

# 空气中氯乙烯气体标准物质的研制

唐 亮

(北京氯普北分气体工业有限公司, 北京100095)

**摘要:** 为满足国家大气及环境质量控制要求, 以高纯氯乙烯、高纯氧、超纯氮为原料, 采用称量法制备并计算定值, 研制了空气中氯乙烯气体标准物质。采用气相色谱法(FID检测器)对制备的标准物质的一致性、均匀性、稳定性进行了评估并将制备的气体标准物质送至中国计量科学研究院进行比对以验证其制备值的有效性。结果表明, 研制的空气中氯乙烯气体标准物质质量值准确可靠。

**关键词:** 氯乙烯; 标准物质; 称量法

## 0 引言

标准物质(Reference Material, RM)<sup>[1]</sup>是具有足够均匀和稳定的特定特性的物质, 其特性适用于测量或标称特性检查中的预期用途。标准物质是支撑国家科技创新, 保障国民经济与社会健康发展的公共产品和重要基础性战略科技资源, 是统一全国量值的重要依据。而气体标准物质是以混合气体或纯气形式存在和使用的标准物质。

随着科学技术的发展和应用技术提高, 气体标准物质的应用范围已从石油化工、电力、煤炭、医疗卫生、仪器仪表等传统行业延伸到环境保护、半导体制造等各行业和领域, 对于检测数据的“真、准、全”发挥着重要作用<sup>[2-5]</sup>。

氯乙烯(Vinyl Chloride), 化学式为 $C_2H_3Cl$ , 是无色、易液化的气体, 具有醚样气

味, 并且有毒。它是高分子化工的重要原料, 主要用于生产聚氯乙烯树脂, 这种树脂广泛应用于制造塑料制品、建筑材料、电线电缆、管道涂料等。氯乙烯是一种已知的环境污染物, 对大气、水和土壤造成污染。

它主要来源于工业生产过程, 如聚氯乙烯的生产和使用, 以及废弃物的焚烧。长期暴露于氯乙烯环境下可能对人体健康产生不良的影响, 包括对肝脏、肾脏和中枢神经系统的潜在损害, 甚至可能增加患癌症的风险。

目前我国已制定了多项国家标准和方法, 对固定污染源排放、工作场所、环境空气中的氯乙烯含量进行全面监测<sup>[6-8]</sup>。

因此, 研制量值准确、高精度的空气中氯乙烯气体标准物质对检测结果可靠性起着至关重要的作用。

本研究采用称量法<sup>[9]</sup>研制空气中氯乙烯气体标准物质, 含量范围为 $(10.0\sim 2.85\times 10^4)\times 10^{-6}$  mol/mol,  $U_{rel}=1\%$  ( $k=2$ ), 有效期12个月。研制的空气中氯乙烯气体标准物质已于2024年成功通过国家市场监督管理总局组织的专家鉴定并被批准为国家二级标准物质, 标准物质编号为GBW (E) 086091, 技术指标处于国内领先水平。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备与实验材料

标准气制备工作站: 北京氦普北分气体工业有限公司; 电子天平: XP 26003L型, 最大承载26.1 kg, 分度值1 mg, 瑞士Mettler-Toledo; 包装容器: 4 L铝合金气瓶。

气相色谱仪: 7890A型, FID检测器、六通阀, 色谱柱: ValcoPLOTVP-Alumina, 50 m $\times$ 0.53 mm, 10  $\mu$ m, 美国Agilent。

高纯氯乙烯: 纯度 $\geq 99.5\%$ , 中昊光明化工研究设计院有限公司;

高纯氧: 纯度 $\geq 99.999\%$ , 北京环宇京辉京城气体科技有限公司;

