

doi: 10.12452/j.fxcxb.25061301

氮气中正丁醇标准气体的研制

高冰^{1,2}, 郝宏伟^{1,2}, 王帅斌^{1,2}, 杨静^{1,2}, 杜健^{1,2*}

(1. 生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 北京 100029; 2. 生态环境部污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029)

摘要: 为支撑环境空气臭气监测方法标准的有效实施, 采用称量法制备浓度水平为60 $\mu\text{mol/mol}$ 的氮气中正丁醇标准气体。开展了高纯原料纯度分析, 建立了正丁醇标准气体的气相色谱分析方法, 评价了分析方法的精密度、检出限及线性, 建立了正丁醇标准气体制备技术, 考察了正丁醇标准气体制备一致性和涂层气瓶适用性, 通过放压试验及稳定性研究确定了样品最低使用压力和样品有效期, 并开展了量值不确定度评价。结果表明, 所建方法具有良好的精密度及线性, 氮气中正丁醇标准气体具有良好的制备一致性, 涂层气瓶可满足氮气中正丁醇标准气体的制备需求。在10~2 MPa压力范围内, 压力变化对正丁醇量值的影响不显著, 样品在16个月的时间稳定性研究中组分值稳定。采用称量法研制的氮气中正丁醇标准气体的相对扩展不确定度($k=2$)为2%, 量值可有效溯源至SI基本单位, 可有效支撑我国环境空气和废气中臭气监测及质量管理工作。

关键词: 正丁醇; 标准气体; 称量法; 放压试验; 稳定性; 气相色谱

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0097-08

Development of 1-Butanol Certified Reference Material in Nitrogen

GAO Bing^{1,2}, HAO Hong-wei^{1,2}, WANG Shuai-bin^{1,2}, YANG Jing^{1,2}, DU Jian^{1,2*}

(1. Institute for Environmental Reference Materials Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China;
2. Ministry of Ecology and Environment Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials, Beijing 100029, China)

Abstract: To support the effective implementation of environmental odor monitoring method standards, the 1-butanol certified reference material with a concentration of 60 $\mu\text{mol/mol}$ in nitrogen was prepared using the weighing method. The purity analysis of high-purity raw materials was conducted. An analytical method based on gas chromatography was developed for sample analysis, and its precision, detection limit, and linearity were systematically evaluated. Furthermore, the preparation technology for the 1-butanol certified reference material was established, the preparation repeatability and coated cylinder suitability were also investigated. The minimum operating pressure and validity period of the sample were determined through pressure release experiments and stability studies. Afterwards, the uncertainty of the 1-butanol certified reference material was evaluated. Results showed that the analytical method exhibited excellent precision and linearity. The 1-butanol certified reference material in nitrogen displayed high preparation repeatability. The coated cylinders were confirmed to be suitable for preparing 1-butanol certified reference material in nitrogen. Pressure variations within the range of 10 MPa to 2 MPa had no statistically significant effect on the characteristic values of 1-butanol. The characteristic values can remain stable throughout the 16-month validation period, confirming long-term stability. Overall, the relative expanded uncertainty ($k=2$) of 1-butanol certified reference material in nitrogen developed by weighing method was 2%. The certified values are fully traceable to SI units through rigorous calibration protocols. The 1-butanol certified reference material provides a reliable reference for enhancing the accuracy and comparability of odour monitoring and quality management in China's ambient air and industrial exhaust systems.

Key words: 1-butanol; standard gas; weighing method; pressure release experiment; stability; gas chromatography

收稿日期: 2025-06-13; 修回日期: 2025-10-11

基金项目: 国家标准化管理委员会国家标准样品研复制计划项目(S2024123)

* 通讯作者: 杜健, 硕士, 正高级工程师, 研究方向: 气体标准样品研制与分析, E-mail: du.jian@ierm.com.cn

网络首发日期: 2025-12-01

恶臭污染是恶臭气味扩散到环境中而形成的一种特殊的空气污染,随着城市化快速发展,恶臭污染问题日益严重,已被列入世界七大公害之一^[1-5]。美国气味污染投诉比例占大气污染的50%以上,欧洲国家13%~20%的人口受气味污染困扰。生态环境部2021年发布的《2018-2020年全国恶臭/异味污染投诉情况分析》中对全国环保举报的统计数据表明,恶臭/异味污染投诉比例连续三年增长,占涉气举报的44.1%,是当前公众投诉最强烈的环境问题之一^[6]。为此,2021年11月,中共中央、国务院印发的《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》中明确提出要加大恶臭异味治理力度,这也是中央文件中首次明确提出要加强恶臭治理。

