

氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合气体标准样品的研制

姜素霞

姜 鸣

王根荣

(中国石化集团安全工程研究院,青岛 266071) (上海杰瑞德检测技术有限公司,上海 200030)

摘要 介绍气体报警仪标定和检测使用的氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷气体标准样品的制备,以气相色谱法对其均匀性和稳定性进行考核,对定值结果的不确定度进行了评定。标准气体定值范围:一氧化碳为500~1000 $\mu\text{mol/mol}$,不确定度2%;二氧化碳为1000~5000 $\mu\text{mol/mol}$,不确定度2%;甲烷为300~500 $\mu\text{mol/mol}$,不确定度3%;乙烷为300~500 $\mu\text{mol/mol}$,不确定度3%。

关键词 一氧化碳 二氧化碳 甲烷 乙烷 混合气体标准样品

标准气体已广泛应用于气体标准化研究、产品质量监督和质量控制、仪器仪表的校准、大气环境监测、医疗卫生、临床检验、分析方法的评价等。近几年,石油化工发展迅猛,产品组成的分析均由色谱法来实现。因此,无论是实验室色谱还是在线分析仪表的校正,都需要大量高质量的标准气体,以准确计算各产品的组成含量。不仅在石油化工行业,在煤炭、船舶、冶金、交通、能源、医疗卫生等行业,标准气体作为一种标准物质,也是检验监测方法、分析仪器、监测技术及进行质量控制的重要依据。

笔者研制了氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合气体标准样品,以气相色谱法进行参比分析,对气体标准样品的均匀性、稳定性进行考核,并定值。

1 混合气体标准样品的制备

1.1 原理

根据ISO 6142^[2]混合气体称量法,以质量为单位,配制气体标准样品。气体标准样品的物质的量浓度 $X = n_i/n_t$ (n_i 为气体标准样品的物质的量; n_t 为混合气体标准样品的总的物质的量)。

1.2 制备装置

采用法国TBT公司设计的混合气配气系统,称量天平为TG320B型,最大称量20 kg,感量为10 mg(上海天平厂生产)。

1.3 钢瓶规格

氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合气体采用4 L、8 L铝合金气瓶充装。

1.4 配制过程

(1) 钢瓶处理

铝合金气瓶在配制前需进行清洗—干燥—抽真空等过程的预处理。

8 L铝合金气瓶需用纯净空气进行置换,再放入90℃烘箱内抽真空48 h,冷却至室温,瓶内压力为 10^{-3}Pa 。

4 L铝合金气瓶,以高纯气进行饱和处理,控制气瓶内壁吸附现象。

(2) 原料气

一氧化碳标准气体:GBW(E)060044,纯度为99.99%,不确定度为0.01%,大连光明化工研究设计院;

二氧化碳标准气体:GBW(E)060045,纯度为99.99%,不确定度为0.01%,大连光明化工研究设计院;

甲烷标准气体:GBW(E)060046,纯度为99.99%,不确定度为0.01%,大连光明化工研究设计院;

乙烷标准气体:GBW(E)060059,纯度为99.99%,不确定度为0.01%,大连光明化工研究设计院;

高纯氩气体:钢瓶号558181,纯度为99.999%,不确定度为0.001%,青岛合利气体公司。

(3) 组分气配制

使用赛多利斯电子天平进行参比称量,以机械天平组分定量称量。组分含量按式(1)计算:

$$X = \frac{n_i}{n_t} = \frac{pm_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \quad (1)$$

式中: X ——标准气体物质的量浓度;

n_i ——标准气体的物质的量;

n_t ——混合气体总物质的量;

m_1 ——所加入的标准气体的质量;

收稿日期:2007-04-11

M_1 ——标准气体的相对分子质量;

m_2 ——所加入的稀释气体质量;

M_2 ——稀释气体的相对分子质量;

