

FTIR 在气体标准物质研究中的应用



王德发^{1,2}, 周枫然¹, 叶菁^{1,2}, 张体强^{1,2}, 曾武³, 韩桥¹

1. 中国计量科学研究院, 北京 100029
2. 国家气体产品质量监督检验中心, 北京 100029
3. 中计华量环境科技河北有限公司, 石家庄 050000

【摘要】 气体标准物质在气体测量领域有广泛的应用, 为实现测量结果溯源至国际单位制 SI 发挥了重要的作用。在气体标准物质研制过程中离不开气体成分的测量, 测量方法除了色谱法、质谱法外, 光谱法也被广泛应用。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 是一种光谱测量技术, 它可以用于原料气体的纯度分析和气体标准物质特性组分和干扰组分的精确测量。介绍了采用 FTIR 测量几种原料气体中杂质的应用实例, 以及在气体标准物质质量值测量和国际比对中的一些应用。研究显示 FTIR 比较适用于活泼性组分的测量和多组分的同步测量, 测量过程操作相对简单, 不需要像 GC 或 GCMS 那样对色谱柱或者色谱参数进行复杂的优化和控制; FTIR 同样适用于稳定性气体的测量, 例如在温室气体测量中也可以获得较高的重复性和准确性。除此之外, 准确的测量结果与所使用的校准方法有关, 使用单点精确匹配校准或双点校准, 同时采用“参考-样品-参考”的交替测量序列, 可以获得相对准确的测量结果。

【关键词】 气体; 标准物质; 傅里叶变换红外光谱; 纯度; 目标组分; 测量; 校准

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2020.9041

【引用本文】 王德发, 周枫然, 叶菁, 等. FTIR 在气体标准物质研究中的应用 [J]. 计量科学与技术, 2021, 65(5): 67-76.

Application of FTIR in the Research on Gas Reference Materials

WANG Defa^{1,2}, ZHOU Fengran¹, YE Jing^{1,2}, ZHANG Tiqiang^{1,2}, ZENG Wu³, HAN Qiao¹

1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China
2. National Center for Quality Supervision and Inspection on Gas Products, Beijing 100029, China
3. Zhongjihualiang Environmental Technology Hebei Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China

【Abstract】 Gas reference materials are widely used in gas measurement and play an important role in achieving traceability of measurement results to the SI units. The measurement of gas composition is indispensable in the development of gas reference materials. Besides chromatography and mass spectrometry, spectroscopy is also widely used. Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) is a spectrum measurement technology that can be used for purity analysis of raw gases and accurate measurement of characteristic components and interference components of gas reference materials. This paper introduces the applications of FTIR in the measurement of impurities in several kinds of raw gases, and some applications in the property value measurement and international comparison of gas reference materials. The results show that FTIR is more suitable for the measurement of active components and simultaneous measurement of multiple components. The operation of the measurement process is relatively simple and does not require complex optimization and control of the chromatographic column or chromatographic parameters as in GC or GCMS. FTIR is also suitable for the measurement of stable gases. For example, it can obtain high repeatability and accuracy in the measurement of greenhouse gases. This paper points out that the accurate measurement results are related to the calibration method used, and relatively accurate measurement results can be obtained by using single-point exact-match calibration or two-point calibration, with an alternating measurement sequence “reference-sample-reference”.

【Key words】 gas, reference material, Fourier Transform infrared spectroscopy, purity, target component, measurement, calibration

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFF0201101); 中国计量科学研究院基本科研业务费重点领域项目 (AKYZD2008)。

作者简介: 王德发 (1977-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 气体计量, 邮箱: wangdf@nim.ac.cn。

0 引言

气体成分测量涉及环境、能源、工业生产的多个领域,例如:温室气体测量、环境空气中的气态污染物监测、天然气成分测量、工业气体产品的质量检测、电子特气中微量杂质的测量、有毒有害气体泄漏预警监测等。为了获得准确的测量结果,需要借助气体标准物质对仪器进行校准,对方法进行验证,对测量过程进行期间核查。可以说,气体标准物质的量值准确对获得可靠的气体测量结果发挥了重要的作用^[1],是测量结果溯源至国际单位制 SI 的重要载体。

气体标准物质的制备有称量法^[2-6]、微量转移法^[7]、注射法^[8]、动态发生法^[9]和动态稀释法^[10]等多种手段,而称量法因其技术成熟、操作方便得到了广泛的应用,对应的 ISO 标准^[11]和国家标准^[12]也为使用该方法制备量值准确的标准气体提供了理论参考。称量法制备气体标准物质定值的不确定度来源包括气体质量的称量^[13]、气体分子质量^[14]、原料气体纯度^[15-16]、量值核验^[17-18]、气瓶吸附^[19]和稳定性^[20]等。

在这些影响因素中,原料气体纯度分析、量值核验、气瓶吸附和稳定性研究都与气体浓度测量有关,是气体标准物质研制过程中的重要环节。有关气体分析的国家标准中对原料气体的纯度分析提出了差别化对待的要求,将纯气中的杂质分为重要杂质、关键杂质和其它既不关键也不重要的杂质,对于重要杂质和关键杂质要提供具有计量溯源性的检测结果^[21]。我国气体标准物质研制技术规范要求,气体标准物质研制要有精密度和灵敏度满足要求的测量方法^[22]。国家一级标准物质研制技术规范也要求选择不低于定值方法精密度和具有足够灵敏度的测量方法^[23]。国际和国内关于称量法制备气体标准物质的相关标准中都提出标准气体的组成应通过实验验证,以证实从气瓶采集到标准气体组成与用称量法计算得到的混合气体组成的一致性,只有经过实验验证后方可溯源到 SI 单位,而且验证的不确定度贡献也建议考虑到标准物质定值的不确定度当中^[11,12]。由此可见,建立准确的气体浓度测量方法对于气体标准物质的研制至关重要。

气体标准物质制备过程中采用的分析测量方法根据测量目标的不同可以有不同的选择,通常来说微量水分的测量可以采用光谱、电化学或者露

点法^[24,25];对于微量氧可以采用电化学原理的微量氧仪^[26];对于其它气体成分的测量,气相色谱类的仪器被广泛使用^[27,28],在线直读式光谱类仪器在气体标准物质研制中也逐渐被普遍采用^[29]。

近年来,傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术在气体成分检测方面有广泛的应用,FTIR 的优点是:检测响应时间短,有利于对动态过程和瞬间变化的研究,能够在线连续测量;利用计算机储存和多次累加扫描,提高信噪比,可以进行物质的痕量测定;分辨率高,可以同时多种组分进行定性定量分析^[30]。在气体测量方面,由于采用怀特池,透射光在气体池内的镜面间多次反射,可以大大提高目标组分对光的吸收强度,从而提高了检测的灵敏度^[31]。鉴于 FTIR 的多项技术优势,在气体标准物质研制方面,该方法也逐渐应用于原料气体纯度分析、目标组分的核验和检测等环节。本文就 FTIR 在气体标准物质研究中的应用进行简要综述。

