

doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2019010035



异辛烷纯度标准物质的研制

杨嘉伟, 张鹏辉, 张惠, 薛元, 高琴, 青颖, 王星

(中国测试技术研究院, 四川 成都 610021)

摘要: 该文研制异辛烷纯度标准物质, 采用差示扫描量热法和质量平衡法开展纯度定值研究工作。质量平衡法研究中使用气相色谱面积归一化法对主成分异辛烷和有机杂质进行色谱含量测定, 同时结合电感耦合等离子质谱、离子色谱、灰分测试方法和卡尔氏水分仪对原料中的无机杂质准确定量。在确认原料主成分和杂质性质稳定的条件下, 进一步采用差示扫描量热法测定异辛烷的纯度, 并开展均匀性和稳定性考察和数据统计分析。对标准物质的不确定度进行了系统性的评估和数学拟合。经考察该标准物质均匀性良好, 在 1 年内性质稳定, 特性量值准确。研制的异辛烷纯度标准物质纯度值为 99.86%, 相对扩展不确定度为 0.26% ($k=2$)。

关键词: 异辛烷; 纯度标准物质; 质量平衡法; 差示扫描量热法

中图分类号: TQ421.31

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2019)08-0080-05

Development of 2,4,4-trimethylpentane purity reference material

YANG Jiawei, ZHANG Penghui, ZHANG Hui, XUE Yuan, GAO Qin,
QING Ying, WANG Xing

(National Institute of Measurement and Testing Technology, Chengdu 610021, China)

Abstract: The raw of 2,4,4-trimethylpentane reference material were studied. The purity research was carried out by differential scanning calorimeter (DSC) and mass balance method. In the study of mass balance, the major constituent and impurities in 2,4,4-trimethylpentane raw were qualitatively analyzed by gas chromatography spectrometry. The inorganic impurities in raw material were detected accurately by ICP-MS, IC, ash determination method and Karl's moisture meter, respectively. Under the condition of confirming material components stability, DSC technique was used to study the homogeneity and stability, and data were analyzed. The uncertainty of reference material was systematically evaluated and mathematically fitted. According to the investigation, this reference material has good uniformity. It is stable and has accurate value in one year. The characteristic value of the 2,4,4-trimethylpentane reference material was 99.86% with 0.26% ($k=2$) relative uncertainty.

Keywords: 2,4,4-trimethylpentane; purity reference materials; mass balance method; differential scanning calorimeter

收稿日期: 2019-01-12; 收到修改稿日期: 2019-03-09

基金项目: 国家标准物质资源共享平台资助项目 (APT1902-1)

作者简介: 杨嘉伟(1982-), 男, 四川崇州市人, 副研究员, 博士, 主要从事标准物质制备方法及化学计量量值溯源体系研究。

通信作者: 王星(1980-), 男, 四川凉山州人, 副研究员, 主要从事标准物质制备方法及化学计量量值溯源体系研究工作。

0 引言

目前, 国家对环境保护与污染治理工作十分重视。汽车尾气作为引起大气污染的主要原因之一, 是环境监测的重点检测领域。异辛烷作为油品添加剂, 具有高辛烷值, 在油品中添加异辛烷, 可以促进充分燃烧, 降低汽车尾气污染^[1-3]。研制的异辛烷纯度标准物质可以为石油、化工、环境监测等领域提供高纯度、量值准确、可溯源的参考标准。

质量平衡法是一种纯度定值方法, 可溯源至国际单位制^[4-6]。虽然所需的技术条件严苛且工艺复杂, 但其测量准确度高。差示扫描量热法是一种热分析方法, 通过控制温度变化检测样品改变的热焓值计算其纯度值。这种方法是一种制样简便、样品用量少、准确度高、重复性好的纯度分析方法, 而且不需要标准样品作为参照, 是一种可以测定绝对纯度的方法^[7-10]。本文使用配有超低温制冷装置的差示扫描量热仪和高准确度的质量平衡法对异辛烷开展纯度分析定值研究。系统性评定影响定值结果的不确定度分量, 并通过数学拟合计算出标准物质的不确定度。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电子天平: XPE205 型, 美国 Mettler Toledo 公司; 气相色谱-质谱联用仪: GCMS-QP2020 型, 配有氢火焰离子化检测器, 日本 Shimadzu 公司; 差示扫描量热仪: Q2000 型, 配有超低温冷却装置(控温范围 -180~550 °C), 美国 Waters 公司; 玻璃量具: A 级, 德国 Brand 公司; 以上仪器与器具均经中国测试技术研究院检定合格。

