

氮气中六种氯代烷烃混合标准气体的研制

李 宁*, 王 倩, 郭 健, 王帅斌, 田 文, 吴忠祥

(环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘要 :介绍了氮气中6种氯代烷烃混合标准气体的制备和定值方法。标准气体的组分是二氯甲烷、三氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和1,1,2-三氯乙烷,标准值为5 $\mu\text{mol/mol}$ 。考察了标准气体的制备重现性、均匀性和稳定性。结果表明,标准气体在气瓶内均匀性良好,扩展相对不确定度为5%,使用有效期为一年。经与国外的同类标准气体比对,量值有较好的一致性。氮气中6种氯代烷烃混合标准气体的研制为挥发性氯代烷烃的检测提供了计量标准。

关键词 :氯代烷烃 ;标准气体 ;均匀性 ;稳定性 ;不确定度

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)05-0521-04

Development of standard gas mixture of six chlorinated hydrocarbons in nitrogen

LI Ning*, WANG Qian, GUO Jian, WANG Shuaibin, TIAN Wen, WU Zhongxiang

(Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Abstract : A method for the preparation of the standard gas mixture of 6 chlorinated hydrocarbons, containing dichloromethane, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, and 1,1,2-trichloroethane, at the concentration of 5 $\mu\text{mol/mol}$ in nitrogen was developed. The reproducibility of this method and the homogeneity and long-term stability of the standard mixture were evaluated. The results showed that all 6 chlorinated hydrocarbons have shown stability as long as 12 months and the expanded relative uncertainty of 5%. The certified value of developed standard gas agreed with the similar standard gas from Scott Specialty Gases. This research established a foundation for the analysis of volatile chlorinated hydrocarbon gases.

Key words : halogenated hydrocarbon ; gas standard ; homogeneity ; stability ; uncertainty

挥发性有机化合物(VOCs)标准气体的研制可追溯至1983年^[1],美国标准技术研究院(NIST)首先开发了一种制备苯和四氯乙烯标准气体的专门技术,随后NIST利用该技术研制了含数十种VOCs的标准气体^[2-6]。目前,一些美国特种气体公司已能制备60余种VOCs的混合标准气体。我国VOCs标准气体的研制工作始于2001年,环境保护部标准样品研究所率先在国内研制了氮气中5种苯系物混合标准气体^[7],中国计量科学研究院也于2006年完成了氮气中氟利昂(F_{12} 和 F_{22})、氯乙烯和乙醇标准气体的研制工作^[8]。但到目前为止,国内尚未有氮气中氯代烷烃混合标准气体研制工作的报道。

将常温下为液态的氯代烷烃(二氯甲烷、三氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和1,1,2-三氯乙烷)准确定量地转移到气瓶中并且使之完全气化是本研究的难点,考察气瓶内壁对氯代烷烃的吸附解吸作用以及氯代烷烃气体的瓶内均匀性和稳定性是本研究的重点。本研究主要采用新颁布的GB/T 15000.3-2008《标准样品定值的一般原则和统计方法》对氯代烷烃混合标准气体的瓶内均匀性和稳定性进行了检验,对特性值的不确定度进行了评价。氮气中6种氯代烷烃混合标准气体的研制将为我国空气和废气中挥发性氯代烷烃的环境监测提供计量标准技术支撑。

* 通讯联系人:李 宁,工程师,主要研究方向为气体标准样品的研究。Tel : (010) 84665731, E-mail : li.ning@ierm.com.cn.

