

# 甲醇气体标准样品的研制

刘涛 樊强 王帅斌 卢兴东 田文

(环境保护部标准样品研究所 北京 100029)

**摘要:**介绍了甲醇气体标准样品的制备和定值方法,考察采用重量法制备氮气中甲醇标准气体样品的重现性、标准气体的均匀性和稳定性。试验表明,甲醇气体标准样品在气瓶内均匀性良好,在12个月研制期间没有不稳定趋势。摩尔分数为 $149.2 \times 10^{-6}$ 甲醇气体标准样品,扩展不确定度为3%,能够满足环境污染源废气中甲醇气体监测的要求。

**关键词:** 甲醇; 气体标准样品; 均匀性分析; 稳定性分析; 定值; 不确定度分析

中图分类号: TQ117; O659 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)02-0052-04

## Study on Development of Standard Methanol Gas Sample

LIU Tao, FAN Qiang, WANG Shuai-bin, LU Xing-dong, TIAN Wen

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

**Abstract:** A methodology for developing the CRM of methanol in nitrogen was described in the paper. The reproducibility of the preparing method, the homogeneity and long-term stability of methanol standard gas were evaluated. The results indicated that standard gas was homogeneous and there are no systematic changes in concentrations of methanol in nitrogen were detected during 12 months monitoring period. The expanded uncertainty is 3% at the mole fraction of  $149.2 \times 10^{-6}$  for methanol in nitrogen. The CRM was intended for use in methanol monitoring of environment stationary source emission.

**Key words:** Methanol; Standard gas; Homogeneity analysis; Stability analysis; Certified value; Uncertainty analysis

甲醇为挥发性有机污染物,也是精细化工、塑料制品等行业大气排放的主要污染物之一<sup>[1-3]</sup>。甲醇具有毒性,对人体中枢神经系统视神经和视网膜有刺激作用<sup>[3-4]</sup>。《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)<sup>[5]</sup>规定甲醇最高允许排放的质量浓度为 $190 \text{ mg/m}^3$ (摩尔分数约为 $1.4 \times 10^{-4}$ )。《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》(HJ/T 33-1999)<sup>[6]</sup>规定了污染源排气中甲醇的测定方法,明确指出使用甲醇气体标准样品进行标准曲线的绘制,然而,目前国内外还没有甲醇气体标准样品的相关研究。美国早在1983年就开始研究挥发性有机物气体标准样品<sup>[7]</sup>,在我国,随着空气和废气监测对于挥发性有机物标准气体需求的增加,相关研究工作陆续开展<sup>[8]</sup>。

为配套国家标准<sup>[5-6]</sup>的实施,填补国内甲醇气体标准样品的空白,根据排放标准的要求,开展氮

气中甲醇摩尔分数为 $1.4 \times 10^{-4}$ 气体标准样品的研制。今将常温液态、沸点较高的甲醇准确定量地转移到气瓶中并且使之完全气化,并依据国际标准考察其均匀性、稳定性及定值不确定度,以满足环境固定污染源废气中甲醇监测工作的需要,保障监测结果的正确可靠。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

安捷伦7890型气相色谱仪(配FID检测器); 81-V-HCE-30G型大型精密天平,美国HNU-Voland公司; AE 240型微量天平,瑞士Mettler-

收稿日期:2013-05-31; 修订日期:2013-11-23

基金项目: 国家环境保护标准制修订基金资助项目(2009541)

作者简介: 刘涛(1979—),男,江西南昌人,工程师,研究生,主要从事标准样品的研制、环境分析与监测研究。

Toledo 公司; 有机物液体气化填充设备; 日本 STEC 气体填充设备。

甲醇(纯度  $\geq 99.9\%$ ), 美国 J. B. BAKER 公司; 高纯氮气(纯度  $\geq 99.999\%$ ), 北京普莱克斯实用气体有限公司。

### 1.2 标准气体的制备

氮气中甲醇气体标准样品按照重量法制备<sup>[9]</sup>。将内壁已镀层处理的气瓶在加热干燥抽真空之后, 进行2次负压冲洗, 抽真空至 10 Pa, 称量样品气瓶的质量。通过有机物液体气化填充设备将已知量的液态甲醇充入气瓶, 向气瓶中填充高纯氮气至预定压力。待气瓶达到热平衡后, 称量气瓶、甲醇和氮气的总质量, 计算气瓶中甲醇的摩尔分数。采用气相色谱法对甲醇气体标准样品验证分析。

