

中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0574—2020
代替 JY/T 021—1996

气相色谱分析方法通则

General rules of analytical methods for gas chromatography



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 分析方法原理	2
5 分析环境要求	3
6 试剂和材料	3
7 仪器	3
8 样品	4
9 分析测试	4
10 结果报告	7
11 安全注意事项	9
参考文献	10





前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 JY/T 021—1996《分析型气相色谱方法通则》，与 JY/T 021—1996 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 标准名称由《分析型气相色谱方法通则》改为《气相色谱分析方法通则》；
- 增加了规范性引用文件(见第 2 章)；
- 增加了进样器、检测器、保留指数、回收率、精密度、回收率、检出限和不确定度的术语和定义(见第 3 章)；
- 修改并完善了仪器相关的内容(见第 7 章,1996 年版的第 6 章)；
- 增加了样品的制备和前处理(见第 8 章)；
- 补充了色谱柱的选择和老化(见 9.1.3)；
- 补充了样品的定性和定量分析方法(见 9.2.4 和 9.2.5)；
- 删除了仪器灵敏度的具体测量方法(见 1996 年版的 6.2.1 和 6.2.2)；
- 删除了色谱柱的填充和涂布(见 1996 年版的 8.2)；
- 补充了进样方法和注意事项(见 9.2.3)；
- 删除了数据记录系统的内容(见 1996 年版的 8.1.4)；
- 增加了关机步骤(见 9.2.6)；
- 修改了定性和定量分析结果的表述(见 10.2,1996 年版的第 9 章)；
- 修改了分析方法的评价(见 10.3,1996 年版的第 9 章)；
- 修改了安全注意事项(见第 11 章,1996 年版的第 10 章)。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本标准起草单位:北京师范大学、华南理工大学、扬州大学、东北师范大学、东华大学。

本标准主要起草人:刘媛、朱斌、刘向农、王元鸿、林丹丽。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

JY/T 021—1996。



气相色谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了气相色谱分析方法的分析方法原理、分析环境要求、试剂或材料、仪器、样品、分析步骤、结果报告和安全注意事项。

本标准适用于使用气相色谱分析对挥发性和半挥发性,以及经过化学、物理方法处理后可挥发,且热稳定性好的化合物的分析。

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 9722—2006 化学试剂 气相色谱法通则

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

GB/T 4946—2008 和 GB/T 3358.2—2009 中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

气相色谱法 **gas chromatography; GC**

用气体作为流动相的色谱法。它利用物质在流动相与固定相中分配系数的差异,当两相作相对运动时,试样组分在两相之间进行反复多次分配,各组分因分配系数不同而得到分离,然后随流动相(气体)的移动而进入适当的检测器以实现定性和定量分析。

3.2

进样器 **sample injector**

能定量和瞬时地将试样注入色谱系统的器件,通常指注射器或自动进样器。

3.3

汽化室 **vaporizer**

使试样瞬时汽化并预热载气的部件。

3.4

检测器 **detector**

能检测色谱柱流出组分及其量的变化的器件。

注:目前商用气相色谱检测器主要有热导检测器、氢火焰检测器、电子捕获检测器、火焰光度检测器、氮磷检测器等。

3.5

色谱柱 **chromatographic column**

内有固定相用于分离试样混合组分的柱管。

3.6

毛细管柱 **capillary column**

一般指内径为 0.1 mm~0.5 mm 的开管色谱柱,是目前最常用的一种气相色谱柱。

3.7

老化 conditioning

色谱柱在通载气情况下,采用缓慢升温至其最高耐受温度或使用温度并多次反复循环的处理过程,目的是去除柱内残留的组分而使色谱柱性能更稳定。

3.8

保留时间 retention time

组分从进样到出现峰最大值(即色谱峰顶端)所需要的时间。

3.9

保留指数 retention index

一种定性指标参数。通常以色谱图上位于待测组分两侧的相邻正构烷烃的保留值作为基准,用对数内插法求得。每个正构烷烃的保留指数规定为其碳原子数乘以 100。

3.10

相对校正因子 relative correction factor

进入检测器中组分的量与检测器产生的相应峰值的比值定义为该组分的校正因子。组分与相应基准物质校正因子的比值称为该组分的相对校正因子。

3.11

精密度 precision

在规定条件下,所获得的独立测试/测量结果间的一致程度。

注 1: 精密度仅依赖于随机误差的分布,与真值或规定值无关。

注 2: 精密度的值通常用测试结果或测量结果的标准差(RSD)来表示。标准差越大,精密度越低。

注 3: 精密度的定量度量严格依赖于所规定的条件,重复性条件和再现性条件为其中两种极端情况。

[GB/T 3358.2—2009,定义 3.3.4]

