



中华人民共和国国家标准

GB/T 5274.1—2018/ISO 6142-1:2015
代替 GB/T 5274—2008

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

Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—
Part 1: Gravimetric method for class I mixtures

(ISO 6142-1:2015, IDT)

2018-09-17 发布

2019-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 5274《气体分析 校准用混合气体的制备》拟分为以下两个部分：

——第1部分：称量法制备一级混合气体；

——第2部分：称量法制备二级混合气体。

本部分为 GB/T 5274 的第1部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 5274—2008《气体分析 校准用混合气的制备 称量法》，与 GB/T 5274—2008 相比，主要技术内容变化如下：

- 标准名称修改为《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》；
- 删除了目次(见2008年版的目次)；
- 修改了范围(见第1章,2008年版的第1章)；
- 修改了规范性引用文件(见第2章,2008年版的第2章)；
- 增加了术语和定义(见第3章)；
- 增加了符号和代号(见第4章)；
- 修改了原理(见第5章,2008年版的第3章)；
- 修改了混合气体制备计划(见第6章,2008年版的第4章)；
- 增加了纯度分析(见第7章)；
- 修改了不确定度的计算方法(见第8章,2008年版的第5章)；
- 增加了对校准混合气体的均匀性和稳定性的要求(见第9章)；
- 修改了对校准混合气体组成的验证的要求(见第10章,2008年版的第6章)；
- 增加了校准混合气体的不确定度和制备证书的要求(见第11章)；
- 删除了测试报告(见2008年版的第7章)；
- 修改了称量、操作和充装气瓶时的预防措施(见附录A,2008年版的附录C)；
- 修改了实例(见附录B,2008年版的附录A)；
- 修改了为避免混合气中可凝结组分凝结的充装压力估算导则(见附录C,2008年版的附录B)；
- 增加了加入液体的方法(见附录D)；
- 增加了相对原子质量和摩尔质量(见附录E)；
- 修改了校准混合气体组成计算公式的推导(见附录F,2008年版的附录D)；
- 增加了组分摩尔分数不确定度计算的敏感系数(见附录G)；
- 修改了校准混合气体最终称量不确定度计算公式推导过程(见附录H,2008年版的附录F)；
- 删除了误差来源(见2008年版的附录E)；
- 删除了推荐方法的计算机计算程序(见2008年版的附录G)。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 6142-1:2015《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》。

与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 14850—2008 气体分析 词汇(ISO 7504:2001,IDT)
- GB/T 10628—2008 气体分析 校准混合气体组成的测定和校验 比较法(ISO 6143:2001,IDT)
- GB/T 35860—2018 气体分析 校准用混合气体证书内容(ISO 6141:2015,IDT)
- GB/T 35530—2017 混合气体 称量制备 组分相关性控制(ISO/TS 29041:2008,IDT)

本标准做了下列编辑性修改：

——将非法定计量单位“Da”改为“u”。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本部分起草单位：西南化工研究设计院有限公司、中国测试技术研究院、中昊光明化工研究设计院有限公司、大连大特有限公司、杭州新世纪混合气体有限公司、中国计量科学研究院、北京氮普北分气体工业有限公司。

本部分主要起草人：张军、方正、孙福楠、曲庆、赵俊秀、张金波、潘义、吴海、李福芬、王德发、方艾黎、李威、徐龙。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 5274—1985、GB/T 5274—2008。

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

1 范围

GB/T 5274 的本部分规定了用称量法制备瓶装校准混合气体的方法,该校准混合气体的一个或多个组分的物质的量分数(摩尔分数)可量值溯源。本部分也规定了每一组分摩尔分数不确定度的计算方法,该不确定度计算时需要评估以下因素的不确定度贡献,这些因素包括:称量过程、组分纯度、混合气体的稳定性和最终混合气体的验证等。

本部分仅适用于气态或能完全气化组分的混合气体的制备,组分可以以气态或液态引入气瓶。本部分涵盖了二元或多元混合气体(包括天然气)的制备。本部分不包括单个过程中多个混合气体批量制备的方法。

为了确定混合气体的保质期(最长贮存期),本部分规定了稳定性评价的方法,但是该方法不适用于相互发生反应的组分的稳定性的评价。本部分还规定了对制备混合气体所用的每一原料(气体或液体)中的杂质进行定量分析和评估的方法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 6141 气体分析 校准用混合气体证书内容(Gas analysis—Contents of certificates for calibration gas mixtures)

ISO 6143 气体分析 校准混合气体组成的测定和校验 比较法(Gas analysis—Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

ISO 7504 气体分析 词汇(Gas analysis—Vocabulary)

ISO 14912 气体分析 混合气体组分含量的换算(Gas analysis—Conversion of gas mixture composition data)

ISO 16664:2004 气体分析 校准气体和混合气体的使用指南(Gas analysis—Handling and use of calibration gases and gas mixtures—Guidelines)

ISO 19229 气体分析 纯度分析和纯度数据处理(Gas analysis—Purity analysis and the treatment of purity data)

ISO/TS 29041 混合气体 称量法制备 组分相关性控制(Gas mixtures—Gravimetric preparation—Mastering correlations in composition)

ISO/IEC Guide 98-3 测量的不确定度 第3部分:测量不确定度导则(GUM:1995)(Uncertainty of measurement—Part 3:Guide to the expression of uncertainty in measurement)

元素的相对原子质量[国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)Commission on atomic weights and isotopic abundances: Atomic weights of the elements]

3 术语和定义

ISO 7504 和 ISO/IEC Guide 98-3 界定的术语和定义适用于本文件。

4 符号和代号

下列符号和代号适用于本文件。

A_z :元素 z 的相对原子质量

b_i :组分 i 的预期漂移率

k :包含因子

L_{ij} :原料气或原料液 j 中杂质 i 的检测限

M_i :组分 i 的摩尔质量

M_j :原料气或原料液 j 的摩尔质量

M_k :组分 k 的摩尔质量

M_Ω :最终混合气的摩尔质量

m_j :原料气或原料液 j 的添加质量

m_Ω :最终混合气的质量

q :混合气中组分的数量

r :原料气或原料液的数量

p_F :充装压力

$p_{F,\Omega}$:最终混合气的充装压力

$p_i(T_L)$:温度 T_L 时组分 i 的饱和蒸气压

R :理想气体常数

T_F :充装温度

T_L :混合气可能处于的最低温度

t_d :衰减时间

t_s :混合气的保质期

$u(\cdots)$:括号中量的标准不确定度

$U(\cdots)$:括号中量的扩展不确定度

V_{cyl} :气瓶容积

ν_{zi} :元素 z 的化学计量系数

w_i :最终混合气中组分 i 的质量分数

$w_{i,j}$:原料气或原料液 j 中组分 i 的质量分数

x_c :原料中“纯”组分的摩尔分数

x_i :组分 i 的摩尔分数

$x_{i,j}$:原料气或原料液 j 中组分 i 的摩尔分数

$x_{k,j}$:原料气或原料液 j 中组分 k 的摩尔分数

y_k^0 :时间 $t=0$ 时组分 k 的摩尔分数

y_k^t :时间 t 时组分 k 的摩尔分数

y_i :所制备的混合气中组分 i 的摩尔分数

y_k :所制备的混合气中组分 k 的摩尔分数

$y_{k, \text{ver}}$:分析的摩尔分数

z_Ω :最终混合气的压缩系数

Ω :最终混合气

5 原理

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校准混合气体。混合气体的量值可以通过以下三个步骤溯源到 SI 国际单位:

- a) 测定添加的组分质量;
- b) 由组分纯度、相对原子质量和/或相对分子质量将添加组分的质量转换为物质的量;
- c) 用独立的参考混合气对最终混合气进行验证。

对于二级校准混合气体,不需要利用权威的参考混合气对最终混合气进行单独验证。二级校准混合气体的验证在下一部分给出。

组分的添加质量,是通过称量添加前后的原料容器或校准气体气瓶质量来确定的,两次称量之差为净加入质量。这两种称量方法的区别在于添加的组分的质量不同,具体采用何种方法取决于最终混合气摩尔分数要求的不确定度。称量、操作和充装气瓶时更详细的防范措施参见附录 A。

注:当添加质量很少的指定组分时,需要采用高灵敏度的天平。如果该天平最大载荷不足以称量最终混合气质量时,对于添加质量较少的组分,确定其添加质量的最好方法是在将其添加到主气瓶前后,用一个高灵敏度的天平来称量一个小容积的气瓶。

当添加的每一组分的质量大到足以准确测量时,可以使用一步法制备。为了获得具有满意不确定度的最终混合气体,特别是组分的摩尔分数很低时,需要采用多步稀释法制备。该法采用称量法制备“预混合物”,并在一步或多步制备中作为原料气。

校准混合气体制备步骤参见附录 B。

第 7 章中给出了混合气体制备中原料(气体或液体)纯度测定方法,第 8 章中描述了组分质量的测定方法和制备不确定度的计算方法,第 9 章规定了混合气体均匀性和稳定性评价方法,第 10 章规定了用独立的标准物质验证最终混合气体摩尔分数的方法,第 11 章规定了校准混合气体定值不确定度计算方法。

基于对组分的浓度和不确定度要求,用称量法制备校准混合气体的流程图如图 1 所示。在后面的章节中对每一步给出了更加详细的解释(图 1 中,给出了每一步对应的章条号)。

