



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 1055—2009

在线气相色谱仪

On-line Gas Chromatograph

2009-10-09 发布

2010-01-09 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

在线气相色谱仪检定规程

Verification Regulation of
On-line Gas Chromatograph



JJG 1055—2009

本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2009 年 10 月 9 日批准，并自 2010 年 1 月 9 日起实施。

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：中国石油大庆油田工程有限公司
艾默生过程控制有限公司
杭州大地安科环境仪器有限公司

本规程委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

马 康（中国计量科学研究院）

赵 敏（中国计量科学研究院）

参加起草人：

盖良京（中国计量科学研究院）

李 楠（中国石油大庆油田工程有限公司）

马卯昕（艾默生过程控制有限公司）

黄晓东（杭州大地安科环境仪器有限公司）

目 录

1 适用范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量性能要求	(1)
4 通用技术要求	(2)
5 计量器具控制	(2)
5.1 检定条件	(2)
5.2 检定项目	(2)
5.3 检定方法	(2)
5.4 检定结果的处理	(5)
5.5 检定周期	(5)
附录 A 检定证书(内页)参考格式	(6)
附录 B 检定结果通知书(内页)参考格式	(7)
附录 C 检定记录参考格式	(8)
附录 D 载气流速的校正	(10)
附录 E 天然气标准气体中各组分的参考含量	(11)

在线气相色谱仪检定规程

1 适用范围

本规程适用于天然气贸易交接、大气环境检测分析用在线气相色谱仪（以下简称仪器）的首次检定、后续检定和使用中检验。在线气相色谱仪型式评价、定型鉴定中有关计量性能试验部分可参照本规程进行。

2 概述

在线气相色谱仪是安装在工作现场，通过气路管道与被测量对象直接连接，经自动采集、自动进样进行相应气体组分含量的自动测量，并可将测量结果进行贮存及远程传输的仪器，主要用于实时连续检测天然气或大气环境中的气体组分含量。

3 计量性能要求

在线气相色谱仪的主要计量性能应符合表1的要求。

表1 在线气相色谱仪的计量性能要求

序号	计量性能		性能指标
1	载气系统	载气流速稳定性	$\leq 1.0\%$
2	柱箱温度	柱箱温度稳定性	$\leq 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$
3	色谱柱	分离度	$R \geq 1.0$ 天然气型：正丁烷和异丁烷 环境空气型：间二甲苯和邻二甲苯
4	检测器性能	1) 基线噪声	TCD: $\leq 0.2\text{ mV}$, PID: $\leq 0.2\text{ mV}$
		2) 基线漂移	TCD: $\leq 0.4\text{ mV}/30\text{ min}$, PID: $\leq 0.6\text{ mV}/30\text{ min}$
		3) 灵敏度	TCD: $\geq 1\ 000\text{ mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$ (iE丁烷)
		4) 检测限	PID: $\leq 5 \times 10^{-12}\text{ g/mL}$ (苯, S/N=2)
5	整机性能	1) 定性测量重复性	$\text{RSD}_r \leq 1.0\%$
		2) 定量测量重复性	$\text{RSD}_r \leq 2.0\%$
		3) 稳定性	$\leq 3.0\%$ (4 h)
		4) 分析周期	$\leq 6\text{ min}$ (天然气型仪器)
		5) 线性	$r \geq 0.99$ (环境空气, 苯)
6	数据传输	数据捕获率	$\geq 99\%$

注：TCD—热导检测器，PID—光离子化检测器。

4 通用技术要求

4.1 标志及外观

仪器上应有仪器名称、型号、制造厂名、产品系列号、出厂日期等内容的标牌，国产仪器应有制造计量器具许可证标志。

仪器应无影响正常工作的损伤、划痕，各部分连接可靠，紧固件无松动。

4.2 室外环境的色谱机箱，应具备保温、防尘、不易燃、防爆和防腐蚀的性能。

4.3 仪器采样管应牢固地连接在设备管线上。管路应使用不锈钢管、聚四氟乙烯管或聚全氟乙丙烯管，禁止使用一般的塑料或橡皮管。气体管路各接口连接应紧密牢固，在规定的压力范围内无泄漏。

