

JJF(闽)1148—2024

JJF

福建省地方计量技术规范

JJF(闽)1148—2024

油色谱分析仪校准规范

Calibration Specification of Gas Chromatographs for Oil Analysis

2024-05-30 发布

2024-08-30 实施

福建省市场监督管理局 发布

油色谱分析仪校准规范

Calibration Specification of Gas
Chromatographs for Oil Analysis

JJF (闽) 1148—2024

归口单位：福建省市场监督管理局
主要起草单位：福建省计量科学研究院
参与起草单位：福州市产品质量检验所

本规范由福建省计量规范技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

林秀云 (福建省计量科学研究所)

骆新崢 (福建省计量科学研究所)

杨 莺 (福建省计量科学研究所)

参加起草人：

吴忠兴 (福州市产品质量检验所)

福建省计量规范技术委员会

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(1)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 测量标准及其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 校准前准备	(2)
6.2 载气流速稳定性	(2)
6.3 柱箱温度稳定性	(3)
6.4 检测器性能校准	(3)
6.5 定性重复性和定量重复性	(4)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 载气流速的校正	(6)
附录 B 气体标准物质摩尔分数与浓度换算	(7)
附录 C 油色谱分析仪校准记录(式样)	(8)
附录 D 油色谱分析仪校准证书(内页)(式样)	(10)
附录 E 油色谱分析仪的不确定度评定(示例)	(11)

引 言

本规范依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行编写。

本规范主要参考了 JJG 700-2016《气相色谱仪检定规程》、GB/T 17623-2017《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》编制而成。

本规范为首次制定。

福建省计量规范技术委员会

油色谱分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于配有热导检测器 (TCD)、火焰离子化检测器 (FID) 的变压器油分析用色谱分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 700—2016 气相色谱仪检定规程

GB/T 17623—2017《绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法》

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 概述

测量原理：变压器油色谱仪是由载气把样品带入色谱柱，利用样品中各组分在色谱仪中的气相和固定相间的分配及吸附系数不同进行分离，并通过检测器进行检测的仪器。根据各组分的保留时间和响应值进行定性和定量分析。

仪器由气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测系统和数据处理系统组成。

4 计量特性

仪器的计量性能应符合表 1 中的要求。

表 1 油色谱分析仪计量性能要求

校准项目	计量性能要求	
	TCD	FID
载气流速稳定性 (10min)	$\leq 1\%$	—
柱箱温度稳定性 (10min)	$\leq 0.5\%$	$\leq 0.5\%$
基线噪声	$\leq 0.1\text{mV}$	$\leq 1\text{pA}$
基线漂移 (30min)	$\leq 0.2\text{mV}$	$\leq 10\text{pA}$
灵敏度	$\geq 800\text{mV} \cdot \text{mL/mg}$	—
检测限	—	$\leq 0.5\text{ng/s}$
定性重复性	$\leq 1\%$	
定量重复性	$\leq 3\%$	

注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(5 ~ 35)℃，相对湿度：(20 ~ 85)%。

5.1.2 交流电源：电压(220 ± 22)V，频率(50 ± 1) Hz。

5.1.3 其他：远离振动、电磁干扰、避免阳光直射。

5.1.4 载气、燃气及助燃气

载气纯度应满足仪器使用要求，一般不低于 99.995%，燃气、助燃气不含影响仪器正常工作的物质。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 标准物质

校准应使用经国家计量行政部门批准颁布的有证标准物质，标准物质见表 2。

表 2 校准用标准物质

标准物质名称	含量	相对扩展不确定度 ($k=2$)	用途
氮(氮、氢和氩)中氢气	(100 ~ 10000) $\mu\text{mol/mol}$	$\leq 4\%$	TCD
氮(氮、氢和氩)中甲烷	(10 ~ 10000) $\mu\text{mol/mol}$		FID

5.2.2 铂电阻温度计

温度测量范围：不小于 100℃，最大允许误差： $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

5.2.3 流量计

皂膜流量计测量范围(0 ~ 100) mL/min，准确度不低于 1.5 级。

5.2.4 秒表

最小分度值不大于 0.01s，MPE： $\pm 0.10\text{s/h}$ 。

5.2.5 气压表

气压测量范围(800 ~ 1060) hPa，最大允许误差 $\pm 2.0\text{hPa}$ 。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

