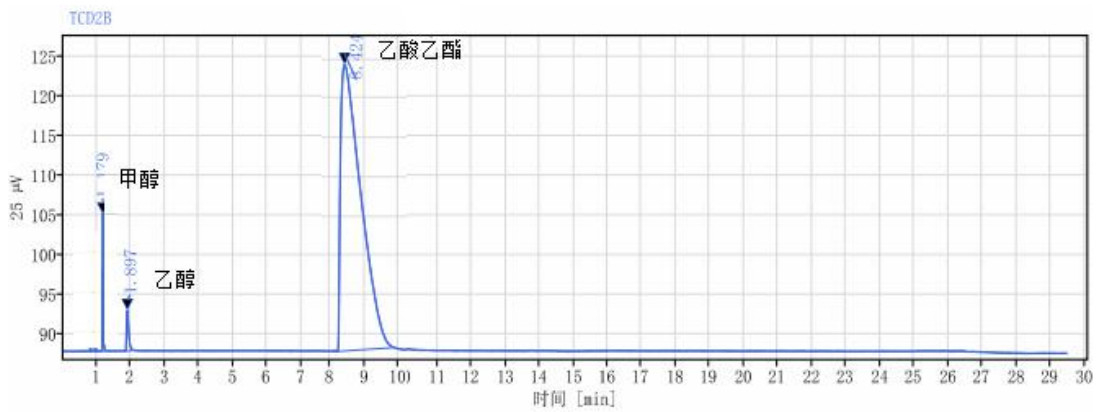
2. 实验条件

名称	参数
检测器	TCD
载气	氢气
色谱柱	聚乙二醇, 30m×320μm×0.25μm
柱温温度	120℃, 保持 10min
进样器温度	170℃
检测器温度	250℃
分流比	5:1
进样量	1 μL
定量方法	归一化法

四、试验结果

以乙酸乙酯为基质，配制标准溶液，试验结果见下表。

峰名	保留时间	峰面积	含量 w /%	相对校正因子 (f)
甲醇	1.179	27.07	0.5396	0.30
乙醇	1.897	21.94	0.5045	0.35
乙酸乙酯	8.432	1508.30	98.9559	1



五、方法验证

1. 精密度和回收率

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差。

样品组分		甲醇	乙醇	乙酸乙酯
加标量		0.1312	0.3145	99.5543
实 测 值	1	0.1261	0.3102	99.5637
	2	0.1278	0.3115	99.5607
	3	0.1288	0.3098	99.5614
	4	0.1245	0.3048	99.5707
	5	0.1236	0.3066	99.5698
	6	0.1262	0.3162	99.5576
	7	0.1241	0.3047	99.5712
平均值		0.1259	0.3091	99.5650
RSD%		1.54	1.33	0.01
回收率/%		95.94	98.29	/

样品组分		甲醇	乙醇	乙酸乙酯
加标量		0.5412	0.4955	98.9633
实 测 值	1	0.535	0.469	98.956
	2	0.549	0.483	98.903
	3	0.553	0.495	98.878
	4	0.52	0.473	98.795
	5	0.515	0.452	99.687
	6	0.509	0.447	99.135
	7	0.562	0.438	99.212
平均值		0.5347	0.4653	99.0809
RSD%		3.85	4.41	0.31
回收率/%		98.80	93.90	/

2. 回收率

2. 检出限和定量限:

配制低浓度的溶液进行测定, 分别计算其 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 时所对应的溶液浓度, 即为各自的检出限和定量限。

检测物质	甲醇	乙醇
含量 (%)	0.0124	0.0257
信噪比	7.2	9.5
检出限 (%)	0.005	0.008
定量限 (%)	0.017	0.027

附件九

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省分析测试中心

一、实验目的：异辛烷中硫化物含量的方法验证

二、1.气相色谱仪性能参数

技术性能	校准/检定结果
基线噪声	0.04nA
基线漂移	0.3nA (30min)
检测限	0.08ng/s(S)
定性重复性	0.22%
定量重复性	1.3%

2. 实验条件

名称	参数
厂家	岛津
仪器型号	气相色谱仪 2014c
检测器	FPD
载气	氦气
色谱柱	聚乙二醇 30m×320μm×0.25μm
柱温温度	初始温度 45℃，以 10℃/min 升至 220℃，保持 1min
进样器温度	200℃
检测器温度	250℃
分流比	5:1
进样量	2 μL
定量方法	外标法（曲线法）