超纯氮 (BIP): 纯度 $\geq 99.9999\%$ , 北京氦普北分气体工业有限公司。

### 1.2 气体标准物质的制备

本研究采用称量法制备气体标准物质。称量法配制气体标准物质的原理是: 通过定量转移纯气体、纯液体或由称量法制备的已知组分

含量的混合气体到贮装气瓶来制备混合气体。组分的添加质量, 是通过称量添加前后的校准气体气瓶质量来确定的, 两次称量之差为净加入质量。

综合考虑气体标准物质的目标组成和不确定度要求、混合气体的目标充装压力、制备允许偏差的要求、每一原料气体混合物的组成、天平的性能规格等因素, 通过反复计算, 最后采用四步稀释法制备。

该法采用称量法制备1%mol/mol和10%mol/mol的一级预混合气; 0.1%mol/mol的二级预混合气和 $100\times 10^{-6}$  mol/mol的三级预混合气; 0.1%mol/mol和2.85%mol/mol的混合气体分别由1%mol/mol和10%mol/mol的预混合气通过二级稀释得到,  $10\times 10^{-6}$  mol/mol的混合气体由 $100\times 10^{-6}$  mol/mol的预混合气通过四级稀释得到。制备流程见图1。

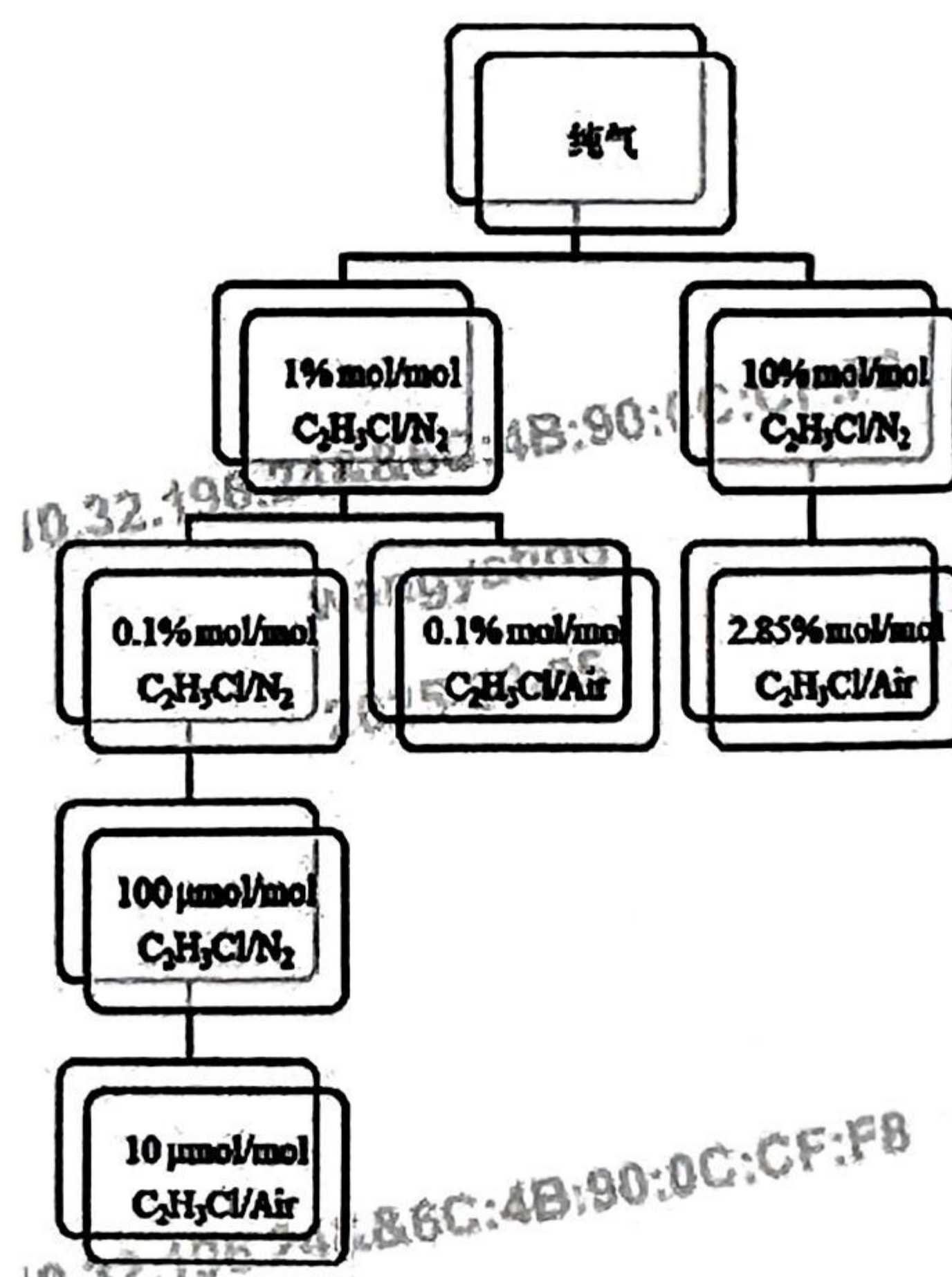


图1 气体标准物质制备流程图

1.3 定值测量方法

空气中氯乙烯气体标准物质的含量采用 Agilent 7890A 气相色谱仪测定。色谱条件：柱箱温度：100℃；进样口：200℃；分流比：5:1；载气：高纯氮；载气流速：4 mL/min；检测器温度：200℃；氢气流速：30 mL/min；空气流速：400 mL/min；尾吹气流速：25 mL/min；进样量：0.25 mL。色谱图见图2。