3.12

回收率 recovery rate

测试结果或测量结果与真值间比值,通常以百分比形式表示。其中加标回收率是一种常用的相对回收率,指在没有被测物质的空白样品基质中加入定量的标准物质,按样品的处理步骤分析,得到的结果与理论值的比值。

3.13

检出限 limit of detection

气相色谱分析时,在给定的可靠程度内可以从样品中检测待测物质的最小浓度或最小量,是体现仪器灵敏度的重要指标之一。

3.14

不确定度 uncertainty

表征值的分散性,与测试结果或测量结果相联系的参数,这种分散可合理归因于接受测量或测试特性的特定量。

注 1: 测量或测试的不确定度通常由许多分量构成,其中某些分量可基于一系列测量结果的统计分布,用标准差的形式估计;其余分量可基于经验或其他信息的假定概率分布,也用标准差形式估计。

注 2: 不确定度的分量均对离散程度有贡献,包括那些由系统效应引起,如修正值和参照标准有关的分量。

[GB/T 3358.2—2009,定义 3.3.5]

4 分析方法原理

气相色谱分析中样品及被测组分被汽化后,由载气带入色谱柱中,利用被测各组分在色谱柱中的气相和固定相之间的溶解、解析、吸附、脱附或其他亲和作用性能的差异,在柱内形成组分迁移速度的差别

而相互分离,再经过检测器检出,得到色谱图及相应的数据。根据各组分的保留值(保留时间或保留指数)进行定性分析,根据相应的峰高或峰面积等响应值进行定量分析。

顶空气相色谱法是对密封系统中与液体(或固体)样品处于热力学平衡状态的气相组分进行气相色谱分析的一种间接测定样品中挥发性组分的方法。

裂解气相色谱法是将高分子材料或非挥发性有机化合物在惰性气体环境中高温裂解,生成与物质结构相关联的有特征的低分子裂解产物,并在气相色谱仪内实现分离和定性、定量分析。

热脱附气相色谱法是利用吸附管低温冷阱装置,吸附或富集经惰性气体流提取的固体、液体介质中的挥发物或者气态物质,并通过加热方式将挥发物转移到气相色谱仪中进行分析的一种方法。

5 分析环境要求

仪器应在环境温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $\leq 75\%$ 的条件下运行。连接仪器的电路应具有稳定的电压或配备稳压装置、电路保护装置,保证实验室用电安全。仪器室内不应存放强腐蚀性气体、液体和易燃易爆物。防止振动对仪器的影响,避免阳光直射和强磁场作用于仪器。操作场所应通风良好,保持室内环境整洁。

6 试剂和材料

6.1 标准样品

标准样品需要经过认证,主体含量质量分数不低于 99.9% 。对于特殊物质确实无法获得高纯度标准品时,应使用具有明确主体含量的标准品。

6.2 载气

载气宜使用氮气、氢气或氦气,其纯度体积分数不低于 99.99% 。使用前应用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等进行净化处理。可使用气体钢瓶或气体发生器作为合格载气的来源。

6.3 燃烧气

使用氢气等作为燃烧气体时要求纯度体积分数不低于 99.9% 。使用前应用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等进行净化处理。可使用气体钢瓶或气体发生器作为燃烧气的来源。

6.4 空气

空气源应不含有腐蚀性杂质和其他干扰气相色谱分析的气体,进入仪器气路前应进行脱油、脱水及其他所需的净化处理。可以使用钢瓶或空气压缩机提供空气。

6.5 试剂

实验中所使用的试剂均应为分析纯或者质量相当或更好的试剂,应避免试剂干扰分析。

7 仪器

7.1 仪器类型

气相色谱仪按照所使用的色谱柱不同,可分为填充柱色谱和毛细管柱色谱两大类,现代气相色谱仪较多使用毛细管柱。

7.2 仪器组成

气相色谱仪一般由气路系统、进样系统、分离系统、检测系统和数据处理系统组成。进样系统中与进样口相连的装置还可以包括自动进样器、顶空进样系统、吹扫捕集系统、热脱附系统、热裂解器、气体进样器等。根据分析的需要进样系统可以和一些在线样品前处理装置连接,实现自动分析。

7.3 检定或校准

设备在投入使用前,应采用检定或校准等方式,对检测分析结果的准确性或有效性有显著影响的设备,包括用于测量环境条件等辅助测量设备有计划地实施检定或校准,以确认其是否满足检测分析的要求。通常对于气相色谱仪本身要进行整机稳定性、检测器灵敏度和重复性的检定。检定或校准应按有关检定规程、校准规范或校准方法进行。