异辛烷: GC 色谱级, 标识纯度 > 99.8%, 美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 标准物质的制备

在环境温度为 (20±3) °C 的洁净实验室中, 将高纯异辛烷溶液灌装至洁净的 5 mL 棕色安瓿瓶中, 每瓶灌装 2 mL, 共制备约 1 000 瓶。冷藏(4 °C)和避光条件下保存。

1.3 分析条件

气相色谱-质谱联用法(GC-MS): GC 色谱柱: Stabilwax (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm); 进样口温度: 220 °C; 检测器温度: 250 °C; 分流比: 10:1; 色谱柱流量 1.5 mL/min; 柱温: 35 °C 保持 10 min; 以 10 °C/min 升至 200 °C, 保持 24 min。MS: 接口温度: 250 °C;

离子源温度: 250 °C; Scan 模式, 扫描范围: 35~600 m/z, 溶剂延迟时间: 4 min。进样量: 1 μL。

气相色谱仪(GC-FID): 色谱柱: Stabilwax (60 m × 320 μm × 1.0 μm); 进样口温度: 250 °C; 检测器温度: 310 °C; 分流比: 20:1; 色谱柱流量 1.5 mL/min; 柱温: 40 °C 保持 10 min; 以 15 °C/min 升至 200 °C, 保持 1 min; 以 20 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min。进样量: 1 μL。

差示扫描量热仪(DSC): 样品盘: 铝制坩埚; 载气: 氦气; 初始温度: -130 °C, 保持 5 min; 以 1 °C/min 速率升温至 -110 °C, 在以 0.5 °C/min 速率升温至 -85 °C。

1.4 原料定性分析

气相色谱用于分离原料中的主成分和杂质。将尽量多的杂质组分分开, 并发现色谱图中有 2 个杂质峰, 如图 1 所示。在全扫描模式下, 通过气相色谱-质谱联用仪定性分析。将质谱图中丰度较大的碎片离子与美国 NIST 官方谱图库对比。质谱图对比结果表明, 原料的主成分为异辛烷, 两个未知杂质分别为二甲醚和甲醇, 如图 2 所示。

1.5 质量平衡法研究异辛烷纯度 P_m

1.5.1 有机纯度分析

通过气相色谱法(GC-FID)测定原料中的主要成分。由于不同组分在检测器上的响应信号不一致, 本文分别制作二甲醚和甲醇标准工作曲线, 对原料中的 2 种杂质定量测定。抽取 13 个样品进行

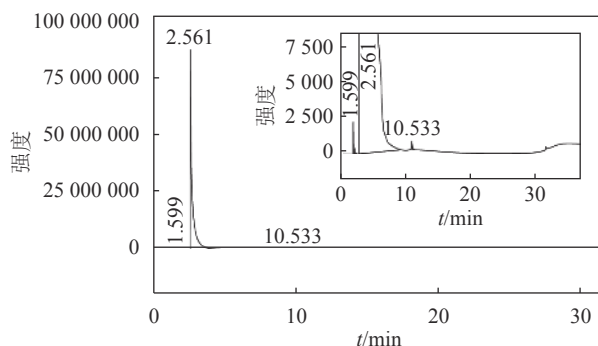


图 1 异辛烷气相色谱分析图

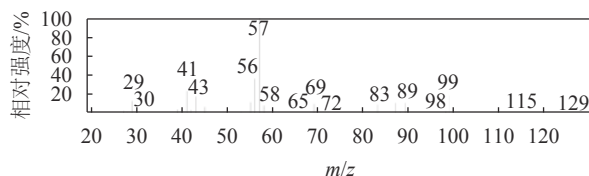


图 2 异辛烷气相色谱-质谱分析质谱图

测试,每个样品测试3次,取平均值为测试结果。通过对测定的有机杂质质量浓度换算为百分比,计算得到原料中异辛烷的色谱纯度,分析结果见表1。

表1 原料有机纯度测定结果 %

分析方法	有机杂质			异辛烷的有机纯度
	二甲醚	甲醇	其他	
GC-FID	0.042	0.029	0.010	99.94

1.5.2 无机杂质分析

无机杂质主要分为无机元素和水分。大部分有机试剂容易吸收空气中的水分。依据 GB/T 606—2003,使用卡氏水分仪,通过微库仑电位分析方法测定原料中水分含量。依据 GB/T 9741—2008 测试原料中灰分。通过电感耦合等离子质谱法结合离子色谱法测试原料中的痕量无机元素。痕量无机元素总含量小于 0.000 1%,因此忽略其对主要成分纯度定值的影响。从均匀的原料中取 5 个样品,单个样品 3 次测试的平均值为测试结果。无机杂质含量测试数据如表 2 所示。

