



中华人民共和国国家标准

GB/T 30431—2020
代替 GB/T 30431—2013

实验室气相色谱仪

Gas chromatography for laboratory

2020-06-02 发布

2020-12-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 缩略语 1

4 要求 1

 4.1 仪器正常工作条件 1

 4.2 外观要求 2

 4.3 安全要求 2

 4.4 气路系统密封性 2

 4.5 载气流量稳定性 2

 4.6 柱箱温度控制系统 2

 4.7 检测器系统性能要求 2

 4.8 毛细管系统 3

 4.9 启动时间 3

 4.10 定性重复性 3

 4.11 定量重复性 3

 4.12 高低温环境适应性 3

 4.13 电源电压适应性 3

 4.14 运输、运输贮存 3

 4.15 成套性 4

5 试验方法 4

 5.1 试验条件 4

 5.2 外观检查 5

 5.3 安全试验 5

 5.4 气路系统密封性 5

 5.5 载气流量稳定性 5

 5.6 柱箱温度控制系统 6

 5.7 检测器系统 8

 5.8 毛细管分流比的测定试验 13

 5.9 启动时间 14

 5.10 仪器的定性重复性 14

 5.11 仪器的定量重复性 14

 5.12 高低温环境适应性 14

 5.13 电源电压适应性 15

 5.14 运输、运输贮存试验 15

 5.15 仪器的成套性 15

6 检验规则..... 15

6.1 检验分类 15

6.2 出厂检验 15

6.3 型式检验 15

7 标志、包装、运输、贮存 17

7.1 仪器的标志 17

7.2 包装 17

7.3 运输 17

7.4 贮存 17

附录 A（规范性附录） 载气流量的校正 18

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 30431—2013《实验室气相色谱仪》。

本标准与 GB/T 30431—2013 相比主要技术变化如下：

- 修改了缩略语 FID 为氢火焰离子化检测器(见第 3 章,2013 年版的第 3 章)；
- 修改了仪器正常工作条件(见 4.1,2013 年版的 4.1)；
- 修改了安全要求中接触电流的技术要求及安全试验方法(见 4.3、5.3,2013 年版的 4.3.1、5.3)；
- 增加了载气流量稳定性的技术要求及方法(见 4.5、5.5)；
- 修改了温度梯度为温度均匀度,修改相关检测方法(见 4.6.4、5.6.3,2013 年版的 4.5.3、5.5.2)；
- 修改了毛细管分流比的范围(见 4.8、5.8.3,2013 年版的 4.7、5.7.1.2)；
- 删除了记录仪[见 2013 年版的 4.12b)、5.6]；
- 增加了高低温环境适应性和电源电压适应性的技术要求及方法(见 4.12、4.13、5.12、5.13)；
- 删除了仪器运输、运输贮存中的碰撞试验(见 2013 年版的 4.11、5.11)；
- 修改了仪器成套性的内容(见 4.15,2013 年版的 4.12)；
- 增加了基线噪声和基线漂移的读取方法图示(见 5.7.2.1 图 2、图 3)；
- 修改了 ECD 和 NPD 试验参考条件,增加了针对不同试样 TCD 和 FID 的试验参考条件(见 5.7.1 表 2,2013 年版的 5.6.1 表 2)；
- 增加了 TCD 的检测限技术指标及试验方法(见 4.7 表 1、5.7.2.2)；
- 增加了 TCD 线性范围的试样苯-甲苯溶液(或正十六烷-异辛烷溶液)(见 5.7)；
- 修改了线性范围的试验条件和方法(见 5.7,2013 年版的 5.6)；
- 修改了 FPD(硫)检测限公式[见 5.7.5.2 式(11),2013 年版的 5.6.5.1 式(8)]；
- 增加了试验设备、工具的计量性能要求(见 5.1.2,2013 年版的 5.1.2)；
- 修改了启动时间的试验方法(见 5.9,2013 年版的 5.8)；
- 增加了定性定量重复性的测量次数(见 5.10、5.11,2013 年版的 5.9、5.10)；
- 修改了仪器检验项目表(见表 3,2013 年版的表 3)；
- 修改了附录 A(见附录 A,2013 年版的附录 A)。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国工业过程测量控制和自动化标准化技术委员会(SAC/TC 124)归口。

本标准起草单位：北京市计量检测科学研究院、北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司、浙江福立分析仪器股份有限公司、上海市计量测试技术研究院、上海仪电分析仪器有限公司、安捷伦科技中国有限公司、上海天美科学仪器有限公司、深圳市麦斯达夫科技有限公司、重庆川仪分析仪器有限公司、上海通微分析技术有限公司、山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司、中国计量科学研究院、上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

本标准主要起草人：吴红、周加才、郭伟强、张敏、李征、那顺、丁素君、郑波、孟庆祥、李静、程晋祥、陶红、李钧。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 30431—2013。

实验室气相色谱仪

1 范围

本标准规定了实验室气相色谱仪的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存。
本标准适用于实验室气相色谱仪。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 2829—2002 周期检验计数抽样程序及表(适用于对过程稳定性的检验)

GB/T 11606—2007 分析仪器环境试验方法

GB/T 13384—2008 机电产品包装通用技术条件

GB/T 30430 气相色谱仪测试用标准色谱柱

GB/T 34065—2017 分析仪器的安全要求

3 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

TCD:热导检测器(Thermal Conductivity Detector)

