

标准物质

研制报告书

研制标准物质等级 _____

研 制 单 位 _____

研制单位负责人 _____

编 制 日 期 _____

报 告 编 写 _____

前 言

任务:

根据市场需求,经公司研究决定对以下二种标准气体物质进行研制和申报:

1. 石油化工用氮中乙烯,乙炔,丙烯,丙炔,1-丁烯,1-3 丁二烯混合气体二级标准物质。
2. 石油化工用氮中甲烷,乙烷,丙烷,正丁烷,异丁烷混合气体二级标准物质。

意义:

以上两种标准物质主要用于石油化工工业,乙烯工程,煤化工工业,校准分析仪器,评价方法的工作标准。此二种二级标准物质能满足华南地区石化,石油天然气勘探及相关工业等领域里对标准气体的需求,从而进一步使我国化学计量标准化,法制化,以提高我国化学计量水平,满足经济建设的需要。

达到指标:

1) 氮中烯,炔类气体标准物质浓度范围为: $C_2H_4(100 \times 10^{-6})$, $C_2H_2(100 \times 10^{-6})$, $C_3H_6(100 \times 10^{-6})$, $C_3H_4(100 \times 10^{-6})$, $C_4H_6(100 \times 10^{-6})$, $C_4H_8(100 \times 10^{-6})$, N_2 为平衡气。

2) 氮中烷烃类气体标准物质浓度范围为: $CH_4(100 \times 10^{-6})$, $C_2H_6(100 \times 10^{-6})$, $C_3H_8(100 \times 10^{-6})$, $n-C_4H_{10}(100 \times 10^{-6})$, $i-C_4H_{10}(100 \times 10^{-6})$, N_2 为平衡气。

以上标准物质要求均匀性,稳定性良好,不确定度控制在 5×10^{-2} 内。

制备方法

本公司的标准混合气体采用国内外普遍认为最准确的称量法来配制。国家标准号为 GB-5274-85。本标准等效采用国际标准 ISO-6142-1981 《气体分析-校准用混合气体的制备称量法》。方法是在气瓶中充入一定的已知浓度的某气体，前后分别称量气瓶，由两次称量的质量之差确定充入气瓶内气体组分的量。混合气体中组分含量以摩尔分数表示：

$$X_I = N_I / N$$

式中： X_I 为组分 I 的摩尔分数 (mol/mol)

N_I 为组分 I 的物质的量 (mol)

N 为混合气全部组分的物质的量 (mol)

制备工艺

制备混合气工艺的每一个程序都是围绕“高度均匀，良好稳定，量值准确”这个中心来进行的。配制记录见表 1-1，表 1-2，配气工艺图请参阅图 2-1

主要设备

气瓶加热箱：电热系统，恒温系统，真空系统。

配气装置：天平 2 台：

1) BP16000S 电子天平：最大称量 16KG，读数精度 0.1g

生产厂家：德国塞多利斯公司。

2) TG320B 精密机械天平：最大称量 20KG，读数精度 10mg

生产厂家：上海精密科学仪器公司。

滚动机：40L，8L

GC900A，GC8800H 气相色谱仪：带氢火焰 (FID) 检测器和热导检测器

生产厂家：上海科创仪器有限公司

步骤

气瓶干燥：将符合安全标准的 8 升铝合金空瓶（每次 6 个）放入干燥箱连接好真空管线，打开瓶阀，加热升温，温度设在 150⁰C 恒温，并开启真空泵抽真空，在 150⁰C 和-0.1Mpa 下保持 3 小时后降温，但不停真空泵系统，气瓶从箱内取出送去配气室。

原料气的选择

配制标准气体所使用的原料气及组份气纯度经过严格的分析检测达到以下标准方可进行配气。分析结果参见表二、表三。

$C_2H_4 \geq 99.9\%$	$CH_4 \geq 99.99\%$
$C_2H_2 \geq 99.9\%$	$C_2H_6 \geq 99.9\%$
$C_3H_6 \geq 99.9\%$	$C_3H_8 \geq 99.9\%$
$C_3H_4 \geq 99.9\%$	$n-C_4H_{10} \geq 99.9\%$
$C_4H_6 \geq 99.9\%$	$I-C_4H_{10} \geq 99.9\%$
$C_4H_8 \geq 99.9\%$	$N_2 \geq 99.999\%$

