

# 重量法制备氮中微量氧气体标准物质<sup>\*</sup>

李春瑛 张培壮 韩桥 张新 吴海 王德发 章恭菲

(中国计量科学研究院,北京 100013)

**摘要** 介绍重量法制备氮中微量氧气体标准物质的实验方法和结果。考察了环境空气对微量氧配制过程中引入误差的影响,对称量法制备气体标准物质不确定度进行了评定并对不确定度进行了验证,验证结果吻合在1%之内;氧含量在0~10 μmol/mol范围内重量法制备的气体标准物质的不确定度小于1%,并且取得了国际的等效性。

**关键词** 氮中微量氧 标准气体 重量制备

氮中微量氧气体标准物质的准确制备一直是气体研究领域中从业人员遇到的技术难题。由于大气中的氧无处不在,故在重量法制备过程中环境空气引入造成微量氧定值的误差以及气体配制过程中稀释气体中本底微量氧的准确定值都直接影响该气体标准物质最终的定值结果和不确定度。

研究微量氧的定值方法、定值过程中的不确定度一直是该领域科技人员关注的焦点及基础性研究课题,也是气体计量工作的重要环节。因此笔者介绍了重量法制备氮中微量氧气体标准物质的实验过程,并给出了实验结果和不确定度。

## 1 方法原理和设备

在气体配制中,为溯源到基本量的测量,采用国际上公认的配制气体标准物质的基本方法——称量法<sup>[1,2]</sup>配制高压气瓶装氮中微量氧系列气体标准物质,用建立的分析方法旁证重量法定值的准确性和可靠性。

### 1.1 重量法制备原理

在充入一定量的已知浓度气体前后分别称量容器,所充入组分的质量由两次称量读数之差来确定,依次充入不同的组分气体,从而获得一种混合气体。混合气体中各组分的含量以组分的物质的量分数表示,定义为组分*i*的摩尔数与混合气体总摩尔数之比<sup>[3~5]</sup>。组分*i*含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{n_i}{n_i + \sum n_j} = \frac{n_i}{n} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_i}{M_i} + \sum \frac{m_j}{M_j}} \quad (1)$$

式中: $X_i$ —组分*i*的物质的量分数;

$n_i$ —组分*i*的物质的量;

$n_j$ —组分*j*的物质的量;

$n$ —混合气体总的物质的量;

$m_i$ —组分*i*的质量;

$M_i$ —组分*i*的摩尔质量;

$m_j$ —组分*j*的质量;

$M_j$ —组分*j*的摩尔质量。

$i, j \in (1, P)$ , 且  $i \neq j, P$  为混合气体中组分的总数。

本研究所制备的气体标准物质采用4次稀释方法获得,2次稀释法的计算公式为:

$$X_{2i} = \frac{(\mu_1/m)n_i}{(\mu_1/m)n + \mu_{d1}/M_d} = \frac{N_{2i}}{N_{2i} + N_{d1}} = \frac{N_{2i}}{N_{s2}} \quad (2)$$

式中: $X_{2i}$ —组分*i*的物质的量分数;

$\mu_1$ —所充入的一次稀释混合气体的质量;

$m$ —一次稀释混合气体中各组分的总质量;

$\mu_{d1}$ —稀释气体的质量;

$M_d$ —稀释气体的摩尔质量;

$N_{2i}$ —所充入的质量为 $\mu_1$ 的一次稀释混合气体中组分*i*的物质的量;

$N_{2i}$ —所充入的质量为 $\mu_1$ 的一次稀释混合气体中各组分总物质的量;

$N_{d1}$ —所充入的质量为 $\mu_{d1}$ 的稀释气体的物质的量;

$N_{s2}$ —二次稀释所得混合气体的总物质的量。

3次稀释法的计算公式为:

$$X_{3i} = \frac{(\mu_2/m_{s2})N_{2i}}{(\mu_2/m_{s2})N_{s2} + \mu_{d2}/M_d} = \frac{N_{3i}}{N_{3i} + N_{d2}} = \frac{N_{3i}}{N_{s3}} \quad (3)$$

式中: $X_{3i}$ —组分*i*的物质的量分数;

