

团 体 标 准

T/SZMS 0004—2024

顶空进样器校准规范

Calibration Specification for headspace samplers

2024 - 12 - 16 发布

2025 - 01 - 01 实施

目 次

目 次	I
前 言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 概述	3
5 计量特性	3
6 校准条件	4
6.1 实验室环境	4
6.2 测量标准和试剂	4
7 校准项目和校准方法	4
7.1 温度校准	4
7.2 顶空进样器气相色谱仪 FID 检测器	5
7.3 顶空进样器气相色谱仪 ECD 检测器	6
7.4 顶空进样器气相色谱仪-质谱联用仪	6
7.5 顶空进样器定性定量重复性	6
8 校准结果表达	7
9 复校时间间隔	7
附录 A (资料性) 顶空进样器校准原始记录参考格式	8
附录 B (资料性) 顶空进样器校准证书 (内页) 参考格式	9
附录 C (资料性) 温度示值误差测量结果的不确定度评定 (示例)	10

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由深圳市计量测试学会提出并归口。

本文件起草单位：深圳市计量质量检测研究院、深圳天溯计量检测股份有限公司、东莞市恩帝检测有限公司、广东精衡检测科技有限公司、深圳市农业科技促进中心、深圳中恒检测技术有限公司、中检（深圳）计量测试服务有限公司、华测计量检测有限公司、深圳市东华计量检测技术有限公司。

本文件主要起草人：巫志君、曾宏勋、祝明辉、邵波、柴昕岳、李向召、罗逸龙、胡继承、黄俊华、杨洁、黎巍、王智辉、欧阳君君、吴铸、贾锦龙、苑新、陈克辉、陈邦、廖扬安、赖送明、万碧霞。

本文件为首次发布。

顶空进样器校准规范

1 范围

本文件规定了顶空进样器的校准方法。

本文件适用于顶空进样器气相色谱联用仪、顶空进样器气相色谱-质谱联用仪的校准。

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，仅所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。

JJG 700-2016 气相色谱仪检定规程

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

JJF 1164-2018 气相色谱-质谱联用仪校准规范

OMCL Network of the Council of Europe. Quality Management Document PA/PH/OMCL(16)17-Annex

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

顶空进样 headspace sampling

将待测样品放入密闭容器或顶空瓶中，通过加热使样品从基质中的挥发出来，达到气-液（或气-固）两相平衡后进样。

4 概述

顶空进样器的原理是把被测样品置于密闭的顶空进样瓶中，再使其进入加热炉中升温至指定温度并平衡一段时间，使得被测样品中的挥发性物质得以挥发，在密闭的顶空瓶中达到气-液（或气-固）两相平衡，进而直接抽取顶空瓶顶部的气体注入气相色谱仪或气相色谱-质谱联用仪进行成分与含量的分析。

顶空进样器的结构主要由顶空加热区、压力控制设备、传输线及相应驱动装置组成，其中，顶空加热区温度根据不同厂家型号又可包含顶空加热炉温度，顶空定量环温度，顶空传输线温度等。

5 计量特性

5.1 顶空进样器的计量特性见表 1

表 1 顶空进样器计量特性

计量特性	气相色谱仪		气相色谱-质谱联用仪
	火焰离子化 (FID) 检测器	电子俘获 (ECD) 检测器	
顶空加热炉温度示值误差	±4.0 °C		
顶空定量环温度示值误差*	±4.0 °C		
顶空传输线温度示值误差*	±4.0 °C		
顶空进样残留*	≤0.2%		

表 1 (续)

顶空进样线性*	$r^2 \geq 0.990$		
顶空进样定性重复性	$\leq 1.0\%$		
顶空进样定量重复性	$\leq 5.0\%$	$\leq 8.0\%$	$\leq 10\%$
注: 1、根据顶空进样器实际情况, 标*的为选做项目; 2、以上指标不是用于合格性判别, 仅供参考。			