8 样品

8.1 固体样品

根据样品的性质选择合适的有机溶剂进行溶解,同时溶剂的选择要符合所使用的气相色谱柱和检测器的要求。样品完全溶解后,根据需要采取离心或 $0.25\mu\text{m}$ 滤膜过滤等步骤,去除样品溶液中的颗粒物,以免堵塞毛细管色谱柱。

8.2 液体样品

黏度低的液体可选择直接进样。粘度高的液体样品可根据样品的性质选择合适的有机溶剂进行稀释,溶剂的选择应符合所使用的气相色谱柱和检测器的要求。

8.3 气体样品

带有气体进样装置的气相色谱仪器可以直接将气体样品引入气相色谱仪进行分析。常规气相色谱仪分析气体样品时,可根据分析的要求采用吸附管吸附、吸收液吸收、膜萃取、固相微萃取、化学反应法等方法收集和制备气体样品。

8.4 其他样品

对于一些含量极低的样品以及复杂基质中的样品,可采用不同的样品前处理方法进行富集和净化,如液液萃取、索氏提取、快速溶剂萃取、固相萃取、固相微萃取等等。对于一些不挥发或者热稳定性差的物质,可采用衍生化法进行样品前处理。

某些样品浓度过高时,在分析过程中可采用溶剂稀释或分流进样的方式使组分响应值在仪器检测量程之内,应避免超载而影响检测。

9 分析测试

9.1 开机前准备工作

9.1.1 检测器的选择

根据分析样品的性质和分析的要求选择合适的检测器。

9.1.2 载气等的选择

根据检测器类型选择合适的气体种类、纯度和流速。一般热导检测器的载气可选氦气或氢气;氢火

焰检测器和氮磷检测器可选氮气做载气、氢气做燃烧气、空气做助燃气；电子捕获检测器可选超纯氮做载气；火焰光度检测器可选用氢气或氮气作为载气。

9.1.3 色谱柱的选择

根据分析样品的性质和分析要求选择合适的色谱柱。并根据色谱峰的分离度 R 、不对称因子 f 、理论板高 H 和有效板高 H_{eff} 等参数(参数的测量和计算过程见 GB/T 9722—2006 附录 A)考察色谱柱的性能是否符合分析的要求。

对于一些特殊样品需要根据分析要求使用填充柱。填充柱主要包括两种不同材质的柱管,其中不锈钢柱化学稳定性好,质地坚固,使用方便;而玻璃柱特别适用于高沸点、强极性样品的微量分析。有关填充柱的填充方法可参考 GB/T 9722—2006 中 8.1.1 条。

新购、长期搁置或严重污染的色谱柱,应在使用前进行老化处理。老化时色谱柱进样口端连接进样口,出口端放空(不接检测器)。通载气(不能是氢气)后,缓慢升温至最高使用温度以下 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或实际操作温度以上 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温 $0.5\text{ h}\sim 1\text{ h}$ 之后降温并反复以上过程,一般老化 $4\text{ h}\sim 8\text{ h}$,对于污染严重的色谱柱可适当延长老化时间。污染的交联毛细管柱可用适当溶剂清洗后再老化。老化完毕后,在通载气的情况下缓慢降温。

9.1.4 开机前检查

按照仪器的使用说明书或作业指导书检查仪器状态,包括环境条件、电源电路、气路系统等等,做好实验前准备工作。

9.2 实施步骤

9.2.1 开机

气相色谱仪的开机顺序是首先开启气路系统,然后开通仪器电源,依次开启气相色谱仪、各种附件和色谱工作站。需用氢气作为燃烧气的检测器,在开通电源后调节氢气、空气流量并点火,检查燃烧情况。

9.2.2 仪器参数设置

按以下要求设置仪器参数:

- 根据样品性质和分析的要求设置进样条件、载气流速和各项温度(柱箱、汽化室、检测器),根据待测组分的分离情况和分析时间等因素,设置和优化温度参数和升温程序;
- 设定检测器和色谱工作站中的各项参数。

9.2.3 进样

9.2.3.1 进样方式

气相色谱分析中最常使用的是通过手动或自动进样系统直接将样品注入分析系统的进样方式。除此之外还包括顶空气相色谱法、裂解气相色谱法和热脱附气相色谱法等具有各自特点的进样方式。实验中可根据样品的特点和检测的需求选择适当的进样方式。

9.2.3.2 进样量

根据分析物浓度确定适当的进样量,确保目标组分的色谱峰高处于检测器动态范围内,进样量不应超过色谱柱的荷载量。根据样品中待测组分的浓度以及基质的性质等,确定采用不分流进样或分流进样的分流比,常规液体进样量一般为 $0.1\text{ }\mu\text{L}\sim 1.0\text{ }\mu\text{L}$ 。