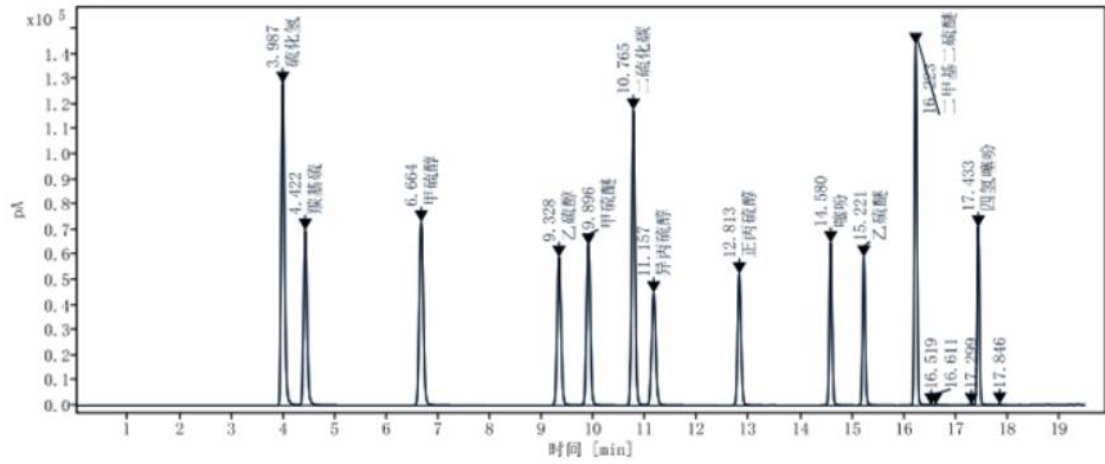
三、标准样品

标准物质编号	BW(DY) 1132203
标准样品	硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、乙硫醇、乙硫醚、异丙硫醇、正丙硫醇、噻吩、二甲基二硫醚、四氢噻吩
样品编号	2100908072/2101902014*
定值日期	2021 年 12 月 07 日
有效期	2022 年 06 月 06 日

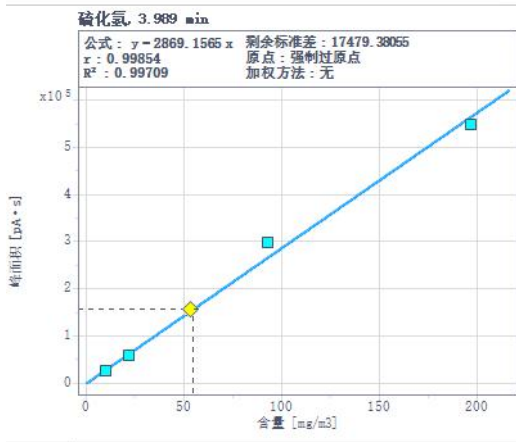
四、实验结果

用异辛烷稀释上述标准物质，配制 5 个浓度的标准溶液，得到系列标准溶液的测定结果和标准曲线如下所示，建立的曲线相关系数均大于 0.99。

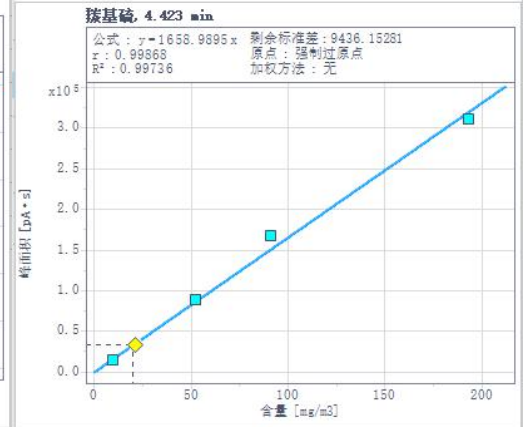
硫化氢	含量 mg/L	197.000	92.984	53.190	21.473	9.850	相关系数 R
	峰面积	549866	297659	157556	589577	25749	0.9985
羰基硫	含量 mg/L	193.000	91.096	52.110	21.037	9.650	相关系数 R
	峰面积	312054	167867	88377	32907	14547	0.9987
甲硫醇	含量 mg/L	204.000	96.288	55.080	22.236	10.200	相关系数 R
	峰面积	373741	192908	100438	36871	16380	0.9993
乙硫醇	含量 mg/L	203.000	95.816	54.810	22.127	10.150	相关系数 R
	峰面积	297392	150204	77545	28273	12458	0.9995
甲硫醚	含量 mg/L	203.000	95.816	54.810	22.127	10.150	相关系数 R
	峰面积	311457	156305	80934	29703	13121	0.9996
二硫化碳	含量 mg/L	184.000	86.848	49.680	20.056	9.200	相关系数 R
	峰面积	518672	260364	135828	50202	22092	0.9996
异丙硫醇	含量 mg/L	187.000	88.264	50.490	20.383	9.350	相关系数 R
	峰面积	240509	119270	61305	22397	9850	0.9996
正丙硫醇	含量 mg/L	183.000	86.376	49.410	19.947	9.150	相关系数 R
	峰面积	233637	113464	58143	21361	9308	0.9996
噻吩	含量 mg/L	202.000	95.344	54.540	22.018	10.100	相关系数 R
	峰面积	229276	109689	55131	20757	9104	0.9995
乙硫醚	含量 mg/L	186.000	87.792	50.220	20.274	9.300	相关系数 R
	峰面积	203416	99342	50009	18882	8246	0.9995
二甲基二硫醚	含量 mg/L	190.000	89.680	51.300	20.710	9.500	相关系数 R
	峰面积	469525	231612	114211	44525	19378	0.9994
四氢噻吩	含量 mg/L	177.000	83.544	47.790	19.293	8.850	相关系数 R
	峰面积	228726	114185	53850	21327	9248	0.9991