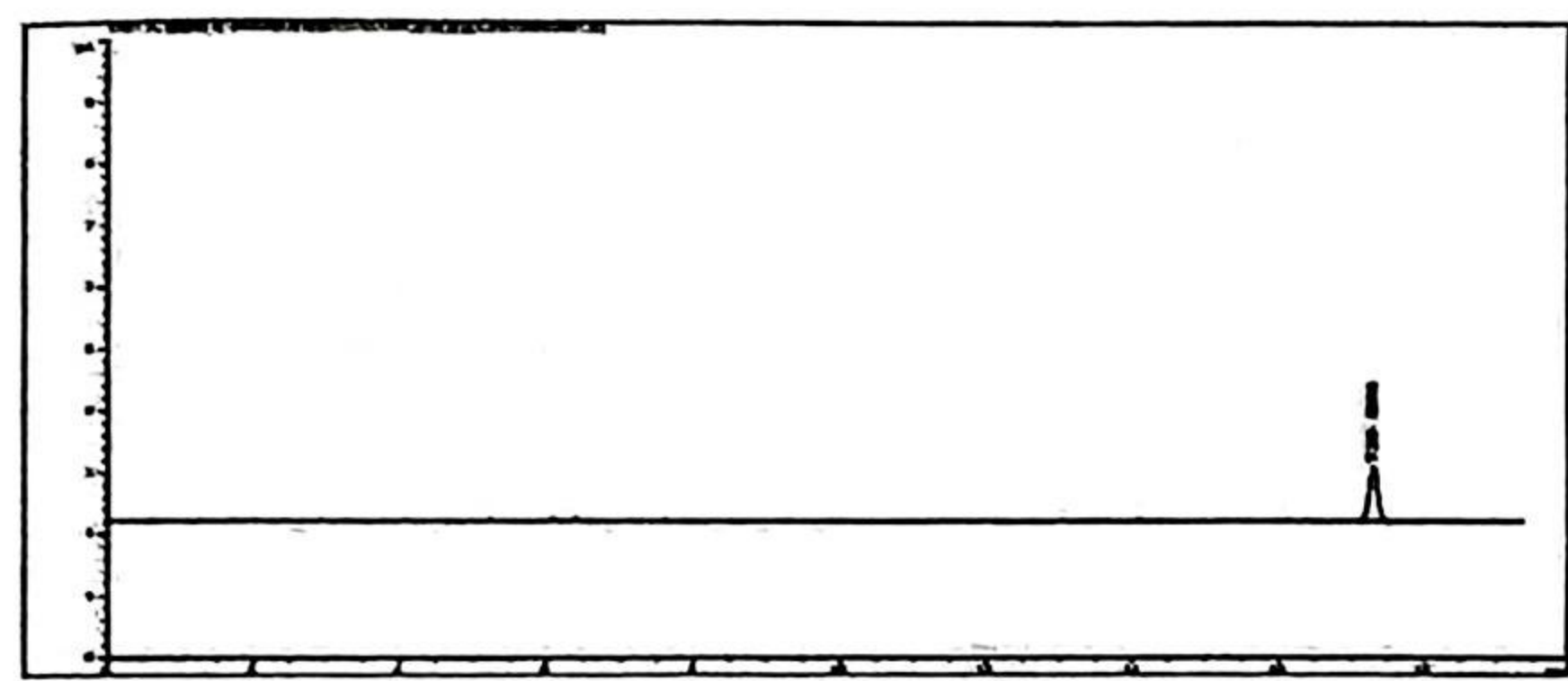


图 2 10 μmol/mol 空气中氯乙烯的典型色谱图

2 结果与讨论

2.1 定值测量方法的重复性

从制备的标准物质的最高和最低浓度点中各随机挑选一瓶，分别重复测量6次，计算峰面积的平均值和相对标准偏差。从表1可以看出，对于不同含量的空气中氯乙烯气体标准物质，重复测定的相对标准偏差均小于1%，测量方法满足气体标准物质性能考察的要求。

2.2 气体标准物质组成的验证

为了证实从气瓶采集的标准物质组成与用称量法计算得到的标准物质组成的一致性，每个浓度点分别制备3瓶标称值相似的标准物质，从中随机挑选一瓶作为标准，按照上述方法测量其它标准物质组分的含量，通过比较它们的一致性实现混合气体的验证，结果见表2。测量

结果的相对偏差均小于制备方法的不确定度，测量值与称量制备值的一致性良好，说明称量法制备的气体标准物质质量值可靠。

表 1 定值测量方法的重复性结果

| 瓶号                  | LBU279                | LBU252                |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| 称量法制备值<br>(mol/mol) | $10.1 \times 10^{-6}$ | $2.76 \times 10^{-2}$ |
| 峰面积<br>(pA·s)       | 7.03730               | $1.95763 \times 10^4$ |
|                     | 7.04709               | $1.95765 \times 10^4$ |
|                     | 7.06008               | $1.96302 \times 10^4$ |
|                     | 7.03684               | $1.95124 \times 10^4$ |
|                     | 7.07950               | $1.94673 \times 10^4$ |
| 峰面积平均值<br>(pA·s)    | 7.06173               | $1.95422 \times 10^4$ |