P ——标准气体的纯度(质量比)。

(4) 气体标准样品的混匀处理

标准气体配制完成后,将气瓶放在滚动装置上滚动 24 h,确保配制混合气体的均匀性。

2 混合气体标准样品分析方法

2.1 色谱分离条件

检测仪器:北京佳分仪器公司 SP3420 气相色谱仪,带转化炉;检测器:FID;色谱柱:不锈钢柱(2 m × 3 mm i. d.),内装 5A 分子筛;柱温:50℃;载气: N_2 ;载气流速:30 mL/min;工作站:BF2002;进样方式:定量管;进样量:0.5 mL。

2.2 典型色谱图的色谱分离顺序

选择 FID 检测器,氩气不出峰,故色谱图只出现一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷单峰。

2.3 分析方法评价

对取自同一瓶(瓶号 L5310032)的气体标准样品重复进行 6 次色谱分析,一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷/氩气分析结果及相对标准偏差列于表 1。

表 1 混合气体标准样品分析结果及相对标准偏差

组分	测得值/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	平均值/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	RSD/%
一氧化碳	725 728 724 728 726 725	726	0.1
二氧化碳	2977 2975 2972 2979 2985 2980	2978	0.1
甲烷	435 430 432 433 431 432	432	0.2
乙烷	422 420 422 425 423 424	422	0.2

2.4 方法比对

氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合标准气体的重量法配制值与色谱分析平均值的比对结果列于表 2。

表 2 混合标准气体比对分析结果

组分	重量法配制值/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	色谱法分析值/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	比对误差/%
一氧化碳	20.0	20.0	0
	504	500	-0.8
	984	987	0.3
二氧化碳	515	512	-0.2
	2480	2484	-0.2
	5025	5049	0.5
甲烷	420	424	0.9
乙烷	381	383	0.5

注:比对误差 = [(色谱分析值 - 重量法配制值)/重量法配制值] × 100%。

由表 2 数据可以看出,色谱法分析值与称量法配制值的比对误差在 $\pm 1\%$ 之内。因此可以应用色谱法来考察一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷等标准气体配制中的各种性能。

3 气体标准样品的性能评价

3.1 均匀性考察

由于各组分气的相对分子质量有差异,在配制时,先后充装入气瓶内,使气瓶中各组分气分布存在不均匀性,有可能出现层析现象。采用气瓶旋转滚动法,确保气瓶内混合气体的均匀性。为检查气瓶内混合气的均匀性,将配制好的气体静止 1 h,然后检测各瓶中气体浓度,测定结果显示,相对标准偏差均不大于 0.5%,证明配制的氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合气体标准样品均匀性良好,考察结果列于表 3。

表 3 混合标准气体均匀性考察结果 $\mu\text{mol}/\text{mol}$

时间 (2004 年 9 月 16 日)	一氧化碳	二氧化碳	甲烷	乙烷
14:03	725	2977	435	422
14:18	728	2975	430	420
14:35	724	2972	432	422
14:51	728	2979	433	425
15:10	726	2985	431	423
平均值	726	2978	432	422
RSD/%	0.3	0.2	0.5	0.5

3.2 随时间变化的稳定性考察

氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合气体标准样品,以气相色谱法考察其浓度随着时间的变化情况,考察结果列于表 4。由表 4 可知,12 个月的浓度变化范围在 $\pm 0.2\%$ 范围之内。

表 4 混合标准气体随时间稳定性考察结果 $\mu\text{mol}/\text{mol}$

时间	一氧化碳	二氧化碳	甲烷	乙烷
1 月	727	2981	432	422
2 月	728	2984	432	424
3 月	728	2984	433	423
4 月	729	2980	432	423
5 月	728	2976	431	424
6 月	728	2977	432	423
7 月	726	2975	431	422
8 月	727	2978	430	422
9 月	725	2979	431	421
10 月	724	2980	432	421
11 月	726	2975	431	420
12 月	725	2976	431	420
平均值	728	2978	432	423
RSD/%	0.2	0.2	0.2	0.2