基金项目 :环境保护部环境标准制订项目。

收稿日期 :2010-01-14

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

本实验所用稀释气体为纯度 99.999% 的高纯氮气(北京普莱克斯实用气体有限公司),所用氯代烷烃原料分别为纯度 99.8% 的二氯甲烷、纯度 99.8% 的 1,2-二氯乙烷、纯度 98% 的 1,1,2-三氯乙烷(美国 ACROS 公司),纯度 99.8% 的 1,1,1-三氯乙烷(日本 Tokyo Kasei 公司),纯度 99% 的 1,1,1-三氯乙烷(美国 Sigma 公司),纯度 99.9% 的三氯甲烷(日本 Tedia 公司)。

本实验所使用的大型精密天平为美国 Hnu-Voland 公司的 81-V-HCE 型天平和瑞士 Mettler-Toledo 公司的 AE240 型微量天平;填充气体的设备为日本 STEC 氮气填充设备;所使用的色谱仪为日本岛津公司的 GC-14B。

1.2 标准气体制备程序

本研究采用称量法制备标准气体。选取已经内壁镀层处理的气瓶,经气瓶清洗装置清洗后,分别抽真空至 10 Pa,然后称量样品气瓶的质量。同时准确称量氯代烷烃(二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷)混合液体的质量,并将该混合液体转移至气瓶中,然后向样品气瓶中充入高纯氮气至预定压力。待样品气瓶达到热平衡后,称量气瓶、氯代烷烃液体混合样品和氮气的总质量。根据气瓶中充入氯代烷烃液体混合样品和高纯氮气的质量,计算得到气瓶中氯代烷烃气体的质量分数和摩尔分数。最后将样品气瓶置于气瓶滚动设备上滚动 30 min 使氯代烷烃气体在气瓶中混匀,然后直立放置待检测。

1.3 分析条件

本研究定值、均匀性和稳定性研究采用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)方法。采用的气相色谱条件:色谱柱为填充了涂有 1% SP1000 的 Carboxen B 担体的不锈钢柱(内径 3 mm,长 1 m),柱温为 115 °C;FID 检测温度为 200 °C;载气为高纯氮气,流速为 40 mL/min,进样体积为 2 mL。

2 结果与讨论

2.1 制备方法的考察

2.1.1 重现性

标准气体制备的重现性是保证量值一致性的重要条件。本文采用相同的方法同时制备了 5 瓶同一浓度水平、压力为 10 MPa 的标准气体。通过比较标准气体中各氯代烷烃组分的单位浓度仪器响应值

$R(R = A/C$, 其中 A 为峰面积, C 为浓度值)的相对标准偏差(RSD)来判断标准气体制备过程的重现性。结果显示,标准气体中二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷和 1,1,2-三氯乙烷的 R 值的 RSD($n = 5$)分别为 1.1%、1.1%、1.1%、0.75%、0.99% 和 0.60%。因此,本文采用的制备方法具有较好的重现性。

2.1.2 气瓶内壁吸附作用

称量法仅适用于各组分之间、组分与气瓶内壁不发生反应的标准气体制备^[9]。为了考察混合气体在气瓶内壁的吸附情况,本研究设计了气瓶内壁吸附作用的研究实验。实验方法为:首先制备一瓶压力为 10 MPa 的氮气中氯代烷烃混合标准气体,并将该瓶标准气体称作母瓶;采用尽可能短的专用管路将母瓶中的氯代烷烃标准气体转入内壁经化学镀镍磷处理的气瓶(子瓶)中,直至两瓶压力相等;采用 GC-FID 法分别对母瓶和子瓶中氯代烷烃标准气体的各组分进行分析检测,计算母瓶中氯代烷烃响应值(A_0)和子瓶中氯代烷烃响应值(A_1)间的偏差来评价气瓶的吸附作用。实验结果为:二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷和 1,1,2-三氯乙烷在母瓶和子瓶中响应值的偏差分别为 -0.05%、0.13%、0.37%、-0.51%、0.04% 和 0.64%。因此,氯代烷烃混合气体在气瓶内壁的吸附作用可以忽略不计。

2.1.3 线性关系^[7]

通过制备 2 ~ 40 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内不同浓度水平的氯代烷烃混合标准气体,测定各自的色谱峰面积,计算其线性相关系数均大于 0.999,表明线性关系良好。因此在 2 ~ 40 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围,本气化填充设备能使氯代烷烃混合液体完全气化,并具有良好的线性关系。