|                     | 7.05376               | $1.95508 \times 10^4$ |
| RSD<br>(%)          | 0.23                  | 0.29                  |

表 2 气体标准物质色谱分析验证结果

| 瓶号                  | 称量法制备值                 | 测量值                     | 相对偏差 (%) |
|---------------------|------------------------|-------------------------|----------|
| LBU279<br>(mol/mol) | $10.1 \times 10^{-6}$  | -                       | -        |
| LBU244<br>(mol/mol) | $10.1 \times 10^{-6}$  | $10.04 \times 10^{-6}$  | -0.59    |
| LBU260<br>(mol/mol) | $10.1 \times 10^{-6}$  | $10.06 \times 10^{-6}$  | -0.40    |
| LBU281<br>(mol/mol) | $0.100 \times 10^{-2}$ | -                       | -        |
| LBT920<br>(mol/mol) | $0.100 \times 10^{-2}$ | $0.1008 \times 10^{-2}$ | 0.80     |
| LBT898<br>(mol/mol) | $0.100 \times 10^{-2}$ | $0.1005 \times 10^{-2}$ | 0.50     |
| LBU252<br>(mol/mol) | $2.76 \times 10^{-2}$  | -                       | -        |
| LBT960<br>(mol/mol) | $2.76 \times 10^{-2}$  | $2.763 \times 10^{-2}$  | 0.11     |
| LBT974<br>(mol/mol) | $2.75 \times 10^{-2}$  | $2.746 \times 10^{-2}$  | -0.15    |