(1) 仪器不应有妨碍正常工作的机械损伤；各调节器、按键和开关均能正常工作。

(2) 仪器在正常操作条件下，气路应没有泄漏。选择适当的载气及载气流速，检查各路气源并打开，仪器开机，预热稳定。

6.2 载气流速稳定性

选择适当的载气流速，待稳定后，用流量计连续测量 7 次。以 7 次测量平均值的相对标准偏差为稳定性。

6.3 柱箱温度稳定性

把温度计的探头固定在柱箱中部，设置柱箱温度 70℃左右，待仪器温度稳定后，连续测量 10min，每分钟记录一个数据。按照式 (1) 计算柱箱温度稳定性 Δt_1 。

$$\Delta t_1 = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{\bar{t}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

t_{\max} ——温度测量的最高值，℃；

t_{\min} ——温度测量的最低值，℃；

\bar{t} ——温度测量的平均值，℃。

6.4 检测器性能校准

检测器性能校准条件见表 3。

表 3 检测器性能校准条件一览表

设备及项目	检测器及校准条件	
	TCD	FID
色谱柱	(60 ~ 80) 目分子筛或高分子小球的填充柱或毛细柱。	
载气种类	H ₂ , N ₂ , He	N ₂
燃气	—	H ₂ , 流速选适当值
助燃气	—	Air, 流速选适当值
柱箱温度	70℃左右	
气化室温度	120℃左右	120℃左右
检测室温度	100℃左右	120℃左右

6.4.1 基线噪声和基线漂移

按表 3 的校准条件，经预热稳定后，记录基线 30min，选取基线中噪声最大峰—峰高对应的信号值为仪器的基线噪声；基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。

6.4.2 TCD 检测器灵敏度

按表 3 的校准条件，连续测量 7 次，记录氢气峰面积。灵敏度按公式 (2) 计算

$$S_{\text{TCD}} = \frac{AF_c}{W} \quad (2)$$

式中：

S_{TCD} ——TCD 灵敏度，mV · mL/mg；

A ——氢气峰面积算术平均值，mV · min；

W ——氢气进样量, mg;

F_c ——校正后的载气流速, mL/min。

6.4.3 FID 检测器检测限

按表 3 的校准条件, 连续测量 7 次, 记录甲烷峰面积。检测限按公式 (3) 计算

$$D_{\text{FID}} = \frac{2NW}{A} \quad (3)$$

式中:

D_{FID} ——FID 检测限, g/s;

A ——甲烷峰面积的算术平均值, $A \cdot s$ (或 $\text{mV} \cdot s$);

W ——甲烷的进样量, g;

N ——基线噪声, A (或 mV)。

6.5 定性重复性和定量重复性

以连续测量 7 次相应标准物质的保留时间和峰面积测量的相对标准偏差 RSD 表示, 相对标准偏差 RSD 按公式 (4) 计算

$$\text{RSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

RSD——定性(定量)测量重复性相对标准偏差;

n ——测量次数;

——第 i 次测量的保留时间(峰面积);

\bar{x} ——7 次进样的保留时间(峰面积)算术平均值。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息:

a) 标题: “校准证书”;

b) 实验室名称和地址;

c) 进行校准的地点(如果与实验室的地址不同);

d) 证书的唯一性标识(如编号), 每页及总页数的标识;

e) 客户名称和地址;

f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号;

g) 进行校准的日期, 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应说明被校对象的接受日期;

h) 如果与校准结果的有效性和应用相关时, 应对被校样品的抽样程序进行说明;

- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离的说明 (如有);
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议不超过 2 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的, 因此, 送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

福建省计量规范技术委员会

附录 A

载气流速的校正

检测器出口测得的载气流速需按公式 (A.1) 校正。

$$F_c = jF_o \frac{T_c}{T_r} \left[1 - \frac{p_w}{p_o} \right] \quad (\text{A.1})$$

式中:

F_c ——校正后的载气流速, mL/min;