4.4 仪器电源线、信号线等插接紧密，各开关、旋钮、按键等功能正常，指示灯灵敏，数码显示清晰完整。

4.5 仪器应具备自动校准、数据存储、资料数据管理权限分级、分级查询、超限报警和故障报警等功能。

5 计量器具控制

5.1 检定条件

5.1.1 检定环境

5.1.1.1 环境温度在 $(5\sim 40)^\circ\text{C}$ ，检定过程中温度变化不超过 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ ，湿度在 $20\%\sim 85\%\text{RH}$ 范围内。

5.1.1.2 仪器安装牢固，周围无强烈机械震动和电磁干扰，信号正常。

5.1.1.3 供电电源电压在 $(220\pm 22)\text{V}$ ，频率在 $(50\pm 0.5)\text{Hz}$ 范围内。

5.1.2 检定设备

5.1.2.1 秒表：分度值不大于 0.1 s 。

5.1.2.2 空盒压力表：测量范围 $(80\sim 106)\text{kPa}$ ，最小分度不大于 0.1 kPa 。

5.1.2.3 气体流量计：测量范围为 $(1\sim 100)\text{mL}/\text{min}$ ，最小分度不大于 $0.1\text{ mL}/\text{min}$ 。

5.1.3 标准物质

国家计量行政部门批准的有证天然气标准物质（含 C1—C6 组分，各组分的参考含量见附录 E）和有证环境空气监测气体标准物质（含 $1\times 10^{-6}\text{ mol}/\text{mol}$ 的苯系物气体标准物质）。

5.1.4 其他要求

检定用载气为氮气，纯度不低于 99.99% 。

5.2 检定项目

检定项目见表 2。

5.3 检定方法

5.3.1 通用技术要求

按第 4 章的要求，目视、手动逐项检查。

5.3.2 载气流量稳定性

选择适当的载气流量，待稳定后，用流量计和秒表测量载气流量 (F) ，按式 (1)

表 2 检定项目一览表

序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
1	载气流速稳定性	+	+	-
2	柱箱温度稳定性	+	+	-
3	分离度	+	+	+
4	基线噪声	+	-	-
5	基线漂移	+	-	-
6	灵敏度 (TCD)	+	+	+
7	检测限 (PID)	+	+	+
8	定性测量重复性	+	+	+
9	定量测量重复性	+	+	+
10	稳定性	+	+	+
11	线性	+	+	-
12	分析周期	+	+	-
13	数据捕获率	+	+	-

注：“+”表示应检定项目，“-”表示可不检定项目。

计算：

$$F=V/t \quad (1)$$

式中： F ——流量测定值，mL/min；
 V ——在 t 时间内测量的载气体积，mL；
 t ——测量时间，min。

在(15~20)min 内连续测量 7 次，按式 (2) 计算载气流量稳定性。

$$RSD_F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (F_i - \bar{F})^2}{7-1}} \times \frac{1}{\bar{F}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： RSD_F ——载气流量稳定性；
 F_i ——第 i 次流量测量值；
 \bar{F} ——7 次流量测量结果的平均值。

5.3.3 柱箱温度稳定性

在柱箱工作温度范围内，选定一个常用的温度点，待温度稳定后，观察并记录柱箱自有温度计的示值，每分钟记一次，记录 10 min，温度示值中最大值与最小值之差即为柱箱温度稳定性。

$$T_S = T_{\max} - T_{\min} \quad (3)$$

式中： T_S ——柱箱温度稳定性，℃；

T_{\max} , T_{\min} ——分别为 10 个示值中的最大值和最小值, °C。

5.3.4 分离度

在正常工作条件下, 待仪器稳定后, 由进样系统注入标准物质做色谱分析, 天然气型仪器用正丁烷和异丁烷, 环境空气型仪器用邻二甲苯和间二甲苯, 由色谱图得到的数据按式 (4) 计算色谱柱的分离度。