2.3 气体标准物质的均匀性评估

通过放压试验考察瓶内压力变化对目标组分含量的影响。从制备的气体标准物质的高、中、低浓度点中各随机挑选1瓶，使用上述测量方法，在重复性条件下对其进行测量。采用等

重复测量次数的方差分析实验设计，即从最高制备压力到预期最低使用压力选择5个压力点，每个压力点下进行3次重复测量。将不同压力下的测量值视为组间，相同压力下的重复测量值视为组内，并采用单因素方差分析处理放压实验结果（*F*-检验法），数据统计处理过程参考

JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性稳定性评估》<sup>[10]</sup>。根据自由度（*v*<sub>1</sub>，*v*<sub>2</sub>）及给定的显著性水平 $\alpha$ （ $\alpha=0.05$ ），可由*F*分布临界值表查得临界的*F<sub>α</sub>*值（*F<sub>α</sub>*=3.48）。若按公式算得的*F*值满足*F*<*F<sub>α</sub>*，则认为数据组间无明显差异。放压试验结果见表3~表5。

表 3 低浓度点气体标准物质均匀性考察结果

| 余压<br>(MPa) | 10             | 8     | 5     | 2     | 0.5   |
|-------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| 测量值         | 10.02          | 10.03 | 10.05 | 10.02 | 10.03 |
| (μmol/mol)  | 10.02          | 10.03 | 10.05 | 10.01 | 10.01 |
|             | 10.01          | 10.04 | 10.04 | 10.05 | 10.04 |
| 平均值         | 10.02          | 10.03 | 10.05 | 10.03 | 10.03 |
| (μmol/mol)  |                |       |       |       |       |
| 统计结果        | <i>F</i> =2.39 |       |       |       |       |

表 4 中浓度点气体标准物质均匀性考察结果

| 余压<br>(MPa) | 10             | 8     | 5     | 2     | 0.5   |
|-------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| 测量值         | 1.474          | 1.475 | 1.468 | 1.486 | 1.478 |
| (% mol/mol) | 1.471          | 1.474 | 1.460 | 1.466 | 1.468 |
|             | 1.464          | 1.470 | 1.451 | 1.459 | 1.469 |
| 平均值         | 1.470          | 1.473 | 1.460 | 1.470 | 1.472 |
| (% mol/mol) |                |       |       |       |       |
| 统计结果        | <i>F</i> =1.27 |       |       |       |       |

表 5 高浓度点气体标准物质均匀性考察结果

| 余压<br>(MPa) | 1.5            | 1.2   | 0.8   | 0.5   | 0.2   |
|-------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| 测量值         | 2.764          | 2.768 | 2.755 | 2.762 | 2.754 |
| (% mol/mol) | 2.758          | 2.762 | 2.753 | 2.763 | 2.766 |
|             | 2.760          | 2.770 | 2.765 | 2.759 | 2.751 |
| 平均值         | 2.761          | 2.767 | 2.758 | 2.761 | 2.757 |
| (% mol/mol) |                |       |       |       |       |
| 统计结果        | <i>F</i> =1.63 |       |       |       |       |

统计结果表明，组内方差与组间方差无显著差异，即压力变化对气体标准物质特性值的影响不显著。

2.4 气体标准物质的稳定性评估

为考察气体标准物质在室温的贮存条件下是否具有长期稳定性，确定气体标准物质的有效期限，采用经典稳定性研究方法对配制的每个浓度点气体标准物质进行长期稳定性考察。

在复现性条件下对气体标准物质的目标组分含量进行监测，将不同时间点的监测结果对时间进行一次线性拟合，并采用统计方法检验线性斜率与0的显著差异以判断稳定性，数据统计处理过程参考JJF 1343—2022《标准物质的定值