FID:氢火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector)

ECD:电子捕获检测器(Electron Capture Detector)

FPD:火焰光度检测器(Flame Photometric Detector)

NPD:氮磷检测器(Nitrogen Phosphorous Detector)

4 要求

4.1 仪器正常工作条件

仪器在下列条件下应能正常工作:

- 环境温度:5℃~35℃;
- 相对湿度:20%~80%;
- 周围无强电磁场干扰,无腐蚀性气体和无强烈震动;
- 供电电源:交流电压 220 V±22 V,频率 50 Hz±0.5 Hz;
- 接地要求:仪器可靠接地(接地电阻≤4 Ω);
- 通风良好,无强烈对流。

4.2 外观要求

外观应满足如下要求：

- a) 外观整齐、清洁，表面无明显剥落、擦伤、露底及污垢；
- b) 所有铭牌及标志应耐久和清楚，内容符合相关法规、标准的要求；
- c) 所有紧固件不得松动、各种调节件灵活，功能正常；
- d) 零件表面不得锈蚀；
- e) 仪器可拆部分应能无障碍地拆装。

4.3 安全要求

4.3.1 接触电流

4.3.1.1 在正常工作条件下，仪器接触电流应不大于 0.5 mA(有效值)或 0.7 mA(峰-峰值)。

4.3.1.2 在单一故障条件下，仪器接触电流应不大于 3.5 mA(有效值)或 5 mA(峰-峰值)。

4.3.2 介电强度

电源相、中连线与机壳间承受 1 500 V、50 Hz 交流电压，历时 1 min 应无击穿和飞弧现象。

4.3.3 保护接地

保护接地电阻应不大于 0.1 Ω 。

4.3.4 安全保护标识

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。

4.4 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 0.3 MPa 下，30 min 压降应不大于 0.01 MPa。

4.5 载气流量稳定性

配置 TCD 和 ECD 的仪器，载气流量稳定性应不大于 1%/10 min。

4.6 柱箱温度控制系统

4.6.1 温度控制范围：最低可控温度不应高于室温以上 20 $^{\circ}\text{C}$ ，最高工作温度不应低于 350 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.6.2 温度稳定性：应不大于 0.5%。

4.6.3 设定温度的最小调节量：应不大于 1 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.6.4 温度均匀度：应不大于 2.5%。

4.6.5 设定温度与实际温度之间的偏差：应不超过 $\pm 3\%$ 。

4.6.6 程序升温重复性：应不大于 1%。

4.7 检测器系统性能要求

检测器系统性能要求见表 1。

表 1 检测器系统主要性能指标

检测器	技术性能				
	检测限	灵敏度	基线噪声	基线漂移(30 min)	线性范围
TCD	$\leq 1 \times 10^{-8}$ g/mL	$\geq 2\,000$ mV · mL/mg	≤ 0.1 mV	≤ 0.2 mV	$\geq 10^4$
FID	$\leq 5 \times 10^{-11}$ g/s	—	$\leq 1 \times 10^{-12}$ A	$\leq 1 \times 10^{-11}$ A	$\geq 10^6$
ECD	$\leq 5 \times 10^{-13}$ g/mL	—	≤ 0.1 mV	≤ 0.3 mV	$\geq 10^3$
FPD	$\leq 1 \times 10^{-10}$ g/s(硫)	—	$\leq 5 \times 10^{-12}$ A	$\leq 1 \times 10^{-10}$ A	$\geq 10^2$ (硫)
	$\leq 5 \times 10^{-12}$ g/s(磷)				$\geq 10^3$ (磷)
NPD	$\leq 1 \times 10^{-12}$ g/s(氮)	—	$\leq 1 \times 10^{-12}$ A	$\leq 5 \times 10^{-12}$ A	$\geq 10^2$ (氮)
	$\leq 1 \times 10^{-12}$ g/s(磷)				$\geq 10^2$ (磷)

4.8 毛细管系统

进样系统分流比范围:5 : 1~100 : 1。

4.9 启动时间

仪器检测器不同,启动时间有差异,要求如下:

- a) 对带有 TCD 和 ECD 的仪器,其启动时间应不大于 4 h;
- b) 对带有 FID、FPD 和 NPD 的仪器,其启动时间应不大于 2 h。

4.10 定性重复性

仪器的定性重复性应不大于 1%。

4.11 定量重复性

仪器的定量重复性应不大于 3%。

4.12 高低温环境适应性

在低温、高温环境下,仪器的基线噪声、基线漂移应满足 4.7 的要求。

4.13 电源电压适应性

在电源电压变化条件下,仪器的基线噪声、基线漂移、定性重复性和定量重复性应满足 4.7、4.10 和 4.11 的要求。

4.14 运输、运输贮存

仪器在运输包装状态下,包括低温贮存、高温贮存、跌落、交变湿热,按 GB/T 11606—2007 表 1 中运输、运输贮存的要求进行试验。其中:高温 55℃;低温 -20℃;交变湿热相对湿度 95%、温度 55℃;倾斜跌落高度 250 mm。试验后,包装箱不应有较大变形和损伤,受试仪器不应有变形松脱、涂覆层剥落等机械损伤;将仪器置于正常工作条件下进行检验,应符合 4.2~4.11 的要求。