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_2 + W_1} \quad (4)$$

式中: R ——色谱柱分离度;

t_{R1} , t_{R2} ——分别为正丁烷和异丁烷 (或间二甲苯和邻二甲苯) 色谱峰的保留时间, s;

W_1 , W_2 ——分别为正丁烷和异丁烷 (或间二甲苯和邻二甲苯) 色谱峰的峰底宽, s。

5.3.5 基线噪声和漂移

按仪器说明书的推荐条件调节仪器, 待基线稳定后, 记录基线半小时, 测量并计算基线噪声和基线漂移。

5.3.6 灵敏度和检测限

对于热导检测器, 按仪器说明书的推荐条件调节仪器, 待基线稳定后, 通入天然气标准物质做色谱分析, 连续测量 3 次, 按公式 (5) 计算测量正丁烷的灵敏度:

$$S_{\text{TCD}} = AF_c/m \quad (5)$$

式中: S_{TCD} ——热导检测器的灵敏度, $\text{mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$;

A ——正丁烷的峰面积的算术平均值, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$;

m ——正丁烷的进样量, 计算方法见式 (6), g;

F_c ——校正后的载气流量, mL/min 。

$$m = CMV/22.4 \quad (6)$$

式中: C ——正丁烷标准气体的含量, mol/mol ;

M ——正丁烷的摩尔质量, g/mol ;

V ——正丁烷的进样体积, mL ;

22.4——标准状态下气体的摩尔体积, L/mol 。

对于光离子化检测器, 按仪器说明书的推荐条件调节仪器, 待基线稳定后, 通入苯系物气体标准物质做色谱分析, 连续测量 3 次, 按公式 (7) 计算对苯的检测限:

$$L_{\text{PID}} = 2Nm/AF_c \quad (7)$$

式中: L_{PID} ——光离子化检测器的检测限, g/mL ;

N ——基线噪声, μV ;

m ——苯的进样量, g [计算方法同式 (6)];

A ——苯峰面积的算术平均值, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$;

F_c ——校正后的载气流量, mL/min 。

5.3.7 定性、定量测量重复性

在正常工作条件下, 待仪器稳定后, 通入检定用标准气体, 连续测量 7 次, 记录色谱峰保留时间和峰面积, 按式 (8) 计算测量结果平均值的相对标准偏差 RSD (对天然气型仪器用正丁烷的色谱峰保留时间和峰面积, 对环境空气型仪器用苯的色谱峰保留时

间和峰面积)。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{X}} \times 100\% \quad (8)$$

式中：RSD——定性（或定量）重复性；

X_i ——第 i 次测量的色谱峰保留时间（或峰面积）；

\bar{X} —— n 次测量色谱峰保留时间（或峰面积）的平均值。

5.3.8 仪器稳定性

在正常工作条件下，通入气体标准物质做色谱测量，连续测量 3 次，4 h 后再通入相同的气体标准物质测量 3 次，按公式（9）计算稳定性：

$$S_{st} = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \times 100\% \quad (9)$$

式中： S_{st} ——仪器 4 h 的稳定性；

A_1 ——前 3 次测量色谱峰面积平均值；

A_2 ——4 h 后 3 次测量色谱峰面积平均值。

5.3.9 分析周期

在正常工作条件下，由仪器自动采样分析，记录仪器从进样开始到报出分析结果的时间。天然气型仪器的分析周期应在 6 min 以内。

5.3.10 仪器线性

对环境空气型仪器，在其量程的 0 到 90% 之间，选均匀分布的 5 个不同浓度的苯气体标准物质进行测量，每个浓度重复测量 3 次，求出峰面积的算术平均值，计算标准物质浓度对峰面积的线性相关系数 r ，其值应大于或等于 0.99。

5.3.11 数据捕获率

检查两次标定期间仪器传输的数据，按公式（10）计算有效数据捕获率：

$$C_p = \frac{D}{D_j} \times 100\% \quad (10)$$

式中： C_p ——仪器有效数据捕获率；

D ——两次标定间仪器传输的数据个数；

D_j ——按有效测试总时间除以每次分析时间计算的数据个数。

注：有效测试总时间不包括校准和维护等所用时间。

5.4 检定结果的处理

5.4.1 按本规程条款检定，全部达到规定技术要求的仪器为合格仪器，发给检定合格证书。

5.4.2 任何一个项目不合格，则仪器为不合格仪器，发给检定结果通知书，注明不合格项目。

5.5 检定周期

在线气相色谱仪的检定周期不超过 1 年，更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，应随时检定。