及均匀性稳定性评估》。基于斜率 $\beta_1$ 的标准偏差 $s(\beta_1)$ ，用 $t$ 检验法判断 $\beta_1$ 与0显著差异，将其与95%置信概率下、自由度为 $n-2$ 的双尾学生 $t$ 分布临界值比较，若 $|\beta_1| < t_{(0.95, n-2)} \cdot s(\beta_1)$ ，则表明斜率不显著，没有观察到不稳定性。结果见表6。

表 6 气体标准物质稳定性考察结果

| 瓶号                                 | LBU279                 | LBU281                   | LBU252                 |
|------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| 称量法制备值<br>(mol/mol)                | $10.1 \times 10^{-6}$  | $0.100 \times 10^{-2}$   | $2.76 \times 10^{-2}$  |
| 0月                                 | $10.08 \times 10^{-6}$ | $0.1002 \times 10^{-2}$  | $2.757 \times 10^{-2}$ |
| 1月                                 | $10.06 \times 10^{-6}$ | $0.09987 \times 10^{-2}$ | $2.765 \times 10^{-2}$ |
| 3月                                 | $10.05 \times 10^{-6}$ | $0.1001 \times 10^{-2}$  | $2.756 \times 10^{-2}$ |
| 6月                                 | $10.09 \times 10^{-6}$ | $0.1002 \times 10^{-2}$  | $2.765 \times 10^{-2}$ |
| 9月                                 | $10.03 \times 10^{-6}$ | $0.1002 \times 10^{-2}$  | $2.751 \times 10^{-2}$ |
| 12月                                | $10.05 \times 10^{-6}$ | $0.09985 \times 10^{-2}$ | $2.755 \times 10^{-2}$ |
| $\beta_1$                          | $-2.17 \times 10^{-3}$ | $-7.22 \times 10^{-6}$   | $-5.52 \times 10^{-4}$ |
| $t_{(0.95, n-2)} \cdot s(\beta_1)$ | $5.72 \times 10^{-3}$  | $4.83 \times 10^{-5}$    | $1.49 \times 10^{-3}$  |

从表6中可以看出，在12个月的期间内，对于不同浓度点的气体标准物质，氯乙烯的含量无明显趋势性变化，统计检验结果表明线性斜率与0不存在显著差异。

2.5 比对验证

将制备的空气中氯乙烯气体标准物质的最低浓度点送至中国计量科学研究院进行比对以验证其制备值的有效性，并采用 $E_n$ 值法进行评估。比对结果一致性的评判原则：若 $|E_n| < 1$ ，则测量结果与标准物质制备值之差在合理的预期之内，比对结果可接受（表7）。

$$E_n = \frac{x - x_{CRM}}{\sqrt{U^2 + U_{CRM}^2}} \tag{1}$$

式中：

$U$ ：比对实验室的测量结果扩展不确定度；

$U_{CRM}$ ：标准物质制备值的扩展不确定度；

$x$ ：比对实验室的测得值；

$x_{CRM}$ ：标准物质的制备值。

表 7 标准物质比对验证结果

| 瓶号     | $x$<br>( $\mu\text{mol/mol}$ ) | $U$<br>( $\mu\text{mol/mol}$ ) | $x_{CRM}$<br>( $\mu\text{mol/mol}$ ) | $U_{CRM}$<br>( $\mu\text{mol/mol}$ ) | $E_n$ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| LBU244 | 10.2                           | 0.11                           | 10.1                                 | 0.10                                 | 0.66  |

从表7可以看出，研制的空气中氯乙烯气体标准物质比对结果满意。

3 结论

介绍了空气中氯乙烯气体标准物质的研制过程，采用四步稀释法称量制备了高、中、低不同浓度点的气体标准物质，建立了基于气相色谱法的定值测量方法并考察了气体标准物质的一致性、均匀性和长期稳定性。本研究结果

表明，所研制的空气中氯乙烯气体标准物质具有良好的均匀性和长期稳定性，其技术指标符合相关检测标准要求，可满足固定污染源排放监测、职业卫生检测以及环境空气质量监测等

领域的环境计量检测需求，并为相关仪器设备检定/校准提供可靠的量值溯源，具有重要的社会价值和应用价值。

参考文献：（共10篇略）