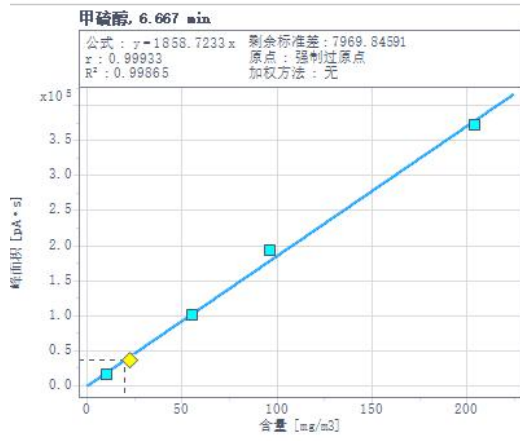
校正曲线



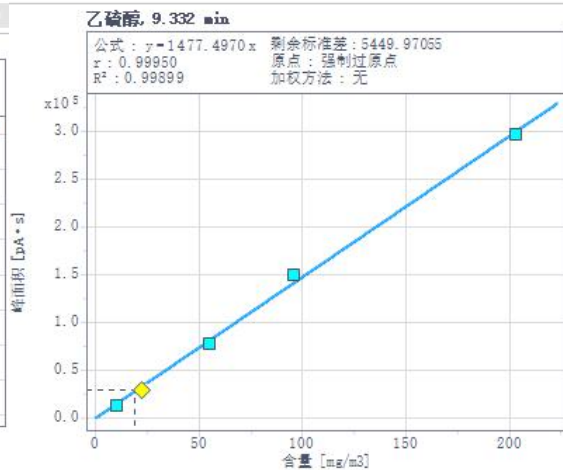
校正曲线



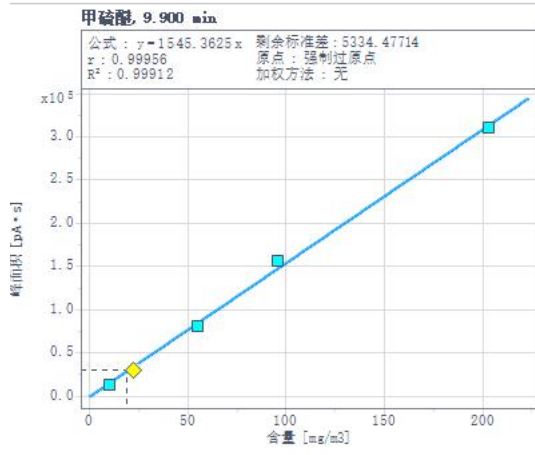
校正曲线



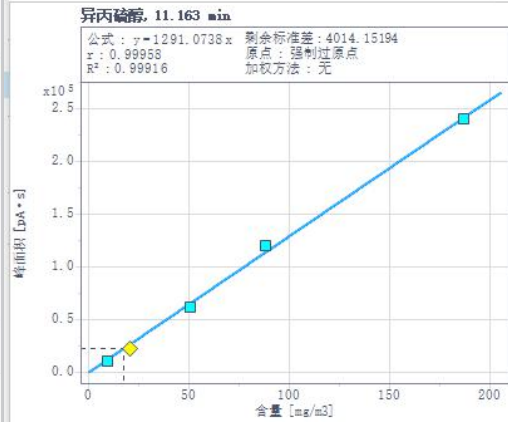
校正曲线



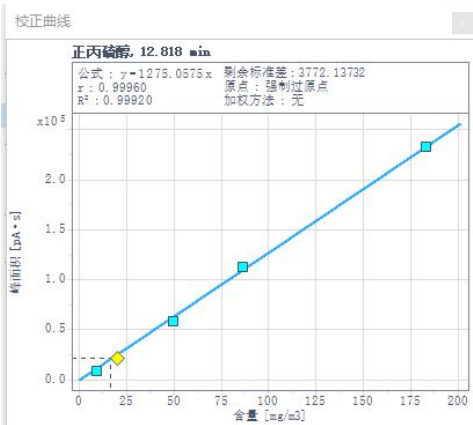
校正曲线



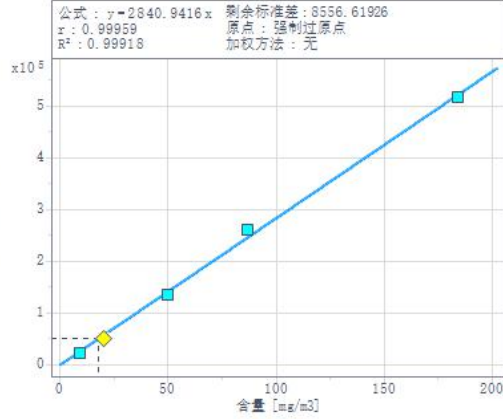
校正曲线



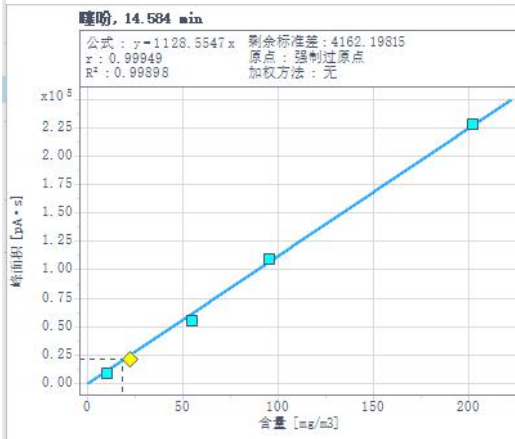
校正曲线



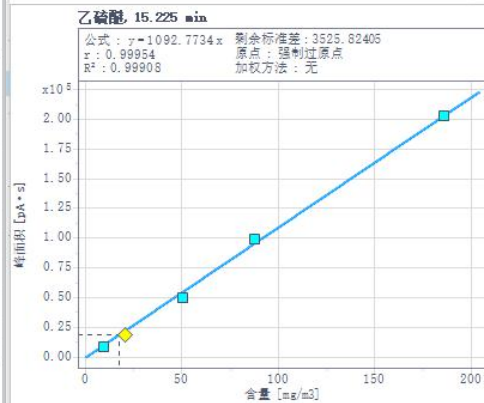
校正曲线

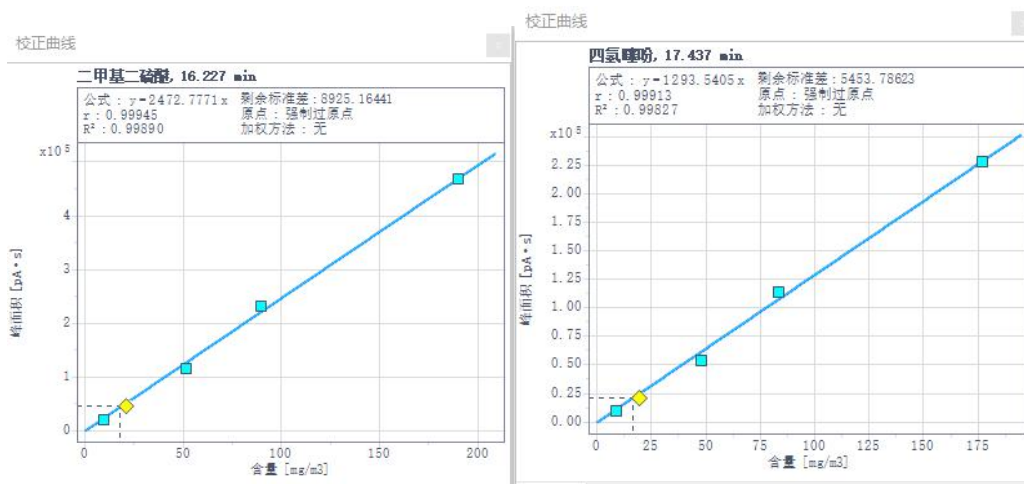


校正曲线



校正曲线





五、方法验证

1. 方法检出限和定量限

标准溶液用异辛烷稀释 1000 倍，进行试验，分别计算其 S/N=3 和 S/N=10 时所对应的溶液浓度，即为各自的检测限和定量限。

测试物质	硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	异丙硫醇	正丙硫醇	噻吩	乙硫醚	二甲基二硫醚	四氢噻吩
检出限 mg/L	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02
定量限 mg/L	0.04	0.06	0.06	0.08	0.09	0.04	0.10	0.09	0.07	0.08	0.04	0.07

2. 方法精密度和准确度

对样品各组重复测定 7 次，计算相对标准偏差和回收率。

待测物	待测物含量 mg/L	测量值 mg/L								回收率 %	SD/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7	平均值 mg/L			
硫化氢	10.2	9.777	9.689	9.889	9.902	9.996	9.785	9.897	9.848	96.55	0.10	1.04
羰基硫	10.7	10.324	10.321	10.352	10.689	10.402	10.321	10.344	10.393	97.13	0.13	1.28
甲硫醇	9.26	8.947	8.933	9.012	9.422	9.734	9.125	9.008	9.169	99.01	0.30	3.27
乙硫醇	10.4	10.102	10.006	10.232	10.302	10.312	10.214	10.121	10.184	97.92	0.11	1.10
甲硫醚	11.4	11.066	11.052	11.12	11.133	11.189	11.547	11.126	11.176	98.04	0.17	1.52
二硫	10.9	10.63	10.622	10.685	10.69	10.67	10.564	10.633	10.642	97.63	0.04	0.41

化碳												
异丙 硫醇	10.5	10.89	10.206	10.212	10.724	10.23	10.235	10.145	10.377	98.83	0.30	2.88