4.15 成套性

全套仪器至少应包括以下部分：

- a) 气相色谱仪主机一台；
- b) 必需的附件和备件一套。

5 试验方法

5.1 试验条件

5.1.1 试验环境条件

见 4.1。

5.1.2 试验设备、工具

仪器试验用设备和工具如下：

- a) 接触/泄漏电流测试仪：准确度优于 5 级；
- b) 数字万用表；
- c) 耐电压测试仪：交流电压 0 V~1 500 V，频率为 50 Hz，准确度优于 5 级；
- d) 接地电阻测试仪：准确度优于 5 级；
- e) 压力表：0 MPa~0.4 MPa，最小分度不大于 0.002 MPa 的弹性元件式压力表，或者满足技术要求的其他类型压力仪表；
- f) 铂电阻温度计：Pt100 [$R(0) = 100\ \Omega$ ；系数 $W = 0.003\ 85$ ，耐温不低于 400 °C，最大允许误差 (MPE)：±0.3 °C]；
- g) 秒表：分度值 0.01 s；
- h) 色谱数据工作站；
- i) 色谱柱：符合 GB/T 30430 的要求；
- j) 微量注射器：量程 1 μL 或 10 μL ，相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}} \leq 2\% (k=2)$ ；
- k) 流量计：测量范围 0 mL/min~100 mL/min，准确度不低于 1.0 级；
- l) 巡检仪：MPE：±0.3 °C；
- m) 空盒气压表：测量范围 800 hPa~1 060 hPa，MPE：±2.0 hPa；
- n) 温度试验箱：温度：5 °C~40 °C，容积：大于仪器体积的 3 倍，MPE：±2 °C；
- o) 调压变压器：测量范围 0 V~250 V，功率大于仪器额定功率的 1.2 倍。

5.1.3 标准物质、试剂

试验用标准物质和试剂如下：

- a) 载气：纯度不低于 99.995 %；
- b) 燃气：氢气纯度不低于 99.99 %；
- c) 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；
- d) 氮中甲烷气：摩尔分数 $100 \times 10^{-6} \sim 1\ 000 \times 10^{-6}$ ；
- e) 苯-甲苯溶液；

- f) 正十六烷-异辛烷溶液；
- g) 丙体六六六-异辛烷(γ -666/异辛烷)溶液；
- h) 甲基对硫磷-无水乙醇溶液；
- i) 偶氮苯-马拉硫磷-异辛烷溶液。

5.2 外观检查

目视和手感进行。

5.3 安全试验

5.3.1 接触电流

按 GB/T 34065—2017 中 6.2.2 规定方法进行。

5.3.2 介电强度

按 GB/T 34065—2017 中 6.3.2 规定方法进行。

5.3.3 保护接地

按 GB/T 34065—2017 中 6.4.2 规定方法进行。

5.3.4 安全保护标识

目视检查。

5.4 气路系统密封性

5.4.1 载气气路系统密封性

堵住出口,将压力表连接在系统当中,按分析程序通入载气,用调节阀使阀后压强为 0.3 MPa,关断气源,使系统稳定 5 min,观察 30 min 后的压降。

5.4.2 燃气气路系统密封性

在燃气入口通入氢气,堵住其出口,将压力表连接在系统当中,用调节阀使系统压强达到 0.3 MPa,关断气源,稳定 5 min,观察 30 min 后的压降。

5.4.3 助燃气气路系统密封性

在助燃气入口通入空气,堵住其出口,将压力表连接在系统当中,用调节阀使系统压强达到 0.3 MPa,关断气源,稳定 5 min,观察 30 min 后的压降。

5.5 载气流量稳定性

选择适当的载气流量,稳定后,用流量计测量检测器出口载气流量 10 min,均匀分配时间间隔,连续记录 7 次,计算相对标准偏差(RSD_F)为载气流量稳定性,见式(1)。

$$RSD_F = \frac{1}{\bar{F}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_i - \bar{F})^2}{n - 1}} \times 100\% \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

RSD_F ——相对标准偏差；

F ——载气流量，单位为毫升每分(mL/min)；

n ——测量次数；

F_i ——第 i 次载气流量，单位为毫升每分(mL/min)；

$\bar{F}$ ——7 次载气流量的平均值，单位为毫升每分(mL/min)；

i ——测量序号。

5.6 柱箱温度控制系统

5.6.1 温度控制范围及稳定性

在柱箱有效空间内，固定好温度计或巡检仪。按照仪器最低可控温度和最高工作温度的 90% 两个温度点分别进行试验。观察 10 min，每分钟记录一次，按式(2)计算温度稳定性，取两个温度点的测量结果的较大值为柱箱温度稳定性。

$$\delta_T = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{\bar{T}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