### 1.3 仪器条件

色谱柱: Stabilwax (60 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  1.5  $\mu$ m), 柱温 100  $^{\circ}$ C; 气化室温度 50  $^{\circ}$ C; 检测器: FID, 温度 230  $^{\circ}$ C; 分流比 8:1; 进样体积: 2 mL; 外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法重现性

制备5瓶氮气中甲醇摩尔分数为  $1.5 \times 10^{-4}$  的气体标准样品, 用气相色谱法分别测定6次平行测定的仪器响应值  $R$  ( $R = A/C$ , 其中  $A$  为色谱峰

面积,  $C$  为甲醇气体标准样品摩尔分数) 的 RSD 为 0.8%, 说明方法重现性良好。

### 2.2 甲醇在气瓶中的气化程度

按照气化原理, 低浓度甲醇比高浓度甲醇的气化程度好。在甲醇气体标准样品制备的特定摩尔分数区间内, 若高摩尔分数区甲醇不能完全气化, 则制备的标准气体摩尔分数与其测定响应值就不成线性。

分别测定甲醇摩尔分数为  $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-4}$  气体标准系列, 以响应值为纵坐标, 标准气体摩尔分数为横坐标, 进行线性回归。回归方程为  $y = 1.69x + 132$ , 相关系数  $r^2$  为 0.999, 线性良好。说明在上述线性范围内, 液态甲醇样品在气瓶中可完全气化。

### 2.3 均匀性分析<sup>[10]</sup>

气体标准样品的均匀性是描述气体标准样品组分量值在气瓶中随气体压力的变化, 其特性量值保持均匀稳定的能力, 是气体标准样品性能的重要指标。

通过减压试验对甲醇气体标准样品在气瓶内的均匀性进行评估, 将充填有 10 MPa 以上的氮气中甲醇气体标准样品, 通过减压阀, 分别以 10 MPa、8 MPa、6 MPa、4 MPa、2 MPa、1 MPa、0.5 MPa 压力值放气, 在每个压力点对瓶中剩余气体的特性量值重复检测3次, 结果见表1。

表1 氮气中甲醇气体标准样品的均匀性试验结果<sup>①</sup>

Table 1 Homogeneity testing of standard methanol sample in nitrogen gas<sup>①</sup>

压力 P/MPa	标样1				标样2				标样3			
	测定值 $x/10^{-6}$		均值 $\bar{x}/10^{-6}$		测定值 $x/10^{-6}$		均值 $\bar{x}/10^{-6}$		测定值 $x/10^{-6}$		均值 $\bar{x}/10^{-6}$	
10	149.2	150.4	149.8	149.8	150.5	149.2	149.8	149.8	142.7	142.9	142.2	142.6
8	150.5	150.0	148.8	149.8	149.6	149.9	148.9	149.5	142.5	142.0	142.4	142.3
6	149.4	149.3	149.4	149.4	148.6	149.3	148.6	148.8	142.3	143.2	142.2	142.6
4	149.3	148.2	147.8	148.4	149.2	149.8	150.0	149.7	142.0	142.5	142.6	142.4
2	148.5	150.1	149.0	149.2	149.6	149.6	148.9	149.4	142.7	142.3	142.7	142.6
1	148.2	148.7	150.2	149.0	149.6	149.0	149.6	149.4	142.7	141.9	142.0	142.2
0.5	149.3	148.3	147.8	148.5	149.0	149.2	150.0	149.4	143.1	142.8	142.5	142.8

①配制值: 标样1为  $148.5 \times 10^{-6}$ , 标样2为  $149.6 \times 10^{-6}$ , 标样3为  $142.5 \times 10^{-6}$ 。

参考单因素分析方法, 通过计算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 ( $MS_{\text{内}}$ ), 求得非均匀性引起的不确定度  $u_{\text{bb}}$ , 公式如下:

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{MS_{\text{间}} - MS_{\text{内}}}{n}} \quad (1)$$

式中:  $n$ ——重复测量次数。

计算结果表明, 标样1的  $MS_{\text{内}} = 0.574 \times 10^{-6}$ ,  $MS_{\text{间}} = 0.879 \times 10^{-6}$ ,  $u_{\text{bb}} = 0.37\%$ ; 标样2的  $MS_{\text{内}}$