正丙 硫醇	10.6	10.311	10.258	10.314	10.322	10.64	10.327	10.258	10.347	97.61	0.13	1.28
噻吩	10.4	10.238	10.226	10.268	10.278	10.266	10.333	10.212	10.260	98.66	0.04	0.39
乙硫 醚	10.9	10.699	10.652	10.704	10.71	10.714	10.754	10.689	10.703	98.19	0.03	0.29
二甲 基二 硫醚	12.6	12.643	12.525	12.662	12.68	12.674	12.857	12.652	12.670	100.56	0.10	0.77
四氢 噻吩	12.2	12.35	12.314	12.37	12.374	12.364	12.635	12.344	12.393	101.58	0.11	0.88

待测物	待测物 含量 mg/L	测量值 mg/L								回收率 /%	SD/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7	平均值 mg/L			
硫化 氢	60.7	61.568	61.845	60.025	61.298	62.052	61.458	62.408	61.522	101.35	0.76	1.24
巯基 硫	61.9	61.025	60.458	61.252	60.665	58.751	60.148	61.066	60.481	97.71	0.85	1.41
甲硫 醇	62.3	59.265	59.265	60.235	58.845	61.222	60.145	60.884	59.980	96.28	0.89	1.49
乙硫 醇	62.8	59.225	58.956	58.562	57.402	59.354	60.125	60.554	59.168	94.22	1.03	1.75
甲硫 醚	62.7	59.252	58.124	59.253	60.666	59.145	59.478	60.258	59.454	94.82	0.82	1.38
二硫 化碳	63.2	60.568	60.777	61.254	59.369	59.888	59.369	60.485	60.244	95.32	0.72	1.20
异丙 硫醇	63.4	60.895	60.412	59.562	58.629	61.253	60.777	61.025	60.365	95.21	0.94	1.56
正丙 硫醇	63.9	61.254	60.458	60.447	59.601	59.665	59.451	62.125	60.429	94.57	0.98	1.62
噻吩	64.2	63.521	61.251	60.441	59.852	61.665	60.228	61.856	61.259	95.42	1.25	2.04
乙硫 醚	65.7	62.586	63.145	61.236	63.444	60.295	60.229	61.457	61.770	94.02	1.31	2.12
二甲 基二 硫醚	66.2	62.365	61.689	62.598	60.456	63.025	61.298	63.774	62.172	93.92	1.11	1.79
四氢 噻吩	65.8	61.253	62.354	63.789	61.205	61.952	62.589	63.148	62.327	94.72	0.95	1.53