1 FTIR 在原料气体纯度分析中的应用

傅里叶变换红外光谱技术具有较大的光谱测量范围,通常 FTIR 可以提供 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的扫描范围,大多数气体分子在该范围内都存在光谱吸收现象,所以 FTIR 可以同时多个气体组分进行测量,并且能够同时进行定性和定量,这就大大方便了原料气体的纯度分析工作,因为一瓶用于气体标准物质制备的原料纯气通常含有多个杂质,采用 FTIR 测量技术可以大大提高测量的效率。最典型的应用是测量一氧化氮纯气中的杂质。一氧化氮是一种活泼性较强的气体,该纯气中通常含有 N_2O 、 NO_2 、 CO_2 和 HNO_2 等杂质组分,虽然采用气相色谱法可以测量 N_2O 和 CO_2 ,但是 NO_2 和 HNO_2 等杂质非常难用气相色谱法测量。采用 FTIR 的方法就可以同时对这些组分进行检测,并且进行定量测量。图 1 是 FTIR 测量一氧化氮纯气的典型谱图,其中可以看到 N_2O 、 NO_2 、 CO_2 和 HNO_2 等组分与主组分 NO 的近红外吸收峰之间没有明显的重叠,NO 不会影响到这些杂质组分的测量。王德发等人用 NICOLET 5700 型 FTIR,配备 MCT 检测器和可调光程的红外气体池,精确定量测量了一氧化氮纯气中的二氧化氮和氧化亚氮杂质,测量结果的相对扩展不确定度分别为 5%^[32]和 3%^[33]。

在氮中一氧化氮国际比对^[34]中,中国和日本的国家计量院都汇报了采用 FTIR 测量一氧化氮纯气

的结果,其中浓度相对较大的杂质是 N_2O 和 NO_2 。对比结果显示,中国、日本等国家计量院在本次比

对中取得了良好的国际等效度,这与准确的纯度分析是分不开的。

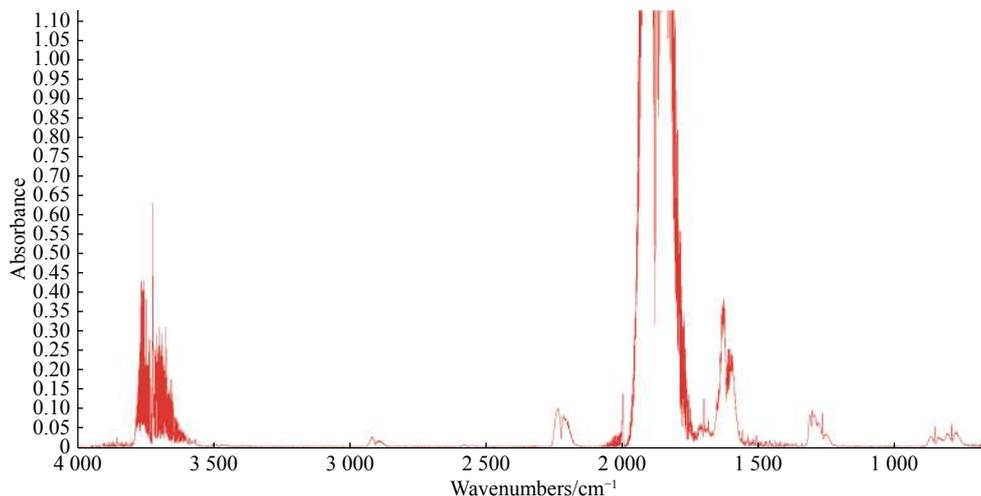


图 1 FTIR 测量一氧化氮纯气的典型谱图

Fig.1 Typical spectrogram of NO pure gas measurement by FTIR

二氧化氮气体标准物质的研制除了可以采用称量法,通过一氧化氮纯气加氧气稀释制备得到外,还可以采用二氧化氮渗透管,通过动态发生的方法制备得到。国际计量局(BIPM)就建有基于磁悬浮称量技术的动态发生系统,发生出高浓度的二氧化氮气体,并经过气体稀释,得到不同低浓度的二氧化氮标准气体。在氮中 $10 \mu\text{mol/mol}$ 二氧化氮国际比对中^[35],BIPM 利用 FTIR 测量了二氧化氮气体中含有的微量硝酸杂质,并扣除该杂质后获得精确的二氧化氮标准浓度值。图 2 是高浓度二氧化氮气体的 FTIR 测量谱图。

氨气是环境空气中的一个重要污染物。研制氨气标准物质时,常常使用纯氨气作为原料^[36],其中微量水分是纯氨气中一个极为重要的杂质,Funke 等人利用 FTIR 技术分别测量液相和气相超纯氨中的微量水分杂质,结果显示液相氨的分析给出了一个稳定且具有代表性的水分值,而气相的水分测量结果在很大程度上取决于取样时间、流速、温度、混合状态和钢瓶的大小^[37]等因素。

FTIR 技术还可以用于硫化物纯气的品质检测。图 3 显示了两个批次硫化氢纯气的测量结果,1#纯气中只发现了少量的 CO_2 和 CS_2 杂质;2#纯气中除了发现了大量的 CO_2 和 CS_2 杂质外,还发现了大量的 CH_4 和 COS 杂质。经过与 CH_4 标准气体的谱图进行比较,2#纯气中仅 CH_4 杂质的含量就达到 $2\% \text{ mol/mol}$ 。由此可见,1#纯气的品质显著好于

2#纯气,在研制硫化氢气体标准物质时,应该选择 1#纯气。图 4 是 COS 纯气的 FTIR 典型光谱图,其中能看到 CO_2 、 CS_2 和 SO_2 杂质,这些杂质可能是 COS 纯气生产过程中的副产物。

尹强等人在研制氨中三氟化氮气体标准物质时,采用 Tensor 27 型 FTIR 对高纯 NF_3 进行定性分析,实验所得谱图与 NIST 标准数据库谱图进行对比,得到实验所得谱图与 NIST 给出的谱图相匹配,证明原料气主要成分为 NF_3 ^[38]。谢腾升等人建立了 NF_3 纯气中的 HF 杂质测量的 FTIR 方法,为避免检测过程中水蒸气的掩盖作用,选定在 4038.96 cm^{-1} 处的红外光谱吸收峰作为 HF 分析的定量标准峰,并据此建立起 HF 吸光度-浓度的标准曲线,数据显示测量结果的相对标准偏差均低于 2% ^[39]。