恶臭污染治理离不开相关监测和分析检测工作的支撑,嗅觉感官分析法是目前世界各国评价气味污染程度的主要标准方法,通常是由一组嗅辨员采用嗅觉仪测定样品的气味强度和气味浓度,实现对气味污染程度的直观评价^[7-8]。但由于感官分析具有主观性,因此,恶臭污染分析方法和配套标准气体研究对于提高嗅辨员测试结果的准确度至关重要。美国和日本等发达国家对气味污染分析方法和标准气体的研究较早,美国《Standard Practice for Referencing Suprathreshold Odor Intensity》(ASTM E544-10)^[9]中采用正丁醇作为气味强度量级的标准溶液,在《Indoor air Part 30: Sensory testing of indoor air》(ISO 16000-30-2014)^[10]中则采用丙酮或正丁醇作为气味强度量级的标准溶液。日本《恶臭防治法》^[11]中推荐使用 β -苯乙醇、甲基环戊酮、异戊酸、 γ -十一烷酸内酯、粪臭素组成25种不同浓度的标准嗅液对嗅辨员进行筛选和考核。我国恶臭污染治理时间相对较晚,生态环境部于2023年1月正式实施的《环境空气和废气臭气的测定 三点比较式臭袋法》(HJ 1262-2022)^[12]中首次明确提出要采用以浓度值为60 $\mu\text{mol/mol}$ 的正丁醇标准气体进行嗅辨员嗅觉能力的日常管理测试。

目前我国尚无与HJ 1262-2022^[12]标准完全配套的正丁醇标准气体,本文首次针对HJ 1262-2022^[12]标准开展正丁醇标准气体的研制工作,以填补国内空白。根据称量法制备标准气体的原理,研制浓度水平为60 $\mu\text{mol/mol}$ 的正丁醇标准气体,开展分析方法及特性量值的评价,以支撑HJ 1262-2022^[12]标准的有效实施,保证臭气浓度测定结果的可靠性,对我国恶臭污染治理工作的规范化、标准化发展具有重要推动作用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

液态组分气化填充装置(自制);氮气填充设备、高压气瓶加热-抽真空设备(日本Stec公司);7890B氮离子化气相色谱仪、7890B-5977A气相色谱-质谱联用仪、8890气相色谱仪(美国Agilent科技有限公司);SH SPDP-172型露点仪(英国Michell公司);C20S卡尔费休水分分析仪、XP26003L型质量比较器、XPE205电子天平(瑞士Mettler-Toledo公司);铝合金涂层气瓶(抚顺洁能科技有限公司)。

正丁醇(99.7%,德国Dr. Ehrenstorfer公司);高纯氮气(99.9992%,北京氮普北分气体工业有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 原料纯度分析 采用气相色谱-质谱(GC-MS)和气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)分别对正丁醇纯物质中的主成分和杂质进行定性和定量分析,分析条件如表1所示,采用卡尔费休水分分析仪测定正丁醇纯物质中的水分。采用氮离子化气相色谱(GC-PDHID)对高纯氮气中的主成分和杂质进行定性和定量分析,分析条件如表2所示,采用露点仪测定高纯氮气中的水分。最终采用质量平衡法和杂质扣除法分别确定正丁醇纯物质和高纯氮气的纯度,计算公式分别如式(1)和(2)所示。

表1 正丁醇纯物质的纯度分析条件
Table 1 The purity analysis conditions for 1-butanol

Parameter	GC-MS	GC-FID
Carrier gas	Helium	Nitrogen
Chromatography column	DB-624(60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm)	DB-624(60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm)
Column flow velocity	1 mL/min	1 mL/min
Temperature programming	Initial temperature 40 $^{\circ}\text{C}$ (holding 5 min), raising to 80 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and then to 220 $^{\circ}\text{C}$ (holding 6 min) at a rate of 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Initial temperature 40 $^{\circ}\text{C}$ (holding 5 min), raising to 80 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and then to 220 $^{\circ}\text{C}$ (holding 6 min) at a rate of 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

(续表1)

Parameter	GC-MS	GC-FID
Split ratio	200 : 1	200 : 1
Injection volume	2 mL	2 mL
Injector temperature	-	230 °C
Detector temperature	-	250 °C
Ion source	EI	-
Ion source temperature	230 °C	-
Quadrupole temperature	150 °C	-
Acquisition mode	Full scan	-