δ_T ——温度稳定性；

$T_{\max}$ ——10 min 内温度测量最大值，单位为摄氏度(℃)；

$T_{\min}$ ——10 min 内温度测量最小值，单位为摄氏度(℃)；

$\bar{T}$ ——10 min 内温度测量平均值，单位为摄氏度(℃)。

按照上述方法测试，温度稳定性满足 4.6.2 要求的最低可控温度和最高工作温度为温度控制范围上下限。

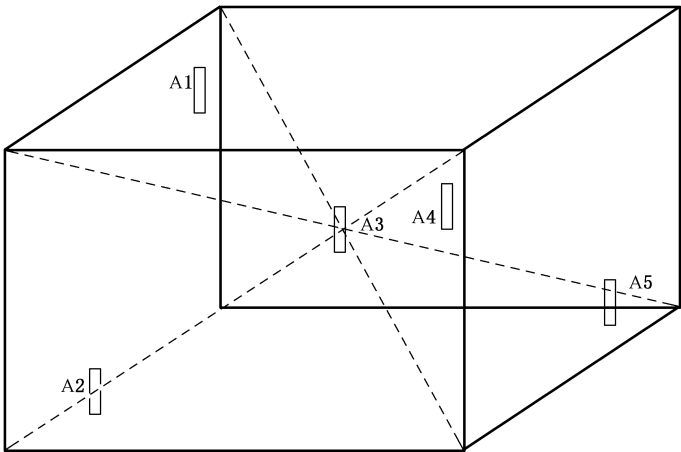
5.6.2 设定温度的最小调节量

目视检查。

5.6.3 温度均匀度

在柱箱的有效工作空间内，按图 1 所示 A1、A2、A3、A4、A5 选择测试点。

测量位置见图 1。



说明：
A1——距离柱箱内箱有效空间的后面、左面、顶面 30 mm 的空间点；
A2——距离柱箱内箱有效空间的左面、底面、前面 30 mm 的空间点；
A3——柱箱内箱有效空间的四角交点的空间位置；
A4——距离柱箱内箱有效空间的前面、顶面、右面 30 mm 的空间点；
A5——距离柱箱内箱有效空间的后面、底面、右面 30 mm 的空间点。

图 1 铂电阻空间位置图

固定标准铂电阻或巡检仪。选最低可控温度和最高工作温度的 90% 两个点, 分别进行试验。待温度稳定后, 用数字万用表分别测量每个铂电阻的电阻值, 查表得相应的温度, 或直接读取温度值, 按式(3) 计算温度均匀度, 取两个温度点的测量结果的较大值为柱箱温度均匀度。

$$\Delta T' = \frac{T'_{\max} - T'_{\min}}{\overline{T'}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：
 $\Delta T'$ ——温度均匀度；
 $T'_{\max}$ ——柱箱温度最大值, 单位为摄氏度(℃)；
 $T'_{\min}$ ——柱箱温度最小值, 单位为摄氏度(℃)；
 $\overline{T'}$ ——柱箱温度的算术平均值, 单位为摄氏度(℃)。

5.6.4 设定温度与实际温度之间的偏差

见 5.6.3 的测试方法, 按式(4) 计算不同空间点设定温度与实际温度之间的偏差, 取其绝对值较大的偏差为柱箱的设定温度与实际温度之间的偏差。

$$\Delta T = \frac{T_{\text{实际}} - T_{\text{设定}}}{T_{\text{设定}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：
 ΔT ——温度偏差；
 $T_{\text{实际}}$ ——柱箱温度的实际测量值, 单位为摄氏度(℃)；
 $T_{\text{设定}}$ ——柱箱温度的设定值, 单位为摄氏度(℃)。

5.6.5 程序升温的重复性

在柱箱的有效工作空间内任选一点, 固定一个标准铂电阻温度计或巡检仪, 选定初温 60℃, 终温为

250 ℃,升温速率 10℃/min 左右。待温度稳定后,开始程序升温,每分钟记录数据一次,直至终温稳定。重复测量 3 次,按式(5)计算相应点的最大相对偏差,取其最大值为程序升温的重复性。

$$S = \frac{T''_{\max} - T''_{\min}}{\overline{T''}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：
S ——相对偏差；
T''_{max} ——相应点的最大温度值,单位为摄氏度(℃)；
T''_{min} ——相应点的最小温度值,单位为摄氏度(℃)；
 $\overline{T''}$ ——相应点的平均温度值,单位为摄氏度(℃)。

5.7 检测器系统

5.7.1 检测器系统试验条件

检测器系统试验参考条件见表 2。

表 2 检测器系统试验参考条件

试验条件	检测器				
	TCD	FID	ECD	FPD	NPD
色谱柱	气相色谱测试用标准色谱柱 ^a				
载气	H ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
燃气	—	H ₂	—	H ₂	H ₂
助燃气	—	空气	—	空气	空气
柱箱温度	70 ℃ ^b	150 ℃ ^c	200 ℃	180 ℃	175 ℃
进样器温度	120 ℃ ^b	220 ℃ ^c	220 ℃	220 ℃	220 ℃
检测器温度	150 ℃ ^b	220 ℃ ^c	250 ℃	220 ℃	230 ℃
桥路电流 (或丝温)	选择最佳值	—	—	—	—
^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:柱箱温度:150 ℃,进样器温度:200 ℃,检测器温度:220 ℃。 ^c 参考条件以正十六烷-异辛烷溶液作为试样。用甲烷作为试样,参考条件建议为:柱箱温度:80 ℃,进样器温度:120 ℃,检测器温度:120 ℃。					

5.7.2 热导检测器(TCD)系统

5.7.2.1 基线噪声和基线漂移

设置色谱数据工作站相关参数,待仪器稳定后,记录不少于 30 min 的基线,选取所记录基线中噪声较大的 5 min 作为计算噪声的基线,以 1 min 为界画平行包络线,测量两条平行线间垂直于时间轴的距离(见图 2),按式(6)计算基线噪声。五个平行包络线宽度的平均值,作为检测器基线噪声。读取连续运行 30 min 的基线漂移,即噪声包络线的平均斜率(见图 3)。