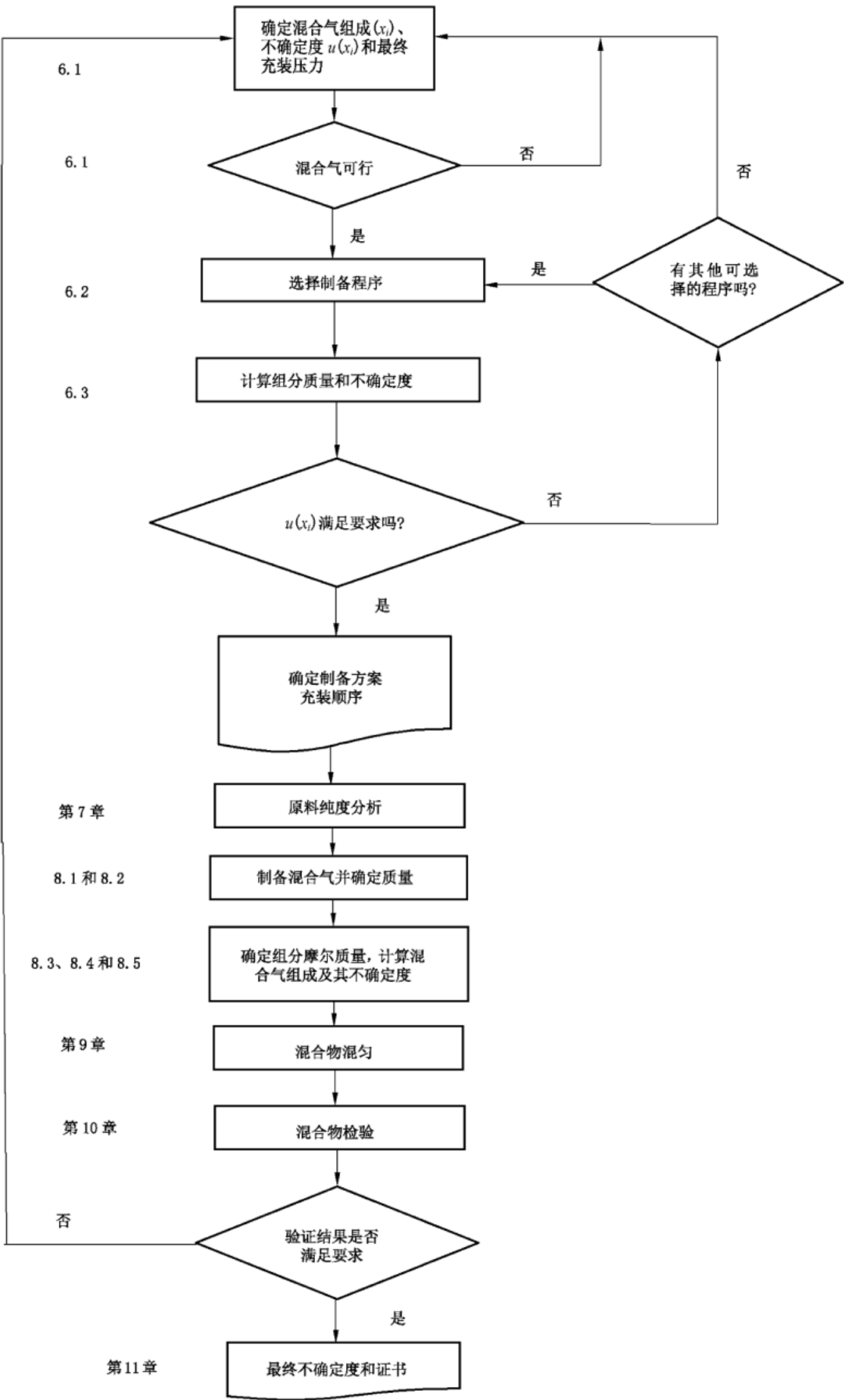


图 1 称量法制备校准用混合气体的流程图

6 混合气体制备计划

6.1 制备混合气体的可行性分析

6.1.1 安全考虑

为安全起见,应考虑防止混合气发生潜在的危险反应,应遵守国家和地方安全法规。

注: EIGA(欧洲工业气体协会)在文献 IGC 39 “The safe preparation of gas mixtures”^[23] 和 IGC 139 “Safe preparation of compressed oxidant-fuel gas mixtures in cylinders”^[24] 中给出了安全指南。

校准混合气体在特定温度下的最终压力应低于目标气瓶的最大允许工作压力。

6.1.2 混合气体的反应

在制备一种混合气体之前,应考虑混合气组分发生化学反应的可能性。列举所有可能发生反应的物质是不现实的。因此,应掌握化学反应常识,以评价混合气体的稳定性并进行安全风险分析。

6.1.3 和容器材料的反应

制备混合气体前,应考虑混合气体组分与高压气瓶材料、气瓶阀门以及配制系统可能发生的化学反应。应特别考虑腐蚀性气体与金属的反应,以及与使用的合成橡胶和油脂(如阀座和密封处的)的反应。

应使用与混合气体中所有组分都不起反应的惰性材料来防止反应的发生。如果不可行,应采取措施,把对与气体接触材料的腐蚀降到最低程度,以避免在贮存和使用中混合气的组成产生明显变化以及发生任何危险。

注: 气体和容器材料的相容性信息,在 ISO 16664:2004 和 ISO 11114(所有部分)^[25] 中给出。

6.2 制备方法选择

选择制备方法时,应考虑下列因素:

- 校准混合气体的目标组成和不确定度要求;
- 校准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。

6.3 计算目标质量

按式(1)计算原料气或原料液中组分 j 的目标质量 m_j :

$$m_j = \frac{y_k \times M_k}{\sum_{i=1}^q y_i \times M_i} \times m_\Omega \quad \dots\dots\dots (1)$$

其中, m_Ω 通过式(2)计算:

$$m_\Omega = \frac{p_{F,\Omega} \times V_{cyl}}{Z_\Omega \times R \times T_F} \sum_{i=1}^q y_i \times M_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

注 1: 在完成组分目标质量计算后,选择一种制备程序,计算摩尔分数的不确定度(见 8.5)。如果通过这种程序计算的不确定度不能满足要求,则应采取其他的制备程序。必要时,通过反复计算,最后选择一个合适的制备程序。

注 2: 该制备方法可以包括各种不同的充装方法,例如直接法、多步稀释法或转移法(用一个高灵敏度、低载荷的天平来称量一个小容积的原料气瓶),附录 A 给出了各种制备方法更加详细的信息。

6.4 气相组分的凝结

在制备、贮存或使用包含易凝结组分的混合气体过程中(参见附录 C),应采取下列措施避免组分凝结,因为组分凝结损失会改变混合气体的气相组成:

- 在混合气体制备过程中,在充装温度下充装压力应确保低于最终混合气体的露点压力。为防止中间步骤的凝结,每一个中间混合气体也均应满足该条件。如果中间混合气体的凝结现象不能避免的话,在随后的合适阶段,应采取措施,使易凝结组分气化并使之混匀。充装压力的设计应同时考虑焦耳-汤姆逊冷却曲线(参见附录 C)。
- 混合气体的贮存过程中,应保持其贮存温度始终不低于该混合气体的露点温度,该温度取决于混合气体的组成和充装压力。
- 混合气体的运输、使用过程中,应用同样的温度条件。同时,在气体输送过程中,为了防止凝结,若有必要,应加热输送管路。

附录 C 介绍了校准混合气体最大充装压力的计算指南,在此压力下,混合气体中易凝结组分不会发生凝结。C.2 中给出了天然气校准混合气体充装压力计算的实例。

7 纯度分析

在制备校准混合气体过程中,对原料气进行纯度分析是至关重要的一步。可按照 ISO 19229 对原料气纯度进行分析。通过选择更高质量级别的纯气或纯液来降低原料中重要杂质的含量。将纯度分析结果绘制成表格,并列出所有杂质的摩尔分数的实测值或估测值及其相关不确定度。

8 质量的测定和制备不确定度的计算

8.1 气瓶制备

选择制备用气瓶,抽真空,直到残余气体不影响最终混合气体的定值不确定度。某些情况下,对于一些特殊混合气体的制备,需要对气瓶表面进行处理。

注 1: 很多称量过程需要使用参比气瓶,这种情况下,可选两只材料、内外体积相同的气瓶,分别用于充装混合气体和作为参比气瓶(参见附录 A)。

注 2: 气瓶表面处理步骤的典型实例是在烘箱中对气瓶内部进行干燥,以进行气相沉积。

8.2 质量的测定及其不确定度

通过称重,得到每一种添加组分的质量。称量、操作、充装气瓶时的注意事项参见附录 A。应对每一添加质量的不确定度进行评估,评估时应考虑所有的不确定度来源,特别应注意以下几点:

- (电子)天平的准确性,包括校准和线性等;
- 天平读数的重复性,包括气瓶在天平上的位置引起的误差;
- 浮力影响;
- 气瓶外表面灰尘和吸附水分的影响;
- 转移到气瓶过程中的质量损失误差。

附录 D 给出了称量法制备校准用混合气体添加液体组分的指南,该附录仅适用于最终组分完全气化、组分间不相互反应且不与气瓶瓶壁发生反应的混合气体。

8.3 相对原子质量和摩尔质量

将组分含量从质量分数转化成摩尔分数过程中所需要的组分摩尔质量和它们的不确定度,应使用

国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)最新公布的相对原子质量和同位素丰度来计算。标准相对原子质量应用的实用方法参见附录 E。

其他量之间的转换应按 ISO 14912 进行。

8.4 混合气体组分含量的计算

最终混合气体组分含量的摩尔分数由式(3)计算:

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r \left(\frac{x_{k,j} \times m_j}{\sum_{i=1}^q x_{i,j} \times M_i} \right)}{\sum_{j=1}^r \left(\frac{m_j}{\sum_{i=1}^q x_{i,j} \times M_i} \right)} \dots\dots\dots (3)$$

注: 该式的推导方法参见附录 F。

8.5 称量不确定度的计算

根据不确定度传递规则,由称量计算得到的摩尔分数的不确定度 $[u(y_{k,\text{grav}})]$ 由式(3)推导出。

$$u^2(y_{k,\text{grav}}) = \sum_{i=1}^q \left(\frac{\partial y_k}{\partial M_i} \right)^2 \times u^2(M_i) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial y_k}{\partial m_j} \right)^2 \times u^2(m_j) + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^q \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_{i,j}} \right)^2 \times u^2(x_{i,j}) \dots\dots\dots (4)$$

式(4)中出现的敏感系数的表达式参见附录 G。估算每一原料气的称量不确定度 $[u(m_j)]$ 参见附录 A 和附录 B。

ISO/TS 29041 中给出了如何处理相关输入参数的信息。

9 校准混合气体的均匀性和稳定性

9.1 均匀性

混合气体在分析或使用之前,应确保是均匀的。

注 1: ISO 7504:2015 中给出了均匀性定义:“混合气中的所有组分均匀分布于混合气所占空间的状态”。

为了确保混合气体的均匀性,在添加最后一个原料气并称量后,应使之混匀。混匀可将气瓶置于接近水平的方向滚动,也可以通过将气瓶放置较长时间、加热或者其它方法(如使用导管充装)来实现。混匀需要的时间应基于之前的实验经验来确定。

