

氮中低含量一氧化碳气体标准物质的定值方法

李春瑛 杜秋芳

刘志娟

(国家标准物质研究中心,北京 100013) (中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要 介绍氮中低含量 CO 气体标准物质定值的方法,对气体滤光相关分析法进行了探讨,给出了该方法的实验条件和精密度。将气体滤光相关分析法的测量值与重量法配制值、气相色谱法分析值进行了比对。气体滤光相关分析法重现性好,分析结果准确、可靠。

关键词 N₂ CO 气体标准物质 气体滤光相关分析法 定值

气体标准物质是一种性能稳定、已经准确定值,并附有定值不确定度,经国家检验检疫总局确认和颁布的用于统一量值的计量标准。气体标准物质作为计量标准凭借着其标准值及准确度校准仪器和进行量值传递与溯源。因此在低含量一氧化碳气体标准物质的研制过程中,如何选择合适的定值方法,获得准确的量值尤为重要。

与制备其它种类气体标准物质不同的是,在氮中低含量一氧化碳气体标准物质的制备中,作为稀释气体的高纯氮不可避免地含有被制备组分 CO。稀释气体中 CO 的引入,将会影响 CO 气体标准物质的最终定值结果。通常采用的定值方法是用气相色谱法先对稀释气体中 CO 的含量准确定值,并将其结果迭加入重量法制备的 CO 气体标准物质量值中,再对该气体标准物质进行色谱分析。因此该气体标准物质的定值方法为气相色谱法与重量法。

采用气相色法定值,在分析条件的选择上需注意几个问题:(1)在分析稀释气体中 CO 含量时,应选择纯度符合要求的载气。若载气中 CO 含量高于被分析样品中 CO 含量,则会不出峰或出反峰,而无法准确定值。(2)在分析过程中,由于受甲烷转化效率的影响,CO 很难 100% 地转化。因此在定量分析过程中,还应选择与被分析组分相近的气体标准物质定值以减少分析误差^[1]。由此可见,采用气相色谱法作为辅助定值方法存在着不足。

为此,笔者将气体滤光相关(GFC)分析技术应用于氮中低含量 CO 气体标准物质的定值分析中。试验结果证明,该方法较之常规的气相色谱分析技术具有较高的精密度、灵敏度,以及较宽的线性范围,且简便易行,大大缩短了分析时间。

1 GFC 分析法的原理及实验条件

1.1 原理

GFC 技术是建立在比较被测量气体的红外吸

收光谱的具体结构的基础上而完成测量的。红外辐射通过仪器中的过滤器时,来自红外光源的红外线依次通过滤光轮中的 CO 与 N₂ 滤光器,然后红外辐射通过一个窄带干扰滤光片进入光室,由被分析样品吸收,出光室的红外辐射进入红外检测器,两次检测的结果相减,即得到有关 CO 部分的光谱能量,从而达到 CO 测量与定值的目的。

1.2 实验条件

本实验采用的仪器为美国热电公司生产的直读式 CO GFC 分析仪。其中分析参数主要包括 CO 量程、平均时间以及通入气体的流量。

选择 CO 量程时,注意选取与被分析样品量值相近的量程,以减少分析误差。平均时间的选择是指 CO 测量过程定义的时间周期(1~300 s),仪器根据这段时间里的读数计算 CO 的平均浓度。因此选择的平均时间越长,测量准确度越高。气体流量则是通过仪器菜单中所提供的流量范围进行选择,选择的流量大小在 0~1 L/min。经考察,流量在一定范围内不影响实验结果,只影响仪器示值稳定的时间。通常气体标准物质校准时的流量与样品测定时的流量相同即可满足分析的要求。另外,对仪器显示的相关系数(样品/参比样)进行监测,相关系数显示样品池与参比池光强的比值。一般当仪器通零气时相关系数为 1.14~1.18,即可满足实验分析的要求。表 1 为 GFC 分析法的实验条件。