F_o ——室温下用皂膜流量计测得的检测器出口的载气流速, mL/min;

T_c ——检测器温度, K;

T_r ——检测器温度, K;

p_w ——室温下水的饱和蒸气压, MPa;

p_o ——大气压强, MPa;

j ——压力梯度校正因子。

$$j = \frac{3}{2} \times \frac{(p_i \div p_o)^2 - 1}{(p_i \div p_o)^3 - 1} \quad (\text{A.2})$$

式中:

p_i ——注入口压强, MPa。

附录 B

气体标准物质摩尔分数与浓度换算

根据理想气体状态方程，可将气体标准物质摩尔分数按公式 (B.1) 进行转换。

$$C_{\text{mg/ml}} = \frac{pM}{1000 RT} x_{\text{mol/mol}} \quad (\text{B.1})$$

式中：

$C_{\text{mg/ml}}$ ——气体标准物质换算后的浓度，mg/mL；

p ——室温下的大气压，Pa；

M ——标准物质中目标物的相对分子质量，g/mol；

R ——气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ；

T ——室温，K；

$x_{\text{mol/mol}}$ ——气体标准物质的摩尔分数，mol/mol。

福建省计量规范技术委员会

附录 C

油色谱分析仪校准记录 (式样)

原始记录号: _____ 校准日期: _____ 年 _____ 月 _____ 日
 委托单位: _____ 仪器名称: _____
 仪器型号: _____ 生产厂家: _____
 仪器编号: _____ 校准依据: _____
 校准环境: 温度: _____ 相对湿度: _____ 大气压: _____

标 准 器	名 称	型号规格	器 号	测量范围	技术特征	证书编号	有效期至			
校准项目:										
1. 载气流速稳定性:										
次 数	1	2	3	4	5	6	7			
测量值 (mL/min)										
平均值 (mL/min)			RSD(%)							
2. 柱箱温度稳定性:										
次 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值 (°C)										
平均值 (°C)			稳定性 (%)							
3. 基线噪声:										
TCD 检测器:				FID 检测器:						
4. 基线漂移:										
TCD 检测器:				FID 检测器:						
5. 定性重复性:										
TCD 检测器:										
次数	1	2	3	4	5	6	7			

测量值 (min)							
平均值 (min)				RSD(%)			
FID 检测器:							
次 数	1	2	3	4	5	6	7
测量值 (min)							
平均值 (min)				RSD(%)			
6. 定量重复性:							
TCD 检测器:							
次 数	1	2	3	4	5	6	7
测量值							
平 均 值				RSD(%)			
FID 检测器:							
次 数	1	2	3	4	5	6	7
测量值							
平 均 值				RSD(%)			
7.TCD 检测器灵敏度:							
校准后的载气流速 (mL/min)				氢气进样量 (mg)			
氢气峰面积的算术平均值				灵敏度 (mV · mL/mg):			
8.FID 检测器检测限:							
甲烷的进样量 (g)				甲烷峰面积的算术平均值			
检测限 (g/s) :							

校验:

核验:

附录 D

校准证书 (内页) (式样)

证书编号: XXXX-XXXX

校准结果

1. 载气流速稳定性
2. 柱箱温度稳定性
3. 基线噪声
4. 基线漂移
5. 定性重复性
6. 定量重复性
7. TCD 检测器灵敏度
8. FID 检测器检测限

TCD 检测器灵敏度测量结果的不确定度评定:

FID 检测器检测限测量结果的不确定度评定:

福建省计量规范技术委员会

附录 E

油色谱分析仪校准结果的不确定度评定 (示例)

E.1 灵敏度测量结果的不确定度评定

E.1.1 概述

TCD 检测器灵敏度的测量, 是设置仪器的柱箱温度 70℃左右, 气化室温度 120℃左右, 检测室温度 100℃左右, 经预热稳定后, 连续测量 7 次, 记录氢气峰面积, 计算出灵敏度。

E.1.2 测量模型

$$S_{\text{TCD}} = \frac{AF_c}{W} \quad (\text{E.1})$$

式中:

S_{TCD} ——TCD 灵敏度, $\text{mV} \cdot \text{mL}/\text{mg}$;