附录 A

检定证书（内页）参考格式

检 定 结 果

1. 外观检查：
2. 载气流速稳定性：
3. 柱箱温度稳定性：
4. 色谱柱分离度：
5. 检测器
 - 基线噪声：
 - 基线漂移：
 - 灵敏度或检测限：
6. 整机性能
 - 定性测量重复性 RSD_7 ：
 - 定量测量重复性 RSD_7 ：
 - 仪器稳定性：
 - 分析周期：
 - 仪器线性：
7. 数据捕获率：
8. 检定结论：

附录 B

检定结果通知书（内页）参考格式

检 定 结 果

1. 外观检查：
2. 载气流速稳定性：
3. 柱箱温度稳定性：
4. 色谱柱分离度：
5. 检测器
 - 基线噪声：
 - 基线漂移：
 - 灵敏度或检测限：
6. 整机性能
 - 定性测量重复性 RSD_7 ：
 - 定量测量重复性 RSD_7 ：
 - 仪器稳定性：
 - 分析周期：
 - 仪器线性：
7. 数据捕获率：
8. 不合格项目：

9. 检定结论：

附录 C

检定记录参考格式

在线气相色谱仪检定记录

记录编号： _____ 年 _____ 月 _____ 日

送检单位		室 温	
单位地址		湿 度	
联系电话		气 压	
仪器型号		检 定 员	
制造厂名		核 验 员	
出厂编号		证书编号	

1. 外观检查

2. 载气流量稳定性 (mL/min)

1	2	3	4	5	6	7	平均值	s	RSD ₇

3. 柱箱温度稳定性 (°C)

1	2	3	4	5	$T_{\max} - T_{\min}$
6	7	8	9	10	

4. 色谱柱分离度

t_{R1}	t_{R2}	W_1	W_2	R

5. 检测器性能检定

检测器型号		柱箱温度	
检测器温度		标准物质	

5.1 基线噪声:

5.2 基线漂移:

5.3 灵敏度:

5.4 检测限:

6. 整机性能

6.1 定性定量重复性:

序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD ₇
保留时间									
峰面积									

6.2 仪器稳定性:

序号	1	2	3	面积平均值	S _d
第一次测量					
4 h 后测量					

6.3 分析周期:

6.4 仪器线性:

标气浓度	1	2	3	面积平均值	r
1					
2					
3					
4					
5					

7. 数据传输:

$$D =$$

$$t =$$

$$D_j =$$

$$D/D_j =$$

8. 结论

附录 D

载气流速的校正

按下式校正检测器出口测得的载气流速：

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

式中： F_c ——校正后的载气流速，mL/min；
 F_0 ——室温下检测器出口的载气流速，mL/min；
 T_c ——柱箱温度，K；
 T_r ——室温，K；
 p_w ——室温下水的饱和蒸汽压，MPa；
 p_0 ——大气压强，MPa；
 j ——压力梯度校正因子。

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^3 - 1}$$

式中： p_i ——柱入口压强，MPa。

附录 E

天然气标准气体中各组分的参考含量

组 分	标 称 含 量
C_2H_6	0.5×10^{-2} mol/mol
C_3H_8	100×10^{-6} mol/mol
i- C_4H_{10}	100×10^{-6} mol/mol
n- C_4H_{10}	100×10^{-6} mol/mol
i- C_5H_{12}	100×10^{-6} mol/mol
n- C_5H_{12}	100×10^{-6} mol/mol
neo- C_5H_{12}	100×10^{-6} mol/mol
n- C_6H_{14}	100×10^{-6} mol/mol
CO_2	2.5×10^{-2} mol/mol
N_2	2.0×10^{-2} mol/mol
CH_4	其余