表2 高纯氮气的纯度分析条件

Table 2 The purity analysis conditions for nitrogen

Parameter	GC-PDHID
Carrier gas	Helium
Chromatography column	Column 1: 1 meter silicone filled column(60-80 mesh) Column 2: two 1.2-meter 5A molecular sieve packed columns (60-80 mesh) connected in series Column 3: oxygen and argon separation column Column 4: two 3-meter H-D filled columns(60-80 mesh) connected in series
Temperature programming	Maintain a constant temperature of 35 °C for 18 minutes(6 EPCs control different boost programs)
Split ratio	Splitless
Injection volume	1 mL(2 quantitative loops)

$$P_{1\text{-butanol}} = (1 - P_{\text{water}}) \times P_{\text{GC}} \quad (1)$$

式中: $P_{1\text{-butanol}}$ 为质量平衡法计算得到的正丁醇纯物质纯度, g/g; P_{water} 为水分含量, g/g; P_{GC} 为采用 GC-FID 测得的主成分正丁醇含量, g/g。

$$x_{\text{pure}} = 1 - \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

式中: x_{pure} 为高纯氮气中主成分的含量, mol/mol; x_i 为高纯气体中杂质 i 的含量, mol/mol。

1.2.2 标准气体的制备方法 标准气体制备通常采用称量法^[13-16]。本研究采用称量法制备浓度水平为 60 $\mu\text{mol/mol}$ 的氮气中正丁醇标准气体, 常温下正丁醇为液态, 沸点为 117.7 °C, 为保证液态组分能够完全气化, 采用可加热、可控温且密闭的液态组分气化填充装置将约 0.04 g 正丁醇纯物质定量填充至 2 L 气瓶中, 通过填充约 250 g 高纯氮气直接一步稀释成目标浓度。通过加入气瓶中的正丁醇纯物质质量、高纯氮气质量、原料的纯度及各组分的摩尔质量计算得到氮气中正丁醇的制备浓度。

1.2.3 标准气体的分析方法 本研究的目标组分为单组分, 且目标浓度相对较高, 正丁醇在 FID 检测器上的响应可满足分析需要。因此, 采用 GC-FID 对氮气中正丁醇标准气体进行分析, 并考察分析方法的关键性能指标。根据以往标准气体研制经验, 结合正丁醇化学物质和浓度水平, 本研究通过设置不同色谱柱、程序升温、分流比等关键参数建立并优化样品分析方法, 设定的两种分析条件如表 3 所示。

表3 分析条件

Table 3 The analysis conditions

Parameter	Instrument condition 1	Instrument condition 2
Carrier gas	Nitrogen	Nitrogen
Chromatography column	DB-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm)	DB-WAX(30 m×0.32 mm×0.5 μm)
Column flow velocity	3 mL/min	3 mL/min
Temperature programming	Initial temperature 150 °C, holding time 4.2 min	Initial temperature 120 °C, holding time 1.9 min
Split ratio	50 : 1	35 : 1
Injection volume	5 mL	5 mL
Detector temperature	FID: 50 °C	FID: 250 °C

2 结果与讨论

2.1 原料纯度分析结果

根据正丁醇纯物质的 GC-MS 定性分析结果, 确认主成分为正丁醇, 主要杂质为异丁烷和 2-戊醇。正丁醇纯物质主成分和杂质的定性和定量分析结果如表 4 所示, 依据质量平衡法计算得到正丁醇纯物

质的纯度为 0.993 1 g/g, 换算为 0.973 8 mol/mol。高纯氮气主成分和杂质的定性和定量分析结果如表 5 所示, 采用杂质扣除法计算得到高纯氮气的纯度为 0.999 994 7 mol/mol。

表 4 正丁醇纯物质的纯度分析结果
Table 4 The purity analysis results for 1-butanol

Component	Content/(g·g ⁻¹)						Average
	1	2	3	4	5	6	
Isobutane	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2
1-Butanol	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 6
2-Pentanol	0.000 1	0.000 1	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2
Water	0.006 8	0.006 0	0.006 6	0.006 2	0.006 5	0.006 3	0.006 4