$\mu_2$ —所充入的二次稀释混合气体的质量;

$m_{s2}$ —二次稀释混合气体中各组分总质量;

$\mu_{d2}$ —稀释气体的质量;

$N_{3i}$ —所充入的质量为 $\mu_2$ 的二次稀释混合气体中组分*i*的物质的量;

\* 中国计量科学研究院科技攻关项目(TZXM05-45)

收稿日期:2008-10-11

$N_{3i}$ ——所充入的质量为  $\mu_2$  的二次稀释混合气体中各组分总物质的量;

$N_{d2}$ ——所充入的质量为  $\mu_{d2}$  的稀释气的物质的量;

$N_{s3}$ ——三次稀释所得混合气体的总物质的量。

4 次稀释法的计算公式为:

$$X_{4i} = \frac{(\mu_3/m_{s3})N_{3i}}{(\mu_3/m_{s3})N_{s3} + \mu_{d3}/M_d} = \frac{N_{4i}}{N_{4i} + N_{d3}} = \frac{N_{4i}}{N_{s4}} \quad (4)$$

式中: $X_{4i}$ ——组分  $i$  的摩尔分数;

$\mu_3$ ——所充入的三次稀释混合气体的质量;

$m_{s3}$ ——三次稀释混合气体中各组分的总质量;

$\mu_{d3}$ ——稀释气体的质量;

$N_{4i}$ ——所充入的质量为  $\mu_3$  的三次稀释气各组分的物质的量;

$N_{d3}$ ——所充入的质量为  $\mu_{d3}$  的稀释气的物质的量;

$N_{s4}$ ——所充入的质量为  $\mu_3$  的三次稀释混合气体中组分  $i$  的物质的量;

$N_{s4}$ ——4 次稀释所得混合气体的总物质的量。

## 1.2 气体制备所用设备

气体充填装置:低压系统真空度达到  $7 \times 10^{-3}$  Pa,自行设计加工;

气体称量装置:TG320 高精密天平(20 kg、10 mg),美国 Mettler 公司;

气瓶预处理装置:用于气瓶的清洗、加热及抽空,自行设计加工。

## 1.3 气体分析仪器

微量氧分析仪:FAH0050VS 型,美国 AF 公司;

气相色谱仪:6890 型(TCD)、(FID),美国 Agilent 公司;

露点仪:1500 型,美国 GE 公司;

气敏色谱仪:QSP-KI 型,北京赛洋技贸公司。

## 2 气体标准物质配制

### 2.1 原料气体和稀释气体的分析

气体标准物质研究中精心选择了北京普莱克斯实用气体有限公司纯度 99.999% 以上的高纯氧组分气体;稀释气体分别选择了大连光明化工研究院和北京海科元昌实用气体有限公司研制的纯度大于 99.999% 的高纯氮气体。表 1 为高纯氧组分气体纯度分析结果,表 2、表 3 为高纯氮稀释气体纯度分析结果。

表 1 高纯氧组分气体纯度分析结果

杂质名称	高纯氧瓶号	
	24780#	22778#
THC(以 CH <sub>4</sub> 计)/ μmol · mol <sup>-1</sup>	0.01	0.01
H <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	1.0	1.0
N <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	4.4	5.0
H <sub>2</sub> O/μmol · mol <sup>-1</sup>	2.5	2.5
CO <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.05	0.05
Σ c <sub>i</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	8.0	8.6
纯度 P/%	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002

表 2 北京海科元昌实用气体有限公司高纯氮稀释气体纯度分析结果

杂质名称	高纯氮瓶号			
	024307#	027251#	027383#	459398#
O <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.155	0.139	0.120	0.130
CO/μmol · mol <sup>-1</sup>	0.90	1.1	0.71	0.97
CO <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.05	0.05	0.05	0.05
CH <sub>4</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01
H <sub>2</sub> O/μmol · mol <sup>-1</sup>	2.6	2.6	2.6	2.6
H <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	1	1	1	1
Σ c <sub>i</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	4.7	4.9	4.5	4.8
纯度 P/%	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002