2.2 均匀性考察

将制备好的压力大于 10 MPa 的氯代烷烃混合标准气体,通过减压阀分别以 10、8、6、4、2 和 1 MPa 压力值放气,并在每个压力值重复测量 2 次。参照单因素方差分析方法,通过计算求得不同压力值测量结果的均方($MS_{\text{间}}$)、同一压力值重复测量结果的均方($MS_{\text{内}}$)^[10],并求得均匀性引起的不确定度

$$(u_{\text{bb}}): u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{MS_{\text{间}} - MS_{\text{内}}}{n}}$$

其中 n 为重复测定次数。表 1 为均匀性考察的测定结果和计算结果,可以看出,由均匀性引起的相对不确定度(u_{bb}/C , C 为标准值(certified concentration))为 0.55% ~ 1.57%,远小于标准气体的预期不确定度。这说明样品气体在气瓶内的均匀性符合要求。

表 1 氯代烷烃标准气体的瓶内均匀性(瓶号 00879)

Table 1 Homogeneity for standard gas mixture of 6 chlorinated hydrocarbons (cylinder No. :00879) $\mu\text{mol/mol}$

Pressure/ MPa	Dichloromethane		1,1-Dichloroethane		Chloroform		1,2-Dichloroethane		1,1,1-Trichloroethane		1,1,2-Trichloroethane	
	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
10	4.84	5.03	4.88	4.87	5.23	5.21	4.81	4.93	4.73	4.68	4.93	5.02
8	4.97	4.90	4.90	4.92	5.22	5.36	4.90	5.01	4.80	4.80	4.84	5.03
6	5.04	4.99	4.92	4.81	5.30	5.42	4.91	5.06	4.71	4.75	4.80	4.87
4	4.93	4.98	4.89	4.84	5.29	5.27	4.94	5.08	4.74	4.81	5.00	5.09
2	5.02	4.97	4.88	4.89	5.30	5.25	4.96	4.98	4.68	4.84	4.85	5.02
1	5.04	5.10	4.99	4.99	5.37	5.45	5.10	5.11	4.85	4.82	5.11	5.14
MS_{within}	4.27×10^{-3}		1.39×10^{-3}		3.60×10^{-3}		5.93×10^{-3}		3.09×10^{-3}		7.51×10^{-3}	
MS_{among}	5.72×10^{-3}		4.53×10^{-3}		8.75×10^{-3}		1.18×10^{-2}		4.54×10^{-3}		1.97×10^{-3}	
u_{bb}/C	0.55%		0.81%		0.96%		1.09%		0.56%		1.57%	

2.3 稳定性考察

对氯代烷烃混合标准气体,每隔一定的时间,以新制备的氯代烷烃混合气体为标准进行分析测定。以保存时间为 X 轴,以氯代烷烃测定值为 Y 轴,绘制氯代烷烃混合标准气体中各组分量值随时间变化的曲线图。假设 $Y = b_1 X + b_0^{[11]}$,其中 $b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$; $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}$, $s(b_1) = s / (\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2)^{1/2}$, n 为稳定性检测次数,本实验中设 $n = 8$ 。比较斜率的绝对值 $|b_1|$ 和 $t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$ 的大小,通过考察斜率 b_1 的显著性来判断样品是否随着时间而变化。由表 2 可见,所有组分的 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$,这说明标准气体的量值对时间的变量无显著差异,样品稳定性良好。

表 2 氯代烷烃混合标准气体的稳定性(瓶号 001194)

Table 2 Long-term stability of standard gas mixture of 6 chlorinated hydrocarbons (cylinder No. :001194) $\mu\text{mol/mol}$