表 5 高纯氮气的纯度分析结果
Table 5 The purity analysis results for nitrogen

Component	Concentration/(mol·mol ⁻¹)	Component	Concentration/(mol·mol ⁻¹)
Hydrogen	5.00×10 ⁻⁹	Carbon dioxide	2.10×10 ⁻⁸
Methane	2.00×10 ⁻⁹	Carbon monoxide	1.20×10 ⁻⁸
Argon	4.74×10 ⁻⁶	Water	1.10×10 ⁻⁷
Oxygen	5.13×10 ⁻⁷	Nitrogen	0.999 994 7

2.2 样品分析方法研究

2.2.1 分析方法的建立 按照“1.2.3”的两种分析条件分别对氮气中正丁醇标准气体进行分析, 结果显示采用条件 1 分析氮气中正丁醇标准气体时, 正丁醇的保留时间约为 3.5 min, 分析时间较长, 连续运行 10 次后发现正丁醇的峰面积持续下降, 非常不稳定, 后 6 次分析结果的相对标准偏差(RSD)为 1.0%; 采用条件 2 分析氮气中正丁醇标准气体时, 正丁醇的保留时间约为 1.6 min, 相比于条件 1, 分析时长缩短一半, 连续运行 10 次后正丁醇的峰面积趋于稳定, 后 6 次分析结果的 RSD 为 0.080%。综合考虑分析效率和分析精度要求, 确定采用“1.2.3”的分析条件 2 作为氮气中正丁醇标准气体的分析方法, 其典型色谱图如图 1 所示。

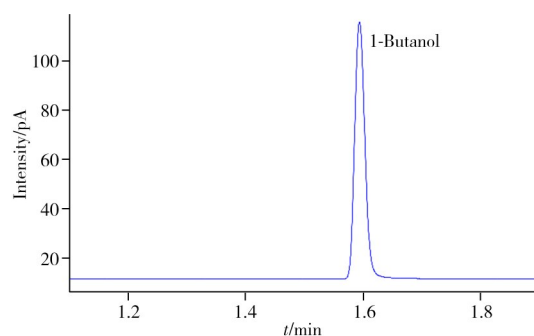


图 1 氮气中正丁醇标准气体的色谱图
Fig. 1 Chromatogram for the 1-butanol certified reference material in nitrogen

2.2.2 分析方法的精密度 采用“2.2.1”建立的分析方法(条件 2)对同一瓶浓度为 60 μmol/mol 的样品进行 6 次重复分析, 以峰面积的 RSD 作为方法精密度结果, 得到方法精密度为 0.11%。

2.2.3 分析方法的检出限及定量下限 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[14]的要求, 制备浓度约为 40 nmol/mol 的氮气中正丁醇标准气体, 并对样品连续进行 8 次平行分析, 计算分析方法的检出限, 以 4 倍检出限为定量下限, 得到正丁醇的检出限和定量下限分别为 8.7、34.8 nmol/mol。

2.2.4 分析方法的线性 制备 6 瓶浓度在 20~80 μmol/mol 范围内的氮气中正丁醇标准气体, 分别测定各瓶响应值, 为避免因分析时间较长造成的仪器漂移, 以最低浓度点样品作为参比, 配制浓度为横坐标, 样品气峰面积与参比气峰面积的比值为纵坐标, 绘制校准曲线。在该浓度范围内正丁醇的线性良好, 线性方程为 $y=0.028 0x+0.162 2$, r^2 为 0.999 5。

2.3 样品制备方法研究

2.3.1 制备路线设计 正丁醇常温下(25 °C)为液态, 饱和蒸汽压为 0.82 kPa, 制备目标浓度较高, 保证正丁醇在气瓶内完全气化是制备路线设计中需考虑的关键问题。《气体标准物质的研制》(JJF 1344-2023)^[15]建议易凝结组分的瓶内分压应不超过其在室温下饱和蒸汽压的 50%。依据《气体分析 校准用混合气体的制备 第 1 部分: 称量法制备一级混合气体》(GB/T 5274.1-2018)^[13], 根据充装压力估算导则计算得到 5、6、7、8、10 MPa 充装压力下正丁醇的分压分别为 0.30、0.36、0.42、0.48、0.60 kPa, 由此可见, 在 5 MPa 和 6 MPa 充装压力下, 气瓶内正丁醇分压小于室温下饱和蒸汽压的 50%, 可保证室温下正丁醇在瓶内不会液化, 而 7 MPa 以上充装压力下正丁醇分压超过了室温下饱和蒸汽压的 50%, 需