6 校准条件

6.1 实验室环境

6.1.1 环境温度: (5~35) °C。

6.1.2 湿度: (20~85) %RH。

6.1.3 仪器室内不应有强烈的机械振动和电磁干扰, 不应存放与实验无关的易燃、易爆和强腐蚀性气体或试剂。

6.1.4 气相色谱仪或气相色谱仪质谱联用仪经过检定或校准符合要求。

6.2 测量标准和试剂

6.2.1 校准应使用经国家计量行政部门批准的有证标准物质见表2。

表 2 有证标准物质

标注物质名称	浓度标称值	相对扩展不确定度
甲苯中苯	5 mg/mL	$\leq 3\%$, $k=2$
甲醇中三氯甲烷溶液标准物质	10 mg/L	$\leq 3\%$, $k=2$
异辛烷中八氟萘	100 pg/μL	$\leq 3\%$, $k=2$
八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液	3ng/μL	$\leq 3\%$, $k=2$

6.2.2 铂电阻温度计: 温度测量范围不小于 300 °C, 最大允许误差 ± 0.3 °C。

6.2.3 微量进样针: 量程为 10 μL, 最大允许误差 12%; 量程为 50 μL, 最大允许误差 8%。

6.2.4 温度校准装置: 精密无线温度传感器, 能够放入顶空瓶或与顶空进样瓶相结合, 可用于测试顶空进样器加热炉温度, 温度测试范围 (0~125) °C, 温度校准装置的测量不确定度 ≤ 0.1 °C, 且需要通过校准。

7 校准项目和校准方法

7.1 温度校准

7.1.1 顶空加热炉温度示值误差

将精密无线温度传感器连接好, 将无线温度传感器探头放入顶空瓶内或能与顶空瓶相结合, 放入顶空进样器中。温度分别设置为 50 °C 和 100 °C (也可根据用户要求设置温度), 待温度稳定后, 每分钟记录一个数据, 共读取 7 次数据, 求出 7 次测量的平均值。按公式 (1) 计算顶空加热炉温度示值误差。

$$\Delta T = T_s - \bar{T} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ΔT ——加热炉温度示值误差, °C;

\bar{T} —— 温度测量的平均值, °C;

T_s —— 温度的设定值, °C。

7.1.2 顶空定量环温度示值误差和顶空传输线温度示值误差

将铂电阻温度计探头放置在对应的测试位置, 设置温度为 60 °C 和 110 °C (也可根据用户常用温度设定), 待温度稳定后, 每隔一分钟读取一个数据, 共读取 7 次数据, 求出 7 次测量的平均值, 按公式 (1) 计算其示值误差。

注 1: 不同的顶空进样装置设计结构有可能不一样, 部分有顶空定量环和顶空传输线, 部分有顶空进样针, 没有顶空传输线。而有些可拆开测试, 有些则不能。可根据实际情况选做。

7.2 顶空进样器气相色谱仪 FID 检测器

7.2.1 顶空进样残留

参照表 3 的方法设置仪器参数, 取 20 μ L 浓度为 5 mg/mL 甲苯中苯溶液到 20 mL 顶空瓶中 (若有不同规格的顶空瓶, 可相对应改变取样量), 进样一次, 记录苯的峰面积, 另取空白顶空瓶作为空白进样一次, 记录苯峰面积作为空白对照, 按公式 (2) 计算顶空进样残留。

$$D_{\text{残留}} = \frac{A_{\text{空白}}}{A_{\text{样}}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$D_{\text{残留}}$ —— 顶空进样残留, %;

$A_{\text{空白}}$ —— 空白进样的目标峰面积;

$A_{\text{样}}$ —— 样品进样的目标峰面积。

表 3 顶空进样器气相色谱检测器性能条件

设备及项目	顶空进样器气相色谱检测器校准条件	
	FID	ECD
色谱柱	HP-5毛细管柱 (30m×0.32mm×0.25 μ m) 或相类似的毛细管柱	
进样口温度	150 °C 左右	150 °C 左右
柱温	起始温度 60 °C, 10 °C/min 升至 120 °C	起始温度 50 °C, 10 °C/min 升至 100 °C
柱流速	1.0 mL/min	1.0 mL/min
分流比	40:1	20:1
检测器温度	250 °C 左右	250 °C 左右
顶空加热炉温度	100 °C 左右	80 °C 左右
顶空定量环温度	110 °C 左右	90 °C 左右
顶空传输线温度	115 °C 左右	100 °C 左右
顶空加热炉平衡时间	7 min	7 min
GC 循环时间	9 min	9 min