注 2: 当某一组分相对密度远大于平衡气密度时,由于密度的差异,仅采用滚动的方法可能不足以混匀气体。

注 3: 如 ISO 16664:2004 中所述,对于一些特殊的混合物,长时间贮存后,校准混合气体可能需要重新混匀。

9.2 稳定性

9.2.1 概述

混合气的稳定性用组分 k 的摩尔分数漂移率数值表征,漂移率按式(5)中线性衰减模型计算:

$$y_k^t = y_k^0 - b_k \times t_d \dots\dots\dots (5)$$

漂移率应具体问题具体分析,不能简单的预测。本部分仅适用于线性衰减模型式(5)适用的情况。

注 1: ISO 导则 30 定义稳定性是标准样品在规定的条件下贮存,在规定的时间内,使其描述的性能数值保持在规定的限值范围内的能力。ISO 导则 35 定义保存期限(标准物质或有证标准物质)是标准样品生产者保证其稳定性的时间间隔。

在规定的限值范围内,组分 k 摩尔分数的不确定度分量用不稳定引起的不确定度表示,不稳定引

起的不确定度与组分 k 的漂移率和保质期相关,按式(6)计算得到:

$$u(y_{k,\text{stab}}) = b_k \times t_s \quad \dots\dots\dots (6)$$

注 2: 式(6)得到的是不确定度的绝对值。

注 3: 如未观测到漂移,则 b_k 值为零, $u(y_{k,\text{stab}})$ 值也为零。

注 4: t_s 通常为 2 年或 3 年。

注 5: 由于不稳定引起的不确定度将影响摩尔分数的合成标准不确定度,因此,两种相同的混合气体,保质时间不同,不确定度也不同。

本方法可能需要根据分析实验室需要的组分数量和组分含量而进行相应的调整。

在进行稳定性研究时,应考虑到混合气体组分的化学反应活性以及可能发生的反应。如果稳定性研究足以证明,相对较低的摩尔分数的两组分校准混合气体的稳定性良好,则无需再进行更高的摩尔分数校准混合气体的稳定性研究。但该原则不适用于组分在较高的摩尔分数下聚合或反应的情况。

9.2.2 稳定性评价

9.2.2.1 稳定性试验设计

在扩展不确定度估算中,为了获得稳定性不确定度分量的数据,应进行稳定性试验。当混合气体不能证明是无条件稳定时,应通过实验经验估计稳定速率常数。混合气体制备完成后应立即进行分析,并随后定期进行分析,直到组分含量有不可接受的变化或已经获得满意的稳定时间为止。

在某些情况下,稳定性引起的不确定度分量可能非常重要,因此,为了准确评估混合气体的稳定性,稳定性试验的设计非常重要。应精心设计稳定性研究方案,以确保能测定混合气体的稳定性,而不是进行其他参数测定,如分析仪器的零点漂移等。在稳定性试验过程中,应保证其他参数尽可能稳定以消除这些参数对结果的影响,比如,样气流量、压力、采样设备及仪器应保持一致,还要严格控制环境条件,如室温。

稳定性试验的设计受混合气中组分化学性质、气瓶和阀门的类型以及客户对稳定时间需求的影响。

稳定性研究经常作为制备验证工作的一部分,在质量保证体系下,应用统计控制的方法得到的稳定性试验结果,可适用于采用相似的纯气体和气瓶制备的相似混合气。

通过试验获得的稳定时间与总不确定度预算中稳定性分量的不确定度成正比,即稳定时间短,引起的稳定不确定度小,稳定时间长,引起的稳定不确定度大。

9.2.2.2 组分的化学性质

组分的化学性质影响混合气体的稳定性,因此稳定性研究时应将其考虑在内。某些组分相当活泼,比如氯化氢,可能和气瓶瓶壁发生反应,也可能与混合气体中其他组分发生反应;某些组分相互之间也会发生反应,比如氮中氧杂质会和一氧化氮发生反应。应仔细考虑组分与所使用的材料间的反应,以确保混合气体中的组分尽可能稳定,ISO 16664:2004[和 ISO 11114(所有部分)^[25]]中给出了某些组分与材料之间的相容性。

了解组分之间可能发生的反应,有益于选择原料的纯度和预混合气体的组成。被认为无条件稳定的气体,如饱和烃、永久性气体(如 N_2 , Ar , He),用于制备混合气体时仅需要进行一定程度的稳定性评价,然而,许多的活性组分如 SO_2 、 NO 、 NO_2 等则需要更为严格的稳定性评价,可能需要使用更高纯度的组分、专门的气瓶钝化技术来确保混合气体能稳定较长的时间以满足最终用户的要求。

9.2.2.3 采样和分析方法

待测混合气体和标准气体的采样按照 ISO 16664:2004 进行。在待测气体测量前后,可以分别用标准气体对仪器进行校准来评价仪器的漂移。校准中应重视仪器的漂移,把仪器漂移和混合气体的不稳定相区别是基本的要求,如不仔细进行上述过程,可能会将这两种因素相混淆。在测定混合气体稳定性

之前,应对分析仪器的性能进行评定,确保其重复性和分辨率满足测试要求。应首先用待测的试验混合气体确定仪器的重复性,该重复性数据将用来计算仪器所能分辨的最小浓度差异水平,即仪器的分辨率。

以 100×10^{-6} mol/mol 的 NO/N₂ 混合气体稳定性试验为例,以标称值为 100×10^{-6} mol/mol 可溯源标准气体对仪器进行校准,2 min 内,重复测定 10 次,用重复测定值的标准偏差来评估仪器的重复性,假定标准偏差计算值为 0.14×10^{-6} mol/mol,对于两次统计学上不同的测量,差异至少为两倍标准偏差,即 0.28×10^{-6} mol/mol,因此仪器能分辨的最小浓度差值为 0.28×10^{-6} mol/mol,换言之,如果仪器校准后,混合气体稳定性偏差测量值低于 0.28×10^{-6} mol/mol,表明其稳定。

9.2.2.4 试验用气瓶数量

稳定性试验至少需要两瓶标称组成相同的气体。试验中所用的气瓶越多,得到的保质期数据越可靠。

9.2.2.5 试验的期限和分析频率

稳定性试验的持续期限由多个因素决定。

注:从商业上考虑,可能希望用户每年订购新的混合气体;从技术上考虑,可能希望一直试验,直到混合气体量值降低为止,然后采用一个稳妥的系数确定使用期限。因此应具体问题具体分析。

对稳定性产生影响的物理化学反应动力学是浓度的函数,某些反应进行得很快,某些反应可能持续更长时间。因此,短期稳定性可通过在初期几天内进行多次测量来判定,然后在更长时间内,采用较低频率的方法进行长期稳定性试验。

9.2.3 稳定性统计评估

在稳定性试验中,有多种方法可用于所收集数据的统计处理,ISO 16664:2004 附录 A 中给出了一种评估混合气体稳定性的方法。

9.2.4 制备不确定度的计算

在计算稳定性不确定度时,一些相对较小的漂移影响可以采用内部实验或者公开的文献资料的方式,在最终不确定度评估时进行简单的说明。比如,某种组分可能产生的吸附影响,或者由于气瓶内充装气体的使用导致的压力降低的影响。

采用式(7)计算制备的不确定度。

$$u(y_{k,\text{prep}}) = \sqrt{u^2(y_{k,\text{grav}}) + u^2(y_{k,\text{stab}})} \quad \dots\dots\dots (7)$$

10 校准混合气体组成的验证

10.1 目的

校准混合气体的组成应通过实验验证,以证实从气瓶采集的校准混合气体组成与用称量法计算得到的混合气体组成的一致性。校准混合气体组成验证的目的是表述某些混合气体制备过程、组分间化学反应或组分与气瓶间化学反应引起的偏差。

校准混合气体的组成只有经实验验证后方可溯源到 SI 单位。校准混合气体组成的验证可以通过以下方式实现:

- 证明所制备的混合气体与参考混合气体之间的一致性;
- 与 ISO 6145^[20]中推荐的经验证合格的动态配气工具制备的校准混合气体进行比较。

在既没有适当可用的参考混合气体,也没有适当的动态配气法对校准混合气体进行验证的情况下,

可以利用本部分规定的方法制备几瓶标称值相似的混合气体,通过比较它们的一致性实现校准混合气体的验证。

10.2 验证引起的一致性和不确定度统计检验

验证结果应服从适当的统计程序,例如 ISO 6143 中规定的程序。

用于验证的分析测量不确定度 $u(y_{k,ver})$ 计算,应考虑以下几点:

- 所用标样的数量及其不确定度;
- 验证过程的重复性;
- 重复验证的次数。

计算用于验证分析产生的不确定度(u_{ver})时,也应考虑以下几点:

- 同一方法用于之前制备的相似混合气体分析与验证时的性能;
- 进行能力测试或比对;
- 质量体系的实施,可对制备和分析方法进行监控,在其偏离超出接受范围时采取纠正措施。

当验证结果满足式(8)时,则校准混合气通过验证。

$$|y_{k,prep} - y_{k,ver}| \leq 2\sqrt{u^2(y_{k,prep}) + u^2(y_{k,ver})} \dots\dots\dots (8)$$

其中,制备不确定度由式(7)计算得到。

11 校准混合气体的不确定度和制备证书

证书中给出的最终混合气体中组分 i 的摩尔分数应按 8.4 中规定的方法计算。最终混合气体中组分 k 摩尔分数的合成标准不确定度按式(9)计算:

$$u_c(y_k) = \frac{1}{2} \sqrt{u^2(y_{k,prep}) + u^2(y_{k,ver}) + (y_{k,prep} - y_{k,ver})^2} \dots\dots\dots (9)$$

注 1: 式(9)的推导公式参见附录 H。

证书应包括扩展不确定度和包含因子,扩展不确定度由合成标准不确定度计算得到:

$$U(y_k) = k \times u_c(y_k) \dots\dots\dots (10)$$

一般取包含因子 $k=2$,除非另有原因需要作其他选择。

注 2: 对正态分布,包含因子 $k=2$ 时,置信概率约为 95%。

证书内容应按 ISO 6141 的规定执行,并注明其为按照本部分制备的一级校准用混合气体。

有效期限由 9.2 中计算的保质期得到。

附录 A

(资料性附录)

称量、操作和充装气瓶时的预防措施

A.1 概述

影响最终定值不确定度的误差来源很多,本附录在随后章条中列出了制备过程每一环节可能的误差来源,在制备方法的验证过程中,应仔细评估这些来源。在某些情况下,本附录中所列出的某种或某些误差来源可能不会影响所使用的方法,未列出的其他误差来源反而可能会有影响。有时,某个评定的误差相对其他误差的量级小,在最终不确定度预算中可忽略。