Time/month	Dichloromethane	1,1-Dichloroethane	Chloroform	1,2-Dichloroethane	1,1,1-Trichloroethane	1,1,2-Trichloroethane
0	5.52	5.62	5.55	5.51	5.53	5.55
2	5.53	5.70	5.53	5.40	5.51	5.52
4	5.61	5.67	5.56	5.47	5.60	5.46
6	5.38	5.48	5.38	5.18	5.39	5.19
8	5.57	5.56	5.49	5.49	5.51	5.58
12	5.59	5.71	5.63	5.56	5.60	5.50
16	5.76	5.70	5.60	5.46	5.51	5.42
18	5.67	5.69	5.61	5.47	5.56	5.50
b_1	1.15×10^{-2}	4.20×10^{-3}	5.85×10^{-3}	3.39×10^{-3}	1.83×10^{-3}	-1.04×10^{-3}
b_0	5.48	5.61	5.50	5.41	5.51	5.47
$s(b_1)$	5.17×10^{-3}	4.87×10^{-3}	4.41×10^{-3}	7.07×10^{-3}	4.11×10^{-3}	7.58×10^{-3}
$t_{0.95, 6} \times s(b_1)$	1.27×10^{-2}	1.19×10^{-2}	1.08×10^{-2}	1.73×10^{-2}	1.01×10^{-2}	1.86×10^{-2}

2.4 定值

本研究采用 ISO 6143^[12]推荐的比较法对氯代烷烃混合标准气体进行定值。测定方法是以基准气体作为工作标准,采用气相色谱法测定样品中各组分的标准值。在 1.3 节所述条件下,标准气体的色谱图见图 1。

不确定度的评定依据 ISO 6142、ISO 6143 和 GB/T 15000.3-2008。氯代烷烃混合标准气体的不确定度主要包括定值不确定度、不均匀性所引起的不确定度和不稳定性所引起的不确定度。

2.4.1 定值不确定度(u_{char})

定值不确定度主要由基准气体的不确定度^[13-15]、样品重复测定的不确定度和基准重复测定

$(\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2)^{1/2}$, n 为稳定性检测次数,本实验中设 $n = 8$ 。比较斜率的绝对值 $|b_1|$ 和 $t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$ 的大小,通过考察斜率 b_1 的显著性来判断样品是否随着时间而变化。由表 2 可见,所有组分的 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$,这说明标准气体的量值对时间的变量无显著差异,样品稳定性良好。

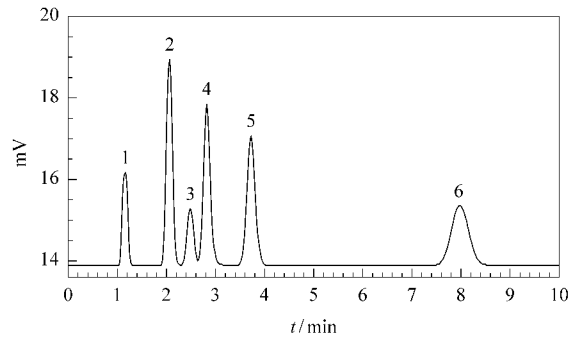


图 1 6 种氯代烷烃混合标准气体的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard gas mixture of 6 chlorinated hydrocarbons

Peaks : 1. dichloromethane ; 2. 1,1-dichloroethane ; 3. chloroform ; 4. 1,2-dichloroethane ; 5. 1,1,1-trichloroethane ; 6. 1,1,2-trichloroethane.

的不确定度组成。重复测定的不确定度主要是由仪器的基线漂移和信号转换的偏差等引起的,由 5 次重复测定的标准偏差来计算,结果见表 3。

2.4.2 不均匀性引起的不确定度(u_{bb})

由 2.2 节中的均匀性考察可知,氯代烷烃混合标准气体中各组分的均匀性引起相对不确定度,结果见表 3。

2.4.3 不稳定性引起的不确定度(u_{its})

稳定性研究结果为量值随着时间变化无显著趋势时,不稳定性的不确定度为有效期的函数: $u_{its} = s(b_1) \times t$,其中 t 为有效期(12 个月)。结果见表 3。

2.4.4 不确定度的合成和扩展

计算氯代烷烃混合标准气体的合成和扩展相对不确定度($k=2$ k 为扩展因子)结果见表 3。

表 3 氯代烷烃混合标准气体的标准值和相对不确定度

Table 3 Certified concentrations (C) and uncertainties of standard gas mixture of 6 chlorinated hydrocarbons