进一步确认制备可行性。

为进一步明确 10 MPa 充装压力下制备氮气中正丁醇标准气体的可行性, 本研究制备 1 批充装压力分别为 5、6、7、8、10 MPa 的样品, 浓度均为 60 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 随机选取 1 瓶充装压力为 6 MPa 的样品作为参比, 对比不同压力下样品测量值与配制值的偏差, 考察正丁醇是否会随压力升高在瓶内发生液化, 比对结果见表 6。

由表 6 可知, 13 瓶不同充装压力下的样品, 在同一参比气的比对下, 测量值与配制值偏差均在 $\pm 0.8\%$ 以内, 且 10 MPa 压力的 3 瓶样品测量值与配制值偏差与 5 MPa 压力的 3 瓶样品偏差相当, 表明正丁醇未因充装压力增加导致瓶内液化, 因此在 10 MPa 压力下制备氮气中正丁醇标准气体具有可行性。

2.3.2 制备一致性 采用相同制备方法, 制备 6 瓶浓度为 60 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、压力为 10 MPa 的氮气中正丁醇标准气体, 放置不少于 48 h 后, 对样品进行分析。为减少仪器漂移对分析结果产生的影响, 选取 1 瓶固定样品作为参比, 对 6 瓶用于考察制备一致性的样品进行分析, 测定样品气与参比气的色谱峰面积比, 通过比较单位浓度色谱峰面积比 (R) 的 RSD 评价样品的制备一致性。得到 RSD 为 0.27%, 与“2.2.2”分析方法的精密度的相近, 表明本制备方法具有良好的

2.3.3 气瓶适用性研究 根据以往 VOCs 标准气体研制经验, 铝合金气瓶不适用于含氧类化合物的制备, 同时综合考虑生产成本, 本研究重点考察铝合金涂层气瓶充装正丁醇标准气体的适用性, 所用气瓶在使用前均进行了多次高温清洗、抽真空与预饱和处理。

选取铝合金涂层气瓶制备 3 瓶浓度为 60 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、压力为 10 MPa 的氮气中正丁醇标准气体, 将制备的 3 瓶样品(母瓶)分别转入经预处理的铝合金涂层气瓶(子瓶)中, 至母瓶与子瓶压力相等, 放置 48 h 后分别测定母瓶及其子瓶的响应值, 计算 3 组母瓶和子瓶响应值间的相对偏差分别为 -0.23%、-0.18% 和 0.37%。使用铝合金涂层气瓶作为充装气瓶时的响应偏差与制备一致性结果较为接近, 因此铝合金涂层气瓶内壁对正丁醇的吸附作用可忽略, 适用于正丁醇标准气体的研制。

2.4 放压试验研究

标准气体在使用过程中压力会逐渐降低, 为明确压力变化对组分量值的影响, 依据《气体标准物质的研制》(JJF 1344-2023)^[15], 通过控制气瓶内气体释放速度, 将 3 瓶样品的压力分别从 10 MPa 逐步降低至 1 MPa, 选择 5 个以上的压力点, 在每个压力点下重复测量 3 次标准气体的量值, 采用单因素方差分析法^[16]判断压力变化对标准气体量值的影响是否显著。样品在不同压力点下的量值变化如图 2 所示, 经计算得到最低压力为 1 MPa 时, 3 瓶样品的 F 值分别为 13.23、32.81、10.45; 最低压力为 2 MPa 时, 3 瓶样品的 F 值分别为 2.02、2.32、3.16, 相对不确定度分别为 0.11%、0.15%、0.09%。

由放压试验结果可知, 当最低压力为 1 MPa 时, 3 瓶样品量值均有较为明显的升高, 计算得到的 F 值均大于 $F_{0.05(5, 12)}$ (3.11), 均无法通过 F 检验, 容易对样品量值不确定度造成显著影响。当最低压力为 2 MPa 时, 3 瓶样品量值无明显变化, 计算得到的 F 值均小于 $F_{0.05(4, 10)}$ (3.48), 且均能通过 F 检验, 表明在 10~2 MPa 范围内, 压力变化对样品量值的影响不显著。因此, 确定氮气中正丁醇标准气体的最低使用压力为 2 MPa, 将组分不确定度最大值纳入样品特性量值不确定度计算中。

表 6 不同充装压力下样品比对结果
Table 6 The comparison results of samples under different pressures

Filling pressure/MPa	Sample number	Deviation/%
5	1 [#]	-0.75
	2 [#]	0.04
	3 [#]	-0.06
6	1 [#]	0.01
	2 [#]	0.15
	3 [#]	-0.22
7	1 [#]	-0.41
	2 [#]	-0.05
8	1 [#]	-0.27
	2 [#]	-0.51
10	1 [#]	0.13
	2 [#]	-0.66
	3 [#]	-0.17