A.2 称量

A.2.1 称量不确定度来源

与(电子)天平和砝码相关的误差来源包括:

- 天平的分辨率;
- 天平的准确性与线性;
- 零点偏差;
- 随温度 and 时间的漂移;
- 气流引起的不稳定性;
- 气瓶在天平盘上放置的位置;
- 砝码误差;
- 砝码的浮力影响。

A.2.2 天平选择

选择的 天平最大载荷应能适于称量气瓶的质量,并且该天平还要有合适的灵敏度,以准确称量质量较小的气体。

示例:在一个容积约 5 L 的铝合金气瓶里制备混合气体,选择的 天平最大载荷为 10 kg,分度值为 0.4 mg。有时候,添加少量的组分时,需要用一种小的转移气瓶(如容积为 200 mL 的气瓶)。这种气瓶可以在灵敏度更高、准确度更好的天平上称量(如载荷为 240 g、分度值为 0.05 mg 的分析天平)。

A.2.3 天平环境

若使用的环境不适宜,天平的性能和混合气体的制备精度都会受到影响。例如,空调引起的气流扰动、阳光直晒或空调导致的温度变化以及振动均能干扰天平的使用性能。此外,环境温度和湿度的改变可能导致天平产生漂移。

因此,建议按天平制造商推荐的环境放置天平,并且持续记录温度、大气压力和湿度条件,并应进行进一步实验以确保天平的性能满足要求。

A.2.4 天平性能

建议由制造商或其授权代表安装天平,并定期对其性能进行核查和校准。

根据天平的类型和所使用的称量方法,应从以下几方面核查天平性能:

- 灵敏度;

- 线性；
- 漂移(零点漂移和量程漂移)；
- 重复性；
- 稳定性；
- 环境条件变化对天平的影响。

A.2.5 天平、砝码的使用和称量

气瓶体积较大,可以排开大量的空气,这些空气的质量随温度和湿度变化而变化。

由于大气压变化引起的浮力变化,应通过称量一相似的参比气瓶进行比对补偿或通过计算予以校正(见参考文献[12]和[13])。

除 A.2.3 所述的温度影响外,还需将气瓶充装过程中温度变化对称量结果的影响减到最小。因此有必要进行试验,以确定气瓶在气体充装后,温度应稳定到何种程度,以减小此影响。

如果校准混合气体的摩尔分数需要溯源到国际或国家质量标准,那么在称量过程中或在天平的校准过程中所使用的砝码都应该具有可追溯性。同样地,测量环境温度和压力的仪器,也应该可溯源到国家或国际标准,以便准确地进行浮力修正。

A.3 气瓶

A.3.1 不确定度可能的来源

与气瓶相关的误差来源包括:

- 气瓶机械搬运中气瓶表面金属、油漆、标签的损耗;阀门/管件螺纹处金属的损耗;气瓶、阀门、相关管件上的污垢;
- 气瓶外表面吸附/解吸影响;
- 浮力影响(气瓶本身的浮力;气瓶温度与周围环境温度的差异,比如因充装气体而引起的;充装时气瓶体积的变化;因温度、大气压力、湿度和二氧化碳含量变化引起的空气密度变化);
- 气瓶外表面体积测定的不确定度。

A.3.2 气瓶选择

应该对气瓶材料、规格和阀门进行选择,以便于气瓶的安全使用,且保证气瓶材料与预贮装气体组分具有良好的相容性。

A.3.3 气瓶处理

残留在气瓶中的水蒸气污染物能与气瓶内贮装的气体发生不应有的反应。要除去这些污染物,可以在烘箱中给新气瓶加热,同时用真空泵抽真空,采取抽真空加热的方式将气化了了的污染物排出。但是如果抽真空加热的方式会破坏已处理的气瓶内表面时,则不能采用这种方法。

每只气瓶都应该在真空和工作压力条件下进行检漏,可以用合适的真空压力指示计来检漏或通过称量一定时间后的气瓶质量来检漏。使用称量法检测时,应考虑到 A.2.3 和 A.2.5 中提到的环境条件改变以及增压带来的影响。

气瓶、气瓶的阀门和螺纹应清洁且无松散的油漆,以减小制备过程中可能发生的质量变化。当使用高灵敏度的天平时,应戴手套操作气瓶。除称量操作外,其他操作过程中气瓶应用聚乙烯塑料网套加以保护。气瓶底部应采用保护垫进行保护,以防接触地面时磕掉漆膜和金属。

为了避免金属接头及其螺纹的磨损,在称量操作过程中应将必要的连接件固定在气瓶阀门上,该连接件与气体配制装置采用专用的“O”形圈密封件连接。

A.3.4 安全考虑

应遵守国家气瓶检验周期的相关规程,且由被认可的机构进行复检。

不允许有机油类和脂类物质接触气瓶和接头,同时,氯代溶剂也不能接触铝合金气瓶。气瓶最大工作压力通常为检验压力的 $2/3$,在使用时不能超过其最大工作压力。

所有的管道和接头都应满足它们的压力要求和预期的功能,螺纹要合适。连接件应该根据其制造商提供的说明来组装。

气体充装装置应该能够承受 1.5 倍的最大操作压力,并在此压力下用适当的方法进行检漏。为防止压力过高,建议安装泄压安全阀,超压时将气体排放到工作区域以外。如果气体充装设备上有真空泵,也应安装泄压安全阀,防止因误操作引起真空系统增压而损害真空泵。此外,应设置一个放空口,且该放空口应连接一个手动放空阀,以便将装置内的高压气体排放到工作区域以外。

A.4 充装气瓶

A.4.1 不确定度来源

与组分气体相关的误差来源包括:

- 气瓶内气体残留;
- 泄漏(抽真空后空气进入气瓶;充装过程中气体从瓶阀泄露;充装后气体泄漏;气体从气瓶进入输送管线);
- 当用减量法时配气系统内残留气体;
- 组分在气瓶内表面的吸附/反应;
- 组分间的反应;
- 原料气体中的杂质;
- 混匀处理不够;
- 相对分子质量的不确定度。

A.4.2 制备校准混合气体的主要方法

以下是制备校准混合气体的三种主要方法:

- a) 将纯气或已知组分的预混合物通过称重定量添加到已称量的真空气瓶;
- b) 将一定量的气体,从一个装有已知质量和组成的混合气气瓶中转移出来,在其中添加期望的气体,并称量加入的质量,对剩余的已知量的混合气进行稀释;
- c) 为了减少小量组分称量的不确定度,可以从小容器转移组分,并用高分辨率的天平称量该小容器。

下文中概括了这些方法以及其操作时的预防措施[方法 a) 和 b) 的步骤基本是一样的]。

A.4.3 用纯气或预混合气制备校准混合气体

首先确定充装顺序(见第 6 章)。将气瓶抽真空直到低于一定的压力,此时残留在气瓶内气体的质量应低于称量不确定度。将气瓶从真空系统上卸下,在温度平衡后,称量气瓶质量至读数稳定。

将气瓶连接到配气装置上。用第一个充装的纯气或预混合气清洗管道。通过清洗将残留在配气装置中的气体对最终混合气的影响减到最小。应对配气装置进行抽真空以排除死体积中的残留空气。

在经过充分的清洗和抽真空之后,打开纯气或预混合气气瓶阀门,将气体引入配气装置和管道,然后打开待充装气瓶的阀门,把气体缓慢充入气瓶中,以减小温度效应。在混合气有可能产生凝结的情况下,温度效应会导致某些组分部分液化。由于绝热膨胀(焦耳-汤姆逊效应)会导致温度效应,如果采用

压力指示来确定气体组分的目标充装质量,可能会引起偏差,这种膨胀也可能导致凝结现象发生。

气瓶阀门全部打开,持续充装气体直到压力表显示该气体已经充装足够,或天平指示气体的充装质量已够。关闭气瓶阀门,关闭纯气或预混合气气瓶阀门,卸下气瓶,待温度达到平衡后,重复称量直至数值稳定。

重复这个过程,充装第二个组分和接下来的其他组分。每次打开充装气瓶阀门前,应确保装置和输送管线中每一气体的压力均调节至高于气瓶中气体的压力。这样,可以防止气瓶里的气体倒灌进入输送管线。最后一个组分添加、称量结束后,在混合气使用前,还应使气瓶里的组分混合均匀。

A.4.4 用从另一气瓶转移少量组分的方法制备

当使用低载荷、高灵敏度的天平对小气瓶中少量组分气体的质量进行称量之后,将小气瓶连接到气体充装装置上。把“较大”的待充装气瓶抽真空并称重,然后如 A.4.2 所述连接到气体充装装置上。用接下来需要添加的气体清洗输送管道后,抽空管道,并打开气瓶阀门,让小气瓶中的气体转移到大气瓶中。关闭大气瓶阀门,然后用下一个需要添加的组分反复给管道和小气瓶增压,以将该组分都转移到大气瓶中并清洗小气瓶和输送管道。无论如何,在打开大气瓶阀门前,都要确保管道里的压力高于大气瓶里的实际压力。每添加完成一种组分,都要卸下大气瓶进行称量。

如果小气瓶或其阀门不能承受最终充装压力,则应将小气瓶从充装装置上移开并再次称量。组分添加前后小气瓶的质量之差,就是添加到大气瓶中的组分质量。

附录 B

(资料性附录)

实 例

B.1 引言

为了更清楚地理解本部分,本附录给出一些实例,本附录是对附录 A 的补充。

B.2 气瓶称重程序

以下示例包括了气瓶称重过程中最重要的几个要素。

例 1:使用托盘电子天平称重

- a) 将参比气瓶置于天平上,天平稳定后(一般 1 min 内)记录读数(T_1)。
- b) 取下参比气瓶放在天平的旁边,将目标气瓶置于天平托盘上,天平稳定后(一般 1 min 内)记录显示值(X_1)。
- c) 计算差值 $X_1 - T_1$ 。

重复以上操作,直到连续三次($X_n - T_n$)的值相差均小于 20 mg,三次的平均值就是目标气瓶减去参比气瓶的质量。在制备过程中,每添加一种组分都要重复以上步骤,添加前后两次称重质量之差就是添加组分的质量。