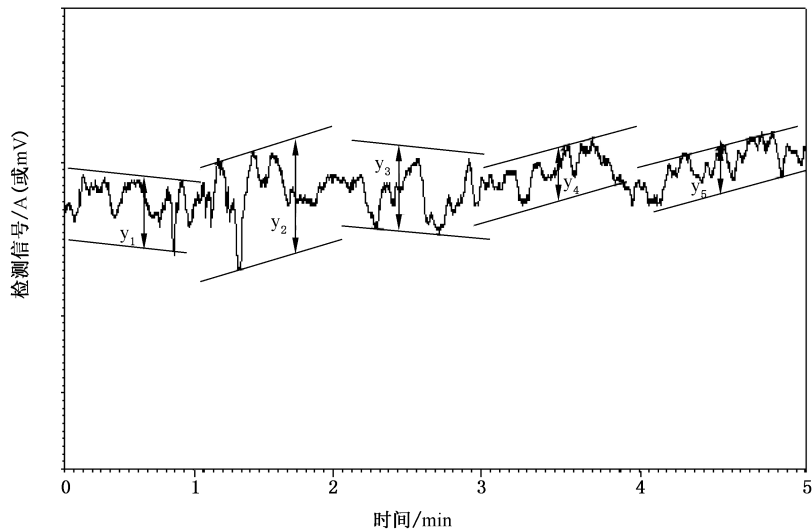


图 2 基线噪声测量示例

$$N_d = \sum_{i=1}^5 y_i / n \dots\dots\dots (6)$$

式中：
 N_d ——基线噪声，单位为安培(A)或毫伏(mV)；
 y_i ——第*i*个平行包络线基线宽度，单位为安培(A)或毫伏(mV)；
 n ——平行包络线个数($n=5$)。

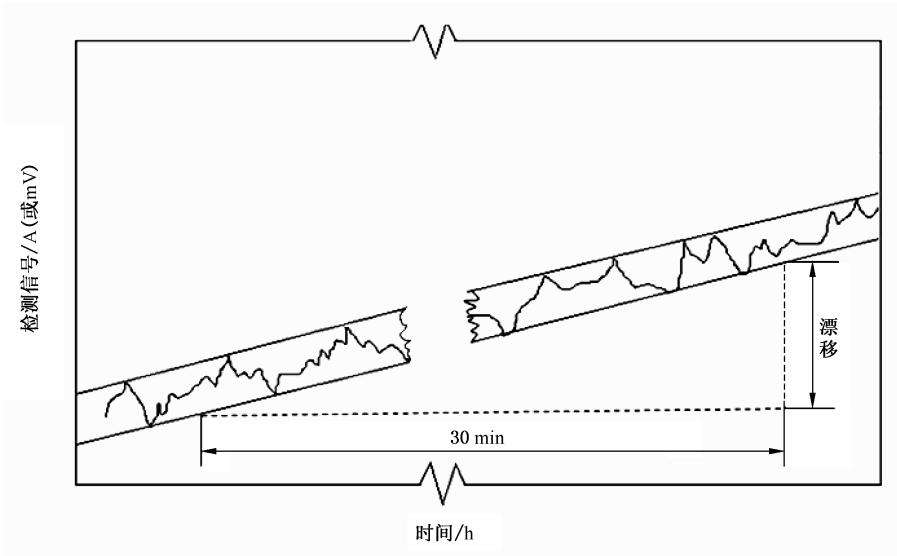


图 3 基线漂移测量示例

5.7.2.2 灵敏度和检测限

试样为浓度 5 mg/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 1 μL，连续进样 7 次，用色谱数据工作站计算出苯峰面积，计算 7 次的算术平均值，按式(7)计算灵敏度。按式(8)计算检测限。

$$S_{TCD} = \frac{AF_d}{W} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

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

A ——苯峰面积的算术平均值,单位为毫伏分($\text{mV} \cdot \text{min}$);

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)。

$$D_{\text{TCD}} = \frac{2NW}{AF_d} \dots\dots\dots (8)$$

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)。

5.7.2.3 线性范围

5.7.2.3.1 试验条件

试样为苯-甲苯溶液(或正十六烷-异辛烷溶液),在线性范围内均匀选择不少于五个点的浓度,其余条件同 5.7.1。

5.7.2.3.2 试验方法

仪器工作稳定后,进样 $1 \mu\text{L}$,每种浓度溶液各进样 3 次,取苯(或正十六烷)的峰面积算术平均值,作进样量和峰面积关系曲线,线性系数 γ 不低于 0.99 条件下的最大进样量和最小进样量之比即为该检测器系统的线性范围。

5.7.3 氢火焰离子化检测器(FID)系统

5.7.3.1 基线噪声、基线漂移

见 5.7.2.1。

5.7.3.2 检测限

试样为浓度 $100 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 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 $1 \mu\text{L}$,连续进样 7 次,用色谱数据工作站算出正十六烷的峰面积,计算 7 次峰面积的算术平均值,按式(9)计算检测限。

$$D_{\text{FID}} = \frac{2NW}{A} \dots\dots\dots (9)$$

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 ——正十六烷进样量,单位为克(g);