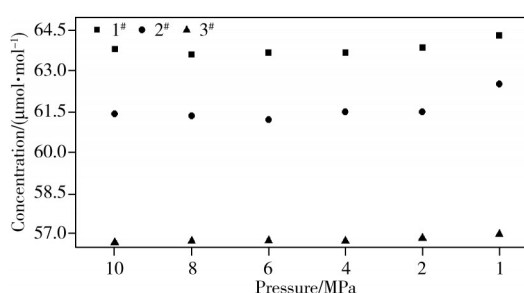


图 2 不同压力点下的样品量值变化图
Fig. 2 The concentration variation at different pressure points

2.5 稳定性研究

2.5.1 长期稳定性 为确保标准气体在实际使用中量值稳定可靠, 考察了实验室环境温度(25 °C)条件下样品量值随时间推移的变化情况。制备 3 瓶浓度为 60 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、压力为 10 MPa 的氮气中正丁醇标准气体, 基于先密后疏的原则, 以新制备的氮气中正丁醇标准气体为基准, 分析 3 瓶用于长期稳定性考察的样品在 16 个月内的量值变化, 并采用趋势分析法^[16-17]评价样品的长期稳定性。样品在 16 个月内的量值变化情况如图 3 所示, 经计算, 3 瓶样品的长期稳定性试验结果满足 JJF 1344-2023^[15]的相关要求, 不确定度分别为 0.23%、0.18%、0.20%。

由长期稳定性试验结果可知, 3 瓶样品的量值随时间变化均无明显差异, 表明样品在 16 个月内的组分量值稳定, 长期稳定性良好, 将组分不确定度最大值纳入样品特性量值不确定度计算中。

2.5.2 短期稳定性 由液态纯物质制备的标准气体在低温条件下可能会发生瓶内液化的现象, 而高温一般不会对气体样品产生影响, 因此, 考察了低温运输条件对标准气体量值的影响。选取 3 瓶氮气中正丁醇标准气体, 于 -20 °C 冷库中保存 5 d, 模拟低温运输对标准气体的影响, 并利用 t 检验^[18]评价低温保存前后标准气体的量值差异, 短期稳定性评价结果如表 7 所示。

表 7 短期稳定性评价结果

Table 7 The evaluation results of short-term stability

Sample number	Concentration/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$						t	$t_{0.95, 4}$
	Before freezing			After freezing				
1 [#]	59.01	59.10	59.01	59.10	58.96	58.96	0.60	
2 [#]	57.20	57.15	57.15	57.46	57.18	57.23	1.40	2.78
3 [#]	58.12	58.03	58.03	58.27	58.13	58.18	2.63	

由表 7 可知, 3 组样品计算得到的 $t_{\text{值}}$ 均小于自由度为 4、显著性水平 α 为 0.95 时的 t 检验临界值 2.78, 表明氮气中正丁醇标准气体在 -20 °C 保存前后的量值无显著差异, 低温运输条件不会对样品量值产生影响, 短期稳定性良好。

2.6 量值比对

由于目前国内尚无与本研究研制的正丁醇标准气体具有同等类型同等级别的标准气体, 因此无法开展相关比对。为验证样品的量值准确性, 依据《气体分析 校准用混合气体的制备 第 1 部分: 称量法制备一级混合气体》(GB/T 5274.1-2018)^[13]中的规定, 本研究制备 9 瓶同一浓度水平的氮气中正丁醇标准气体(60 $\mu\text{mol}/\text{mol}$), 选取其中 1 瓶作为参比, 分别与其他 8 瓶进行比对, 并采用 E_n 值^[15]对对比结果进行判定, E_n 值计算公式如式(3)所示, 对比结果如表 8 所示。

表 8 量值比对结果

Table 8 The comparison results of characteristic values

Sample number	$X_{\text{RM}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	$U_{\text{RM}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	$X_{\text{meas}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	$U_{\text{meas}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	$ E_n $
1 [#]	62.7	0.940	62.1	0.910	0.2
2 [#]	56.6	0.848	56.4	0.912	0.1
3 [#]	62.9	0.943	62.3	0.910	0.2
4 [#]	62.6	0.939	62.2	0.910	0.2
5 [#]	60.9	0.914	60.5	0.912	0.2
6 [#]	60.0	0.900	60.2	0.910	0.1
7 [#]	61.6	0.924	61.2	0.916	0.2
8 [#]	58.8	0.882	58.7	0.910	0.0

$$E_n = \frac{X_{\text{RM}} - X_{\text{meas}}}{\sqrt{U^2(X_{\text{RM}}) + U^2(X_{\text{meas}})}} \quad (3)$$