例 2:使用托盘天平和天平“去皮重”功能

- a) 将参比气瓶放在天平上,天平稳定后(一般 1 min 内),去皮重,直到读数为零。
- b) 取下参比气瓶放在天平旁边,将目标气瓶置于天平托盘上,读数稳定后(一般 1 min 内)记录显示值(X_1)。
- c) 去皮,使显示为 0,把目标气瓶放在天平的旁边。
- d) 放参比皮重气瓶在天平上,当天平稳定后,记录天平读数(X_2)(该读数可被忽略),去皮,使读数显示为 0。

重复 a)到 c)操作,直到($X_1, -X_2, X_3, -X_4, X_5, -X_6, X_7, -X_8, \dots$)系列读数中连续三次读数值的相差均小于 20 mg,三次读数的平均值就是目标气瓶减去参比气瓶的质量。在制备过程中,每添加一种组分都要重复以上步骤,添加前后两次称重质量之差就是添加组分的质量。

B.3 添加质量和不确定度实例

表 B.1 给出了称量法制备氮中一氧化碳校准混合气需要的质量数据及其不确定度。本例中,气瓶容积为 10 L,充装压力约为 100×10^5 Pa(100 bar),称量不确定度如下:托盘天平称重气瓶不确定度 10 mg,“大”容器称重不确定度 0.2 mg,“小”容器称重不确定度 0.05 mg, u 表示标准不确定度, U 表示扩展不确定度($k=2$)。

注: $U(x)$ 的值包括了相对分子质量的不确定度贡献。

表 B.1 称量法制备氮中一氧化碳校准混合气的质量和不确定度实例

少量组分称量方法	托盘天平上的 10 L 气瓶		“大”容器	“小”容器
x 标称摩尔分数/(mol/mol)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
m_a/g	116.709	11.671	1.167 09	0.116 71
$u(m_a)/mg$	10	10	0.20	0.05
m_b/g	1 050.502	1 115.552	1 166.057	1 167.108
$u(m_b)/mg$	10	10	10	10
$[U(x)/x] \times 100$	0.016	0.170	0.035	0.086

表 B.2 给出了称量法制备甲烷中正己烷校准混合气的质量数据和不确定度,其他参数同表 B.1。

表 B.2 称量法制备甲烷中正己烷校准混合气的质量和不确定度实例

少量组分称量方法	“大”容器		“小”容器	
x 标称摩尔分数/(mol/mol)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}
m_a/g	3.590 64	0.359 06	0.359 06	0.035 91
$u(m_a)/mg$	0.20	0.20	0.05	0.05
m_b/g	667.767 4	668.368 9	668.368 9	668.429 1
$u(m_b)/mg$	10	10	10	10
$[U(x)/x] \times 100$	0.012	0.112	0.029	0.278

B.4 纯度表实例

表 B.3 给出了一氧化碳原料的纯度表,按照 ISO 19229 对本表中列举数据的计算结果列于最后一行。

表 B.3 一氧化碳纯度表

杂质	测定方法	摩尔分数 10^{-6} mol/mol	摩尔分数的标准不确定度 10^{-6} mol/mol ^a
N ₂	GC-TCD	395	20
CO ₂	GC-TCD	40	4
O ₂	GC-TCD	13	10
H ₂	GC-TCD	110	6
CH ₄	GC-FID	12	7
H ₂ O	n/a ^b	10	5.77
CO	计算	999 420	26

^a 每个组分摩尔分数的不确定度由所有相关不确定度合成计算得到,可能包括但不限于校准标样、分析重复性和再现性的不确定度。

^b 表中的示例,水作为一种杂质,但不能由实验室任何一种可用的方法测定得到,也不是制造厂提供的数据,因此,使用 ISO 19229 中 6.3 提到的方法。估计 GC-TCD 的检测限为 20×10^{-6} mol/mol,故将检测限的一半定为水的摩尔分数,即 10×10^{-6} mol/mol,并以矩形分布计算其标准不确定度。

附录 C

(资料性附录)

为避免混合气中可凝结组分凝结的充装压力估算导则

C.1 一般混合气充填压力限的估算

易凝结组分是指混合气在制备、使用或室外贮存时,容易变成液态或部分变成液态的组分。

为了保证所制备的混合气中各组分完全呈气态,应对充装压力 p_F 加以限制。如果没有合适的计算充装压力的资料,可以用以下公式(C.1),估算极限充装压力:

$$p_F \leq \frac{1}{\sum_{i=1}^q \left[\frac{x_i}{p_i(T_L)} \right]} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

当 $p_F > 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (50 bar) 时,式(C.1)计算得到的数值可能相当保守。

为了避免组分凝结液化,充装温度 T_F 和 T_L (可凝组分选用的蒸气压对应的温度)之间差别不应太小。

关于组分的蒸气压,可以在参考文献[1]到[11]中查到。

C.2 应用——天然气

C.2.1 组分蒸气压

表 C.1 中给出了 20 °C 时,将组分加入气瓶的最大压力。这些压力源自各组分分压。

表 C.1 中给出的是纯组分可达到的最高压力。混合气在制备过程中,如果某组分的分压高于表中给出的“纯”组分的最高压力,则在“纯”相态下该组分不能被加入。不应忽略其他组分的浓度,而将这些压力看作是其在混合物中可配制的压力,原因在于,以接近其饱和蒸气压压力添加一个以上的碳氢化合物,都会导致气瓶中出现液体。尽管作为主组分的甲烷加入之后,混合气以单一的气相存在,但也应避免制备过程中出现液化的可能性。

表 C.1 最大充装压力(纯组分蒸气压)

组分	压力/kPa	组分	压力/kPa
正丁烷	162	二氧化碳	4 590
异丁烷	234	甲烷	>20 000
丙烷	500	氮气	>20 000
氢气	>20 000	氧气	>20 000
乙烷	3 400	氦气	>20 000

如果在混合气体制备过程中出现液体沉积:

- 存在让所有液体重新变成气相并形成均匀混合物所需时间上的不确定因素,或混合物能否变成气相的不确定性;
- 由于液体的形成导致气体体积减少,这就意味着,预计充装压力与添加质量之间的相互关系不复存在。

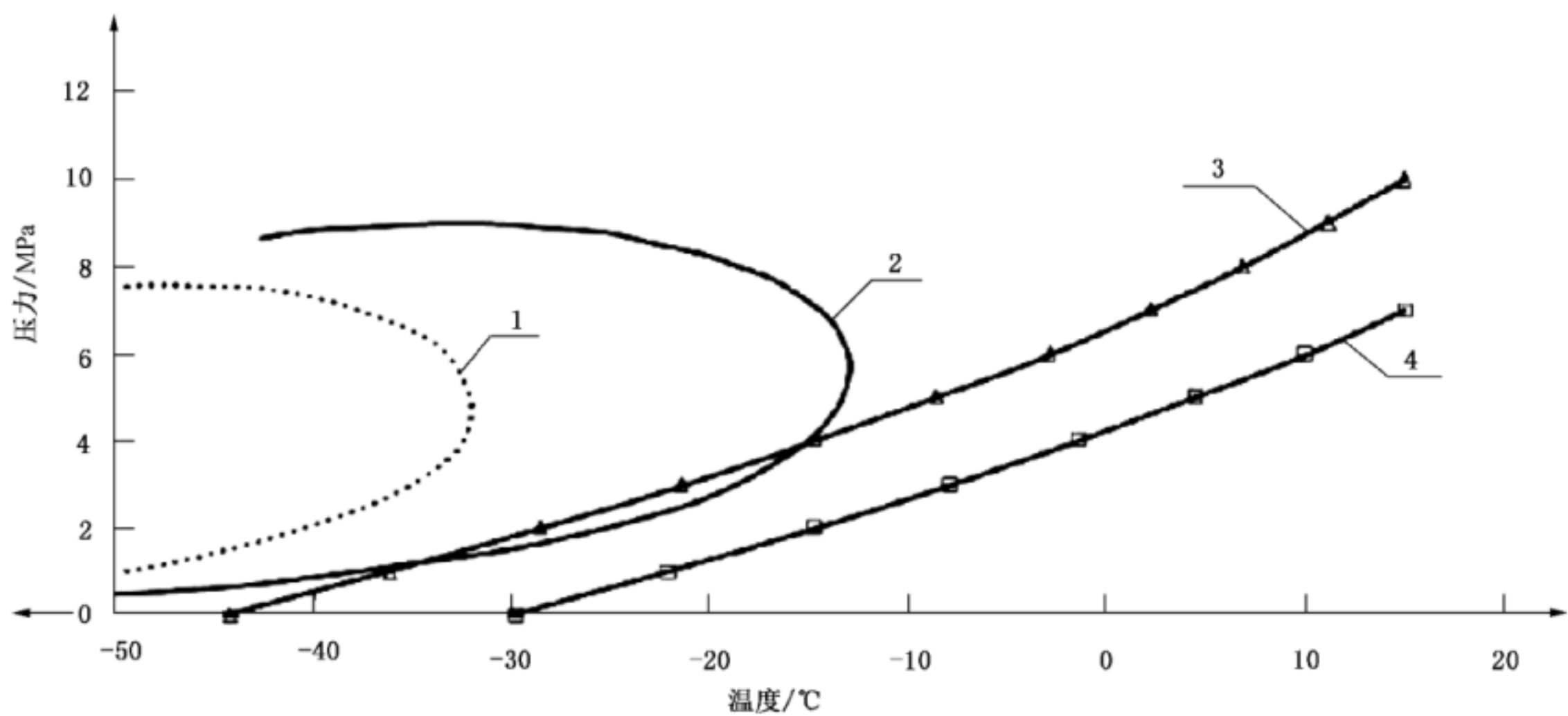
如果已经建立了计算机相态特性计算程序,可用该程序来确保混合气体制备过程中完全处于气相。

如果未建立这样的程序,则各组分的充装压力不应超过其常温下蒸气压的 50%,最好不超过 25%。

C.2.2 最终混合气的相态

除要考虑制备过程中中间混合物的相态外,还应该考虑最终混合物的特性。碳氢化合物混合物的特点是它的最大露点温度(低于该温度时,某些组分分离成液相)出现在某一中间压力,低于或高于该压力时的露点温度较低。相比之下,理想气体的最高露点温度总是与其最高压力相对应。图 C.1 给出了一个校准混合气的露点曲线实例,其中丙烷(C_3)、异丁烷(C_4)、正丁烷(C_4)的浓度分别为其 15 °C 蒸气压的 50%。在 5.5 MPa 下,最高露点是一 13 °C。这意味着,在温暖的条件或温带气候运输和贮存时,混合气应该是稳定的。但是,气瓶里的混合气在使用时,会通过压力调节器或其他压力控制装置膨胀,产生焦耳-汤姆逊效应,使气体冷却。