注: 表中所列条件为参考条件, 校准时可视仪器实际情况进行调整。

7.2.2 顶空进样线性

参考表 3 的方法设置仪器参数, 分别取 1 μ L、2 μ L、5 μ L、10 μ L 和 20 μ L 浓度为 5 mg/mL 甲苯中苯溶液置于 20 mL 顶空瓶中密封, 依法进样测定, 记录色谱图, 以峰面积对进样体积作线性回归方程,

计算线性回归系数 R^2 。

7.3 顶空进样器气相色谱仪 ECD 检测器

7.3.1 顶空进样残留

参照表3的方法设置仪器参数，取20 μL 浓度为10mg/L甲醇中的三氯甲烷溶液到20mL顶空瓶中（若有不同规格的顶空瓶，可相对应改变取样量），进样一次，记录三氯甲烷的峰面积，另取空白顶空瓶作为空白进样一次，记录三氯甲烷峰面积作为空白对照，按公式（2）计算顶空进样残留。

7.3.2 顶空进样线性

参考表3的方法设置仪器参数，分别取1 μL 、2 μL 、5 μL 、10 μL 和20 μL 浓度为10mg/L甲醇中的三氯甲烷溶液置于20 mL顶空瓶中密封，依法进样测定，记录色谱图，以峰面积对进样体积作线性回归方程，计算线性回归系数 R^2 。

7.4 顶空进样器气相色谱仪-质谱联用仪

7.4.1 顶空进样残留

参照表4的方法设置仪器参数，取40 μL 浓度为100 pg/ μL 异辛烷中的八氟萘溶液到20mL顶空瓶中（若有不同规格的顶空瓶，可相对应改变取样量），进样一次，记录八氟萘的峰面积，另取空白顶空瓶作为空白进样一次，记录八氟萘峰面积作为空白对照，按公式（2）计算顶空进样残留。

表 4 顶空进样器气相色谱-质谱联用仪性能条件

设备及项目		顶空进样器气相色谱-质谱联用仪检测器校准条件
色谱	色谱柱	DB-5ms毛细管柱（30m×0.32mm×0.25 μm ）或相类似的毛细管柱
	进样口温度	230 $^{\circ}\text{C}$ 左右
	柱温	60 $^{\circ}\text{C}$ 保持1min，10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热至120 $^{\circ}\text{C}$ ，保持3 min
	柱流速	1.5 mL/min
顶空	顶空加热炉温度	120 $^{\circ}\text{C}$ 左右
	顶空定量环温度	125 $^{\circ}\text{C}$ 左右
	顶空传输线温度	130 $^{\circ}\text{C}$ 左右
	顶空加热炉平衡时间	14 min
	顶空GC平衡时间	17 min
质谱	离子源温度	230 $^{\circ}\text{C}$ 左右
	四极杆温度	150 $^{\circ}\text{C}$ 左右
	辅助加热	230 $^{\circ}\text{C}$ 左右

注：1、表中所列条件为参考条件，校准时可视仪器实际情况进行调整；
2、对于信噪比低的质谱仪，可选用八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液标准物质作为校准用物质。

7.4.2 顶空进样线性

参考表4的方法设置仪器参数，分别取5 μL 、10 μL 、20 μL 、30 μL 和40 μL 浓度为100 pg/ μL 异辛烷中的八氟萘溶液置于20 mL顶空瓶中密封，依法进样测定，记录色谱图，以峰面积对进样体积作线性回归方程，计算线性回归系数 R^2 。

7.5 顶空进样器定性定量重复性

仪器的定性和定量重复性以连续测量6次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（3）计算。

$$RSD = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \times 100\% \quad \text{.....(3)}$$

式中：

RSD ——定性（定量）测量重复性相对标准偏差；

n ——测量次数；

x_i ——第 i 次测量的保留时间或峰面积；

\bar{x} ——6次进样的保留时间或峰面积算术平均值；

i ——进样序号。

8 校准结果表达

校准结果以校准证书（或校准报告）的形式给出。校准证书至少应包括下列信息：

- 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) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
 - e) 客户的名称和地址；
 - f) 被校对象的描述和明确标识；
 - 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收日期；
 - h) 如果与校准结果的有效性或应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
 - i) 对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；
 - 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；
- 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

9 复校时间间隔

建议顶空进样器的校准周期为一年。

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。

附录 A

(资料性)