$=0.230 \times 10^{-6}$ ,  $MS_{\text{内}} = 0.316 \times 10^{-6}$ ,  $\mu_{\text{bb}} = 0.22\%$ ;  
 标样 3 的  $MS_{\text{内}} = 0.114 \times 10^{-6}$ ,  $MS_{\text{间}} = 0.130 \times 10^{-6}$ ,  $\mu_{\text{bb}} = 0.14\%$ 。即由不均匀性引起的相对不确定度为  $0.14\% \sim 0.37\%$ , 小于分析方法的重复性, 说明在试验压力范围内, 该方法制备的氮气中甲醇气体标准样品在气瓶内均匀性良好。

2.4 稳定性分析<sup>[10]</sup>

气体标准样品的稳定性是描述气体标准样品在贮存过程中气瓶中气体组分量值保持不变的能力, 是气体标准样品得以有效使用的前提条件。按一定的时间间隔, 以新制备的氮气中甲醇标准气体进行分析。根据稳定性的测定结果, 建立气体标准样品摩尔分数 ( $Y$ ) 随时间 ( $X$ ) 变化的线性方程  $\bar{Y} = b_0 + b_1\bar{X}$ 。

$$\text{式中: } b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (2)$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1\bar{X} \quad (3)$$

统计计算:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1X_i)^2}{n - 2} \quad (4)$$

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (5)$$

式中:  $n$ ——稳定性测定次数。

采用方差分析  $t$  检验法检验特性量值在气瓶中的稳定性, 通过比较斜率  $|b_1|$  与  $t_{(0.95, n-2)} \times s(b_1)$  的大小, 考察斜率  $|b_1|$  的显著性并判断气体标准样品的摩尔分数随时间的变化量。稳定性的测定和计算结果见表 2。

由表 2 可知, 在 12 个月的时间稳定性测定中, 测定结果统计计算的回归系数  $|b_1|$  均  $< t_{(0.95, 5)} \times s(b_1)$ , 即在 95% 置信区间内, 气瓶内气体样品的稳定性无明显差异。说明上述方法制备的氮气中甲醇气体标准样品在 12 个月内稳定性良好。

表 2 甲醇气体标准样品的稳定性研究

Table 2 Study on the stability of standard methanol sample

配制值 $x/10^{-6}$		162.9	138.9	164.2
稳定性分析	测定值 <sup>①</sup> $x/10^{-6}$	161.3	139.9	164.7
		162.4	138.2	163.1
		164.1	140.1	164.8
		161.9	139.3	163.1
		162.2	139.5	162.9
		162.6	140.0	163.4
		162.1	138.5	164.5
		162.4	139.4	163.8
统计计算	$b_0/10^{-6}$	162.4	139.4	163.8
	$ b_1 $	$6.67 \times 10^{-3}$	$2.83 \times 10^{-2}$	$2.08 \times 10^{-2}$
	$s(b_1)$	$8.67 \times 10^{-2}$	$7.37 \times 10^{-2}$	$8.36 \times 10^{-2}$
	$t_{(0.95, 5)} \times s(b_1)$	$2.22 \times 10^{-1}$	$1.89 \times 10^{-1}$	$2.15 \times 10^{-1}$

①分析时间分别为即时、1 个月、2 个月、4 个月、7 个月、9 个月、12 个月。

2.5 标准值确定与不确定度

采用 ISO 6143 推荐的比较法对甲醇气体标准样品定值<sup>[8]</sup>。参考文献 [9 - 12] 进行不确定度评定。氮气中甲醇气体标准样品的不确定度主要来源于定值不确定度、不均匀性与不稳定性所引起的不确定度。

定值不确定度主要由基准气体的不确定度、样品重复测定的不确定度和基准气体重复测定的不确定度组成。重复测定的不确定度由 6 次重复测定的相对标准偏差计算。

采用均匀性变化的最大统计量计算甲醇气体标准样品在气瓶内均匀性变化所引起的相对不确定度。由表 1 可知, 气体标准样品因均匀性引起的相对不确定度为  $0.37\%$ 。

采用稳定性变化的最大统计量计算甲醇气体标准样品在气瓶内稳定性变化引起的相对不确定度。按照表 2 中稳定性的测定结果, 计算气体标准样品因稳定性引起测定结果的不确定度。

$$\text{不确定度: } u_{\text{lis}} = s(b_1) \times t \quad (6)$$

$$\text{相对不确定度: } u_s = \frac{u_{\text{hs}}}{C} \quad (7)$$

式中:  $t$ ——气体标准样品稳定性分析的时间

(12 个月);