式中: X_{RM} 为样品的标准值, $\mu\text{mol}/\text{mol}$; X_{meas} 为样品的分析值, $\mu\text{mol}/\text{mol}$; $U(X_{\text{RM}})$ 为样品的扩展不确定

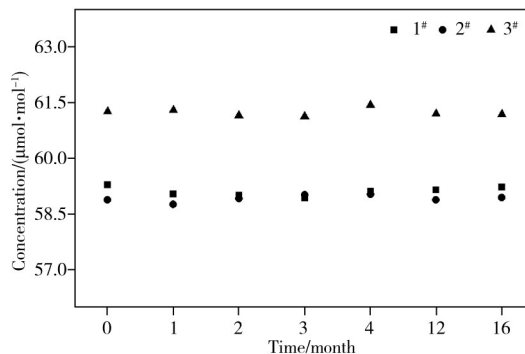


图 3 样品在 16 个月内的量值变化图

Fig. 3 The concentration trend of samples within 16 months

度, $\mu\text{mol/mol}$; $U(X_{\text{meas}})$ 为样品分析结果的扩展不确定度, $\mu\text{mol/mol}$ 。

由表8可见, 8瓶样品的 $|E_n| < 1$, 表明本研究研制的氮气中正丁醇标准气体具有良好的量值准确性。

2.7 量值不确定度评价

本研究研制的氮气中正丁醇标准气体采用称量法制备, 以配制值作为特性量值, 不确定度主要由制备不确定度、均匀性不确定度和稳定性不确定度等分量合成。依据GB/T 5274.1-2018^[13], 制备不确定度主要来源于制备过程所使用的原料纯度、称量、摩尔质量等引起的不确定度, 经计算, 正丁醇纯物质的纯度不确定度为 $5.293 \times 10^{-4} \text{ mol/mol}$, 称量不确定度为 $7.222 \times 10^{-5} \text{ g}$, 摩尔质量不确定度为 $2.990 \times 10^{-3} \text{ g/mol}$, 高纯氮气纯度的不确定度为 $9.526 \times 10^{-7} \text{ mol/mol}$, 称量不确定度为 $9.144 \times 10^{-3} \text{ g}$, 摩尔质量不确定度为 $4.907 \times 10^{-4} \text{ g/mol}$, 氮气中正丁醇标准气体的制备不确定度为0.18%。根据JJF 1344-2023^[15], 均匀性不确定度取3组放压实验不确定度计算结果的最大值(0.15%), 稳定性不确定度取3组稳定性监测不确定度计算结果的最大值(0.23%)。氮气中正丁醇标准气体的量值相对不确定度计算公式如式(4)所示, 相对扩展不确定度计算公式如式(5)所示。

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{grav, rel}}^2 + u_{\text{press, rel}}^2 + u_{\text{stab, rel}}^2} \quad (4)$$

式中: u_{rel} 为样品量值的相对不确定度, %; $u_{\text{grav, rel}}$ 为样品制备的相对不确定度, %; $u_{\text{press, rel}}$ 为放压试验引入的相对不确定度, %; $u_{\text{stab, rel}}$ 为样品长期稳定性引入的相对不确定度, %。

$$U_{\text{rel}} = k \times u_{\text{rel}} \quad (5)$$

式中: U_{rel} 为样品量值的相对扩展不确定度, %; k 为包含因子, 取2。

经计算得到本研究研制的氮气中正丁醇标准气体的相对扩展不确定度为0.66%, 综合考虑样品测量值与制备值间存在一定差异性、固定污染源臭气监测及质控需求以及国内同类标准气体的相对扩展不确定度水平等因素, 将氮气中正丁醇标准气体的相对扩展不确定度适当放宽至2%。

2.8 应用成效

将本研究研制的氮气中正丁醇标准气体应用于江苏省常州环境监测中心恶臭污染物监测质量控制, 测量值与标准值的偏差为0.66%; 应用于泰科检测科技江苏有限公司恶臭污染物监测质量控制和方法验证, 测量值与标准值的偏差为-0.50%, 方法精密度为0.31%。应用结果表明该标准气体量值稳定可靠, 确保了恶臭污染监测数据的有效性和准确性, 在质量控制和方法验证等方面取得了良好的应用成效。