表2 原料无机杂质含量测定结果 %

无机杂质含量	测量样品编号					平均值	标准偏差
	1	2	3	4	5		
水分	0.021	0.022	0.021	0.022	0.021	0.021	0.055
灰分	0.013	0.011	0.013	0.012	0.013	0.012	0.089

通过气相色谱法和气相色谱质谱法定量和定性分析原料中的有机杂质,确定原料中异辛烷的有机

纯度(I_O)。对气相色谱检测能力范围外的水分(I_W)、灰分(I_A)和无机元素(I_I)的含量,通过卡氏水分仪和电感耦合等离子质谱仪等开展定量分析。依据质量平衡法计算原料中异辛烷纯度(P_M)的公式为^[11]

$$P_M = (1 - I_W - I_A - I_I) \times I_O \quad (1)$$

1.6 差示扫描量热法研究异辛烷纯度 P_{DSC}

使用 DSC 方法测定异辛烷原料纯度。随机抽取 13 个样品并对每个样品测定 3 次。由于异辛烷的标准熔点为 $-107\text{ }^\circ\text{C}$,采用超低温冷却装置,将样品温度降至 $-130\text{ }^\circ\text{C}$,以低速率升温,保证熔点测量的准确性。通过计算一定质量的原料在熔点处热焓值的变化量计算样品纯度。DSC 测试样品热量变化曲线见图 3,测试数据见表 3。

2 结果与讨论

2.1 原料纯度定值

通过质量平衡法和差示扫描量热法测定异辛烷纯度值。纯度测定结果见表 3。

采用科克伦检验方法,研究了两种纯度定值方法的等精度。取 $\alpha=0.05$,计算 $C=0.523\ 3$,临界值 $C(0.05,3,13)=0.583\ 9$,测试值小于临界值。两种纯度定值方法互为等精度。采用两种方法定值的平均值 99.86% 为异辛烷的最终纯度定值结果^[12]。

2.2 均匀性检验结果

在尽量保证测试环境和 DSC 仪器条件一致的情况下,按照随机顺序测试样品^[13]。每个样品单元测试 3 次,取平均值为测定结果。采用 F 检验对瓶间和瓶内均匀性测试数据进行统计学分析。测试结

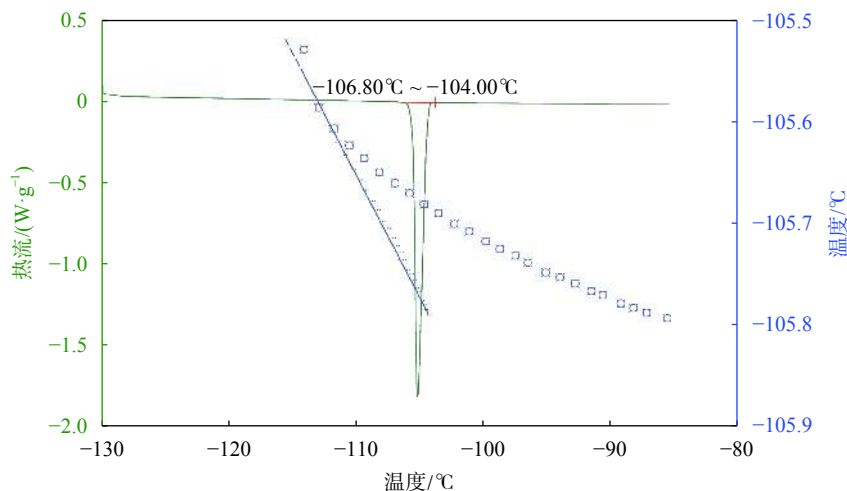


图3 差示扫描量热法测定异辛烷谱图

表 3 异辛烷原料纯度定值数据结果

样品编号	纯度定值方法		%
	质量平衡法	差示扫描量热法	
1	99.87	99.84	
2	99.87	99.85	
3	99.89	99.84	
4	99.89	99.86	
5	99.89	99.84	
6	99.88	99.85	
7	99.88	99.84	
8	99.89	99.86	
9	99.89	99.84	
10	99.88	99.85	
11	99.87	99.84	
12	99.88	99.83	
13	99.87	99.85	
平均值	99.88	99.84	
标准偏差	0.002	0.002	