图 C.1 也给出了从 15 °C、7.0 MPa 和从 15 °C、10.0 MPa 开始的冷却曲线。混合气从压力为 7.0 MPa 开始膨胀时,冷却曲线不会进入气、液两相区域。而从 10.0 MPa 开始膨胀时,冷却曲线进入两相区域。当气体经过调节器时,一些液体会从气相中分离出来,从而使出口气体浓度与入口气体浓度不同。因此,含该浓度 C_3 和 C_4 组分的混合气,其充装压力可以使用 7.0 MPa,而不能使用 10.0 MPa,即使混合气本身在此压力下是稳定的。图 C.1 还给出了另外一个组成类似的校准混合气的露点曲线,但其中 C_3 和 C_4 的浓度为其蒸气压的 25%,其 5.0 MPa 下的最高露点温度降至 -32 °C,此时,安全系数更大,从 10.0 MPa 开始膨胀也不会产生凝结。



说明:
1——25%蒸气压露点曲线;
2——50%蒸气压露点曲线;
3——冷却曲线,从 10 MPa 开始膨胀;
4——冷却曲线,从 7 MPa 开始膨胀。

图 C.1 露点曲线和冷却曲线示例

附 录 D
(规范性附录)
加入液体的方法

D.1 原理

液体组分加入混合气需要采用专用的方法和设备。称量法制备混合气,加入液体的量通常比较小,需要使用高灵敏度、低载荷的天平。液体可以直接加入真空气瓶,在瓶内气化,也可以经气化后加入。

在某些情况,液体组分可直接加入气瓶,只要气瓶内混合物最终能确保完全均匀。

本附录介绍了几种加入液体组分的方法,通过这些方法能制备出高质量的混合气,为方便理解,对有些方法作了详细介绍,也可能存在其他等效或更好的方法。

D.2 方法

D.2.1 通用指南

混合气中液体组分必须完全气化,并能保持气相状态,通常情况下,用某一指定条件下组分的饱和蒸气压来计算液体的最大添加量。

特别注意:为了防止液体冷凝,使用压力应远低于露点温度时压力。这就限制了在确定压力下,能制备的最大摩尔分数。

注:基于安全运输条件考虑,通常取最大充装分压不超过饱和蒸气压的 70%为宜。一般运输条件不同于生产条件,运输条件参见 6.4,运输指南见 ISO 16664:2004。

D.2.2 注射法

在气密性良好的注射器中充入待加入的液体,带刻度尺的注射器有利于估算注射器中液体的量,应在充入液体后称重注射器,注射以后再称重注射器,两次称重的差就是加入液体的质量。

液体通过密封垫注射加入真空瓶,密封垫在使用平衡气给气瓶加压过程中处于关闭状态,图 D.1 给出了注射设备的示例。



图 D.1 通过注射器加入液体的示例

当使用注射法时,消除注射器尤其是针头中组分的损失很重要,建议在注射器取液后更换针头,之后再称重,特别是易挥发组分,针头内残留的微小液滴可能在称重过程中蒸发。

D.2.3 玻璃管法

称重一端开口的玻璃管,然后填充液体,填充液体后,熔融玻璃管开口端以密封玻璃管,再称重密封的玻璃管,两次称重的差就是加入液体的质量,然后将玻璃管置于充装管线中,也可以直接放在气瓶中,用高压平衡气使之破碎。

应特别注意,在充装和以后的使用过程中,防止破碎的玻璃进入气瓶瓶阀。

玻璃管密封过程中可能会导致引入玻璃管中的液体蒸发。

应该评估密封过程对不同液体蒸发的影响,越易挥发的液体组分,影响越大,因此建议密封前冷却玻璃管。

D.2.4 容器中蒸汽

该方法使用的是密闭容器中一定量的蒸汽。密闭容器形状各异,常用的是球形。

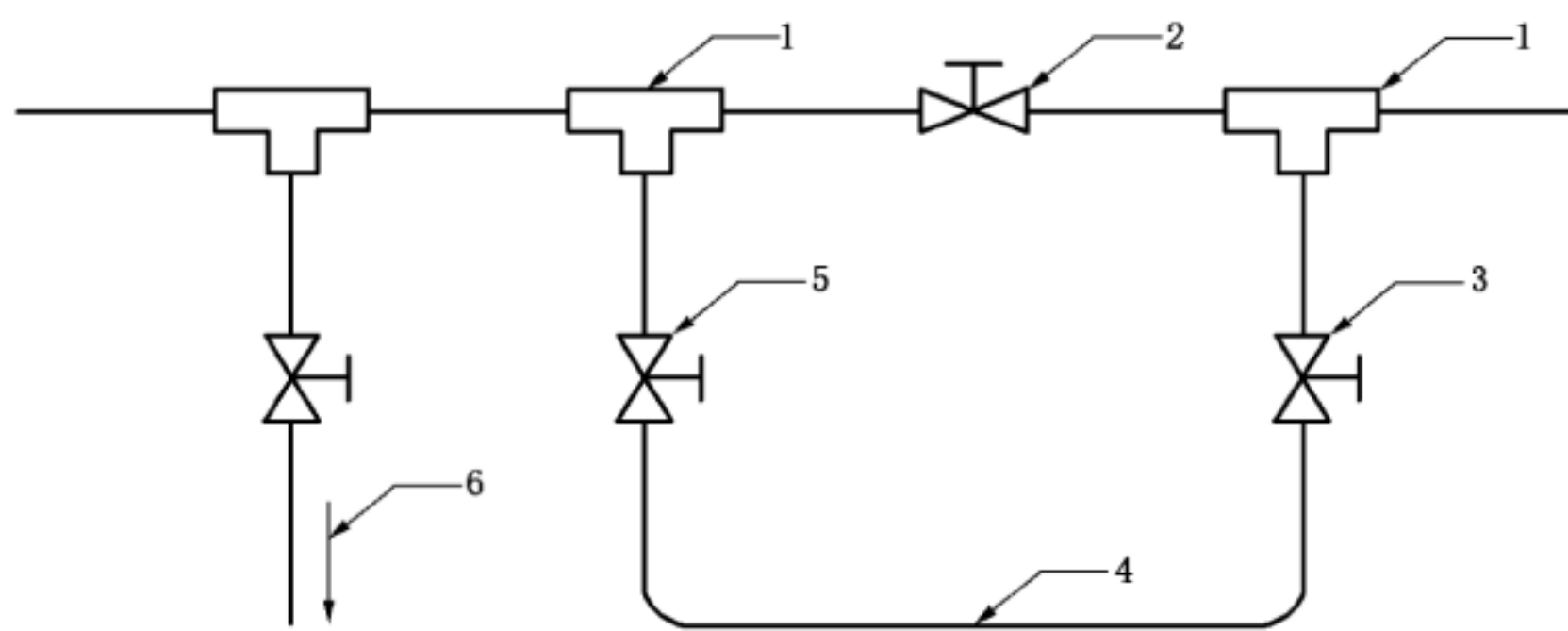
将真空容器与液体瓶相连,蒸汽进入容器中,直到容器中压力达到液体瓶中的蒸气压。

注意应保持容器和转移管线的温度高于液体瓶内温度,以防止组分冷凝。

当系统达到平衡后,取下容器,准确称重,然后将容器与目标真空气瓶相连,达到平衡后,再次称重密闭容器,确定转移到气瓶中的蒸汽质量。

D.2.5 U 型管法

U 型管通常用不锈钢管制作(见图 D.2),可通过改变 U 型管的长度获得不同体积的 U 型管。应选用合适的长度,以使其体积与所需液体的体积相同。



说明:

- 1 —— T 型三通;
- 2、3、5 —— 截止阀;
- 4 —— U 型管线;
- 6 —— 抽真空。

图 D.2 U 型管结构示意图

连同 U 型两端的两个截止阀(3 和 5)一起,卸下 U 型管。保持阀处于打开状态,用高精度天平称量 U 型管。打开两个阀门,向 U 型管引入液体,然后关闭阀门,再次称量加液体的 U 型管质量,两次称量之差就是液体质量。然后将 U 型管连到充装装置,充装装置一端与待充装气瓶相连,另一端与将要引入的组分气相连,打开阀 2,关闭阀 3 和阀 5,对除 U 型管外的整个系统抽真空。

然后即可将待加入的组分气引入充装装置。关闭阀 2,然后打开阀 3 和 5,用待加入的组分气将液体带入目标气瓶,在组分气将要达到最终预充装量前,关闭阀 3 和 5 并打开阀 2,继续充装气体,以将阀 2 后段管线中的液体完全带进气瓶。当充装气体的质量满足要求时,取下目标气瓶。

U 型管法优点:可以在充装过程的任何一步将液体引入目标气瓶。U 型管法缺点:若 U 型管长度不合适,可能会将空气杂质带入目标气瓶,因此应将 U 型管中液面上方的空气量降到最小。