9.2.3.3 注意事项

除了选择合适的进样量之外,在进样过程中还应注意以下事项:

- a) 仪器达到设定状态并确认基线稳定后,将检测器输出置零再进样;
- b) 应保证进样注射器洁净,并在进样之前用样品润洗数次,定量抽取样品时样品中应没有气泡;
- c) 进样时应将注射器快速插入汽化室,将样品一次性推入,稍作停留之后一次性抽出注射器;
- d) 定期检查进样垫是否漏气、进样口衬管等是否污染,并及时更换。

9.2.4 定性分析

一般气相色谱法定性分析是根据化合物保留时间(或保留指数),在相同的分析条件下采用标准样品对照定性。对于保留时间十分接近而导致定性困难的分析物,可采用标准加入法定性。为了进一步确认组分定性的准确性,可采用改变分析条件(如改变升温程序等)后,再次对照的方法,或者使用双柱法定性。目前,最为有效的组分定性方法是与质谱、红外光谱等的联用技术。

9.2.5 定量分析

9.2.5.1 归一化法

当样品中所有组分均能在分析时间内流出,并且在检测器中均能产生信号时可以采用归一化法对样品进行定量分析。用归一化法定量时要调整仪器参数使各组分得到良好的分离,根据色谱图中各待测组分的峰面积或峰高与所有组分的峰面积或峰高总和的比值计算待测组分含量。

为确保检测器信号能真实地反应被测物的浓度,被测组分的定量分析中应引入校正因子。测定校正因子时,根据被测组分的结构性质和检测器种类选择合适的基准物质,用与被测物相同的溶剂溶解配制基准物质溶液,按照样品测定的条件进行测定。

9.2.5.2 内标法

采用内标法测定时,配制 5 个以上组分浓度成梯度的标准溶液,每个都应含有一定量内标化合物,建立待测组分和内标物的峰面积或峰高的比值与组分含量的工作曲线。检测样品时,每个样品溶液应添加一定含量的内标物,然后根据待测组分和内标物的峰面积或峰高的比值计算待测组分含量。配置标准溶液时,组分浓度一般应跨越 3 个数量级以上。

内标物的选择应满足下列要求:

- a) 内标物与样品能在同一溶剂中完全溶解,并不会产生化学反应;
- b) 内标物中不含有干扰测定的杂质;
- c) 内标物的保留值应接近待测组分,并且能够与待测组分完全分开,谱峰不得有搭肩或严重拖尾,所在区域内不得有其他杂质峰干扰;
- d) 内标物的加入量应接近或稍大于待测组分,且在检测器的线性范围内。

9.2.5.3 外标法

采用外标法定量时,应配制 5 个以上浓度梯度的待测物标准溶液。以待测组分标准溶液的浓度或质量为横坐标,以相应的峰面积或峰高为纵坐标,绘制工作曲线,计算线性回归方程。工作曲线采用线性拟合的方法,线性相关系数 ≥ 0.995 。在相同条件下测定试样溶液,根据试样中待测组分的峰面积和工作曲线线性回归方程计算得到待测组分的浓度或质量。配置标准溶液时,组分浓度一般需跨越 3 个数量级以上。

采用外标法时应满足以下要求:

- a) 线性范围应涵盖所有待测样品的浓度,一般情况下工作曲线不可向两端外推;

- b) 工作曲线和待测样品必须在相同的条件下测定；
- c) 当待测样品分析与工作曲线绘制时间间隔较长、仪器灵敏度发生变化或工作曲线相关系数低于 0.995 时，应重新测定绘制工作曲线。

9.2.6 关机

测定完毕可先将色谱柱温度升至其最高承受温度以下 10 °C 并停留一段时间，以保证没有样品残留在色谱柱中，之后将检测器、柱温和进样口温度均降低至 80 °C 以下。待降温完毕后依次关闭检测器、主机和色谱工作站，最后关闭气路系统。

10 结果报告

10.1 基本信息

结果报告中可包括：委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、制样方法、检测方法（依据标准）、检测结果、检测人、校核人、批准人、检测日期等。必要时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

10.2 分析结果的表述

10.2.1 归一化法结果表述

本标准中采用被测组分相对于基准物质的质量相对校正因子，以 f_i' 表示，按照式(1)计算。

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

式中：

- A_s —— 基准物的峰面积；
- M_i —— 组分 i 的质量，单位为克(g)；
- A_i —— 组分 i 的峰面积；
- m_s —— 基准物的质量，单位为克(g)。