$C$ ——气体标准样品的摩尔分数。

甲醇标准气体的不确定度计算结果见表 3。

表 3 甲醇标准气体的不确定度

Table 3 The uncertainty of standard methanol gas

量值 $x/10^{-6}$	不确定度来源	相对不确定度 /%	合成不确定度 $U_c$ /%	扩展不确定度 $U(k=2)$ /%
149.2	定值不确定度	1.26	1.46	3
	不均匀性引起的不确定度	0.37		
	不稳定性引起的不确定度	0.64		

### 3 结论

甲醇标准气体的研制主要是为配套《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) 和《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》(HJ/T 33-1999) 实施而开展的, 将应用于环境污染源甲醇气体监测分析过程中的质量控制和质量保证、仪器校正、方法比对以及有关的分析技术仲裁。

该方法制备的甲醇标准气体量值准确, 摩尔分数为  $149.2 \times 10^{-6}$  的标准气体, 扩展不确定度为 3% ( $k=2$ ), 在气瓶内能够稳定保存, 使用过程中组分摩尔分数不受放置时间和瓶内压力变化影响, 各项性能指标均能满足环境监测的要求, 可为环境污染检测和相关仪器校准提供技术保障。

#### [参考文献]

- [1] 丁晖. 纯水-顶空毛细柱气相色谱法分析废气中的甲醇[J]. 分析测试, 2012(6): 161-164.
- [2] 季秀兰, 高凤霞. 化工废水中甲醇、乙醛的色谱分析[J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(4): 29-30.
- [3] 姜建彪, 朱高云, 杨会珠, 等. 顶空毛细管气相色谱法同时测定水中丙酮甲醇乙腈[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(6): 64-66.
- [4] TEPHLY T R. The toxicity of methanol [J]. Life Sci, 1991, 48(11): 1031-1041.
- [5] 国家环境保护局. GB 16297-1996 大气污染物综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [6] 国家环境保护总局. HJ/T 33-1999 固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [7] SCHMIDT W P, ROOK H L. Preparation of gas cylinder standards for measurement of trace levels of benzene and tetrachloroethylene[J]. Anal Chem, 1983, 55(2): 290-294.
- [8] 吴忠祥, 彭洪俊, 田文, 等. 氮气中苯系物(高压)标准气体的研制[J]. 低温与特气, 2001, 19(4): 29-34.
- [9] The International Organization for Standardization. ISO 6142-2001 Gas analysis-preparation of calibration gas mixture-gravimetric method[S]. Switzerland: ISO Copyright Office, 2001.
- [10] LINSINGER T P J, PAUWELS J, VAN DER VEE A M H, et al. Homogeneity and stability of reference materials [J]. Accred Qual Assur, 2001, 6(1): 20-25.
- [11] The International Organization for Standardization. ISO 6143-2001 Determination and checking the composition of calibration gas samples[S]. Switzerland: ISO Copyright Office, 2001.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 15000.3-2008 标准样品工作导则(3) 标准样品 定值的一般原则和统计方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 华明, 黄顺生, 廖启林, 等. 粉煤灰堆场附近农田土壤硒环境污染评价[J]. 土壤, 2009, 41(6): 880-885.
- [4] 白继红, 张永波. 电厂粉煤灰场氟离子对地下水影响的试验[J]. 地球科学与环境学报, 2008, 30(4): 408-411.
- [5] 李定龙. 拟建窑河洼电厂灰场对地下水环境的影响评价[J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12(1): 44-48.
- [6] GILLEG N, CANCI G B, ERLER A. Assessment of soil and water contamination around an ash-disposal site: A case study from the seyitbmer coal-fired power plant in Western Turkey [J]. Environmental Geology, 2001, 40(3): 331-344.
- [7] 范俊玲, 尹国勋, 曹军. 焦作市某电厂粉煤灰堆放场引起岩溶地下水  $\text{Cr}^{6+}$  污染的初步研究[J]. 能源环境保护, 2005, 19(6): 37-39.
- [8] MARIMUTHU S, REYNOLDS D A, LE GAL LA SALLE C. A field study of hydraulic, geochemical and stable isotope relationships in a coastal wetlands system [J]. Journal of Hydrology, 2005(315): 93-116.
- [9] 张东, 李成杰, 李伟. 联合稳定同位素与水化学方法确定地下水污染源[J]. 地下水, 2007, 29(3): 80-81.
- [10] 裴建国, 陶友良, 董长水. 焦作地区天然水环境同位素组成及其在岩溶水文地质中的应用[J]. 中国岩溶, 1993, 12(1): 46-52.
- [11] 袁露梅, 张华, 刘小敏, 等. 某碱渣堆放场对岩溶地下水的的影响分析[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 36-39.

#### (上接第 51 页)