

食品添加剂二氧化碳中氧气体标准物质的研究制备

吴梦¹ 李春瑛² 张丽娟^{1*} 张 新² 秦建强³

(1 北京化工大学, 北京, 100029 2 中国计量科学研究院, 北京, 100013 3 北京赛思瑞泰科技有限公司, 北京, 100054)

食品级二氧化碳的产品质量与人们的生活息息相关, 直接影响到人体健康和生命安全, 但我国目前标准——GB 10621—2006《食品添加剂 液体二氧化碳》及所涉及仪器分析定值指标所用的国家标准物质则大部分为空白, 严重制约了我国食品安全领域的发展. 氧含量作为检测食品添加剂二氧化碳的一个重要指标, 目前缺少国家级标准物质. 本文采用称量法制备了 O₂/CO₂系列气体标准物质, 研究了气相色谱最佳分析方法, 并进行了不确定度的评定.

1 O₂/CO₂标准气体的制备

研究中采用国际公认的标准气体制备方法——称量法, 依据 GB/T 5274—2008 制备 O₂/CO₂ 气体标准物质, 在充入一定量的已知浓度气体前后分别用天平称量气瓶, 所充入组分的质量由两次称量读数之差来确定, 先通入 O₂, 再通入稀释气 CO₂, 从而获得二元混合气体 O₂/CO₂. 配气装置由中国计量科学研究院自行研制, 称量装置为日本 Kyoto 公司 H 2-30K 机械天平 (30 kg 1 mg), 瑞士 Mettler 公司 SB-16001 电子天平 (16 kg 0.1 g). 由于预配气体物质的量分数均不超过 100×10⁻⁶ mol/mol, 所以需要多次稀释完成.

根据食品添加剂国家标准中氧含量≤30×10⁻⁶ mol/mol 的需求, 配制了如下 O₂/CO₂ 标准气体: 10×10⁻⁶ mol/mol 4 瓶; 30×10⁻⁶ mol/mol 4 瓶; (2、5、8、45、80、100)×10⁻⁶ mol/mol 各 1 瓶. 其中氧含量为 (30、45、80、100)×10⁻⁶ mol/mol 的标准气体是通过 3 次稀释制备的, 氧含量为 (2、5、8、10)×10⁻⁶ mol/mol 的标准气体是通过 4 次稀释制备的.

1.1 重量制备不确定度评定

称量组分质量的不确定度 i 组分质量称量的不确定度为: $\Delta m_i = \sqrt{2\Delta P + \Delta b_i + \Delta F_i + W}$. 根据表 1 各参数不确定度, 代入上式, 当 $m_i \leq 50$ g 时, $\Delta m_i = 8.9$ mg 取 0.01 g 当 50 g < $m_i \leq 1000$ g 时, $\Delta m_i = 18.5$ mg 取 0.02 g

表 1 称量过程各参数不确定度

参数	定义	标准不确定度	参数	定义	标准不确定度
ΔP	天平变动性	3.2 mg	ΔF_i	气瓶和砝码浮力修正值	砝码修正: 50g< m_i ≤1000g时为 4mg 气瓶体积变化: 充气压力 3 MPa时为 3mg
Δb_i	砝码修正	m_i < 50 g时为 0.4mg 50 g≤ m_i ≤1000g时为 3mg		W	气瓶机械磨损

原料气体各组分纯度的不确定度 表 2 为制备二氧化碳中氧气体标准物质所用的高纯氧和高纯二氧化碳纯度分析结果.

表 2 高纯氧和高纯二氧化碳原料气体纯度分析结果 (10⁻⁶ mol/mol)

杂质名称	Ar	N ₂	THC	CO ₂	H ₂ O	H ₂	ΣC _i	纯度 $P/\%$ (mol/mol)
O ₂ (20112)	≤ 2.00	≤ 0.20	≤ 0.01	0.55	≤ 2.00	≤ 0.01	≤ 4.77	99.999 ± 0.002

杂质名称	N ₂	THC	CO	H ₂ O	H ₂	O ₂	ΣC _i	纯度 $P/\%$ (mol/mol)
CO ₂ (0361)	2.83	≤ 0.01	≤ 0.01	5.17	≤ 0.01	0.94	≤ 8.97	99.999 ± 0.002
CO ₂ (294222)	1.21	≤ 0.01	≤ 0.01	4.40	≤ 0.01	0.16	≤ 5.80	99.999 ± 0.002

原料气体纯度的不确定度: 所用高纯氧纯度为 (99.999 ± 0.002)%, 即组分气体纯度的标准不确定度为 0.001%.

稀释气体的不确定度: 对于配制 30×10⁻⁶ mol/mol 气体标准物质, 选取了氧含量为 0.94×10⁻⁶ mol/mol, 分析不确定度为 10% 的高纯二氧化碳作为稀释气体, 则稀释气体纯度分析的标准不确定度为 5%, 对于 30×10⁻⁶ mol/mol 二氧化碳中氧标准气体其纯度分析的标准不确定度为 (0.94×5%/30) 0.16%; 对于配制 10×10⁻⁶ mol/mol 气体标准物质, 选取了氧含量为 0.16×10⁻⁶ mol/mol, 分析不确定度为 10% 的高纯二氧化碳作为稀释气体, 则稀释气体纯度分析的标

2010 年 3 月 1 日收稿.