表 1 GFC 分析法的实验条件

量程/ μmol·mol ⁻¹	平均时间/ s	气体流量/ mL·min ⁻¹	相关系数
0~5 0~100	300	500~600	1.14~1.18

2 GFC 分析法的精密度

用 GFC 分析法对氮中低含量一氧化碳(CO/

N_2)气体标准物质平行测定6次,测定结果及相对标准偏差见表2。

表2 GFC分析法对 CO/N_2 气体标准物质的测定结果

样品瓶号	测定结果/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$							相对标准偏差/%
1613	13.2	13.2	13.1	13.2	13.2	13.2	13.2	0.31
430400	21.4	21.5	21.5	21.5	21.4	21.4	21.5	0.24
1731	33.0	32.9	33.0	32.9	32.9	33.0	33.0	0.17
404071	47.0	46.9	46.9	46.9	46.9	47.0	47.0	0.11
12080	51.2	51.3	51.3	51.2	51.2	51.3	51.3	0.11
407230	74.1	74.1	74.1	74.1	74.0	74.1	74.1	0.06
192419	87.2	87.3	87.4	87.3	87.3	87.4	87.4	0.09
00246	103.7	103.7	103.7	103.9	103.8	103.8	103.8	0.08

由表2可知,GFC分析法测定结果的相对标准偏差小于0.5%,满足 CO/N_2 气体标准物质的分析要求。

3 比对试验

为考察GFC分析法测量结果的可信度及所选量程的线性范围,用该法与重量法及气相色谱法对同一 CO/N_2 气体标准物质进行测定,结果见表3。

表3 不同方法对同一 CO/N_2 气体标准物质的测定结果

样品 瓶号	测定结果/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$			GFC分析法 与重量法的 相对误差/%	GFC分析法 与色谱法的 相对误差/%
	重量法	气相 色谱法	GFC分析法		
1631	13.2	13.3	13.1	-0.76	-1.5
430400	21.5	21.4	21.6	0.47	0.93
1731	32.9	33.2	33.0	0.30	-0.60
404071	47.0	47.6	46.9	-0.21	-1.5
12080	51.3	51.5	51.2	-0.19	-0.58
407230	74.2	74.5	73.8	-0.54	-0.94
192419	87.1	87.6	87.2	0.11	-0.46
00246	103.7	103.5	103.7	0	0.19

由表3的比对结果可知,GFC分析法的测量结果与重量法的相对误差在±1.0%之内,与气相色谱法的相对误差在±1.5%之内。试验结果证明,在0~100 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 范围内,GFC分析结果与重量法配

制值、气相色谱分析值均呈线性,其线性误差在±1.0%之内。因此用GFC分析法对 CO/N_2 进行分析可获得准确的实验结果,只要在量程范围内用气体标准物质进行校准后,即可对样品中的CO进行分析定值,而不受其它干扰因素的影响。该方法还可用于稀释气体中痕量CO的定值分析。

为了考察GFC分析法在0~5 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 范围内测定氮中CO的准确性,用GFC分析法和气相色谱法对同一高纯氮中CO进行了测试,结果列于表4。由表4可知,在0~5 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 范围内,GFC分析法的测量结果与气相色谱法测量结果相比相对误差在±5.0%之内。由此可见,在低含量CO气体标准物质制备过程中,GFC分析法能满足对稀释气体中CO含量分析定值的要求。

表4 两种分析法对高纯氮中CO的测定结果

样品 瓶号	GFC分析法/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	气相色谱法/ $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	与气相色谱法的相对误差/%
685478	1.16	1.11	4.5
916666	1.19	1.16	2.6
86791	1.07	1.03	3.9
2289	1.30	1.35	-3.7
1667	0.54	0.56	-3.6
2099	0.72	0.70	2.9
7988	0.22	未出峰	

4 结语

GFC分析技术较常规的气相色谱分析技术具有灵敏度高、线性范围宽、重现性好等优点。该方法可以满足低含量CO气体标准物质准确定值的要求。在气体标准物质制备与分析过程中简便易行。

参考文献

- 1 赵敏,迟国新.高纯气体中 $\text{CO}、\text{CH}_4、\text{CO}_2$ 的测定.低温与特气,2002(6):378
- 2 金美兰.用零点气测量气体中痕量杂质.现代计量测试,1998(6):51

THE METHOD OF THE DETERMINING VALUE FOR CARBON MONOXIDE STANDARD GAS OF LOW CONTENT IN THE NITROGEN

Li Chunying, Du Qiufang

(National Research Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013, China)

Liu Zhijuan

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The method of the determining value for CO standard gas of low content in the nitrogen was introduced, and the gas filter correlation (GFC) analysis method was discussed. The GFC conditions and precision of the method was given, The measurement result of GFC analysis, the value from the gravimetric method and the value from gas chromatography were observed and compared. The test result proved that the reproducibility of GFC analysis method was better and the analysis results were accurate and reliable.

KEYWORDS nitrogen, carbon monoxide, standard gas, gas filter correlation analysis method, certification