A ——正十六烷峰面积的算术平均值,单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$)或安培秒($\text{A} \cdot \text{s}$)。

5.7.3.3 线性范围

5.7.3.3.1 试验条件

试样为正十六烷-异辛烷溶液,在线性范围内均匀选择不少于五个点的浓度,其余条件同 5.7.1。

5.7.3.3.2 试验方法

仪器工作稳定后,进样 1 μL,每种浓度溶液各进样 3 次,取正十六烷的峰面积算术平均值,做进样量和峰面积关系曲线,线性 $r=0.999$ 的最大进样量和最小进样量之比即为该检测器系统的线性范围。

5.7.4 电子捕获检测器(ECD)系统

5.7.4.1 基线噪声、基线漂移

见 5.7.2.1。

5.7.4.2 检测限

试样为浓度 0.1 ng/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,待仪器稳定后,进样 1 μL,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,取丙体六六六峰面积的算术平均值,按式(10)计算检测限。

$$D_{\text{ECD}} = \frac{2NW}{AF_d} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

- D_{ECD} ——ECD 检测限,单位为克每毫升(g/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)。

5.7.4.3 线性范围

5.7.4.3.1 试验条件

试样为丙体六六六的异辛烷溶液,在线性范围内均匀选择不少于五个点的浓度,其余条件同 5.7.1。

5.7.4.3.2 试验方法

仪器稳定后,进样 1 μL,每种溶液各进样 3 次,取丙体六六六峰面积的算术平均值,做进样量和峰面积关系曲线,线性系数 r 不低于 0.99 条件下的最大进样量和最小进样量之比即为该检测器系统的线性范围。

5.7.5 火焰光度检测器(FPD)系统

5.7.5.1 基线噪声、基线漂移

见 5.7.2.1。

5.7.5.2 硫型或磷型检测限

试样为 10 ng/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 1 μL,连续进样 7 次,取峰高和峰高 1/4 处峰宽的算术平均值,按式(11)计算 FPD 对硫的检测限,按式(12)计算 FPD 对磷的检测限。

$$D_{\text{FPD(S)}} = \sqrt{\frac{2N(W_{n_s})^2}{h(W_{1/4})^2}} \dots\dots\dots (11)$$

$$D_{\text{FPD(P)}} = \frac{2NWn_{\text{P}}}{A} \dots\dots\dots (12)$$

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 ——磷峰面积的算数平均值,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。

5.7.5.3 线性范围

5.7.5.3.1 试验条件

硫型试样为甲基对硫磷的无水乙醇溶液,在线性范围内均匀选择不少于五个点的浓度。色谱条件同 5.7.1。

磷型试样为甲基对硫磷的无水乙醇溶液,在线性范围内均匀选择不少于五个点的浓度。色谱条件同 5.7.1。

5.7.5.3.2 试样方法

试验分硫型和磷型,方法如下:

- a) 硫型:仪器稳定后,进样 1 μL ,每种溶液各进样 3 次,取硫峰面积的算术平均值,做进样量和峰面积关系曲线,线性系数 γ 不低于 0.99 条件下的最大进样量和最小进样量之比即为该检测器系统的线性范围;
- b) 磷型:仪器稳定后,进样 1 μL ,每种溶液各进样 3 次,取磷面积的算术平均值,做进样量和峰面积关系曲线,线性系数 γ 不低于 0.99 条件下的最大进样量和最小进样量之比即为该检测器系统的线性范围。

5.7.6 氮磷检测器(NPD)系统

5.7.6.1 基线噪声、基线漂移

见 5.7.2.1。

5.7.6.2 检测限

试样为浓度为 10 ng/ μL 的偶氮苯-10 ng/ μL 马拉硫磷-异辛烷混合溶液。

设置色谱数据工作站相关参数,待仪器稳定后,进样 1 μL ,连续进样 7 次,用色谱数据工作站分别算出偶氮苯和马拉硫磷峰面积,分别取峰面积的算术平均值,按式(13)计算氮的检测限,按式(14)计算磷的检测限。

$$\text{氮:} \quad D_{\text{NPD(N)}} = \frac{2NWn_{\text{N}}}{A} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

$D_{\text{NPD(N)}}$ ——氮的检测限,单位为克每秒(g/s);

W ——注入的样品中所含偶氮苯的量,单位为克(g);
 N ——基线噪声,单位为毫伏(mV);
 A ——偶氮苯峰面积的算数平均值,单位为毫伏秒(mV·s);
 n_N ——偶氮苯分子中氮原子占的比例。

磷:
$$D_{\text{NPD(P)}} = \frac{2NWn_P}{A} \dots\dots\dots(14)$$

式中:
 $D_{\text{NPD(P)}}$ ——磷的检测限,单位为克每秒(g/s);
 W ——注入的样品中所含马拉硫磷的量,单位为克(g);
 N ——基线噪声,单位为毫伏(mV);
 A ——马拉硫磷峰面积的算数平均值,单位为毫伏秒(mV·s);
 n_P ——马拉硫磷分子中磷原子占的比例。

5.7.6.3 线性范围

5.7.6.3.1 试验条件

试样为偶氮苯-马拉硫磷-异辛烷混合溶液。在线性范围内均匀选择不少于五个点的浓度。色谱条件同 5.7.1。

5.7.6.3.2 试验方法

仪器稳定后,进样 1 μL,每种溶液各进样 3 次,分别取马拉硫磷和偶氮苯峰面积的算术平均值,做进样量和峰面积关系曲线,线性系数 γ 不低于 0.99 条件下的最大进样量和最小进样量之比即为该检测器系统的线性范围。