CF_4 不仅是一种重要的温室气体,而且也是一种重要的电子气,研制其标准物质时同样需要对其中的杂质进行测量。 CF_4 纯气中常伴有 NF_3 杂质,测量 NF_3 杂质可以采用气相色谱法,但是 NF_3 与 CF_4 的沸点相差仅 $1 \text{ }^\circ\text{C}$,且二者的分子大小和极性相近,对于色谱分离是一个挑战。张洪彬等人采用 GCMS 的方法测量 NF_3 和 CF_4 ,发现在 27 m 长度 Pora Q PLOT 色谱柱上这两个组分不能完全分离,而且不论如何改变柱温和柱头压,均不能将其完全分离,只有通过选择特征离子的方式屏蔽掉一个组分,才能实现对另外一个组分的测量^[40]。中国计量科学研究院采用 GCMS 方法,配备 60 m 长的 GS-GASPRO,在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$

的较低柱温下,选择离子 71 进行检测,可以测量到 NF_3 ,但是 NF_3 的色谱峰与 CF_4 的色谱峰的保留时间依旧较近。图 5 展示的就是三瓶不同的 CF_4 纯气中 NF_3 的测量结果,可以看出 405369#气瓶中的杂质含量较高。但采用 FTIR 测量同样三瓶 CF_4 纯气时, NF_3 的特征吸收峰与 CF_4 的特征吸收峰没有明显的重叠,根据 NF_3 吸收峰的强弱可以直接判断出 NF_3 杂质含量的高低。如图 6 所示,405369#气瓶中的杂质含量显著高于另外两瓶气体,该测量结果与 GCMS 的测量结果相同。由此可见,当测量 CF_4 纯

气中的 NF_3 杂质时,FTIR 方法更简单便捷,不必花费大量的时间用于色谱柱的选择和色谱条件的优化,比色谱方法更具有优势。

2 FTIR 在目标组分量值检测中的应用

气体标准物质研制过程中常常需要对特性量组分或者重点干扰物等目标组分进行测量。FTIR 技术测量目标气体组分时,具有简便直接、不需分离、干扰因素少等特点,可以作为色谱等测量手段的重要补充。

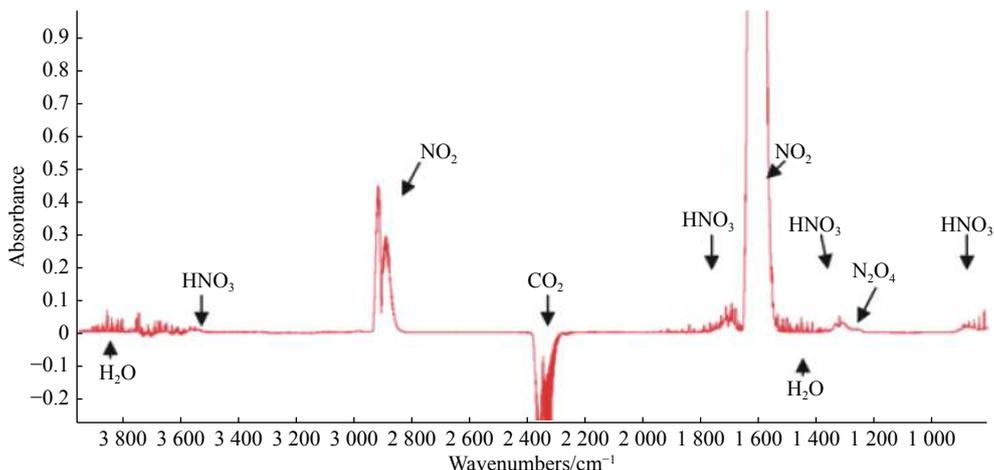


图 2 高浓度二氧化氮气体的 FTIR 测量谱图
Fig.2 FTIR spectrogram of high concentration NO_2

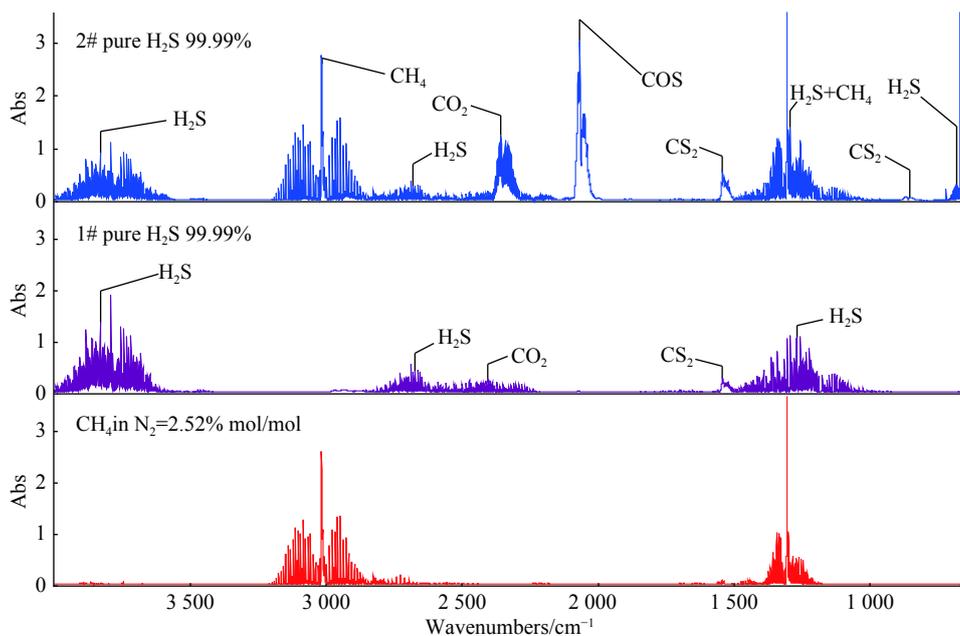


图 3 硫化氢纯气 FTIR 测量结果的比较
Fig.3 Comparison of FTIR measurement results of H_2S pure gas