* 通讯联系人, E-mail: dazlj@126.com

准不确定度为 3%，对于 $10 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 二氧化碳中氧标准气体其纯度分析的标准不确定度为 $(0.16 \times 3\% / 10) 0.08\%$ 。在标准气体的定值过程中，稀释气体中的氧含量将叠加到最终定值的结果中。

1.2 重量制备不确定度计算

本研究中三次稀释气体以瓶号 476084 标称值为 $31.12 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 标准气体为例进行重量制备不确定度计算，四次稀释气体以瓶号 476972 标称值为 $10.60 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 标准气体为例进行重量制备不确定度计算。表 3 为两瓶气各次稀释所需原料气质量及浓度计算结果。

表 3 各次稀释所需原料气质量及浓度计算结果

稀释次数	三次稀释配制 $31.12 \times 10^{-6} \text{ O}_2/\text{CO}_2$			四次稀释配制 $10.60 \times 10^{-6} \text{ O}_2/\text{CO}_2$			
	一次	二次	三次	一次	二次	三次	四次
样气质量 /g	13.562	16.952	18.160	13.724	15.868	36.938	36.366
稀释气质量 /g	568.406	491.483	605.077	572.988	498.800	224.166	444.866
物质的量分数	3.177%	0.1068%	31.12×10^{-6}	3.189%	991.6×10^{-6}	140.3×10^{-6}	10.60×10^{-6}

根据 GB/T 5274—2008 求得瓶号 476084 标称值为 $31.12 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 标准气体三次稀释不确定度 $\leq 0.19\%$ ，即三次稀释称量引入的不确定度为 0.19% ($k=2$)。实际上 0.19% 是扩展不确定度，因此称量的相对标准不确定度为： $0.19\% / 2 = 0.095\%$ 。由于该瓶标准气体制备过程中选用的二氧化碳稀释气体本底氧含量为 0.94×10^{-6} ，所以该组分定值结果为： $31.12 \times 10^{-6} + 0.94 \times 10^{-6} = 32.06 \times 10^{-6}$ 。

根据 GB/T 5274—2008 求得瓶号 476972 标称值为 $10.60 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 标准气体四次稀释不确定度 $< 0.21\%$ ， $k=2$ 此称量的相对标准不确定度为： $0.21\% / 2 = 0.10\%$ 。由于该瓶选用的二氧化碳稀释气体本底氧含量为 0.16×10^{-6} ，所以该组分定值结果为： $10.60 \times 10^{-6} + 0.16 \times 10^{-6} = 10.76 \times 10^{-6}$ 。

2 分析方法

2.1 PDH 1D 实验条件的选择

本研究选用 SYSTECH LRT-660 气相色谱 PDH 1D 进行 O_2/CO_2 气体标准物质的分析比对研究。该气相色谱仪配有两根色谱柱，硅胶柱为预柱，5A 分子筛柱为分离柱。5A 分子筛主要用于分离永久性气体，对氧气能够很好地分离，但是对 CO_2 具有不可逆的吸附作用。而硅胶柱为强极性色谱柱，能够分离空气、 CH_4 和 CO_2 ，但 O_2 、 N_2 、CO 合为空气峰，无法分离。所以对于高纯二氧化碳中的微量氧，选用硅胶柱作为预柱，排空 CO_2 ；分子筛柱作为分析柱分离氧及其它组分。根据标准谱图，各种物质在硅胶柱上的出峰顺序为 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、CO、 CO_2 。同时，仪器中配置了一个四通阀和一个六通阀。六通阀用于进样，四通阀用于控制硅胶柱排空 CO_2 主体组分，所以四通阀的切换时间只和 CH_4 、 CO_2 在硅胶柱中的保留时间有关。为了消除 CO_2 的干扰，通过设置阀切换时间来提高分离效率。在初始条件下，只配置一根硅胶柱，根据各组分的出峰顺序和保留时间，设置阀切换时间：初始状态下 (0min) 六通阀开、四通阀关，0.2min 六通阀关，0.8min 四通阀开。

选择以下实验条件进行优化，实验结果表明，用 PDH 1D 分析 O_2/CO_2 的最佳实验条件为：5A 分子筛柱柱温：120℃，检测器温度：120℃，柱流速：60ml·min⁻¹，样品流速：150ml·min⁻¹。

2.2 方法精密度和检测限

O_2/CO_2 气体标准物质在相同条件下，不同时间重复测量 6 次获得方法精密度的。当 O_2/CO_2 标准气体的物质的量分数为 $10 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 时，其方法精密度的最大值为 0.17% ，则分析方法的不确定度为 $(0.17\% / \sqrt{6}) = 0.07\%$ ；当 O_2/CO_2 标准气体的物质的量分数为 $30 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 时，其方法精密度的最大值为 0.39% ，则分析方法的不确定度为 $(0.39\% / \sqrt{6}) = 0.16\%$ 。使用 $2.017 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ O_2/CO_2 气体标准物质对该仪器检测能力和检测限进行了考察，使用 SYSTECH LRT-660 气相色谱仪的检测限可达到测量 $10 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$ O_2/CO_2 的能力。对于氧含量为 $(2-10) \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 ，线性方程相关系数为 0.99997；对于氧含量为 $(30-100) \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 ，线性方程相关系数为 0.99998。

综合气体标准物质重量配制和分析方法两部分， O_2/CO_2 的合成标准不确定度计算公式为：

$$u_c = \sqrt{(u_{\text{组合}})^2 + (u_{\text{称量}})^2 + (u_{\text{稀释}})^2 + (u_{\text{分析方法}})^2}$$

经计算，标称值为 $30 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 合成标准不确定度为 0.25% ，扩展不确定度 0.50% ， $k=2$ 标称值为 $10 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的 O_2/CO_2 合成标准不确定度为 0.15% ，扩展不确定度 0.30% ， $k=2$ 。

系列 O_2/CO_2 气体标准物质的扩展不确定度均在 1% 以内，达到了预期水平。采用气相色谱脉冲放电式氦离子化检测器分析二氧化碳中微量氧，方法精密度小于 0.40% ，检测限为 $10 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$ 满足 O_2/CO_2 标准气体定值要求。