D.2.6 微型瓶法

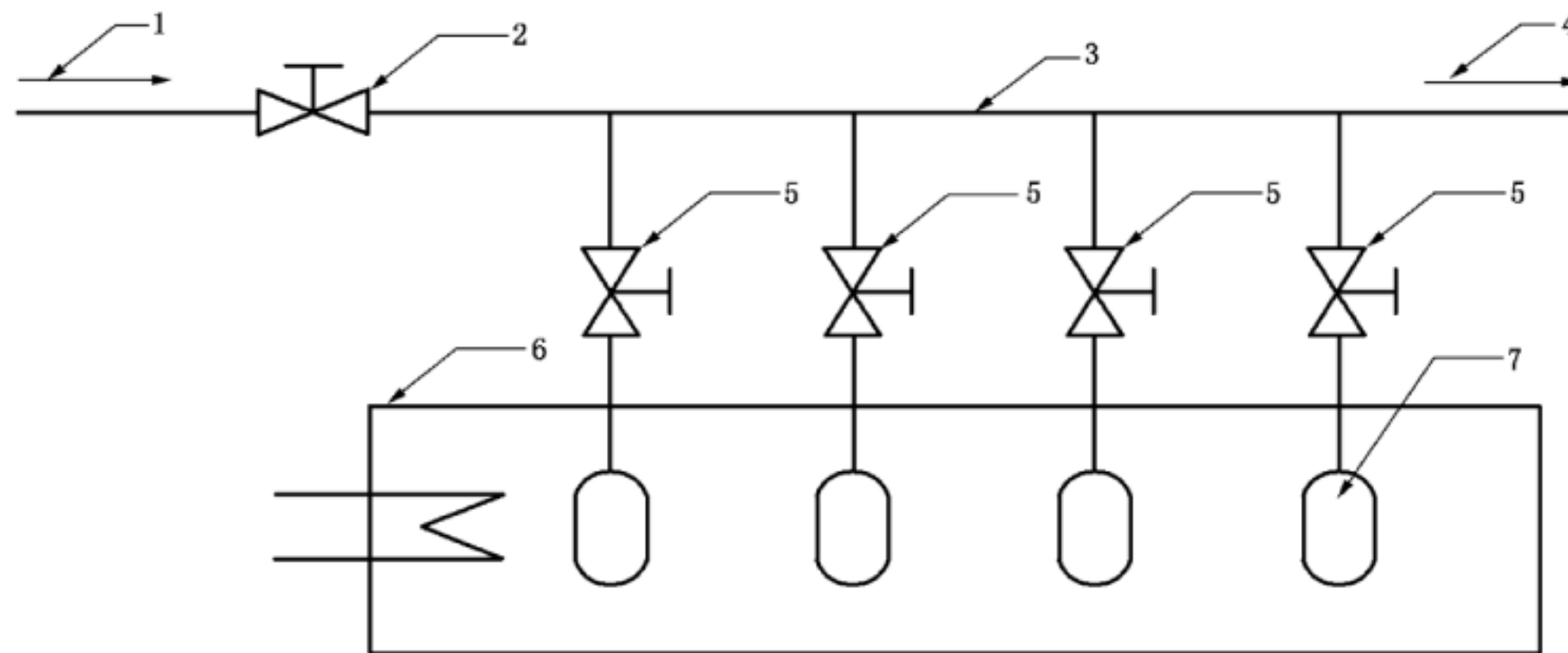
D.2.6.1 概述

本方法采用一套微型瓶充装液体后再转移到校准气气瓶。

微型瓶可以并联,也可以串联。

D.2.6.2 并联结构

图 D.3 给出了一种典型的并联结构。



- 说明：
- 1 —— 入口；
 - 2 —— 入口阀；
 - 3 —— 转移管线；
 - 4 —— 出口管线；
 - 5 —— 截止阀；
 - 6 —— 加热系统；
 - 7 —— 微型瓶。

图 D.3 并联微型瓶示意图

首先将计算好质量的每一组分引入到每一抽真空的微型瓶 7 中。

从蒸气压最低的组分开始,将这些组分依次引入校准气气瓶中。

关闭进气阀 2,开启真空校准气瓶阀门。

打开第一个微型瓶的截止阀 5 以使充装系统(输送管线、微型瓶、校准气气瓶)的压力达到平衡。

每个微型瓶均重复以上操作。

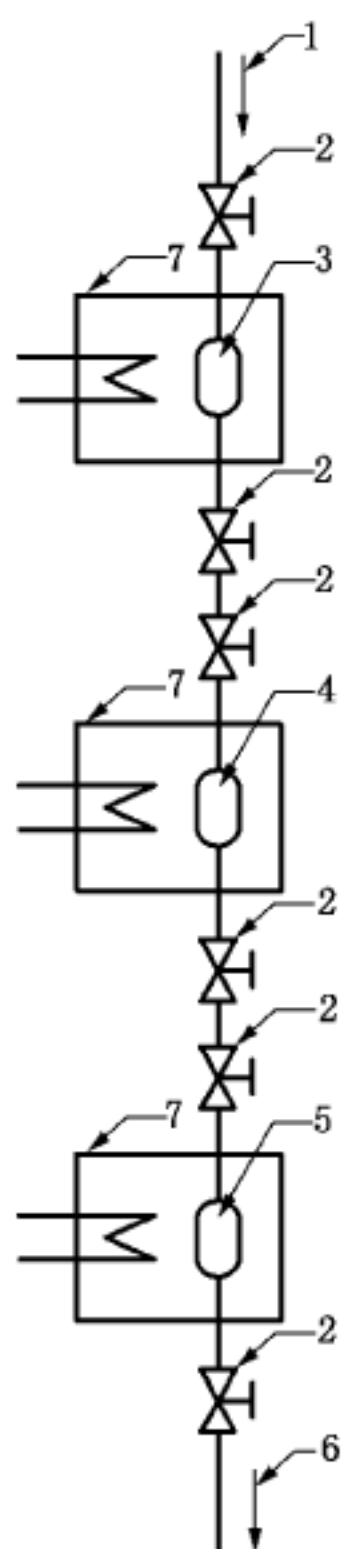
充装系统中残留的组分用平衡气或其他组分气(纯气或预混合气)通过出口 4 带入校准气气瓶,通过称量充装液体到校准气气瓶前后微型瓶的质量,可以计算得到液体组分的添加质量。

对蒸气压低于正丁烷的液体组分,充装时应对微型瓶进行加热。

D.2.6.3 串联结构

类似的方法是采用三个串联的微型瓶(见图 D.4)。

同样,首先将每一组分按计算好的质量引入到抽真空的微型瓶中。



说明:

- 1 ——入口管线;
- 2 ——两通阀;
- 3、4、5——微型瓶出口;
- 6 ——出口管线;
- 7 ——加热系统。

图 D.4 串联微型瓶示意图

这些组分依次经微型瓶 5,通过出口 6 引入校准气气瓶中。

从微型瓶 5 的出口阀开始,依次打开除微型瓶 3 的入口阀以外的各个阀门以平衡系统压力。然后,打开微型瓶 3 的入口阀,用平衡气(纯气或预混合气)或需要添加的组分(纯气或预混合气)经出口 6 将残留组分带入校准气气瓶。

真空和加入液体后微型瓶之间的质量差即为每一组分的准确质量。

注: 存在于各微型瓶连接处以及微型瓶 5 到校准气瓶之间的输送管线中的残留空气的质量可由其体积计算得到。

应评估残留空气质量计算的不确定度贡献。

若安装三通阀,用于微型瓶之间以及微型瓶 5 之前的连接处的抽真空,则无需考虑残留空气的影响。

附录 E

(资料性附录)

相对原子质量和摩尔质量

E.1 概述

原子质量和分子质量是存在于原料中元素的同位素组成以及同位素质量的函数。国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)和国际纯粹与应用物理学联合会(IUPAP)组织已经发布了关于核素质量和原子质量的实际值及其不确定度。此外,IUPAC还发布了地表常见物质元素的标准相对原子质量,其中包括同位素未受人工改性过的化学物质和实验试剂。

在计算原子质量和分子质量时,要考虑以下两个关于同位素组成的重要问题:

- a) 是否可以测出特定物质中元素的同位素组成;
- b) 是否可以在文献中查到有关特定物质中元素的同位素组成的参考数据。

如果上述任何一个条件满足要求,可以利用这些数据连同 IUPAP 最近发布的核素质量确定原子质量或分子质量。

如果两个条件均不能满足,应使用由 IUPAC 发布的标准相对原子质量。

E.2 标准相对原子质量

标准相对原子质量有两种不同的方式给出^[16]:

- a) 附有不确定度的相对原子质量值;
- b) 相对原子质量区间。

如果是以相对原子质量值和不确定度描述的方式给出,则认为此值是相对原子质量的估计值。由 IUPAC 规定的不确定度代表了给出的标准值附近相对原子质量数值的一个范围,其适用于来自各种天然源的相对原子质量值。因此,需利用均匀分布将规定的不确定度转化为标准不确定度。

例:据报道,氟的标准相对原子质量为18.998 403 2(5)^[16],因此,氟的标准原子质量为18.998 403 2 u,矩形分布的半宽度为0.000 000 5 u。则标准不确定度为 $0.000\ 000\ 5\ \text{u}/\sqrt{3}=0.000\ 000\ 29\ \text{u}$ 。

相对原子质量区间的特点是具有下限 a 和上限 b 。在理想条件下,应用概率密度函数计算相对原子质量的标准不确定度。如果不能通过此方法计算标准不确定度,只知道该物质的同位素组成处于地表常见物质范围内,没有其他可用信息,那么,该不确定度按以 a 和 b 为分布端点的矩形分布计算。

注:所选择的分布规律阐述了关于同位素组成的常识,但并未反映该物质或自然界中同位素组成的实际分布。

利用式(E.1)计算标准相对原子质量值:

$$A_z = \frac{a+b}{2} \quad \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

其中, A_z 表示元素 z 的相对原子质量,用式(E.2)计算与 A_z 相关的标准不确定度:

$$u(A_z) = \frac{|b-a|}{2\sqrt{3}} \quad \dots\dots\dots (\text{E.2})$$

注:如果选择其他概率密度函数描述标准相对原子质量的信息,得到的相对原子质量数值及其标准不确定度就会不同。

E.3 摩尔质量

对于任何分子,其摩尔质量均可由式(E.3)计算:

$$M_i = \sum_{z=1}^Z (\nu_{zi} \times A_z) \quad \dots\dots\dots (E.3)$$

式中：

ν_{zi} ——元素 z 的化学计量系数；

Z ——混合物中所有组分的原子数。

注：一般来说，相对分子质量和摩尔质量之间需要根据原子质量单位(u)和阿伏加德罗常数进行换算。在第八版国际单位制(SI)中^[26]，将换算系数定为 $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，因此本部分可忽略该不确定度。

相关的标准不确定度的平方值可由式(E.4)计算：

$$u^2(M_i) = \sum_{z=1}^Z [\nu_{zi}^2 \times u^2(A_z)] \quad \dots\dots\dots (E.4)$$

附录 F

(资料性附录)