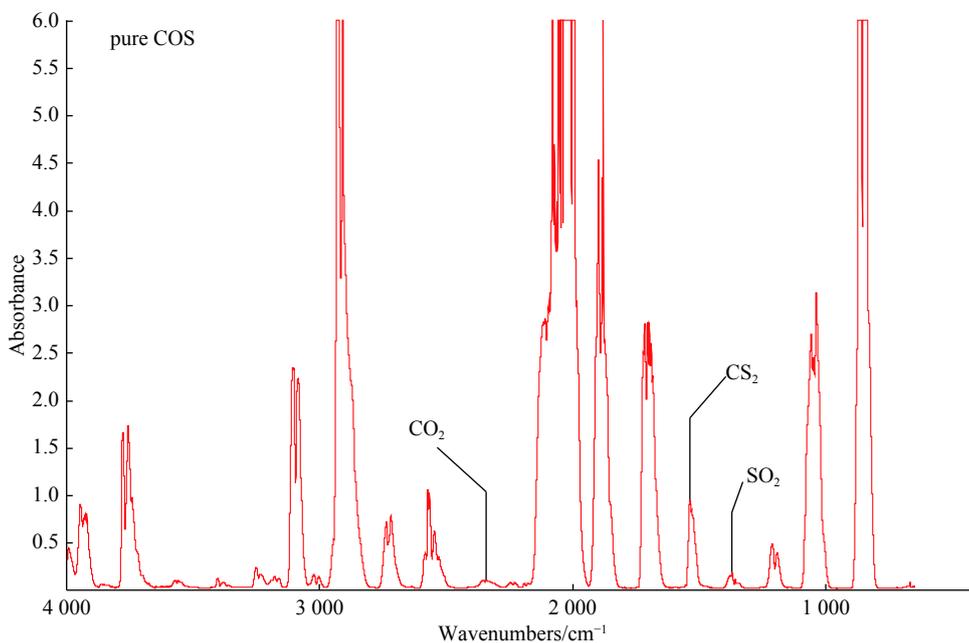


图 4 COS 纯气的 FTIR 测量典型谱图

Fig.4 Typical spectrogram of COS pure gas measurement by FTIR

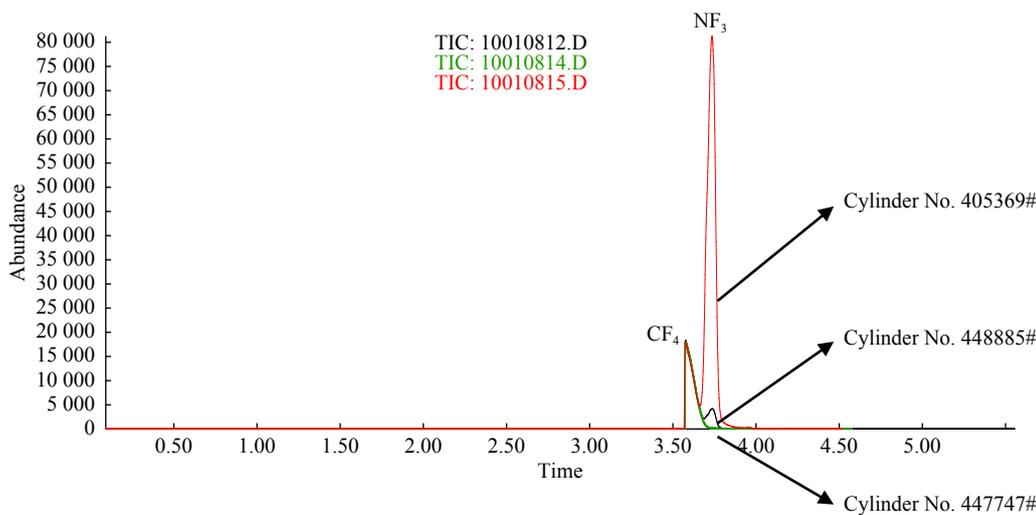


图 5 GCMS 法测量三瓶 CF₄ 纯气的典型谱图

Fig.5 Typical chromatogram of CF₄ pure gas in three cylinders by GCMS measurement

二氧化氮是重要的环境空气污染物,王德发等人在进行二氧化氮气体标准物质研究时,采用 FTIR 法进行标准气体压力稳定性和长期稳定性考察^[41]。使用 NICOLET 5700 光谱仪,配备 MCT 检测器,分辨率 4 cm⁻¹,扫描 256 次,选择 2939.030 ~ 2815.606 cm⁻¹ 波数范围内的 NO₂ 的特征吸收峰进行定量测量。结果显示,该标准物质定值的相对扩展不确定度为 2%(k=2)。采用该方法测量市售的二氧化氮标准气体时,在谱图中发现了硝酸和四氧化二氮的特征吸

收峰,说明该标准气体中含有硝酸和四氧化二氮杂质,王德发等人指出虽然采用化学发光法可以测量二氧化氮,但是当测量样品中成分比较复杂,有明显的基体干扰时,建议使用 FTIR 方法;如果待测样品的基体与校正仪器所用的标准气体的基体相同,可以使用化学发光法进行分析检测^[42]。

李剑等建立了一套可精确测量低浓度二氧化氮标准气体的 FTIR 系统^[43]。利用动态稀释法得到不同浓度的二氧化氮标准气体,并采用优化后的 FTIR

对其浓度进行测量,结果显示该方法表现出良好的线性响应、准确性和稳定性。在 10 ~ 100 $\mu\text{mol/mol}$ 范围内,该方法测量结果的相对偏差不超过 1%。

Edgar 等人使用 FTIR 建立了实验室测量二氧化氮和硝酸气体的新方法^[44]。该方法基于 HITRAN 数据库合成的参考谱图进行定量测量,对于 10 $\mu\text{mol/mol}$

二氧化氮气体测量的相对标准不确定度是 3.4%,此不确定度主要来源于数据库谱线强调的不确定度(3%)的贡献,该方法的测量结果与用标准气体进行校准测量的结果存在约 5% 的相对偏差。此方法还可以用于测量 200 nmol/mol 硝酸气体,测量结果的相对标准不确定度是 11%。

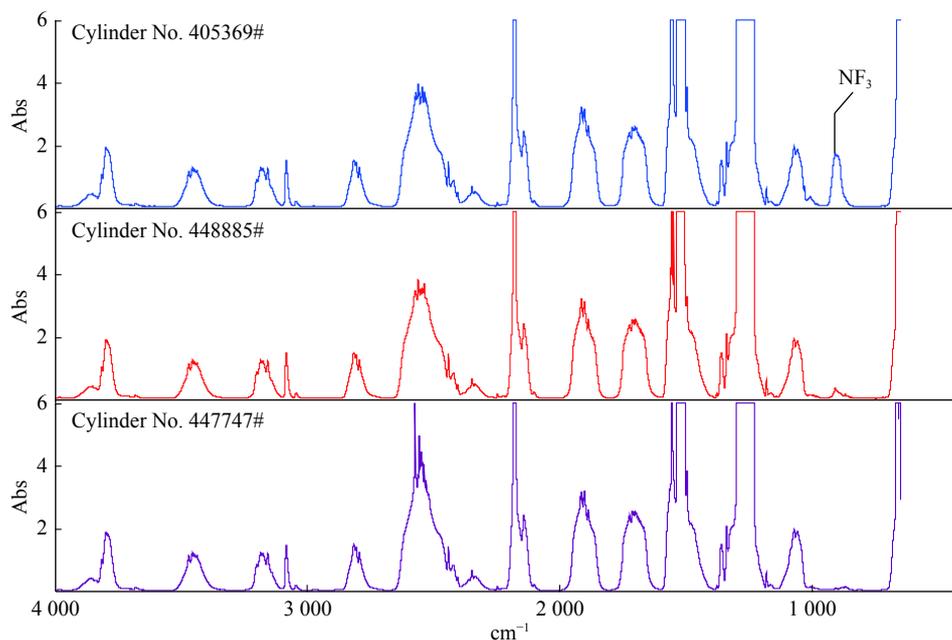


图 6 FTIR 法测量三瓶 CF_4 纯气的典型谱图

Fig.6 Typical spectrogram of CF_4 pure gas in three cylinders by FTIR measurement