本标准中归一化法测定组分的定量结果以其质量百分数 ω_i (%) 表示，按照式(2)计算。

$$\omega_i = \frac{f_i' A_i}{\sum (f_i' \cdot A_i)} \times 100 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- f_i' —— 组分 i 的相对校正因子；
- A_i —— 组分 i 的色谱峰面积。

当使用 FID 检测碳数较为接近的同系物、或使用 TCD 检测热导系数差异较小的物质、或特殊样品没有全部组分的标样时，可视具体情况酌情考虑是否使用校正因子。面积归一法是其中一个特殊的例子。

10.2.2 内标法结果表述

本标准中内标法测定组分的定量结果以其质量百分数 ω_i (%) 表示，按照式(3)计算。

$$\omega_i = \frac{m_s A_i f_i'}{m A_s f_s'} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- m_s —— 加入内标物的质量，单位为克(g)；
- A_i —— 组分 i 的色谱峰面积；
- f_i' —— 组分 i 的相对校正因子；
- m —— 样品的质量，单位为克(g)；

A_s ——内标物的色谱峰面积；
 f_s' ——内标物的相对校正因子。

10.2.3 外标法结果表述

本标准中外标法测定组分的定量结果以其质量百分数 ω_i (%)表示,首先将测得的组分 i 的色谱峰面积 A_i 代入工作曲线线性回归方程中即可计算得到组分 i 的质量,然后按照式(4)计算。

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_i ——根据工作曲线计算得到的组分 i 的质量,单位为克(g);
 m ——样品的质量,单位为克(g)。

10.3 分析方法的评价

10.3.1 检出限

检出限用来评价在特定分析条件下,待测组分能够被检测到的最小量,实际工作中气相色谱仪器的检出限通常采用与样品检测相同的实验条件下,空白试样色谱图中 3 倍信噪比对应的待测组分的质量或浓度表示,其中空白试样测定 6 次~9 次取信噪比的平均值。

10.3.2 准确度(正确度和精密度)

用“正确度”和“精密度”两个术语来描述一种测量方法的准确度。精密度反映了偶然误差的分布,而与真值或规定值无关;正确度反映了与真值的系统误差,用绝对误差或相对误差表示。在实际工作中,可用标准物质和标准方法进行对照试验,计算误差;或加入被测定组分的纯物质进行回收试验,计算回收率。

气相色谱定量测定的精密度以多次色谱峰面积或峰高测定值的相对标准偏差 $RSD\%$ 表示,实际工作中必须指明测量精密度时所用的浓度;同时也要表明测量次数 n 的具体数值。按照式(5)计算相对标准偏差 $RSD(\%)$ 。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\omega_i - \bar{\omega})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{\omega}} \times 100 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

ω_i ——第 i 次测定的样品质量分数,以%表示;
 $\bar{\omega}$ —— n 次测定的样品质量分数的算术平均值,以%表示;
 n ——测定的次数;
 i ——进样序号。

正确度可以采用比对法或待测组分加标回收的方法表示。采用比对法时可以用标准样品或标准方法做比对实验,从而反映分析方法的正确度。当采用被测组分加标回收的方法时,正确度以待测组分 i 的回收率 $r(\%)$ 表示,一般回收率应在 90%~110% 范围内。按照式(6)计算。

$$r = \frac{m_2 - m_1}{m_a} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

m_2 ——样品中加入 i 组分后测定组分 i 的总质量,单位为克(g);
 m_1 ——样品中测定的组分 i 的质量,单位为克(g);
 m_a ——加入 i 组分的质量,单位为克(g)。

10.3.3 测定不确定度

需要时,按 JJF 1059.1 中的评定方法和原则进行分析结果测量不确定度的评定与表示。

11 安全注意事项

11.1 仪器主机和气体发生器、计算机等应可靠接地,使用中注意用电安全。

11.2 贮气钢瓶使用应遵守高压钢瓶安全操作规定。

11.3 使用氢气做载气或燃烧气时,要保证管道无渗漏,仪器操作场所不能有明火;使用氢气做载气时,尾气应通过导气管排出室外,同时室内要保证通风,必要时应加装氢气报警器。

11.4 仪器操作应严格遵守作业指导书和有关操作规程。



参 考 文 献

- [1] GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限的表示与判定
 - [2] GB/T 13966—2013 分析仪器术语
 - [3] GB/T 19267.10—2008 刑事技术微量物证的理化检验 第10部分:气相色谱法
 - [4] JJG 700—1999 气相色谱仪检定规程
 - [5] 质技监局锅发[2000]250号 气瓶安全监察规程
-

