

化学试剂 气相色谱法通则

GB 9722-88

Chemical reagent

General rules for the gas chromatography

1 主题内容与适用范围

本标准规定了化学试剂气相色谱法对仪器的要求和分析方法,所用检测器仅包括热导检测器和火焰离子化检测器两种,色谱柱为填充柱,尚未引入程序升温法。

本标准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 引用标准

GB 2921 化学试剂 气相色谱固定液的分类和命名

GB 4946 气相色谱法术语

3 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与固定相进行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,由记录仪绘制相应的色谱图。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。

4 试剂及材料

4.1 标准样品

其色谱法主体含量不得低于99.9%。

4.2 氢气和氮气

其纯度不低于99.8%。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。

4.3 空气

应无腐蚀性杂质。使用前需进行脱油、脱水处理。

5 仪器性能要求及测定方法

5.1 整机稳定性

以氢气为载气(用热导检测器时)或以氮气为载气(用火焰离子检测器时),采用20%邻苯二甲酸二壬酯涂于白色硅藻土载体(60~80目)为固定相,柱长为2m,柱温度为80℃,载气流量适当选择,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%。

5.2 整机灵敏度

5.2.1 用热导检测器的仪器

以苯为试样, 试验条件同第5.1条。整机灵敏度以灵敏度 S_T 表示。灵敏度 $S_T > 1000 \text{ mV} \cdot \text{mL} / \text{mg}$ 。
灵敏度按下式计算:

$$S_T = \frac{A_s \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot F_C}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: S_T ——灵敏度, $\text{mV} \cdot \text{mL} / \text{mg}$;
 A_s ——试样色谱峰面积, cm^2 ;
 C_1 ——记录仪灵敏度, mV / cm ;
 C_2 ——记录纸走速倒数, min / cm ;
 F_C ——出口载气流量, mL / min ;
 m ——试样质量, mg 。

5.2.2 用火焰离子化检测器的仪器

以苯为试样, 试验条件同第5.1条。整机灵敏度以检出限 D 表示。检出限 $D < 1 \times 10^{-9} \text{ g/s}$ 。
检出限按式(2)计算:

$$D = \frac{2N}{S_F} \dots\dots\dots (2)$$

$$S_F = \frac{60 \times A_s \cdot C_1 \cdot C_2}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中: D ——检出限, g/s ;
 N ——基线噪音, mV ;
 S_F ——火焰离子化检测器灵敏度, $\text{mV} \cdot \text{s} / \text{g}$;
 A_s ——试样色谱峰面积, cm^2 ;
 C_1 ——记录仪灵敏度, mV / cm ;
 C_2 ——记录纸走速倒数, min / cm ;
 m ——试样质量, g 。

5.3 整机重复性

在第5.1条规定的仪器条件下, 以苯为试样, 进样量恒定。仪器连续运转8h所产生的保留值及峰值相对偏差不大于 $\pm 5\%$ 。

6 试验条件的选择

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;
- b. 载气种类及流量;
- c. 色谱柱柱长、内径及柱温度;
- d. 固定液、载体及其固定液含量;
- e. 分离度 R : 根据方法准确度和精密度的要求, 规定被测组分与其难分离物质的分离度(两位有效数字)。测定方法见附录A(补充件)。
- f. 不对称因子 f_s : 根据方法准确度和精密度的要求, 规定主峰的不对称因子(两位有效数字)。测定方法见附录A(补充件);
- g. 有效板高 H_{eff} : 在满足分离度和不对称因子要求的基础上, 规定色谱柱有效板高(两位有效数字)。测定方法见附录A(补充件);
- h. 相对保留值 $r_{i,j}$ (三位有效数字), 测定方法见附录A(补充件);
- i. 进样量: 须控制在具有线性响应范围内, 各杂质峰和内标物峰在该进样量时应记录清楚。当

采用归一法时，主体峰高（或衰减后）应在记录仪上占满标度70%以上；

- j. 汽化室温度、桥流等其他仪器条件；
- k. 定量方法。

7 操作方法

7.1 色谱柱

7.1.1 固定液涂渍法

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，于低温下使溶剂挥发、干燥。

固定液含量按式（4）计算：

$$\text{固定液含量 (\%)} = \frac{\text{固定液质量 (g)}}{\text{固定液质量 (g)} + \text{载体质量 (g)}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

7.1.2 空柱预处理法

首先除去柱内的机械杂质，再用硝酸洗涤，用水洗涤至中性。用氢氧化钠溶液（100 g/L）洗涤，再用水洗涤至中性，烘干。

7.1.3 色谱柱填充法

将预处理过的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，同时用按摩器振动，使载体均匀紧密装入色谱柱内。

7.1.4 色谱柱老化法

老化色谱柱须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4 h以上（温度切不可过高，以防流失）。老化完毕后须在载气流中逐渐降温。防止载体结块。

7.2 载气流量测定法

7.2.1 热导检测器载气流量测定法

将皂沫流量计接在载气出口处，测定载气流量（mL/min）。

7.2.2 火焰离子化检测器载气流速测定法

火焰离子化检测器的载气流速以平均线速 \bar{u} 表示。

平均线速按式（5）计算：

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中： \bar{u} ——平均线速，cm/s；

L ——色谱柱长度，cm；

t_M ——甲烷气保留时间，s。

7.3 进样方法

将清洁干净的注射器（或其他进样装置），用样品抽洗三次后，抽取规定量样品，迅速插入汽化室，将样品一次推入，然后迅速取出进样器。

7.4 衰减比标定法

仪器稳定后，将仪器零点及记录位置均调至记录标尺的零位。标定16以前的衰减档，用热导检测器时，调节零旋钮；用火焰离子化检测器时，用基流补偿旋钮，加一恒定信号，然后逐档衰减，记录衰减后指定的位置。按式（6）计算出各档的衰减比。标定16以后的衰减档时，将衰减档置于16处，重复上述操作，各档衰减比按式（6）计算后乘以16档的衰减比。

衰减比按式（6）计算：

$$\text{衰减比} = \frac{\text{信号在记录标尺上的长度 (mm)}}{\text{衰减后零点与指针间的距离 (mm)}} \quad \dots\dots\dots (6)$$