于庆伟等人在氮中微量氯化氢标准气体的研制过程中,采用了配备可调光程气体池的 FTIR 测量标准气体中的硫化氢含量^[45]。为尽量减少测量过程中对氯化氢的吸附,对所使用的不锈钢气体池进行了 Ni 处理,并使用经过特殊处理的进样管线,且在进样前先对进样系统进行预饱和处理。采取这些措施,可以控制氯化氢进样过程中的吸附,重复进样的相对标准偏差在 1% 以内。此方法已用于氯化氢标准气体的均匀性和稳定性等检验。

六氟化硫气体作为绝缘保护材料被广泛应用于电气设备中,该纯气中含有的杂质浓度过高会影响到其绝缘保护的效果,甚至造成严重运行事故。六氟化硫纯气中含有多种杂质,这些杂质的测量离不开相对应的气体标准物质。 SF_4 组分因为具有较强的反应活性,其气体标准物质的研制难度比较大。王德发等人采用称量法制备了氦气中 100 $\mu\text{mol/mol}$ SF_4 标准气体,并采用气相色谱法、气相色谱质谱联用和 FTIR 光谱法分别测量该标准气体,结果显

示不论是气相色谱法还是气相色谱质谱联用法, SF_4 流出色谱柱时都已经转化为 SOF_2 组分,可能是因为 SF_4 本身的活泼性,与分析系统中存在的微量水分发生反应生成了 SOF_2 。当使用 FTIR 测量时,可以明显看到 SF_4 的特征吸收峰,峰位置与 SOF_2 的峰位置不同,所以 FTIR 方法避免了色谱法中的因素干扰,更加适用于 SF_4 标准气体的测量^[46],这也为研制氮中多组分硫氟化物气体标准物质提供了可能。

气体标准物质是气体成分测量中计量溯源的载体,计量溯源性是指通过文件规定的不间断的校准链,测量结果与参照对象联系起来特性;计量溯源性要求建立校准等级序列^[47]。国际实验室认可合作组织(ILAC)认为确认计量溯源性的要素之一是向国际测量标准或国家测量标准的不间断的溯源链^[48]。ISO 组织和中国国家标准化管理委员会都给出了相关的标准。ISO 标准中指出国家计量院(NMI)采用其基准方法复现的物质量分数浓度的混

合气体才能作为溯源链中的最高测量标准,其它机构只能通过 NMI 获得计量溯源性;NMI 要通过国际关键比对保持其最高测量标准的国际等效度^[49],实现溯源至 SI 单位。

为实现世界各国计量标准的国际等效性,BIPM 组织了多次各国计量院之间标准气体的国际比对,FTIR 在气体国际比对的精密测量中发挥了重要的作用。在氮中 2 μmol/mol 甲醛国际比对^[50]中,甲醛的参考标准来源于扩散管动态发生技术,以 FTIR 为检测手段,为各国比对样品中的甲醛进行赋值。对 14 个标称浓度 2 μmol/mol 瓶装氮中甲醛气体进行测量时,发现气体中还含有三聚甲醛杂质(浓度约 0.02 μmol/mol)、一氧化碳杂质(浓度 0.2 ~ 0.35 μmol/mol)、水分杂质(浓度 0.3 ~ 3.3 μmol/mol)和二氧化碳杂质,如图 7 所示。测量结果显示,该方法对 2 μmol/mol 甲醛赋值结果的标准不确定度为 0.004 μmol/mol,同时长期稳定性研究显示瓶装甲醛气体的量值呈现逐渐下降的趋势。

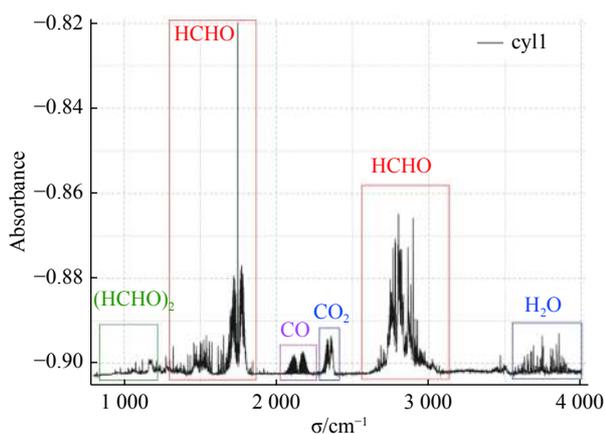


图 7 FTIR 测量甲醛标准气体的典型谱图
Fig.7 Typical spectrogram of HCHO standard gas measurement by FTIR

在空气中二氧化碳国际比对^[51]中,BIPM 采用配有 10.01 米怀特气体池的 FTIR 测量钢瓶装空气浓度水平的二氧化碳标准气体,相对标准不确定度可达 0.009%。比对结果显示对于 380 μmol/mol 二氧化碳标准气体,中国、韩国、日本、英国国家计量院和国际气象组织实验室都取得了优于 0.06% 的国际等效度。比对报告中同时提到,当使用 FTIR 测量二氧化碳时,需要注意同位素丰度的影响,1‰的 δ¹³C 差异可导致 0.004 μmol/mol 的偏差;1‰的 δ¹⁸O 差异可产生 0.002 μmol/mol 的偏差^[52]。

在氮中一氧化氮国际比对^[34]中,FTIR 技术被

用于测量各国计量院研制的一氧化氮标准气体中的二氧化氮、氧化亚氮和水分杂质,而且这些杂质的存在导致使用化学发光法和紫外光谱法测量同一瓶样品时存在偏差,所以比对参考值的确定基于紫外光谱法而不是化学发光法的测量结果。令人意外的是,在本次比对中有一家实验室的一氧化氮标准气体中存在氯化氧氮杂质(NOCl),这也是通过 FTIR 发现的。