5.8 毛细管分流比的测定试验

5.8.1 试验条件

试验条件包括:
a) 色谱柱:按 GB/T 30430;
b) 试样:氮中甲烷气体标准物质。
其余条件同 5.7.1。

5.8.2 试验方法

仪器在上述工作条件下稳定后,进样 5 次,并用秒表测量甲烷的保留时间,算出 5 次进样保留时间的算术平均值,按式(15)计算柱的平均线速度。

$$\bar{U} = L/t_0 \dots\dots\dots(15)$$

式中:
 $\bar{U}$ ——平均线速度,单位为厘米每秒(cm/s);
 L ——柱长,单位为厘米(cm);
 t_0 ——甲烷的保留时间,单位为秒(s)。

按式(16)计算毛细管柱的流量。

$$F = \frac{60\pi d^2}{4} \times \bar{U} \dots\dots\dots(16)$$

式中：

F ——毛细管柱的流量，单位为毫升每分(mL/min)；

d ——毛细管柱的内径，单位为厘米(cm)。

按式(17)计算分流比。

$$f = \frac{F + F_c}{F} \dots\dots\dots (17)$$

式中：

f ——分流比；

F_c ——在分流阀出口测得的校正后的分流流量，单位为毫升每分(mL/min)。

在保证毛细管柱线速度为 10 cm/s~15 cm/s 的条件下，调节分流阀，使其分流比分别为 10 : 1、50 : 1、100 : 1 三点，并观察分流比的可调性。

5.9 启动时间

仪器在灵敏度或检测限合格条件下关机 4 h 以上，重新启动使其基线噪声和基线漂移满足 4.7 技术指标的要求所需的时间。

5.10 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 $RSD_{\text{定性}}$ 表示，计算见式(18)。

$$RSD_{\text{定性}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{t}} \times 100\% \dots\dots\dots (18)$$

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术平均值；

i ——进样序号。

5.11 仪器的定量重复性

仪器的定量重复性以连续测量 7 次溶质峰面积测量的相对标准偏差 $RSD_{\text{定量}}$ 表示，计算见式(19)。

$$RSD_{\text{定量}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{A}} \times 100\% \dots\dots\dots (19)$$

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 次进样的峰面积算术平均值；

i ——进样序号。

5.12 高低温环境适应性

按 GB/T 11606—2007 中第 4 章和第 5 章进行，其中低温 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，高温 $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。按 5.7 试

验过程,对仪器进行基线噪声、基线漂移试验。

5.13 电源电压适应性

按 GB/T 11606—2007 中第 3 章进行,先将电压从 220 V 调至 198 V,按 5.7 试验过程,对仪器进行基线噪声、基线漂移、定性重复性和定量重复性试验;电源电压再调至 242 V,重复上述试验。

5.14 运输、运输贮存试验

仪器在运输包装状态下,按 GB/T 11606—2007 中第 8 章、第 15 章、第 16 章和第 17 章的方法进行。

5.15 仪器的成套性

目视检查。

6 检验规则

6.1 检验分类

仪器检验分出厂检验和型式检验。

6.2 出厂检验

6.2.1 每台仪器应经制造厂检验部门检验合格,并附有合格证。

6.2.2 仪器出厂检验项目应按表 3 的要求进行。

6.3 型式检验

6.3.1 有下列情况之一时,按 4.2~4.15 要求进行型式检验:

- a) 新仪器和老仪器转厂生产的试制定型;
- b) 正式生产后,如结构、材料、工艺有较大改变可能影响产品性能时;
- c) 正常生产的产品应每三年进行一次;
- d) 产品长期停产后,恢复生产时;
- e) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时;
- f) 国家质量监管部门提出进行型式检验的要求时。

6.3.2 型式检验的样品应从出厂检验合格的产品中随机抽取。

6.3.3 型式检验应按 GB/T 2829—2002 的规定进行,采用一次抽样,装置的检验项目、不合格质量水平(RQL)、判别水平(DL)按表 3 规定进行。批质量以每百单位产品的不合格数表示。

6.3.4 若型式检验不合格,应分析原因找出问题并落实措施,对装置产品改进后,重新进行型式检验。若再次型式检验不合格,则应停产整顿,装置停止出厂,待问题解决,型式检验合格后方可恢复出厂检验。