表 3 大连光明化工研究院高纯氮稀释气体纯度分析结果

杂质名称	高纯氮瓶号					
	609116	609191	609012	609292	609437	609100
O <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.148	0.149	0.149	0.151	0.148	0.158
CO/μmol · mol <sup>-1</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CO <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.252	0.02
CH <sub>4</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.42	0.01	0.295	0.01	0.14	<0.102
H <sub>2</sub> O/μmol · mol <sup>-1</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
H <sub>2</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Σ c <sub>i</sub> /μmol · mol <sup>-1</sup>	1.62	1.21	1.49	1.21	1.57	1.31
纯度 P/%	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002	99.999 ± 0.002

## 2.2 环境空气对微量氧配制过程引入误差的影响

为了考察在配制过程中环境空气对配制微量氧气体扩散带来的影响,模拟配制了 6 瓶 8 L 标准气体。具体步骤为:采用大连光明化工研究院纯化后达到使用要求的高纯氮气体作为稀释气体,用新购置的荷兰国家计量科学研究院 2.003 μmol/mol 氮中氧标准气体校准仪器,准确分析已知本底氧含量的高纯氮气体,然后分装作为样品气,再充入烘干、抽空处理好的钢瓶中进行称量,依次用同一瓶高纯氮气体作为稀释气体,冲入该瓶中,按照配制 0 ~ 2 μmol/mol 氮中微量氧气体标准物质的配制程序,模拟配制了该组分气体。配制完成后,放置 4 h,进行氧含量测定,用以验证环境空气对微量氧气体标准物质配制过程中氧扩散带来的影响。稀释气体瓶号为:609012#,本底氧含量为 0.149 μmol/mol。表 4

为氮中微量氧配制过程中引入误差的考察结果。

表4 氮中微量氧配制过程中引入误差的考察结果

气体瓶号	346803	343582	343515	352720	343446	346857
测量结果/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.140	0.144	0.145	0.152	0.143	0.143
误差/%	-6.0	-3.4	-2.7	2.0	-4.0	-4.0

由表4可知,其最大误差在 $\pm 6\%$ 之内,按分析不确定度10%计算,该实验结果所得到的测量误差均在分析不确定度的测量范围之内。说明本项研究建立的微量氧配制程序和分析程序能够有效、准确地达到预期的实验结果。在精心实验的前提下,可以配制出高质量的瓶装微量氧气体标准物质。

### 3 重量法制备气体标准物质不确定度的评定

参照GB/T 5274—1985<sup>[1,6]</sup>,给出称量和称量不确定度分析的具体过程。

#### 3.1 不确定度来源

氮中氧气体标准物质组分含量的不确定度主要由3部分组成:(1)原料气体纯度的定值不确定度(包括组分气体及稀释气体纯度测定的不确定度);(2)配制、称量过程引入的不确定度;(3)混合气体量值稳定性变化的不确定度(其中包括分析比对过程的不确定度)<sup>[7,8]</sup>。此处只讨论前两项不确定度的来源。

该类不确定度可以按以下数学模型分析:

$$Y = f(W_1, W_2, \dots, W_j, M_1, M_2, \dots, M_j) \quad (5)$$

其中相对分子质量( $M_1, M_2, \dots, M_j$ )测量的不确定度可以忽略。重点考虑各组分气体称量的不确定度,此项可以按以下数学模型分析。

$$M_i = f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5) \quad (6)$$

式中: $M_i$ ——组分*i*的质量;

$X_1$ ——充入气体组分*i*之前后,两次称量砝码之差;

$X_2$ ——天平的变动性;

$X_3$ ——砝码体积变化的浮力项;

$X_4$ ——充入气体组分*i*之前后,气瓶体积变化的浮力项;