在氮中 10 μmol/mol 二氧化氮国际比对中^[35],BIPM 利用 FTIR 建立了精确测量 10 μmol/mol 二氧化氮标准气体的方法,数据显示该方法测量结果的标准不确定度为 0.04 μmol/mol,为各参加实验室的比对样品提供了参考值。

3 FTIR 测量气体浓度的校准方法

FTIR 测量气体浓度,采用的测量系统主要有三种光学配置:将样品封于样品池的封闭光程 FTIR 检测系统、无样品池的开放光程 FTIR 主动式检测系统和开放光程的 FTIR 被动式遥测系统。对于气体标准物质,通常采用配有气体样品池的 FTIR 检测系统。

FTIR 测量气体浓度的根本原理为 Beer 定律,组分对光的吸收强度与组分的体积浓度相关,而气体的体积浓度与气体的压力和温度相关。所以当测量气体池中气体组分的浓度时,需要保持气体池内气体的压力和温度在固定的量值,必要时还需要根据温度和压力对 FTIR 的峰值高度或峰面积进行修正^[33],一般商用的在线 FTIR 气体测量设备都配有自动的温度和压力修正。采用连续吹扫的进样方法,可以使气体的压力相对稳定,测量结果也更精确^[53]。

对于 FTIR 的定量分析测量,徐亮在其论文^[54]中指出,最简单也最传统的定量分析方法,就是测量吸收光谱中某个频率上的峰值高度,或者求一个有限频率范围内的峰值积分面积。如果已知吸收系数,通过 Beer 定律就可以计算得到气体中目标组分的浓度。另外一种方法是差谱法,从样品谱图中减去某标度因子下的标准谱图,通过调节标度因子,使差减后的谱图中只剩下噪声,根据标度因子计算目标组分的浓度。经典最小二乘法(CLS)已经成为大气光谱定量分析的最常用方法之一。CLS 可以对每个用于分析目标气体的合适波段范围的频率提供一组线性方程。用混合物的单组分校准光谱的线性

组合去拟合测量光谱,使每个频率上的残差平方和为最小,经过最佳拟合后,每种吸收体的估计值就是定量结果。偏最小二乘法(PLS)与CLS类似,也是由校正基光谱的谱线组合为基础,通过拟合测量光谱和校正基光谱求出最优解。PLS与CLS相比优点明显,比如在分析样品时,可对只感兴趣的组分进行定量分析,而其它组分可以暂时不考虑。

以上方法都基本默认仪器观测条件下的吸光度与浓度不偏离 Beer 定律,但是使用 FTIR 进行吸收光谱测量时通常并不能忽略非线性偏离 Beer 定律的情况。李相贤等人建立了基于非线性最小二乘法反演的 FTIR 方法,测量 CO、CO₂、N₂O 和 CH₄,采用了由 HITRAN 数据库拟合得到的标准吸收谱^[55]。但是该方法的误差来源包括了光路长度测量的误差和 HITRAN 数据库中提供的线强度误差等因素,例如 CO 的误差在 2% 左右^[54]。HITRAN 等数据库收集的分子跃迁线强度数据大部分来自于理论计算^[56],不确定度通常大于 1%,少部分实验数据的不确定度也相对较高,普遍大于 0.3%^[57]。

上文提到 Edgar 等人基于 HITRAN 数据库,使用 FTIR 测量二氧化氮和硝酸气体的标准不确定度是 3.4% 和 11%。夏玲君等人采用改进的 FTIR 系统测量 CO₂、CH₄、N₂O 和 CO,虽然 FTIR 主机具有良好的精密度,但是以仪器自带校正系数估算的测量结果误差较大,尤其是 320 nmol/mol CO 的测量误差达到 40 nmol/mol。如果采用标准气体校准后,测量误差显著减小,这四个组分测量的相对误差分别为 0.03%、0.09%、0.05% 和 0.14%^[53]。由此可见,虽然 FTIR 可以直接使用 HITRAN 等参考数据库定量测量气体组分,但是使用标准气体校准可以获得更准确的结果。

气体标准物质研制中使用 FTIR 测量标准气体的一致性、稳定性和量值比对时,测量方法需要具有较高的重复性和准确性,基于 HITRAN 等参考数据库的定量方法不完全适用于高水平气体标准物质的研制。研制高水平的气体标准物质,如果使用 FTIR 进行测量,最好使用标准气体进行校准,采用比较法测量,以便提高测量结果的准确性,这在历次气体领域的国际比对中都有所体现。

国内外标准中对于气体成分的比较法测量都有描述,其中包括了多项式函数校准^[58,59]、单点和双点校准^[60]等方法。

当采用多项式函数校准时,可选择的函数类型

包括:线性函数、二次多项式、三次多项式、幂函数和指数函数。不管使用哪种函数,都需要采用不同浓度的校准点建立校准函数关系式,有标准给出了各类校准函数推荐的校准点最少数量^[61],如表 1 所示。

表 1 各类校准函数推荐的校准点最少数量
Tab.1 The minimum calibration point recommended for calibration functions

校准函数类型	推荐的校准点最少数量
线性函数	3
二次多项式	5
三次多项式	7
幂函数	5
指数函数	5

相比于其他函数,线性函数的关系式最简单,求解的过程也相对容易,所以在气体测量中应用的相对广泛。但是该方法其实是一个近似方法,某些测量仪器在测量较宽的浓度范围或较高的浓度点时未必体现出完美的线性响应,例如 FTIR,所以在此情况下使用线性校准存在线性假设造成测量误差的风险。另外,提高校准点的数量可以在一定程度上提高线性校准的准确性,一般来说选择 5 个及以上的校准点,可以获得更准确的结果,同时也能相对客观的反映出仪器响应与样品浓度之间的线性度大小。但是该方法需要多个浓度点的参考标准,操作相对费时,而且当仪器存在系统漂移时容易对测量结果产生较大的影响。

单点法,可以分为单点精确匹配校准和普通的单点校准。单点精确匹配校准选用的参考标准相应的组分含量与样品中被测组分含量应在统计学上无显著差异,两者组分含量接近,可忽略仪器非线性的影响,同时要求两者的基体也尽量接近,避免基体效应对测量结果的影响。普通单点校准选用的参考标准中组分含量通常在样品气中组分含量的 90%~150% 范围内,该范围越小,测量的准确性相对越高。普通的单点校准方法实际上是假设了参考点和样品点之间存在了一条过零点的完美的线性函数,该假设对测量结果的准确性是有影响的。可见,单点精确匹配校准的测量结果更准确,而且通过“参考-样品-参考”的交替测量,还能有效抑制系统漂移带来的不利影响,所以在气体领域国际比对中,该校准方法使用的最为广泛^[51]。