附件十

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省产品质量检验研究院

一、实验目的：测定苯中噻吩含量

二、试剂：

噻吩，色谱纯；苯（无噻吩），色谱纯

三、设备：气相色谱仪

4. 气相色谱仪性能参数

技术性能	校准/检定结果
基线噪声	0.02nA
基线漂移	0.1nA (30min)
检测限	0.05ng/s(S)
定性重复性	0.07%
定量重复性	1.8%

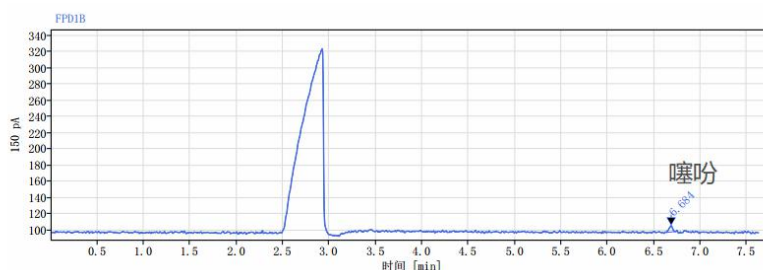
2. 实验条件

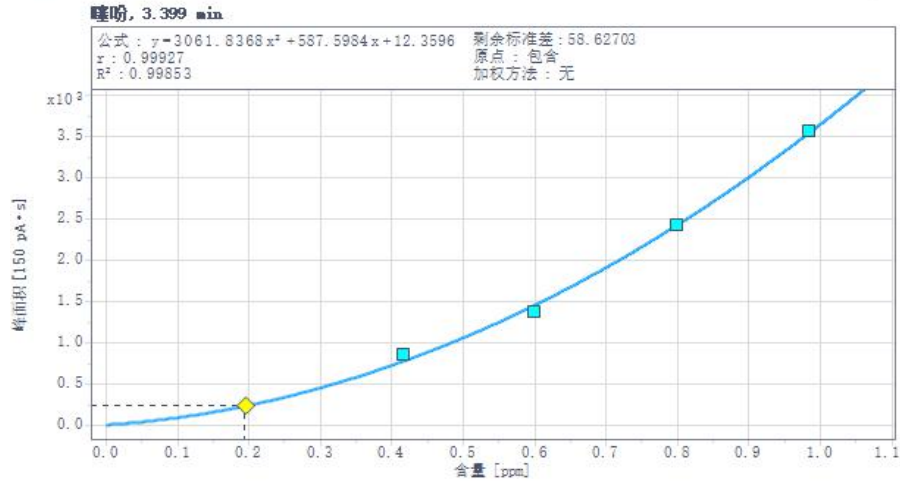
名称	参数
厂家	安捷伦
仪器型号	气相色谱仪 8890
检测器	FPD
载气	氦气
色谱柱	HP-INNOWax 聚乙二醇(PEG) 30m×320μm×0.25μm
柱温温度	初始温度 45℃，以 10℃/min 升至 75℃， 再以 40℃/min 至 180℃，保持 1min
进样器温度	200℃
检测器温度	250℃
分流比	5:1
进样量	2 μL
定量方法	外标法（曲线法）

四、标准样品

以苯为基质，配制噻吩 5 个浓度的标准溶液，得到系列标准溶液的测定结果和标准曲线如下所示，建立的曲线相关系数大于 0.99。

噻吩含量 mg/kg	0.196	0.416	0.599	0.799	0.984
峰面积	241	868	1381	2437	3571





五、方法验证

1. 精密度和回收率

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差。

噻吩加标 含量 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)								RSD (%)	回收 率(%)
	1	2	3	4	5	6	7	平均 值		
0.284	0.273	0.272	0.265	0.267	0.268	0.271	0.273	0.270	0.003	1.18
0.465	0.424	0.429	0.433	0.435	0.433	0.447	0.442	0.435	1.78	93.49

2. 检出限和定量限:

按照检测方法用空白样品制备含有样品基质的全过程空白溶液，并向其中加入接近于低浓度的目标物，分别计算其 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 时所对应的溶液浓度，即为各自的检出限和定量限。

检测物质	组分 1
含量 (mg/kg)	0.16
信噪比	13
检测限 (mg/kg)	0.04
定量限 (mg/kg)	0.12

附件十一

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东三方联检检测技术有限公司

一、实验目的：甲醇中检测卤代烃含量的方法验证

二、设备：气相色谱仪

1. 气相色谱仪性能参数

仪器型号	气相色谱仪 Trace1300
厂家	赛默飞世尔
检测器	ECD
基线噪声	0.2mv
基线漂移	0.15mv (30min)
检测限	0.05ng/s(S)
定性重复性	0.82%
定量重复性	0.59%