顶空进样器校准原始记录参考格式

送校单位:		单位地址:						
原始记录编号:		证书编号:						
仪器名称:		型号/规格:						
制造厂:		出厂编号:						
校准依据:		校准日期:						
温度:		相对湿度:						
1、顶空加热炉温度准确度								
设定值℃	实测值℃							示值误差℃
	1	2	3	4	5	6	7	
50								
100								
2、顶空定量环温度准确度或顶空传输线温度准确度								
设定值℃	实测值℃							示值误差℃
	1	2	3	4	5	6	7	
60								
110								
3、顶空进样线性								
进样体积 μL							线性	
峰面积								
4、顶空进样残留								
项目	样品			空白			残留	
峰面积								
5、顶空进样定性定量重复性								
测量次数	1	2	3	4	5	6	重复性	
保留时间								
峰面积								
校准员:				核验员:				

附录 C

(资料性)

温度示值误差测量结果的不确定度评定 (示例)

本附录对顶空进样器加热区温度示值误差测量结果不确定度评定进行实例分析。

C.1 测量方法

按照本校准规范的要求和步骤,用温度传感器测量顶空加热区温度,比较顶空加热区设定温度与温度传感器实测温度之差作为测量结果。

C.2 数学模型

建立数学模型

$$\Delta T_d = T_s - \bar{T}_c$$

式中:

ΔT_d —顶空加热区温度示值误差, °C;

T_s —顶空加热区设定温度值, °C;

\bar{T}_c —所有测温传感器测量值的平均值, °C。

C.3 方差和灵敏系数

由于各输入量之间互不相关,根据传播定律可得出: $u^2(\Delta T_d) = [c_1 u(T_s)]^2 + [c_2 u(\bar{T}_c)]^2$

其中灵敏系数: $c_1 = \partial \Delta T_d / \partial T_s = 1$ $c_2 = \partial \Delta T_d / \partial \bar{T}_c = -1$

则: $u^2(\Delta T_d) = u(T_s)^2 + u(\bar{T}_c)^2$

C.4 不确定度的来源

- a) 加热炉温度测量重复性引入的不确定 $u(\bar{T}_c)$;
- b) 标准温度传感器引入的不确定度 $u(T_s)$ 。

C.5 不确定度分量的计算

C.5.1 加热炉温度测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{T}_c)$

将精密无线温度传感器连接好,将无线温度传感器探头放入顶空瓶内或能与顶空瓶相结合,放入顶空进样器中。温度设置为 50 °C,待温度稳定后,连续记录 7 个数据,记录如下表 C.1。

表 C.1

次数	1	2	3	4	5	6	7
实测温度 / °C	50.05	50.35	50.42	50.55	50.58	50.62	50.67

$$u(\bar{T}_c) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2 / (n-1)} = 0.214^\circ\text{C}$$

C.5.2 标准温度传感器引入的不确定度 $u(T_s)$

$$u(T_s) = 0.10 / 2 = 0.05^\circ\text{C}$$

C.5.3 标准不确定度一览表 (如下表 C.2)

表C.2

不确定度分量来源	分量符号	标准不确定度 (°C)	合成标准不确定度 u_c (°C)
测量重复性	$u(\bar{T}_c)$	0.214	0.220
标准温度传感器	$u(T_s)$	0.050	

C.5.4 扩展不确定度

使用无线温度传感器时，测量温度常用范围（35~125）°C的温度设备时，各不确定度分量的来源及大小的分析过程均与50°C校准点相同；其中温度测量重复性随着温度的变化将发生变化，即 u_1 将发生变化，其他分量的大小不变，因此对测量范围内各校准点的测量不确定度评估如下表C.3所示：

表C.3

校准点 T (°C)	不确定度分量 (°C)		u_c (°C)	U (°C) ($k=2$)
	$u(\bar{T}_c)$	$u(T_s)$		
$35 \leq T < 80$	0.278	0.05	0.282	0.6
$80 \leq T \leq 125$	0.215	0.05	0.221	0.5

即温度示值误差测量结果的扩展不确定度为：

$35 \text{ °C} \leq T < 80 \text{ °C}$ ， $U=0.6 \text{ °C}$ ， $k=2$ ；

$80 \text{ °C} \leq T \leq 125 \text{ °C}$ ， $U=0.5 \text{ °C}$ ， $k=2$ 。