$X_5$ ——机械磨损。

气体标准物质配制的不确定度按式(7)计算:

$$u_c = \sqrt{u_{\text{组分}}^2 + u_{\text{称量}}^2 + u_{\text{稀释}}^2} \quad (7)$$

#### 3.2 不确定度计算

##### (1)原料气体的不确定度

由实验得知,研究中使用的高纯氧纯度为 $(99.999 \pm 0.002)\%$ ,即组分气体纯度引入的标准

不确定度 $u_{\text{组分}} = 0.001\%$ 。

##### (2)稀释气体的不确定度

经考察,研究中使用的高纯氮纯度为 $(99.999 \pm 0.002)\%$ ,即组分气体纯度引入的标准不确定度 $u_{\text{组分}} = 0.001\%$ 。对于配制本实验的氮中微量氧气体标准物质,选用经严格挑选其组分氧含量不大于 $0.158 \mu\text{mol/mol}$ ,分析不确定度为10%的高纯氮气体作为稀释气体,则稀释气体纯度分析的标准不确定度 $u_{\text{稀释}} = 5\%$ 。对于 $0 \sim 2 \mu\text{mol/mol}$ 氮中氧标准气体其纯度分析的标准不确定度 $u_{\text{稀释}} = 0.4\%$ 。

##### (3)配制、称量过程的不确定度

在研究中采用4次稀释法对 $0 \sim 2 \mu\text{mol/mol}$ 的氮中氧标准气体进行了配制,以下给出配制过程引入的不确定度。

一次稀释:

$$m_1 = 27.86 \text{ g}, m_2 = 305.68 \text{ g}$$

代入式(1)计算得: $X_i = 7.388\%$

二次稀释:

$$\mu_1 = 10.925 \text{ g}, \mu_{d1} = 871.105 \text{ g}$$

代入(2)式计算得: $X_{2i} = 905.7 \times 10^{-6}$

3次稀释:

$$\mu_2 = 85.59 \text{ g}, \mu_{d2} = 871.72 \text{ g}$$

代入(3)式计算得: $X_{3i} = 7 \times 10^{-6}$

4次稀释:

$$\mu_3 = 25.21 \text{ g}, \mu_{d3} = 1000.45 \text{ g}$$

代入(4)式计算得: $X_{4i} = 1.990 \times 10^{-6}$

称量计算过程引入的不确定度按以下数学模型分析:

$$Y = f(m_1, m_2, \mu_1, \mu_2, \mu_{d1}, \mu_2, \mu_{d2}, \mu_{d3}, M_{\text{SF6}}, M_{\text{N2}}) \quad (8)$$

按GB/T 5274—1985得:

$$\frac{m_1}{m_2} \ll 1, \frac{\mu_1}{\mu_{d1}} \ll 1, \frac{\mu_2}{\mu_{d2}} \ll 1, \frac{\mu_3}{\mu_{d3}} \ll 1$$

不确定度计算公式接近于:

$$U_{\text{称量}} = \frac{\Delta X_i}{X_i} < \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta u_1}{u_1} + \frac{\Delta u_{d1}}{u_{d1}} + \frac{\Delta u_2}{u_2} + \frac{\Delta u_{d2}}{u_{d2}} + \frac{\Delta u_3}{u_3} + \frac{\Delta u_{d3}}{u_{d3}} + \frac{\Delta M_{\text{SF6}}}{M_{\text{SF6}}} + \frac{\Delta M_{\text{N2}}}{M_{\text{N2}}} \quad (9)$$

摩尔质量测量的不确定度在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ 之间,故上式中最后两项可以忽略。代入(9)式:

$$U_{\text{称量}} = \frac{\Delta X_i}{X_i} < \frac{0.01}{27.86} + \frac{0.01}{10.925} + \frac{0.01}{85.59} + \frac{0.01}{25.21} + \frac{0.02}{305.68} + \frac{0.01}{27.86} = 0.20\%$$

$$u_{\text{称量}} = U_{\text{称量}}/k = 0.10\% \quad (\text{取包含因子 } k=2)$$

将数据带入式(7)计算得: $u_c = 0.41\%$

取包含因子  $k=2$ , 则扩展不确定度:

$$U = k \times u_c = 0.82\%$$

### 3.3 不确定度评价的验证

为了考察中国计量科学研究院重量法制备该组分气体分析不确定度的可靠性,以韩国国家计量科学研究院和荷兰计量科学研究院重量法制备的该组分气体分析不确定度的计算程序分别进行了比对验证。