2. 实验条件

名称	参数
检测器	ECD
载气	氮气 (流速: 2mL/min)
色谱柱	(5%苯基) 95%甲基聚硅氧烷毛细管柱 30m×250μm×0.25μm
柱温温度	初始温度 40℃, 保持 15min, 再以 10℃/min 升至 150℃, 保持 2min, 再以 50℃/min 至 250℃, 保持 1min
进样器温度	250℃
检测器温度	300℃
进样量	1 μL
定量方法	标准曲线法

三、标准样品:

名称	含量	厂商	有效期	化合物
甲醇中多种卤代 烃混标	1000mg/L	TMstandard	2022.11.30	二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、 1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯

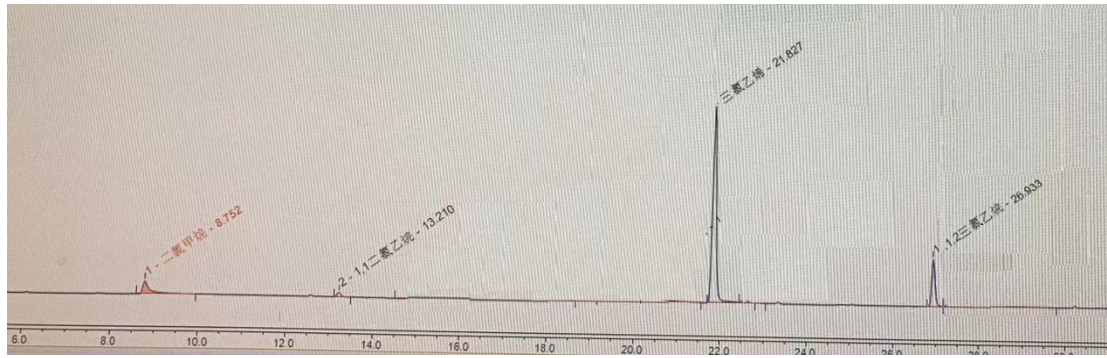
四、标准曲线的制备

分别取标准溶液 0.5mL、1mL、2.5mL、4mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯稀释标准溶液, 配制成 5mg/L、10mg/L、25mg/L、40mg/L 的标准工作溶液。标准曲线和工作方程如下图。

表 6 标准曲线方程和相关系数

元素	线性方程	相关系数 R
二氯甲烷	$Y=31.576X-1.4558$	0.9991
1,2-二氯乙烷	$Y=19.301X+0.1925$	0.9991
1,1,2-三氯乙烷	$Y=20.333X-1.6903$	0.9977

三氯乙烯	$Y=6.3097X-0.035$	0.9989
------	-------------------	--------



五、方法验证

1. 精密度和回收率

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差和回收率。

加标量 (mg/L)		二氯甲烷	1,2-二氯乙烷	三氯乙烯	1,1,2-三氯乙烷
		12.45	4.78	32.88	21.25
实测值 (mg/L)	1	13.24	4.92	31.52	21.69
	2	12.58	5.02	32.54	21.78
	3	12.75	5.12	32.22	22.09
	4	12.36	4.58	32.49	21.95
	5	12.66	4.96	32.02	22.32
	6	12.45	4.99	31.59	22.18
	7	13.17	5.21	31.28	21.25
平均值		12.74	4.97	31.95	21.89
回收率 (%)		102.36	104.00	97.18	103.03
SD	(%)	0.34	0.20	0.50	0.36
RSD	(%)	2.67	4.00	1.55	1.64

附件十二

化学试剂 气相色谱法通则验证试验

验证单位：山东省产品质量检验研究院

一、实验目的：卤代烃含量的方法验证

二、试剂

名称	规格	厂商	有效期
溴丙烷	色谱纯	阿拉灯	3年
二氯甲烷	分析纯	阿拉灯	3年
三氯甲烷	分析纯	阿拉灯	3年
四氯化碳	分析纯	阿拉灯	3年
1,1-二氯乙烷	分析纯	阿拉灯	3年
1,2-二氯乙烷	色谱纯	阿拉灯	3年
1,1,1-三氯乙烷	色谱纯	Accustandard	3年
1,1,2-三氯乙烷	分析纯	阿拉灯	3年
1,2-二氯丙烷	分析纯	阿拉灯	3年
1,2,3-三氯丙烷	色谱纯	梯希爱	3年
三氯乙烯	色谱纯	阿拉灯	3年
四氯乙烯	色谱纯	阿拉灯	3年

三、设备：气相色谱仪

5. 气相色谱仪性能参数

仪器型号	气相色谱仪 7890B
厂家	安捷伦
检测器	ECD
基线噪声	0.04mv
基线漂移	0.15mv (30min)
检测限	0.3ng/s(S)
定性重复性	0.13%
定量重复性	1.0%