果和数据统计结果见表 4。

2.3 稳定性检验结果

在 12 个月的时间段内, 采用先密后疏的时间间隔方法取样分析。每次分析前用气相色谱-质谱法对原料进行主成分定性和杂质定性分析, 确证主成分为异辛烷, 而且没有新的杂质出现。采用差示扫描量热法对异辛烷标准物质开展稳定性考察。测试数据和数据统计学分析见表 5。

2.4 不确定度评定

2.4.1 纯度定值的不确定度

质量平衡法定值不确定度的评估包括: 气相色谱法有机纯度测定不确定度(u_{GC}); 水分测定不确定度(u_W)、灰分测定不确定度(u_A)、微量金属无机杂质(u_I)测定不确定度。气相色谱法有机纯度测定不确定度(u_{GC})包括: 气相色谱定值结果的相对标准偏差引入的 A 类不确定度; 仪器对主成分和杂质响应不一致引入的 B 类不确定度; 仪器测量线性准确度引入的 B 类不确定度。主要杂质的定量测定采用标准曲线外标法定量测定, 因此可以忽略仪器响应信号不一致的影响。气相色谱纯度测定方法中进样量均在仪器线性范围, 因此可以忽略仪器测量线性准确度^[14-15]。综上, $u_{GC} = 0.009\%$ 。水分、灰分、

表 4 异辛烷纯度标准物质均匀性检验测试结果和统计学分析数据

样品编号	测试次数			瓶内平均值/%	总体平均值/%
	1/%	2/%	3/%		
1	99.84	99.84	99.81	99.83	
2	99.82	99.85	99.84	99.84	
3	99.81	99.82	99.85	99.82	
4	99.83	99.81	99.79	99.81	
5	99.80	99.81	99.83	99.81	
6	99.83	99.80	99.81	99.82	
7	99.81	99.85	99.85	99.83	
8	99.80	99.79	99.79	99.80	99.82
9	99.84	99.80	99.80	99.81	
10	99.83	99.84	99.85	99.84	
11	99.83	99.85	99.79	99.82	
12	99.85	99.85	99.81	99.83	
13	99.79	99.79	99.83	99.81	
14	99.85	99.84	99.84	99.84	
15	99.80	99.82	99.80	99.81	
瓶间方差和	8.199×10^{-3}	瓶间均方	5.856×10^{-4}	F 检验值	1.969
瓶内方差和	8.924×10^{-3}	瓶内均方	2.974×10^{-4}	F 临界值	2.300
瓶间自由度	14	瓶内自由度	30	F 检验结果	$F < F_{0.05(14,30)}$, 表明样品均匀性良好
相对标准不确定度				0.005%	

表 5 异辛烷纯度标准物质稳定性测试数据和统计学分析结果

时间间隔/月	0	1	3	5	8	12
平均值/%	99.86	99.89	99.87	99.82	99.87	99.86
$ b_1 $				7.300×10^{-4}		
$s(b_1)$				2.610×10^{-3}		
$t_{(0.95,4)}$				2.776		
月数				12		
t 检验结果	$ b_1 < t_{0.95,4} \times s(b_1)$ 表明在 12 个月内量值稳定					
相对标准不确定度				0.031%		

微量金属和无机杂质测定不确定度, 分别以测量的标准偏差作为不确定度拟合。依据表 2, $u_W = 0.055\%$,

$u_A = 0.009\%$ 。质量平衡法定值的不确定 u_M 为:

$$u_M = \sqrt{u_{GC}^2 + u_W^2 + u_A^2} = 0.11\% \quad (2)$$

差示扫描量热法测量定值不确定度评估包括:差示扫描量热法定值结果测相对标准偏差引入的A类不确定度,即 $u_1 = 0.008\%$;在测量过程中各种变量引入的B类不确定度。测量过程中各种变量引入理论依据是 Vant Hoff 方程计算模型,本实验中计算得到 $(\Delta X \div X) = 0.43^{[16-18]}$ 。则B类不确定度为:

$$u_2 = (\Delta X \div X) \times (1 - P_{DSC}) = 0.43 \times (1 - 99.84\%) = 0.07\%$$

差示扫描量热法定值不确定度为:

$$u_{DSC} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 0.07\% \quad (3)$$