按照韩国计量科学研究院编制的程序计算,重量法配制 250351#浓度值为  $2.130 \times 10^{-6}$  O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气体标准物质,4 次稀释的扩展不确定度计算结果为 0.64%;按照荷兰计量科学研究院编制的程序计算,4 次稀释的扩展不确定度计算结果为:0.65%。由此可见,3 个国家实验室对于 2 μmol/mol O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 重量制备的扩展不确定度评定结果均吻合在 1% 之内。本研究过程中各种浓度的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 标准物质重量制备方法的不确定度见表 5。

### 4 结语

重量法制备氮中微量氧气体标准物质的研究成果是我国气体成分量溯源体系的重要内容,对提高我国气体和相关领域气体产品的质量及我国气体计量的国际地位,实现我国该组分气体量值的可比与互认,保证我国气体化学计量的准确一致做出了贡

表 5 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气体标准物质重量法配制的不确定度

氧组分含量/ μmol · mol <sup>-1</sup>	$u_w/\%$	$u_{\text{组分}}/\%$	$u_{\text{稀释}}/\%$	$u_c/\%$	$U$
2	0.2	0.001	0.4	0.45	0.9
4	0.2	0.001	0.2	0.29	0.6
6	0.2	0.001	0.14	0.25	0.5
8	0.2	0.001	0.1	0.23	0.5

献。目前已实际应用于我国气体工业的相关领域,受到了使用单位的高度好评。相信该项目的研究将通过微量氧量值的溯源与传递,提高我国气体标准物质及相关技术研究的总体水平,完善我国气体溯源体系,同时通过参加国际比对工作,实现我国该类气体标准物质与国际的接轨。

### 参 考 文 献

- [1] GB/T 5274 – 1985 气体分析标准用混合气体的制备称量法 [S].
- [2] ISO 6142 – 2001 Gas analysis—preparation of calibration gas mixtures—gravimetric method, second edition [S].
- [3] IUPAC. Commission on atomic weights and isotopic abundances: Atomic weights of the elements [R]. 1999.
- [4] GB/T 10626 – 1989 气体分析 标准混合气 混合物制备证书 [S].
- [5] Davis R S. Equation for the determination of the density of moist air [J]. Metrologia, 1992, 29:67 – 70.
- [6] GB/T 15481 – 2000 校准和检验实验室能力的通用要求 [S].
- [7] 韩永志. 标准物质手册 [M]. 北京:中国计量出版社, 1998.
- [8] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术 [M]. 第 2 版. 北京:中国计量出版社, 2003.

## PREPARATION OF MICRO – OXYGEN IN NITROGEN CALIBRATION GASES BY GRAVIMETRIC METHOD

Li Chunying, Zhang Peizhuang, Han Qiao, Zhang Xin, Wu Hai, Wang Defa, Zhang Gongfei

(National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

**ABSTRACT** The experiment method of preparing micro – oxygen in nitrogen calibration gases by gravimetric method was introduced. The influence of atmosphere during preparing micro – oxygen in nitrogen calibration gases was researched. The uncertainty of preparing reference gas by gravimetric method was evaluated, and the uncertainty of preparation was validated. The results was verified in line within 1%. The uncertainty result of gravimetric method for concentration ranging from 0 to 10 μmol/mol was no more than 1% as a result international equivalence.

**KEYWORDS** micro – oxygen in nitrogen, calibration gases, gravimetric method

### 牛津仪器新型直读光谱仪面世

英国牛津仪器公司工业分析部最近宣布一款新型直读光谱仪 FOUNDRY – MASTER PRO 诞生。因采用先进的 CCD 技术以及延伸了可检测的波长范围(低至 130 μm), FOUNDRY – MASTER PRO 的卓越性能使之成为实验室用直读光谱金属分析仪的典范。

FOUNDRY – MATER PRO 的所有部件设计可靠,作为一款非常成熟的实验室用光谱仪,它是金属制造厂、加工厂及

铸造行业首选的设备。

友好的用户软件和众多利于客户使用的特点保证了仪器操作简便。紧凑、坚固和可靠的设计特点,使高精准的 FOUNDRY – MASTER PRO 可在任何场合使用,并将用户的维护成本降至最低。

FOUNDRY – MATER PRO 能够适应各种工作环境,有助于用户更好地在生产加工过程中的各个关节对金属材料进行分析,最大限度地提高生产效率。 (中国化工仪器网)