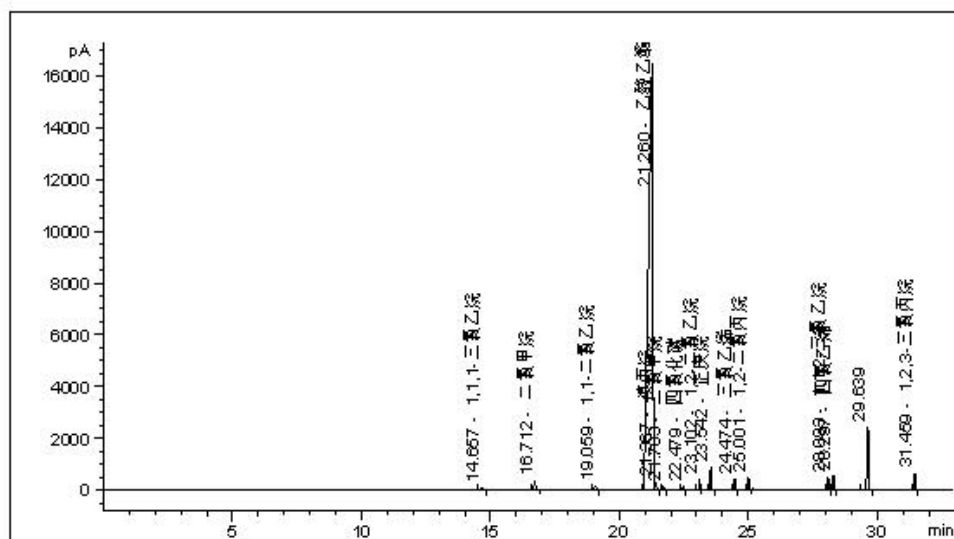
2. 实验条件

名称	参数
检测器	ECD
载气	氮气 (流速: 2mL/min)
色谱柱	甲基聚硅氧烷毛细管柱 30m×250μm×0.25μm
柱温温度	初始温度 40℃, 保持 9min, 再以 20℃/min

	升至 150℃，保持 5min，再以 50℃/min 至 250℃，保持 2min
进样器温度	250℃
检测器温度	300℃
进样量	1 μL
定量方法	内标法

四、标准样品：

以溴丙烷为内标，配制标准样品。



自定义报告类型: 报告1.0

乘积因子: 1.000000

样品量	2.0354g	名称	含量
		溴丙烷	0.0896

预期保留时间	保留时间	主峰峰面积	因子/峰面积 %	含量	化合物名称
	[min]				
14.711	14.657	558.395	6.793	6.616	1,1,1-三氯乙烷
16.764	16.712	1.488e3	6.850	17.778	二氯甲烷
19.108	19.059	621.777	3.587	3.891	1,1-二氯乙烷
21.253	21.260	1.905e5	0.000	0.000	乙酸乙酯
21.412	21.367	1.680e3	2.832	8.300	溴丙烷
21.729	21.703	483.479	11.260	9.496	三氯甲烷
22.514	22.479	392.616	27.970	19.155	四氯化碳
23.142	23.102	1.285e3	3.678	8.240	1,2-二氯乙烷
24.513	24.474	1.174e3	4.712	9.650	三氯乙烯
25.042	25.001	1.377e3	2.917	7.004	1,2-二氯丙烷
28.128	28.093	1.386e3	5.206	12.584	1,1,2-三氯乙烷
28.327	28.297	1.272e3	5.566	12.348	四氯乙烯
0.000	29.639	8.411e3	0.000	0.000	
31.489	31.459	1.454e3	3.858	9.787	1,2,3-三氯丙烷

五、方法验证

1.精密度和回收率

对样品各组分重复测定 7 次，计算相对标准偏差和回收率。

加标量 (%)		实测值 (%)							平均值	回收率 (%)	SD (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7				
二氯甲烷	2.21	2.09	2.1	1.96	1.96	1.88	2.08	1.95	2.00	90.63	0.09	4.30
三氯甲烷	1.69	1.88	1.79	1.85	1.86	1.92	1.73	1.82	1.84	108.62	0.06	3.40
四氯化碳	2.65	2.38	2.59	2.46	2.55	2.45	2.38	2.34	2.45	92.45	0.09	3.79
1,1-二氯乙烷	2.77	2.65	2.63	2.57	2.64	2.49	2.61	2.57	2.59	93.66	0.06	2.16
1,2-二氯乙烷	4.29	4.16	4.23	4.05	4.16	4.08	4.12	4.25	4.15	96.74	0.07	1.77
1,1,1-三氯乙烷	0.78	0.86	0.91	0.87	0.82	0.81	0.89	0.84	0.86	109.89	0.04	4.24
1,1,2-三氯乙烷	0.95	0.89	0.85	0.87	0.92	0.82	0.83	0.84	0.86	90.53	0.04	4.14
1,2-二氯丙烷	5.29	5.12	5.05	4.95	4.96	5.12	5.11	5.08	5.06	95.57	0.07	1.45
1,2,3-三氯丙烷	5.97	5.89	5.93	6.08	6.07	6.11	6.18	6.21	6.07	101.63	0.12	1.97
三氯乙烯	3.64	3.49	3.54	3.53	3.42	3.48	3.58	3.61	3.52	96.74	0.06	1.82
四氯乙烯	3.78	3.56	3.45	3.49	3.52	3.59	3.51	3.62	3.53	93.50	0.06	1.67

2. 检出限:

检出限基于实际空白样品中添加乙醇标准品分析结果,按3倍信噪比计算对应的浓度为方法检出限,检出限详见表2。

检测物质	检出限 (%)
二氯甲烷	0.005
三氯甲烷	0.004
四氯化碳	0.004
1,1-二氯乙烷	0.003
1,2-二氯乙烷	0.003
1,1,1-三氯乙烷	0.004
1,1,2-三氯乙烷	0.004
1,2-二氯丙烷	0.003
1,2,3-三氯丙烷	0.004
三氯乙烯	0.002
四氯乙烯	0.004