A ——氢气峰面积算术平均值, $\text{mV} \cdot \text{min}$;

W ——氢气进样量, mg ;

F_c ——校准后的载气流速, mL/min ;

$$W = \frac{C M V p}{R T} \quad (\text{E.2})$$

式中:

C ——氢气的摩尔分数, mol/mol ;

M ——氢气的摩尔质量, g/mol ;

V ——氢气的进样体积, L ;

p ——室温下的大气压, kPa ;

R ——气体常数, $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——室温, K ;

E.1.3 标准不确定度分量评定

E.1.3.1 峰面积测量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(A)$

用氢含量为 $930 \mu \text{mol}/\text{mol}$ 标准气体, 对仪器连续进样测量 10 次, 测量列为 ($\text{mV} \cdot \text{s}$): 127.6, 125.5, 129.7, 129.1, 126.5, 127.9, 129.4, 128.7, 129.1, 128.2。

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i = 128.17 \text{mV} \cdot \text{s}$$

单次实验标准差

$$s = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} = 1.3\%$$

实际校准测量 7 次，计算平均值，则可得到

$$u_{\text{rel}}(A) = \frac{S}{\sqrt{7}} = 0.49\%$$

E.1.3.2 流速稳定性测量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(Fc)$

由规程要求流速稳定性不大于 1%，按均匀分布，取 $k = \sqrt{3}$ ，则：

$$u_{\text{rel}}(Fc) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.58\%$$

E.1.3.3 氢气摩尔分数的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C)$

标准物质证书中给出的相对扩展不确定度为 $u_{\text{rel}} = 4\%$ ， $k = 2$ ，故：

$$u_{\text{rel}}(C) = \frac{4\%}{2} = 2\%$$

E.1.3.4 进样体积的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

仪器气体采用 1mL 定量环自动进样，重复性很好，其不确定度很小。参考微量进样器检定规程，1mL 进样器最大允许误差为 $\pm 1\%$ ，按均匀分布，进样体积引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.58\%$$

E.1.3.5 环境温度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(T)$

环境温度测量不确定度为 0.5℃，即 0.5K，温度测量的标准不确定度分量为 0.5K/2=0.25K，环境温度为 298.15K（25℃），其相对标准不确定度分量为：

$$u_{\text{rel}}(T) = \frac{u_T}{T} = 0.25 / 298.15 \times 100\% = 0.09\%$$

E.1.4 合成标准不确定度的评定

标准不确定度汇总表

输入量的标准不确定度汇总于表 E.1。

表 E.1 标准不确定度汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度
$u_{\text{rel}}(A)$	峰面积测量的相对标准不确定度	0.49%
$u_{\text{rel}}(Fc)$	流速稳定性测量引起的相对标准不确定度	0.58%
$u_{\text{rel}}(C)$	氢气摩尔分数的相对标准不确定度	2%
$u_{\text{rel}}(V)$	进样体积的相对标准不确定度	0.58%
$u_{\text{rel}}(T)$	环境温度引入的相对标准不确定度	0.09%

各输入量彼此独立不相关，所以合成标准不确定度可按下式得到：

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(S) &= \sqrt{u_{\text{rel}}(A)^2 + u_{\text{rel}}(F_C)^2 + u_{\text{rel}}(C)^2 + u_{\text{rel}}(V) + u_{\text{rel}}(T)^2} \\ &= \sqrt{0.49\%^2 + 0.5\%^2 + 2\%^2 + 0.6^2 + 0.09^2} \\ &= 2.3\% \end{aligned}$$

E.1.5 相对扩展不确定度

仪器灵敏度校准结果的相对扩展不确定度用 U_{rel} 表示，取 $k=2$ ，则

$$U_{\text{rel}} = 2u_{\text{rel}}(S) = 2 \times 2.3\% = 5\%$$

E.2 检测限测量结果的不确定度评定

E.2.1 概述

FID 检测器检测限的测量，是设置仪器的柱箱温度 70℃ 左右，气化室温度 120℃ 左右，FID 检测室温度 120℃ 左右，经预热稳定后，连续测量 7 次，记录甲烷峰面积，计算出检测限。