一次稀释：

气瓶外表清洁，瓶体温度与室内环境温度平衡后接上密封性能良好的配气装置，抽空至 2 帕放入稀释气体，至表压为 1.5×10^5 帕，再抽真空至 10^{-2} 帕后从装置取下待达到平衡后称量空瓶的质量。

称量：称量时应避免附近人员走动，关掉排风扇，必要时关起门窗，称量三次读取平均值。

充入组分气：将已称量的空瓶接上系统后，抽空系统管线用组分气置换系统一次后将组分充进气瓶到需要量（以压力作指示控制），关掉瓶阀从放空管放去系统余压然后取下称量。

充入稀释气：将气瓶接上系统经真空，加压，置换系统内残留的组分后加稀释气至需要的压力（加时注意系统内压力必须高于瓶内压力后才能打开瓶阀），从系统中取下，待瓶体温度与环境温度基本平衡后再称量。该混合气体（混合气 a）中 I 的浓度按下式计算：

$$X_i = n_i / (n_i + n_j)$$

式中： n_i 表示质量为 m_i ，摩尔质量为 M_i 的组分 I 的摩尔数

n_j 表示质量为 m_j ，摩尔质量为 M_j 的组分 J 的摩尔数

以后的计算用下述数量关系：

$$m = m_i + \sum m_j$$

$$n = n_i + \sum n_j$$

二次稀释

抽空，置换，充气，称量的操作与一次稀释相同，将所用的组分气改为一次稀释的混合气 a。

二次稀释的混合气（b）中组分 I 的浓度由下式计算：

$$X_{2i} = U_1 \cdot n_i / (U_1 \cdot n/m + U_{d1}/M_d)$$

$$= N_{2i} / (N_{2t} + N_{d1})$$

$$= N_{2i} / N_{s2}$$

式中： $N_{2i} = U_1 \cdot n_i / m$ —质量为 U_1 的混合气 a 所含组分 I 的摩尔数

$N_{d1} = U_{d1} / M_d$ —质量为 U_{d1} 的稀释气的摩尔数

$N_{2t} = U_1 \cdot n / m$ —质量为 U_1 的混合气 a 所含组分 I, J 的摩尔数

$N_{s2} = N_{2t} + N_{d1}$ —所得混合气 b 的总摩尔数

也有下述数量关系： $m_{s2} = U_1 + U_{d1}$ 即所得混合气 b 的总质量。

三次稀释

抽空，置换，充气，称量的操作同一稀释只不过将组分换用二次稀释的混合气 b。

三次稀释所得的混合气 (C) 中 I 组分的浓度由下式算：

$$\begin{aligned} X_{3i} &= U_2 \cdot N_{2i} / m_{s2} / (U_2 \cdot N_{s2} / m_{s2} + U_{d2} / M_d) \\ &= N_{3i} / (N_{3t} + N_{d2}) \\ &= N_{3i} / N_{s3} \end{aligned}$$

式中： $N_{3i} = U_2 \cdot N_{2i} / m_{s2}$ 质量为 U_2 的混合气所含组分的摩尔数

$N_{d2} = U_{d2} / M_d$ 质量为 U_{d2} 的稀释的摩尔数

$N_{3t} = U_2 \cdot N_{s2} / m_{s2}$ 质量为 U_2 的混合气 b 所含组分 I, J, d 的摩尔数

$N_{s3} = N_{3t} + N_{d2}$ 一所得混合气 C 的摩尔数

也用下述数量关系： $m_{s3} = U_2 + U_{d2}$

2 均匀性检查

将配制好的混合气 (8L 铝合金瓶装) 经检查确无渗漏现象后，放在滚动机上滚动，确保配入瓶内的气体均匀，混均数据具体见表四

表四 标准混合气体混匀实验数据

类别	C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₂ 、C ₃ H ₆ 、C ₃ H ₄ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ /N ₂			CH ₄ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、n-C ₄ H ₁₀ 、I-C ₄ H ₁₀ /N ₂				
瓶号	2801053	01004	01063	01084	01022	01071	混匀变化 不确定度 (10 ⁻²)	
滚动时间	分 析 结 果 (10 ⁻⁶)							
	C ₂ H ₄	98	97	98	97	98	99	1.03