ISO 12963 推荐的双点校准包括了空白双点校

准和不包括空白的双点校准,要求样品的浓度在参考标准高低浓度点之间。这两种校准方法都是假设两个校准点之间,仪器的信号响应和组分浓度呈现出完美的线性,但是不需要假设该线性过零点。校准点之间的范围越小,则校准点间的校准函数为线性的可能性越大,测量结果越准确,夏玲君等人用 FTIR 测量 CO₂、CH₄、N₂O 和 CO 就是采用双点校准的方法^[53]。双点校准方法在气体标准物质国际对比中也较为常见^[35]。

当组分浓度范围跨度较大,或者浓度较高时,如果采用 FTIR 测量,则可能会因为非线性响应造成 ISO 12963 推荐的双点法存在一定的测量误差。王德发等人提出了一种基于响应系数(信号响应值与组分浓度的比值)的双点校准方法^[32, 33]。该方法认为当样品点浓度在参考标准的高低浓度点之间时,在此浓度范围内不论仪器是否存在完美线性响应,样品点的响应系数值仍处于参考标准高低浓度点的响应系数值之间,所以根据参考标准的响应系数和矩形分布假设就可以计算出样品点的响应系数,从而计算出样品点的组分浓度值。该方法的优点是不需要假设存在线性响应,但是该方法的测量不确定度受到参考标准的响应系数影响较大,响应系数差异越大,测量结果的不确定度就越大。

总之,每种校准方法都存在一定的假设前提,尤其是当使用 FTIR 测量气体浓度时,应该关注其非线性响应的特点,所以需要根据实际情况,选择合适的校准方法,以获得更加准确的测量结果。

4 结论

气体标准物质在气体测量领域有广泛的应用,为实现测量结果溯源到国家单位制 SI 发挥了重要的作用。在气体标准物质研制过程中离不开气体成分的测量,测量方法除了色谱法、质谱法外,光谱法也被广泛应用。FTIR 是一种光谱测量技术,它可以用于原料气体的纯度分析,气体标准物质特性组分和干扰组分的精确测量。尤其适用于那些活泼性组分的测量和多组分的同步测量,测量过程操作相对简单,不需要像 GC 或 GCMS 那样对色谱柱或者色谱参数进行复杂的优化和控制。FTIR 同样适用于稳定性气体的测量,例如在温室气体测量中也可以获得较高的重复性和准确性。但是准确的测量结果与所使用的校准方法有关,通常使用单点精确匹配校准或双点校准,同时采用“参考-样品-参考”的交

替测量序列,可以获得准确的测量结果。

参考文献

- [1] 王德发,叶菁,王泽璋,等. 环境对标准气体气瓶质量称量的影响[J]. 计量科学与技术, 2020(10): 22-25.
- [2] 张雯,胡德龙. 氮中微量一氧化碳气体标准物质定值影响因素及分析方法的研究[J]. 计量技术, 2014(11): 35-38.
- [3] 王德发,韩桥,张体强,等. 一种新型汽车排气标准物质的研制[J]. 化学试剂, 2020, 42(4): 420-424.
- [4] 刘丽华. 氮中氧气体标准物质研制方法[J]. 计量学报, 2010, 31(5A): 80-83.
- [5] 吴海,马浩森,王振,等. 氮中氯气标准物质的研制[J]. 计量技术, 2018(1): 6-9.
- [6] 姚强,王德发,盖良京,等. 电气设备中保护气体监测用 SO₂F₂ 气体标准物质研制[J]. 计量学报, 2013, 34(6): 607-610.
- [7] 胡树国,王德发,王哲. 微量气体转移技术在重量法制备气体标准物质中的应用[J]. 计量学报, 2013, 34(1): 72-75.
- [8] 周泽义,王德发,胡树国. 挥发性有机气体标准物质的研制[J]. 计量学报, 2008, 29(4A): 215-221.
- [9] 高芳,周泽义,王德发,等. VOCs 吸附管标准物质的研制[J]. 计量学报, 2009, 30(2): 187-192.
- [10] 胡树国,杨圣辉,吴海,等. 稀释法发生低含量硫化氢气体方法的研究[J]. 计量学报, 2011, 32(2): 187-192.
- [11] 欧洲标准化委员会. Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures: ISO 6142-1: 2015[S]. 布鲁塞尔, 2015.
- [12] 国家市场监督管理总局. 气体分析 校准用混合气体的制备第一部分: 称量法制备一级混合气体: GB/T 5274.1-2018[S]. 北京, 2018.
- [13] Yang I, Lee J, Moon D, *et al.* Preparation of Primary Reference Material of Argon in Oxygen by the Gravimetric Method for Application to Thermometry[J]. *Metrologia*, 2017, 54(2): 184-192.
- [14] van der Veen A M H, Hafner K. Atomic Weights in Gas Analysis[J]. *Metrologia*, 2014, 51(1): 80-86.
- [15] Bi Z, Zhou Z, Wang X, *et al.* The Impact of Raw Material Purity on R142b Standard Gas Mixture Preparation[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1010-1012: 394-398.
- [16] 马浩森,吴海,王德发,等. 面积归一法测定萘烯试剂纯度[J]. 计量学报, 2018, 39(5): 736-740.
- [17] Milton M J T, Guenther F, Miller W R, *et al.* Validation of the Gravimetric Values and Uncertainties of Independently Prepared Primary Standard Gas Mixtures[J]. *Metrologia*, 2006, 43(3): L7-L10.
- [18] 王德发,吴海,胡树国. 气体标准物质研制过程中的核验及其不确定度贡献[J]. 计量技术, 2012(9): 21-24.
- [19] Lee S, Kim M, Oh S, *et al.* Determination of Physical Adsorption Loss of Primary Standard Gas Mixtures in Cylinders Using Cylinder-to-cylinder Division[J]. *Metrologia*, 2017, 54(6): L26-L33.
- [20] Rhoderick G C, Lin J. Stability Assessment of Gas Mixtures Containing Monoterpenes in Varying Cylinder Materials and Treatments[J]. *Anal. Chem.*, 2013, 85(9): 4675-85.
- [21] 国家市场监督管理总局. 气体分析 纯度分析和纯度数据的处