Compound	$C/$ ($\mu\text{mol/mol}$)	$u_{\text{char}}/C/$ %	$u_{\text{bb}}/C/$ %	$u_{\text{its}}/C/$ %	Standard relative uncertainty/%	Expanded relative uncertainty/%
Dichloromethane	5.05	1.27	0.54	1.11	1.8	4
1,1-Dichloroethane	5.07	0.97	0.81	1.04	1.6	4
Chloroform	5.05	1.09	0.96	0.95	1.7	4
1,2-Dichloroethane	5.07	1.23	1.09	1.56	2.3	5
1,1,1-Trichloroethane	5.40	0.97	0.56	0.89	1.4	3
1,1,2-Trichloroethane	4.83	1.06	1.57	1.66	2.5	5

2.5 量值比对分析

为了验证本研究制备的氯代烷烃混合标准气体的量值准确性,以美国 Scott 特气公司的氯代烷烃标准气体为标准,采用单点校正法来测定本研究制备的氯代烷烃混合标准气体。结果显示,本研究制备的二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和 1,1,2-三氯乙烷的标准值和测定值的偏差分别为 -1.2%、-2.2%、-0.2%、-0.8%、-1.3% 和 -0.2%,这说明氯代烷烃混合标准气体与美国同类标准的量值具有较好的一致性。

3 结论

本文介绍了氮气中 6 种氯代烷烃混合标准气体的制备方法和定值方法,考察了标准气体在气瓶内壁的吸附作用、制备重现性、均匀性和稳定性。该标准气体的组分是二氯甲烷、三氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷,标准值为 $5 \mu\text{mol/mol}$,扩展相对不确定度为 5%。标准气体在气瓶内均匀性良好,使用有效期为一年。经与国外的同类标准气体比对,量值具有较好的一致性。本标准气体主要应用于氯代烷烃监测分析过程中的质量控制和质量保证,氯代烷烃气体分析方法的评价和对未知含量的氯代烷烃气体样品进行标定并赋予量值。

参考文献:

[1] Schmidt W P, Rook H L. Anal Chem, 1983, 55: 290

[2] Schic B, Risse U, Kettrup A. J Anal Chem, 1999, 364: 709

[3] Rhoderick G C. J Anal Chem, 1997, 359: 477

[4] Rhoderick G C, Ziellnski W L. Environ Sci Technol, 1993, 27(13): 2849

[5] Rhoderick G C, Miller W R. J Chromatogr, 1993, 653: 71

[6] Rhoderick G C, Yen J H. Anal Chem, 2006, 78: 3125

[7] Wu Z H, Peng H J, Tian W, et al. Low Temperature and Specialty Gases (吴忠祥, 彭洪俊, 田文, 等. 低温与特气), 2001, 19(4): 29

[8] Hu S G, Han Q, Jin M L, et al. Chemical Analysis and Meterage (胡树国, 韩桥, 金美兰, 等. 化学分析计量), 2007, 16(3): 11

[9] GB/T 5274-2008

[10] ISO GUIDE 35: Reference Materials: General and Statistical Principles for Certification. (2006-01-01). <http://engineers.ihs.com/document/abstract/OGFVIBAAAAAAAAAAAA>

[11] GB/T 15000.3-2008

[12] ISO 6143: Gas Analysis: Comparison Methods for Determining and Checking the Composition of Calibration Gas Mixtures. (2001-05-01). <http://engineers.ihs.com/document/abstract/ZJPTPAAAAAAAAAAAA>

[13] Rhoderick G C. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 2425

[14] Li C Y, Han Q, Zhang G F, et al. Low Temperature and Specialty Gases (李春瑛, 韩桥, 章恭菲, 等. 低温与特气), 2007, 25(2): 23

[15] Li C Y, Han Q, Zhang G F, et al. Low Temperature and Specialty Gases (李春瑛, 韩桥, 章恭菲, 等. 低温与特气), 2007, 25(3): 26