3.3 随压力变化的稳定性考察

为考察气瓶内的压力变化是否影响气体浓度,以L5310091气瓶为列,进行了压力变化稳定性试验。试验结果列于表5。

表5 混合标准气体随压力稳定性考察结果 $\mu\text{mol}/\text{mol}$

气体组分	10 MPa	7 MPa	5 MPa	2 MPa	1 MPa	RSD/%
一氧化碳	722	722	723	725	725	0.3
二氧化碳	3009	3008	3010	3012	3014	0.1
甲烷	412	413	412	411	410	0.3
乙烷	423	425	424	424	425	0.2

试验表明,气瓶内的标准气体压力从10 MPa降至1 MPa,标准气体浓度值变化的相对标准偏差在 $\pm 0.3\%$ 之内。

4 定值方法与定值结果

(1) 定值方法

以重量法作为定值方法,以气相色谱法进行比对。

(2) 定值结果

以铝合金气瓶配制的氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合气体标准样品,标准值:一氧化碳为500~1000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,不确定度为2%;二氧化碳为1000~5000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,不确定度为2%;甲烷为300~500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,不确定度为3%;乙烷为300~500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,不确定度为3%。稳定期为12个月。

5 定值不确定度评定

5.1 不确定度来源

氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合气体标准样品的误差来源于原料气体纯度的不确定度、稀释气中组分含量的不确定度、称量过程引入的不确定度及定值方法测量结果的不确定度。

(1) 原料气纯度的不确定度 u_1

u_1 来源于一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷等气体纯度的不确定度。

各气体的相对分子质量测量的不确定度一般为

$10^{-6} \sim 10^{-5}$,该不确定度可以忽略不计。

(2) 稀释气体中组分含量引入的不确定度 u_2

采用高纯的稀释气体,其纯度为99.999%,其中含有的不确定因素可以忽略。

(3) 配制过程引入的不确定度 u_3

配制过程的不确定度主要来源于各气体组分称量过程中引入的不确定度,通过称量数据求出。

抽空充气过程中引入的误差,即空白误差,包括钢瓶内残存气体量及充气过程中系统泄漏量对组分气体质量称量的影响,由于严格控制了抽气过程,此误差可以忽略不计。

(4) 分析方法引入的不确定度 u_4

以气相色谱法考察标准气体的均匀性、稳定性及气瓶压力随时间的变化,分析方法的不确定度由测量方法的精密度和标准参比气体的不确定度合成。

5.2 不确定度的合成

将各不确定度分量按式(2)合成:

$$u_v = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \quad (2)$$

通过对氩气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷混合标准气体的不确定度考察,取 $k=2$,以扩展不确定度表示,结果列于表6。

表6 不确定度评定结果

气体组分	标称值/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	扩展不确定度/%
一氧化碳	500~1000	2
二氧化碳	1000~5000	2
甲烷	300~500	3
乙烷	300~500	3
氩气	平衡气体	

参考文献

- [1] GB 5274-85 气体分析-校准用混合气体的制备-称量法[S].
- [2] ISO 6142 Gas analysis - preparation of calibration gas mixtures weighing methods[S].
- [3] 黄建彬.工业气体手册[M].北京:化学工业出版社,2002.

PREPARATION ON STANDARD GAS MIXTURE OF CARBON MONOXIDE, CARBON DIOXIDE, METHANE AND ETHANE IN ARGON

Jiang Suxia, Jiang Ming

Wang Genrong

(Sinopec Safety Engineering Institute, Qingdao 266071, China) (Shanghai Jieruide Testing Technology Co. Ltd., Shanghai 20030, China)

ABSTRACT Standard gas mixture of CO, CO₂, CH₄, and C₂H₆ in argon used in the calibration of gas alarm were prepared. Gas chromatography was applied to the analysis of the stability and homogeneity of the standard gas mixture, and the uncertainty of measurement was evaluated. The concentration range in argon was 500~1000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ for CO, 1000~5000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ for CO₂, 300~500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ for CH₄, 300~500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ for C₂H₆. Uncertainty was not more than 3%.

KEYWORDS argon, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, ethane, standard gas mixture