附表 1

国内外气相色谱仪性能指标对比表

检测器类型	厂商/型号	基线噪声	基线漂移 (30min)	灵敏度	检测限	定性 重复性	定量 重复性
TCD	标准指标	$\leq 0.1\text{mV}$	$\leq 0.2\text{mV}$	$\geq 2000\text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	$\leq 1 \times 10^{-8}\text{g/mL}$	$\leq 1\%$	$\leq 3\%$
	安捷伦 (7890B)	0.012mV	0.08mV	2346mV · mL/mg	$\leq 1 \times 10^{-8}\text{g/mL}$	0.23%	1.1%
	岛津	$\leq 0.1\text{mV}$	$\leq 0.2\text{mV}$	$\geq 2000\text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	$\leq 1 \times 10^{-8}\text{g/mL}$	0.8%	$\leq 2\%$
	赛默飞	$\leq 0.1\text{mV}$	$\leq 0.2\text{mV}$	$\geq 2000\text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	$\leq 1 \times 10^{-8}\text{g/mL}$		
		0.097mV	0.05mV			0.46	0.45
	上海华爱	0.02mV	0.1mV	2500mV · mL/mg	/		
	山东惠分		$\leq 0.2\text{mV}$	$\geq 1000\text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	/		
	滕州鲁南	0.15mV	0.38mV	5100mV · mL/mg	/	0.5%	0.3%
	仪电	$\leq 0.05\text{mV}$	$\leq 0.15\text{mV}$	5000mV · mL/mg	/		
	科创	/	/	$> 10000\text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	/		
FID	标准指标	$\leq 1 \times 10^{-12}\text{A}$	$\leq 1 \times 10^{-11}\text{A}$	—	$\leq 5 \times 10^{-11}\text{g/s}$	$\leq 1\%$	$\leq 3\%$
	安捷伦 (8890)	0.3pA	2.1pA	—	0.06ng/s	0.15%	0.4%
	安捷伦 (7890B)	0.011pA	0.39pA	—	0.010ng/s	0.02%	0.9%
	珀金埃尔默	$\leq 0.5\text{pA}$	$\leq 7\text{pA}$	> 0.015 库仑/g C	$\leq 35\text{pg/s}$		
	岛津	0.4pA	3.1pA	—	0.05ng/s	0.18%	0.2%
	赛默飞	$\leq 1 \times 10^{-12}\text{A}$	$\leq 1 \times 10^{-11}\text{A}$	—	$\leq 5 \times 10^{-11}\text{g/s}$		

		0.4pA	3.75pA	—	/	07%	1.24%
	滕州鲁南	0.3pA	4.5pA	—	0.3ng/s	00.6%	1.4%
	上海华爱	10^{-13} A	10^{-12} A	—	10^{-11} g/s		
	山东惠分	/	≤ 0.2	—	$\leq 3 \times 10^{-12}$ g/s		
	山东惠分	/	≤ 0.2	—	$\leq 3 \times 10^{-12}$ g/s		
	仪电	/	/	—	$\leq 3 \times 10^{-12}$ g/s		
	科创	/	/	—	<1.0pg/s (n-C16)		
ECD	标准指标	≤ 0.1 mV	≤ 0.3 mV	—	$\leq 5 \times 10^{-13}$ g/mL	$\leq 1\%$	$\leq 3\%$
	安捷伦	0.04mV	0.15mV	—	0.3ng/s(S)	0.13%	1.0%
	赛默飞	0.02mV	0.15mV	—	0.05ng/s(S)	0.82%	0.59%
	岛津	0.06mV	0.18mV	—	0.04ng/s(S)	0.75%	1.9%
	山东惠分	/	≤ 15 UV	—	$\leq 1 \times 10^{-14}$ g/mL		
	仪电	/	/	—	$\leq 8 \times 10^{-14}$ g/mL		
	科创	/	/	—	<10fg/ml		
FPD	标准指标	$\leq 5 \times 10^{-12}$ A	$\leq 1 \times 10^{-10}$ A	—	$\leq 1 \times 10^{-10}$ g/s (硫) $\leq 5 \times 10^{-12}$ g/s (磷)	$\leq 1\%$	$\leq 3\%$
	岛津	0.04nA	0.3nA	—	0.08ng/s	0.22%	1.3%
	安捷伦	0.02nA	0.1nA	—	0.05ng/s	0.07%	1.8%
	仪电	/		—	$\leq 4 \times 10^{-11}$ g/s (硫) $\leq 2 \times 10^{-12}$ g/s (磷)		
	山东惠分	/	$\leq 3\%$ (满刻度)	—	$\leq 2 \times 10^{-11}$ g/s (硫) $\leq 1 \times 10^{-12}$ g/s (磷)		
	科创	/		—	<10pg S/sec, <0.2pgP/sec		

NPD	标准指标	$\leq 1 \times 10^{-12} \text{A}$	$\leq 5 \times 10^{-12} \text{A}$	—	$\leq 5 \times 10^{-12} \text{g/s (N)}$	$\leq 1\%$	$\leq 3\%$
	山东惠分	/	$\leq 3\%$ (满刻度)	—	$\leq 1 \times 10^{-12} \text{g/s}$ (氮) $\leq 1 \times 10^{-12} \text{g/s}$ (磷)		
	安捷伦	0.03pA	0.14pA	—	0.2pg/s (N)	0.01%	0.9%