6.3.5 型式检验合格,经出厂检验合格方可作为合格品出厂或入库。若入库超过 12 个月再出厂,则应重新进行出厂检验。

表3 仪器检验项目表

序号	不合格分类	检验项目及对应章条			不合格质量水平 (RQL)	判别水平 (DL)	抽样方案		检验分类	
		项目	要求章条	试验方法章条			样品量 (n)	判定数组 (Ac, Re)	出厂检验	型式检验
1	A	安全要求	4.3	5.3	30	1	3	(0,1)	●	●
2	B	气路系统密封性	4.4	5.4	65			(1,2)	●	●
3		载气流量稳定性	4.5	5.5					●	●
4		温度控制范围	4.6.1	5.6.1					—	●
5		温度稳定性	4.6.2	5.6.1					●	●
6		设定温度的最小调节量	4.6.3	5.6.2					—	●
7		温度均匀度	4.6.4	5.6.3					—	●
8		设定温度与实际温度之间的偏差	4.6.5	5.6.4					—	●
9		程序升温重复性	4.6.6	5.6.5					●	●
10		基线噪声和基线漂移 (TCD)	4.7	5.7.2.1					●	●
11		灵敏度和检测限 (TCD)	4.7	5.7.2.2					●	●
12		线性范围 (TCD)	4.7	5.7.2.3					—	●
13		基线噪声和基线漂移 (FID)	4.7	5.7.3.1					●	●
14		检测限 (FID)	4.7	5.7.3.2					●	●
15		线性范围 (FID)	4.7	5.7.3.3					—	●
16		基线噪声和基线漂移 (ECD)	4.7	5.7.4.1					●	●
17		检测限 (ECD)	4.7	5.7.4.2					●	●
18		线性范围 (ECD)	4.7	5.7.4.3					—	●
19		基线噪声和基线漂移 (FPD)	4.7	5.7.5.1					●	●
20		检测限 (FPD)	4.7	5.7.5.2					●	●
21		线性范围 (FPD)	4.7	5.7.5.3					—	●
22		基线噪声和基线漂移 (NPD)	4.7	5.7.6.1					●	●
23		检测限 (NPD)	4.7	5.7.6.2					●	●
24		线性范围 (NPD)	4.7	5.7.6.3					—	●
25		毛细管系统	4.8	5.8					—	●
26		仪器启动时间	4.9	5.9					—	●
27		仪器的定性重复性	4.10	5.10					●	●
28		仪器的定量重复性	4.11	5.11					●	●
29		高低温环境适应性	4.12	5.12					—	●
30		电源电压适应性	4.13	5.13					—	●
31		仪器的运输、运输贮存	4.14	5.14					—	●
32	C	外观要求	4.2	5.2	100		(2,3)	●	●	
33		成套性	4.15	5.15				●	●	

注 1: ●表示应进行检验的项目;—表示不进行检验的项目;RQL 表示不合格质量水平。

注 2: DL 表示判别水平;n 表示样本数量;Ac 表示合格判定数;Re 表示不合格判定数。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 仪器的标志

仪器在适当的明显位置固定铭牌,其上应有如下标志:

- a) 制造厂名称、地址;
- b) 仪器名称、型号规格;
- c) 出厂编号;
- d) 制造日期;
- e) 应标志的技术参数;
- f) 有关法规规定的其他信息。

7.2 包装

7.2.1 仪器包装应执行 GB/T 13384—2008。

7.2.2 包装箱的标志应清晰、牢固,内容如下:

- a) 制造厂名称、地址;
- b) 仪器名称、型号规格;
- c) 外型尺寸:长×宽×高,单位为毫米(mm);毛重和净重,单位为千克(kg);
- d) 出厂编号、包装箱序号、数量及出厂日期;
- e) 包装储运图示标志“易碎物品”“向上”“怕雨”等应符合 GB/T 191—2008 规定。

7.2.3 随机文件,包括:

- a) 装箱单;
- b) 产品合格证;
- c) 使用说明书(关于安全的要求应符合 GB/T 34065—2017 有关规定);
- d) 备件清单等。

7.3 运输

在运输方面有特殊要求的仪器,应规定其运输要求,一般应防止强烈地冲击、雨淋及曝晒。

7.4 贮存

仪器贮存的温度为 0℃~40℃、相对湿度不大于 85%、室内无酸、碱及腐蚀性气体,必要时可在产品标准中特殊规定。

附 录 A

(规范性附录)

载气流量的校正

A.1 检测器出口流量校正

检测器出口测得的载气流量通常在室温下测量,应按公式(A.1)校正。

$$F_d = F_0 \frac{T_d}{T_r} \left(1 - \frac{P_w}{P_0} \right) \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

F_d ——检测器温度校正后的载气流量,单位为毫升每分(mL/min);

F_0 ——室温下测得的检测器出口的载气流量,单位为毫升每分(mL/min);

T_d ——检测器温度,单位为开尔文(K);

T_r ——室温,单位为开尔文(K);

P_w ——室温下水的饱和蒸汽压,单位为兆帕(MPa);

P_0 ——大气压强,单位为兆帕(MPa)。

A.2 分流比测定试验流量校正

分流阀出口测得的分流流量,应按公式(A.2)校正。

$$F_c = j F_0 \frac{T_c}{T_r} \left(1 - \frac{P_w}{P_0} \right) \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

压力梯度校正因子计算见公式(A.3)。

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(P_i \div P_0)^2 - 1}{(P_i \div P_0)^3 - 1} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

j ——压力梯度校正因子;

F_c ——校正后的分流流量,单位为毫升每分(mL/min);

F_0 ——室温下测得的分流阀出口的分流流量,单位为毫升每分(mL/min);

T_c ——柱箱温度,单位为开尔文(K);

P_i ——注入口压强,单位为兆帕(MPa)。

注:只有在测量时使用湿式流量计(如,皂膜流量计)时才需考虑 $(1 - P_w/P_0)$ 因子。如果使用数字流量计(如,干式的)测量,则不需考虑 $(1 - P_w/P_0)$ 因子,公式(A.1)和(A.2)删除 $(1 - P_w/P_0)$ 因子。