3 结论

本研究基于环境空气臭气监测及质控需求, 采用称量法研制浓度为 $60 \mu\text{mol/mol}$ 、相对扩展不确定度($k=2$)为2%, 稳定性不少于16个月的氮气中正丁醇标准气体, 最低使用压力为2 MPa。本标准气体量值稳定可靠, 可有效溯源至SI基本单位, 有效支撑了我国环境空气和废气中臭气监测及分析检测过程中质量控制、分析方法评价与验证、能力验证与考核等工作。

参考文献:

- [1] Brancher M, Piringer M, Franco D, Belli F P, Lisboa H, Schaubberger G. *J. Environ. Sci.*, **2019**, 79: 11-24.
- [2] Yang H, Jiang W W, Wang W Y. *Green Build.* (杨虹, 蒋微微, 王谟言. 绿色建筑), **2024**, (6): 156-162.
- [3] Zhu F J, Qu L Z, Li P, Wei W X, Li P Z, Wang L F, Li B X, Wang J, Ren G B, Wu Z N, Ma X D. *Earth Sci. Front.* (祝富杰, 曲龙泽, 李平, 魏文侠, 李培中, 王立夫, 李本行, 王姣, 任更波, 吴志能, 马小东. 地学前沿), **2024**, 31(2): 13-19.
- [4] Chen G, Gao Z H, He T, Niu D J. *J. Fujian Norm. Univ.: Nat. Sci. Ed.* (陈敢, 高子慧, 何拓, 牛冬杰. 福建师范大学学报: 自然科学版), **2023**, 39(1): 1-6.
- [5] Zhu Q F, Ying W, He P Y, He Z X. *J. Instrum. Anal.* (朱启帆, 应伟, 何沛璿, 赫子暄. 分析测试学报), **2023**, 42(11): 1395-1404.
- [6] Cheng D Z, Tang N, Xu L P, Han X, Lu Y M, Li D, Zhao J. *Environ. Dev.* (程大志, 唐娜, 许丽萍, 韩旭, 逯亦敏, 李达, 赵佳. 环境与发展), **2025**, (1): 77-80, 91.
- [7] Yue H, Li H W, Ge X L. *Saf. Environ. Eng.* (乐昊, 李海玮, 盖鑫磊. 安全与环境工程), **2021**, 28(5): 240-252.
- [8] Zhang X. *Environ. Monitor.* (张鑫. 环境监测), **2018**, (11): 63-65.

- [9] ASTM E544-10. Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity. *Advancing Standards Transforming Markets*.
- [10] ISO 16000-30-2014. Indoor Air Part 30: Sensory Testing of Indoor Air. International Organization for Standardization.
- [11] Ministry of the Environment Government of Japan. Offensive Odor Control Law, 1995. [2025-06-11]. <https://www.env.go.jp/en/laws/air/odor/>.
- [12] HJ 1262-2022. Ambient Air and Waste Gas-Determination of Odor-Triangle Odor Bag Method. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [13] GB/T 5274.1-2018. Gas Analysis-Preparation of Calibration Gas Mixtures-Part 1: Gravimetric Method for Class I Mixtures. National Standards of the People's Republic of China(气体分析 校准用混合气体的制备 第1部分: 称量法制备一级混合气体. 中华人民共和国国家标准).
- [14] HJ 168-2020. Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(环境监测分析方法标准制订技术导则. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [15] JJF 1344-2023. Production of Gas Reference Materials. National Metrological Technical Specifications of the People's Republic of China(气体标准物质的研制. 中华人民共和国国家计量技术规范).
- [16] Gao B, Wang S B, Yang J, Feng Y P, Ni C Q. *Chem. Reag.* (高冰, 王帅斌, 杨静, 封跃鹏, 倪才倩. 化学试剂), **2023**, 45(2): 155-160.
- [17] HJ 173-2017. Technical Specifications for Development of Environmental Reference Materials. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(环境标准样品研复制技术规范. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [18] CNAS-GL003. Guidance on Evaluating the Homogeneity and Stability of Samples Used for Proficiency Testing. China National Accreditation Service for Conformity Assessment(能力验证样品均匀性和稳定性评价指南. 中国合格评定国家认可委员会).

(责任编辑: 丁 岩)