E.2.2 测量模型：

$$D_{\text{FID}} = \frac{2NW}{A} \quad (\text{E.3})$$

式中：

- D_{FID} —— FID 检测限，g/s；
- A —— 甲烷峰面积的算术平均值，A · s（或 mV · s）；
- W —— 甲烷的进样量，g；
- N —— 基线噪声，A（或 mV）。

$$W = \frac{CMVp}{RT} \quad (\text{E.4})$$

式中：

- C —— 甲烷的摩尔分数，mol/mol；
- M —— 甲烷的摩尔质量，g/mol；
- V —— 甲烷的进样体积，L；
- p —— 室温下的大气压，kPa；
- R —— 气体常数，8.314J/(mol · K)；
- T —— 室温，K；

E.2.3 标准不确定度分量评定

E.2.3.1 基线噪声的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(N)$ 的评定

校准时在工作站软件上将基线噪声图谱放大读取噪声强度值，噪声强度值的最大允差可以控制在 10% 以内，按均匀分布，基线噪声引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(N) = \frac{10\%}{\sqrt{3}} = 5.8\%$$

E.2.3.2 甲烷摩尔分数的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C)$

根据标准物质证书，甲烷摩尔分数的相对扩展不确定度为 $u_{\text{rel}} = 4\%$ ， $k = 2$ ，故：

$$u_{\text{rel}}(C) = \frac{4\%}{2} = 2\%$$

E.2.3.3 进样体积的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

仪器气体采用 1mL 定量环自动进样，重复性很好，其不确定度很小。参考微量进样器检定规程，1mL 进样器最大允许误差为 $\pm 1\%$ ，按均匀分布，进样体积引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.58\%$$

E.2.3.4 峰面积测量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(A)$

用甲烷含量为 $1000 \mu\text{mol/mol}$ 标准气体，对仪器连续进样测量 10 次，测量列为 ($\text{mV} \cdot \text{s}$)：14763.4，14278.2，14356.4，14825.1，14965.1，14869.2，14697.3，14587.8，14783.5，14877.6。

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i = 14701.6 \text{mV} \cdot \text{s}$$

单次实验标准差

$$s = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} = 1.5 \%$$

实际校准测量 7 次，计算平均值，则可得到

$$u_{\text{rel}}(A) = \frac{S}{\sqrt{7}} = 0.59\%$$

E.2.3.5 环境温度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(T)$

环境温度测量不确定度为 $0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，即 0.5K ，温度测量的标准不确定度分量为 $0.5\text{K}/2=0.25\text{K}$ ，环境温度为 298.15K (25°C)，其相对标准不确定度分量为：

$$u_{\text{rel}}(T) = \frac{u_T}{T} = \frac{0.25}{298.15} \times 100\% = 0.09\%$$

E.2.4 相对合成标准不确定度

标准不确定度汇总表

输入量的标准不确定度汇总于表 E.2。

表 E.2 标准不确定度汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度
$u_{\text{rel}}(N)$	基线噪声的相对标准不确定度	5.8%
$u_{\text{rel}}(C)$	甲烷摩尔分数的相对标准不确定度	2%
$u_{\text{rel}}(V)$	进样体积的相对标准不确定度	0.58%
$u_{\text{rel}}(A)$	峰面积测量的相对标准不确定度	0.59%
$u_{\text{rel}}(T)$	环境温度引入的相对标准不确定度	0.09%

各输入量彼此独立不相关，所以合成标准不确定度可按下式得到：

$$\begin{aligned}
 u_{\text{rel}}(D) &= \sqrt{u_{\text{rel}}(N)^2 + u_{\text{rel}}(C)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(A)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2} \\
 &= \sqrt{5.8\%^2 + 2\%^2 + 0.6\%^2 + 0.59\%^2 + 0.09\%^2} \\
 &= 6.2\%
 \end{aligned}$$

E.2.5 相对扩展不确定度

仪器检测限校准结果的相对扩展不确定度用 U_{rel} 表示，取 $k=2$ ，则

$$U_{\text{rel}} = 2u_{\text{rel}}(D) = 2 \times 6.2\% = 13\%$$