两种方法平均值间的标准偏差 0.019% 作为2种定值方法差异性的不确定度拟合,即 $u_R = 0.019\%$ 。综上所述,异辛烷标准物质纯度定值的不确定度为:

$$u_D = \sqrt{u_M^2 + u_{DSC}^2 + u_R^2} = 0.13\% \quad (4)$$

2.4.2 均匀性不确定度 u_H 和稳定性不确定度 u_S

依据表4和表5计算得到 $u_H = 0.01\%$ 和 $u_S = 0.03\%$ 。

2.4.3 拟合总不确定度

取包含因子为2,拟合异辛烷纯度标准物质的相对不确定度计算如下:

$$u_C = \sqrt{u_D^2 + u_H^2 + u_S^2} = 0.13\% \quad (5)$$

$$U = u_C \times 2 = 0.26\%$$

则异辛烷纯度标准物质的特性量值为 99.86%,相对扩展不确定度为 0.26%^[19]。

3 结束语

本文研制的异辛烷纯度标准物质采用气相色谱-质谱联用方法对原料主成分和杂质定性。使用气相色谱法和差示扫描量热法开展纯度定值研究工作。在确证原料主成分和杂质性质稳定的条件下,使用DSC开展均匀性和稳定性测试,并进行数据统计分析。经考察该标准物质均匀性良好,在1年内标准物质成分稳定,量值准确。研制的异辛烷纯度标准物质纯度值为99.86%,相对扩展不确定度为0.26%($k=2$)。该标准物质为石油、化工、环境检测等领域提供高纯度、量值准确的计量标准和溯源依据。

参考文献

- [1] 王家祥,王凯,袁本旺. 异辛烷生产技术的发展[J]. 当代化工, 2016, 45(7): 1480-1484.
- [2] 肖传豪. 油品添加剂异辛烷及其生产技术[J]. 濮阳职业技术学院学报, 2017, 30(5): 95-97.
- [3] 姚春德,王阳,宋金鸥. 汽油与异辛烷/正庚烷的燃烧特性分析[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(5): 880-882.
- [4] 黄挺,贡慧,张伟,等. 3种定值方法用于维生素D3纯度标准物质的研究[J]. 化学试剂, 2013, 35(7): 619-624.
- [5] 马康,赵敏,王海峰,等. 茶碱标准物质的研制与定值[J]. 分析测试学报, 2011, 30(4): 418-424.
- [6] 杨梦瑞,刘芳,王敏,等. 恩诺沙星纯度标准物质的定值研究[J]. 农产品质量与安全, 2017, 4: 52-55.
- [7] 郭永辉,周浩辉,徐维盛,等. 差示扫描量热法对芝麻酚纯度标准物质的定值[J]. 化学分析计量, 2011, 20(6): 4-7.
- [8] 朱炯,吴建敏,黄海伟,等. 差示扫描量热法在药品检验中的研究进展[J]. 中国药事, 2018, 32(2): 210-215.
- [9] PAN X H, THOMAS J, LARRY A. Quantitative measurement of indomethacin crystallinity in indomethacin-silica gel binary system using differential scanning calorimetry and X-ray powder diffractometry[J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2006, 7(3): 1-7.
- [10] 李承花,张奕左,琴华,等. 差示扫描量热热的原理与应用[J]. 分析仪器, 2015, 4: 88-94.
- [11] 李红梅. 标准物质质量控制及不确定度评定[M]. 北京: 中国质检出版社, 2014.
- [12] 纪洁,何雅娟,王海峰,等. 2,4,6-三氯酚纯品原料纯度定值方法研究[J]. 化学分析计量, 2013, 22(4): 14-17.
- [13] 标准物质定值的通用原则及统计学原理:JJF 1343-2012[S].北京:中国质检出版社, 2012.
- [14] 王巧云,申玉星,姜峰,等. 丙体六六六纯度标准物质的研制与定值分析[J]. 化学试剂, 2016, 38(9): 881-886.
- [15] 陈怡,张辉,邓超. 醋酸氢化可的松纯度标准物质的定值及不确定度分析[J]. 化学试剂, 2018, 40(3): 261-268.
- [16] 陈怡,邓超,陈敏雪,等. 苯酚纯度标准物质的定值及不确定度分析[J]. 化学试剂, 2018, 39(12): 1325-1332.
- [17] MA K, WANG H F, ZHAO M, et al. Purity de-termination and uncertainty evaluation of theophylline by mass balance method, high performance liquid chromatography and differential scanning calorimetry[J]. Anal. Chim. Acta, 2009, 650(2): 227-233.
- [18] DING L X, HU C Q. A comparative uncertainty study of the purity assessment of chemical reference substances using differential scanning calorimetry(DSC) and mass balance method[J]. Thermochim Acta, 2011, 525(1/2): 1-8.
- [19] 张鹏辉,王德峰,张惠,等. 9组挥发性有机物溶液标准物质制备技术研究[J]. 化学试剂, 2018, 40(2): 171-175.

(编辑:徐柳)