校准混合气组成计算公式的推导

以下公式中：

设 $i=1,2,\dots,q$ 表示最终校准混合气 Ω 的组分(包括已定量的杂质组分)。

设 $j=1,2,\dots,r$ 表示制备混合气所使用的原料气。

由以下数据计算最终混合气 Ω 的组成：

—— m_j ，最终混合气 Ω 中原料气 j 的质量；

—— $x_{i,j}$ ，原料气 j 中组分 i 的摩尔分数；

—— M_i ，组分 i 的摩尔质量。

注：在本方法中，所有原料气都可以被看作含有 n 个组分的混合气。一般情况下，大多数的摩尔分数 $x_{i,j}$ 是零。

根据以上数据，可以按如下方法得到一组辅助数据：

—— M_j 是原料气 j 的摩尔质量，由下式给出：

$$M_j = \sum_{i=1}^q x_{i,j} \times M_i \quad \dots\dots\dots (F.1)$$

—— $w_{i,j}$ 是原料气 j 中组分 i 的质量分数，由下式给出：

$$w_{i,j} = x_{i,j} \times \frac{M_i}{M_j} \quad \dots\dots\dots (F.2)$$

根据相关数据，通过以下两步得到最终混合气的组成：

a) 计算质量组成，即最终混合气中组分 k 的质量分数 w_k ；

b) 将质量组成转换为摩尔组成，即在最终混合气中，将组分 k 的质量分数 w_k 转换成摩尔分数 x_k 。

质量分数 w_k 由下式给出：

$$w_k = \frac{\sum_{j=1}^r w_{k,j} \times m_j}{m_\Omega} \quad \dots\dots\dots (F.3)$$

式中：

m_Ω ——最终混合气的质量。

式(F.3)中，使用式(F.2)将质量分数 $w_{k,j}$ 用摩尔分数 $x_{k,j}$ 代替，得到式(F.4)：

$$w_k = \frac{\sum_{j=1}^r x_{k,j} \times \frac{M_k}{M_j} \times m_j}{m_\Omega} \quad \dots\dots\dots (F.4)$$

式(F.4)中最终校准混合气的质量组成是输入数据的函数，例如，原料气中组分的摩尔浓度、混合气组分的摩尔质量、由称量而得到的原料气质量。

在最后一步中，再次用式(F.2)将最终混合气 Ω 的质量分数 w_k 转换成摩尔分数 x_k 。

得到：

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r x_{k,j} \times \frac{m_j}{M_j}}{\frac{m_\Omega}{M_\Omega}} \quad \dots\dots\dots (F.5)$$

式中：

M_Ω ——最终气体混合物的摩尔质量。

使用恒等式：

$$\frac{m_{\Omega}}{M_{\Omega}} = \sum_{j=1}^r \frac{m_j}{M_j} \quad \dots\dots\dots (F.6)$$

可以得到式(F.7)：

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r x_{k,j} \times \frac{m_j}{M_j}}{\sum_{j=1}^r \frac{m_j}{M_j}} \quad \dots\dots\dots (F.7)$$

M_A 由式(F.1)给出,这样得到最终公式：

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r \left(\frac{x_{k,j} \times m_j}{\sum_{i=1}^q x_{i,j} \times M_i} \right)}{\sum_{j=1}^r \left(\frac{m_j}{\sum_{i=1}^q x_{i,j} \times M_i} \right)} \quad \dots\dots\dots (F.8)$$

附录 G

(资料性附录)

组分摩尔分数不确定度计算的敏感系数

在本部分的式(4)中,给出了混合气中与组分 k 摩尔分数相关的标准不确定度平方的表达式。本附录中给出了公式中出现的敏感系数的表达式,这些表达式均以解析式的形式给出。采用其他的表达式或公式评估的敏感系数,同样适用于本部分。

敏感系数的解析表达式如下所示:

$$\frac{\partial y_k}{\partial m_j} = \frac{1}{n_\Omega} \times \frac{x_{kj}}{\overline{M}_j} - \frac{n_k}{n_\Omega^2} \times \frac{1}{\overline{M}_j} \quad \dots\dots\dots (\text{G.1})$$

$$\frac{\partial y_k}{\partial m_i} = -\frac{1}{n_\Omega} \times \sum_{j=1}^p \frac{x_{kj} m_j}{\overline{M}_j^2} x_{ij} + \frac{n_k}{n_\Omega} \times \sum_{j=1}^p \frac{m_j}{\overline{M}_j^2} x_{ij} \quad \dots\dots\dots (\text{G.2})$$

同时:

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{ij}} = -\frac{1}{n_\Omega} \times \frac{x_{kj} m_j}{\overline{M}_j^2} \times M_i + \frac{n_k}{n_\Omega^2} \times \frac{m_j}{\overline{M}_j^2} \times M_i \quad (\text{其中: } i \neq k) \quad \dots\dots\dots (\text{G.3})$$

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{kj}} = \frac{1}{n_\Omega} \left(-\frac{x_{kj} m_j}{\overline{M}_j^2} M_k + \frac{m_j}{\overline{M}_j} \right) + \frac{n_k}{n_\Omega^2} \frac{m_j}{\overline{M}_j^2} M_i \quad \dots\dots\dots (\text{G.4})$$

其中:

$$n_k = \sum_{j=1}^p \frac{x_{kj} m_j}{\overline{M}_j} \quad \dots\dots\dots (\text{G.5})$$

$$n_\Omega = \sum_{j=1}^p \frac{m_j}{\overline{M}_j} \quad \dots\dots\dots (\text{G.6})$$

$$\overline{M}_j = \sum_{i=1}^q x_{ij} M_i \quad \dots\dots\dots (\text{G.7})$$

附录 H

(资料性附录)

校准混合气体最终称量不确定度计算公式推导过程

对于两个一致的结果,接下来是将其合并求出适当的平均值。最常用的是求其加权平均值:

$$y_{k,c} = w_{k,\text{prep}} \times y_{k,\text{prep}} + w_{k,\text{ver}} \times y_{k,\text{ver}} \quad \dots\dots\dots (\text{H.1})$$

其权值:

$$0 < w_{k,\text{prep}} < 1$$

$$0 < w_{k,\text{ver}} < 1$$

且:

$$w_{k,\text{prep}} + w_{k,\text{ver}} = 1$$

相关的权值应该与对结果的有效性认可的程度相一致。如果没有强制要求使用其他权值,通常使用“未加权”的平均值:

$$y_{k,c} = \frac{y_{k,\text{prep}} + y_{k,\text{ver}}}{2} \quad \dots\dots\dots (\text{H.2})$$

其标准不确定度为:

$$u^2(y_{k,c}) = \frac{u^2(y_{k,\text{prep}}) + u^2(y_{k,\text{ver}})}{4} \quad \dots\dots\dots (\text{H.3})$$

几乎很少使用成功验证的结果对制备的浓度 $y_{k,\text{prep}}$ 进行修正,通常(见参考文献[17])将差值 $(y_{k,\text{prep}} - y_{k,\text{ver}})$ 合成到“修正”结果的标准不确定度中,得到校准混合气经过成功验证后的合成标准不确定度的最终表达式:

$$u_c^2(y_k) = \frac{u^2(y_{k,\text{prep}}) + u^2(y_{k,\text{ver}}) + (y_{k,\text{prep}} - y_{k,\text{ver}})^2}{4} \quad \dots\dots\dots (\text{H.4})$$

或者:

$$u_c(y_k) = \frac{1}{2} \sqrt{u^2(y_{k,\text{prep}}) + u^2(y_{k,\text{ver}}) + (y_{k,\text{prep}} - y_{k,\text{ver}})^2} \quad \dots\dots\dots (\text{H.5})$$

参 考 文 献

- [1] API Research project 44, Selected Values of Properties of Hydrocarbons, Government Printing Office, Washington, DC, 1947.
- [2] API. Technical Data Book. New York, 1970.
- [3] Encyclopedie des Gaz, (Gas Encyclopedia), L'Air Liquide, Elsevier Science Publ. Amsterdam ISBN 0-444-41492-4.
- [4] Gallant R.W., & Yaws C.L. Physical Properties of Hydrocarbons, 4 Volumes, Gulf Publishing Company, Houston, ISBN 0-88415-067-4, 0-88415-175-1, 0-88415-176-X, -88415-272-3.
- [5] Baumer D., & Riedel E. In: Gase—Handbuch. (Griesheim M. ed.). C. Adelman Publ, Frankfurt, Germany.
- [6] Hilsenrath J. et al. Tables of Thermodynamic and Transport Properties. Pergamon Press, New York, 1960.
- [7] Lide D.R. ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Inc, Florida.
- [8] Landolt-Börnstein. Vol II, Springer Verlag, 6th edition.
- [9] Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. Mc Graw-Hill, 1977.
- [10] TRC Thermodynamic Tables. Thermodynamics Research Center, Texas A&M University.
- [11] Yaws C.L. Handbook of Vapor Pressure, 3 Volumes; C1 to C28 Compounds. Gulf Publishing Company, Houston, ISBN 0-88415-189-1, 0-88415-190-5, 0-88415-191-3.
- [12] Picard A., Davis R.S., Gläser M., Fujii K. Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007). Metrologia. 2008, 45 pp. 149-155.
- [13] Davis R.S. Equation for the determination of the density of moist air (1981,91). Metrologia. 1992, 29 pp. 67-70.
- [14] Schwartz R. Guide to mass determination with high accuracy. PTB-Bericht PTB-MA-40, April, 1995, ISBN 3-89429-635-6.
- [15] Gläser M. Response of apparent mass to thermal gradients. Metrologia. 1990, 27 pp. 95-100.
- [16] Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., Böhlke J.K., Berglund M., Brand W.A. et al. Atomic weights of the elements 2011. Pure Appl. Chem. 2013, 85 pp. 1047-1078.
- [17] Lira I.H., & Woeger W. Evaluation of the uncertainty associated with a measurement result not corrected for systematic effects. Meas. Sci. Technol. 1998, 9 pp. 1010-1101.
- [18] ISO/TS 14167, Gas analysis—General quality assurance aspects in the use of calibration gas mixtures—Guidelines.
- [19] DIN 51896-1, Gas analysis—Quantities of composition, compressibility factor—Basic principles.
- [20] ISO 6145 (all parts), Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods.
- [21] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers.
- [22] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- [23] IGC Doc 39/08/E, The safe preparation of gas mixtures.
- [24] IGC Doc 139/07/E, Safe preparation of compressed oxidant-fuel gas mixtures in cylinders.

[25] ISO 11114 (all parts), Gas cylinders—Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents.

[26] The International System of Units (SI). BIPM, 8th edition, 2006, updated in 2014.

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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/ISO 6142-1:2015

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.org.cn

服务热线:400-168-0010

2018 年 9 月第一版

*

书号:155066·1-55205

版权专有 侵权必究



GB/T 5274.1-2018