- 理: GB/T 38521-2020[S]. 北京, 2020.
- [22] 国家市场监督管理总局. 气体标准物质研制(生产)通用技术要求: JJF 1344-2012[S]. 北京, 2012.
- [23] 国家市场监督管理总局. 一级标准物质技术规范: JJF 1006-1994[S]. 北京, 1994.
- [24] 叶相平. 浅述高纯气体中微量水的分析[J]. *低温与特气*, 2014, 32(3): 33-36.
- [25] Brewer P J, Giesecking B, Ferracci V F, *et al.* International comparison CCQM-K116: 10 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ water vapour in nitrogen[J]. *Metrologia*, 2018, 55(1A).
- [26] 胡树国, 金美兰, 盖良京. 利用脉冲放电氦电离色谱检测高纯气体中微量无机杂质[J]. *计量技术*, 2007(6): 36-38.
- [27] 李佳, 胡树国, 宋栋梁, 等. GC-FID 法测定低含量氟利昂气体标准物质的研究[J]. *计量技术*, 2013(9): 13-16.
- [28] Zhou Z, Han Q, Wang D, *et al.* International comparison CCQM-K101: oxygen in nitrogen - a track B comparison and that the matrix contains argo[J]. *Metrologia*, 2016, 53(1A): 08013.
- [29] 王德发, 刘沂玲, 胡树国, 等. 烟道气国际比中对中低浓度一氧化碳的精确测量[J]. *分析化学*, 2011, 20(4): 33-35.
- [30] 李剑, 王德发, 夏春, 等. 傅里叶变换红外光谱法同步测量气体污染物的研究[J]. *计量技术*, 2018(4): 6-9.
- [31] 程巴阳, 高闽光, 徐亮, 等. 多次反射池 FTIR 光谱法的臭氧浓度反演及其相关性分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(5): 1212-1215.
- [32] 王德发, 苏亚琴. 利用傅立叶变换红外光谱法检测一氧化氮纯气中的二氧化氮杂质[J]. *计量技术*, 2009(11): 14-17.
- [33] 王德发, 周泽义, 刘沂玲, 等. 利用傅立叶变换红外光谱法检测一氧化氮纯气中的氧化亚氮杂质[J]. *化学分析计量*, 2008, 17(6): 18-21.
- [34] Viallon J, Flores E, Idrees F, *et al.* CCQM-K137, nitrogen monoxide (NO) in nitrogen[J]. *Metrologia*, 2020, 57(1A): 08001.
- [35] Flores E, Idrees F, Moussay P, *et al.* Final report on international comparison CCQM-K74: Nitrogen dioxide, 10 $\mu\text{mol/mol}$ [J]. *Metrologia*, 2012, 49(1A): 08005.
- [36] 刘沂玲, 王德发. 氨气体标准物质的研制[J]. *现代测量与实验室管理*, 2010, 18(2): 3-6.
- [37] Funke H H, Raynor M W, Belgin Y, *et al.* Impurities in hydride gases part I: Investigation of trace moisture in the liquid and vapor phase of ultra-pure ammonia by FTIR spectroscopy[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2001, 30(11): 1438-1447.
- [38] 尹强, 黄彦捷, 周阳, 等. 氨中三氟化氮气体标准物质的研制[J]. *化学试剂*, 2019, 41(7): 704-709.
- [39] 谢腾升, 焦培培, 王娟, 等. FTIR 法测定 NF_3 中微量 HF 的分析方法探究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2020, 18(5): 67-71.
- [40] 张洪彬, 韦桂欢, 周升如. 色谱/质谱联用法测定 NF_3 中微量 CF_4 [J]. *质谱学报*, 2001, 22(3): 51-55.
- [41] 王德发, 吴海, 刘沂玲. NO_2 气体标准物质的研制[J]. *计量学报*, 2010, 31(5A): 178-183.
- [42] 王德发, 刘沂玲, 吴海. CCQM-K74 国际比中对中二氧化氮浓度的测量[J]. *化学分析计量*, 2013, 22(5): 77-80.
- [43] 李剑, 王德发, 夏春, 等. 用于低浓度 NO_2 精确测量的傅里叶变换红外光谱系统研究[J]. *计量学报*, 2019, 40(3): 517-521.
- [44] Flores E, Viallon J, Moussay P, *et al.* Accurate Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy Measurements of Nitrogen Dioxide (NO_2) and Nitric acid (HNO_3) Calibrated with Synthetic Spectra[J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(10): 1171-1178.
- [45] 于庆伟, 李强, 李福芬, 等. 氨中微量氯化氢标准气体的研制[J]. *低温与特气*, 2018, 36(2): 28-31.
- [46] 王德发, 盖良京, 吴海. 红外光谱法、气相色谱法和气相色谱/质谱法分析检测痕量 SF_4 的比较[J]. *分析仪器*, 2010(3): 38-41.
- [47] 国家市场监督管理总局. 通用计量术语及定义: JJF1001-2011[S]. 北京, 2011.
- [48] 国家市场监督管理总局. 标准物质通用术语和定义: JJF1005-2016[S]. 北京, 2016.
- [49] IX-ISO. Gas analysis - General quality aspects and metrological traceability of calibration gas mixtures: ISO 14167: 2017[S]. 2017.
- [50] Viallon J, Flores E, Idrees F, *et al.* CCQM-K90, formaldehyde in nitrogen, 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ Final report[J]. *Metrologia*, 2017, 54(1A): 08029.
- [51] Flores E, Viallon J, Choteau T, *et al.* CCQM-K120 (Carbon dioxide at background and urban level)[J]. *Metrologia*, 2019, 56(1A): 08001.
- [52] Flores E, Viallon J, Moussay P, *et al.* An FTIR method for accurate CO_2 mole fraction measurements with correction for differences in isotopic composition of gases[J]. *Metrologia*, 2019, 56(4): 044005.
- [53] 夏玲君, 刘立新, 周凌晞, 等. 改进的大气 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、 CO 在线观测 FTIR 系统[J]. *环境科学*, 2013, 34(11): 4159-4164.
- [54] 徐亮. 大气痕量气体的主动 FTIR 光谱分析方法及应用研究[D]. 安徽: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2007.
- [55] 李相贤, 高闽光, 徐亮, 等. 基于 OP-FTIR 法监测城市交通排放 CO 、 CO_2 、 N_2O 和 CH_4 气体[J]. *红外技术*, 2011, 33(8): 473-476.
- [56] Huang X, Schwenke D W, Tashkun S A, *et al.* An isotopic-independent highly accurate potential energy surface for CO_2 isotopologues and an initial $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ infrared line list[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(12): 124311-1-124311-17.
- [57] Guo R, Teng J, Cao K, *et al.* Comb-assisted, Pound-Drever-Hall locked cavity ring-down spectrometer for high-performance retrieval of transition parameters[J]. *Optics Express*, 2019, 27(22): 31850-31863.
- [58] ISO/TC. Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures: ISO 6143: 2001[S]. 2001.
- [59] 国家市场监督管理总局. 气体分析 校准混合气组成的测定和校验 比较法: GB/T 10628-2008[S]. 北京, 2008.
- [60] ISO/TC. Gas analysis - Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration: ISO 12963: 2017[S]. 2017.
- [61] 国家市场监督管理总局. 气体分析 测量过程及结果校准技术要求: GB/T 38677-2020[S]. 北京, 2020.