0.5h	C_2H_2	98	98	97	99	98	97	1.03
	C_3H_6	98	99	97	98	98	98	1.03
	C_3H_4	99	98	97	99	97	99	1.03
	C_4H_6	97	98	97	98	99	97	1.01
	C_4H_8	99	98	98	98	97	98	1.05
1.0h	CH_4	98	99	99	99	98	98	1.02
	C_2H_6	99	97	99	98	97	98	1.05
	C_3H_8	99	98	99	100	100	99	1.05
	n- C_4H_{10}	100	101	102	101	101	100	1.05
	i- C_4H_{10}	101	100	100	100	100	100	1.02

从表四可见, 经半小时滚动, 标准气体可达混匀。

3 稳定性考查

我们根据国家对二级标准混合气体的要求, 对于申请认证的两个品种两种规格的 6 瓶标准混合气进行了为期 6 个月的考察, 结果见表五, 从表五可见, 稳定性的变化在不确定度范围之内。放压试验结果见表六, 从表六数据可见压力从 10Mpa 到 0.5Mpa, 其数据结果均在定值不确定度范围之内。

表五 标准混合气体的稳定性试验（一）

瓶号	日期	2002. 9	2002. 10	2002. 11	2002. 12	2003. 01	2003. 02	稳定性产生的标准偏差 (10^{-2})
		分析结果 ($\times 10^{-6}$)						
01004	C ₂ H ₂	98	98	99	100	99	98	0. 815
	C ₂ H ₄	99	98	98	99	98	99	0. 548
	C ₃ H ₆	99	98	99	98	97	99	0. 815
	C ₃ H ₄	99	98	98	98	97	98	0. 632
	C ₄ H ₆	99	99	97	98	99	98	0. 816
	C ₄ H ₈ /N ₂	98	99	99	97	98	98	0. 753
01084	CH ₄	99	100	101	100	100	99	0. 753
	C ₂ H ₆	100	99	100	98	100	99	0. 815
	C ₃ H ₈	100	102	102	101	100	101	0. 817
	n-C ₄ H ₁₀	102	102	101	101	102	101	0. 548
	i-C ₄ H ₁₀ /N ₂	101	102	100	100	101	101	0. 753

表六 标准混合气体的稳定性试验(二)

瓶号	01004						01084				
种类	分析结果(10^{-6})										
压力 (MPa)	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄	C ₄ H ₆	C ₄ H ₈	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀
10. 0	98	97	97	98	99	98	98	102	102	100	98

8.0	97	99	98	98	98	99	97	102	102	99	99
6.0	98	99	98	97	98	98	99	101	101	99	100
4.0	98	97	99	98	99	97	98	102	102	100	99
2.0	100	98	98	99	97	97	99	101	102	100	99
1.0	97	99	97	97	99	98	99	101	101	99	98
0.5	99	97	97	98	98	97	99	101	102	100	100
平均	98.14	98.0	97.7	97.6	98.7	97.9	98.5	101.4	101.7	99.6	99.0
稳定性产生的标准偏差(10^{-3})	1.07	1.00	0.756	0.698	0.878	0.782	0.791	0.535	0.488	0.535	0.817

4 比对分析

分析仪器

分析对象	C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₂ 、C ₃ H ₄ 、 C ₃ H ₆ 、C ₄ H ₆ 、C ₄ H ₈ N ₂ 平衡气	CH ₄ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、 n-C ₄ H ₁₀ 、i-C ₄ H ₁₀ N ₂ 平衡气	备 注
分析条件			
色谱柱	PLOT-AL ₂ O ₃	PLOT-AL ₂ O ₃	
柱箱温度 ⁰ C	80-120	80-120	

检测器	FID	FID	
载气流量(ml/min)	30	30	
柱前表压(MPa)	0.025	0.025	
汽化室温度 °C	80	80	
检测器温度 °C	150	150	
H ₂ 流量(ml/min)	30	30	
Air 流量(ml/min)	300	300	

定值方法：全部采用称量法定值，以国家标准物质研究中心提供的二级标准物质进行比对分析。

$$C_i = C_s \cdot h_i / h_s$$

式中：C_i 为被测标气 I 的组分的摩尔浓度

C_s 为标准样品中 I 组分的摩尔浓度

h_i 为被测标气中 I 组分的峰高

h_s 为标准样品中 I 组分的峰高