

ICS71.040.40
G86



中华人民共和国国家标准

GB/T 5274—XXXX
代替 GB/T 5274—XXXX

气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Gravimetric method

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局

中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前 言	1
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语及定义	3
4 符号及代号	3
5 原理	4
6 混合气制备计划	7
7 纯度分析	8
8 质量的测量和制备不确定度的计算	11
9 校准混合气的均匀性和稳定性	12
10 校准混合气组成的验证	14
11 校准混合气的不确定度和制备证书	15
附录 A (资料性附录) 称量、操作和充装气瓶时的防范措施	16
附录 B (资料性附录) 实例	20
附录 C (资料性附录) 为避免混合气中可凝结成分凝结的估算充填压力准则	22
附录 D (资料性附录) 液体导论	24
附录 E (资料性附录) 校准混合气组成计算式的推导	27
附录 F(资料性附录)电子天平称重的实例	29
参考文献	36

前 言

本标准代替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，除编辑性、结构性修改外主要技术内容变化如下：

- 增加了“术语及定义”（本版的3）；
- 增加了符号代号（本版的4）；
- 增加了纯度分析和杂质分析（本版的7）；
- 增加了均匀性和稳定性试验及统计评估（本版的9）；
- 增加了最终不确定度和证书（本版的11）；
- 增加了资料性附录“液体导论”（本版的附录D）；
- 增加了资料性附录“校准混合气组成计算式的推导”（本版的附录E）；
- 增加了资料性附录“电子天平称量实例”（本版的附录F）
- 删除了“测试报告”（前版的7）、“误差来源”（前版的附录E）、“修正值及修正值的不确定度的计算”（前版的附录F）、“推荐方法的计算机计算程序”（前版的附录G）；
- 修改了（资料性附录）“实例”（本版的附录B，前版的附录A）；
- 修改了（资料性附录）“混合气中可凝结成分充填压力估算”（本版的附录C，前版的附录B）；

本标准依照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的起草规则编制。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会（SAC/TC 206）归口。

本标准起草单位：西南化工研究设计院、中国测试技术研究院、大连大特有限公司、光明化工研究设计院、杭州新世纪混合气体有限公司、北京氦普北分气体工业有限公司。

本标准主要起草人：

气体分析 校准用混合气体的制备 称 量 法

1 范围

本标准规定了用称量法制备瓶装校准混合气的方法，该校准混合气的一个或多个组分的物质的量分数（摩尔分数）可量值溯源。本标准也规定了组分物质的量分数不确定度的计算方法，计算不确定需要评估所有因素的不确定度贡献，包括：称量过程、组分纯度、混合气的稳定性和最终混合气的验证等。

本标准仅适用于气态或能完全气化组分的气体混合物的制备，组分可以以气态或液态引入气瓶。多组分混合气（包括天然气）的制备是称量法制备单一组分的特殊案例，因此适用于本标准。本标准不包括单个过程中超过一个混合气的一批产品的制备方法。

本标准要求评估混合物的稳定性以判断它的有效使用期（最长储存期），但是它不适用于组分之间或组分与气瓶材料之间有化学反应的情况。本标准也要求对制备混合气所用每一原料（气体或液体）中的杂质进行评估和确认。

在混合气制备和验证过程中要求采取严格的全面质量保证和质量控制程序，以获得与其他制备校准混合气方法相比最小的不确定度。

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，仅所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。

GB/ T 27025—2008 检测和校准实验能力的通用要求（ISO/IEC 17025: 2005, IDT）

HG/ T 2975—1989 气体分析 标准混合气 混合物制备证书（ISO 6141）

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）

GB/T 15000.3—2008 标准样品工作导则.3 标准样品定值的一般原则和统计方法

ISO 7504 Gas analysis - Vocabulary

ISO 12963 Gas analysis - Measurement protocols and evaluation techniques for general analytical applications

ISO 14912 Gas analysis - Conversion of gas mixture composition data

ISO 16664 Gas analysis - Handling and use of calibration gases and gas mixtures - Guidelines

ISO/IEC Guide 98-3 Uncertainty of measurement Part3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)

(IUPAC, Commission on atomic weights and isotopic abundances: Atomic weights of elements, biennial review)

.....

3 术语及定义

本文件中术语与定义，引用 ISO 7504 中给出的术语与定义。

4 符号、代号

- b_i 组分 i 的预期漂移率
- k 扩展因子
- $L_{i,A}$ 原料气 A 中杂质 i 的检测限
- M_A 原料气 A 的摩尔质量

M_i	组分 i 的摩尔质量
m_A	原料气 A 的添加质量
m_Q	最终混合气的质量
n	混合气中组分 i 的数量
P	原料气 A 的数量
p_F	填充压力
$P_i(T_L)$	温度 T_L 时组分 i 的蒸汽压
T_F	填充温度
T_L	混合气可能的最低温度
t_d	保留时间
t_s	混合气中组分 i 的保质时间
w_i	最终混合气中组分 i 的质量分数
$w_{i,A}$	原料气 A 中组分 i 的质量分数
x_c	分析原料气中“纯”组分 c 的物质的量分数
x_i	组分 i 的物质的量分数
$x_{i,A}$	原料气 A 中组分 i 的物质的量分数
x_i^0	时间 $t=0$ 时组分 i 的物质的量分数
x_i^t	时间 t 时组分 i 的物质的量分数
y_k	制备混合气中组分 k 的物质的量分数
y_{ver}	分析的物质的量分数
Ω	最终混合气的组分

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。混合气的量值可以通过以下三个步骤溯源到 SI 国际单位。

——测定添加的组分质量。

——由组分纯度和相对原子量和/或分子量将添加组分的质量转换为物质的量

——用独立的参考混合气对最终混合气进行检验。

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气瓶质量来确定的，两次称量之差就等于净加入质量。该两种称量方法之间的选择取决于最终混合气量分数要求的不确定度。附录 A 给出了更多关于称量、操作和充装气瓶时的防范措施。

注：当高灵敏度天平不足以称量最终混合气质量时，添加少量的特定组分，最好在添加前后，用一个高灵敏度的天平来称量一个小容积的原料气瓶（或其它容器）。

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。作为一种选择，特别当要求低的量分数时，可以采用多步稀释法以获得具有满意不确定度的最终混合气。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。

附录 B 给出一个校准混合气制备步骤的实例。

第 7 章中规定了混合气制备中原材料（气体或液体）纯度的测定方法，第 8 章中规定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 章规定了用其他标准验证最终混合气摩尔分数的方法，第 11 章规定了校准混合气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子条款）。

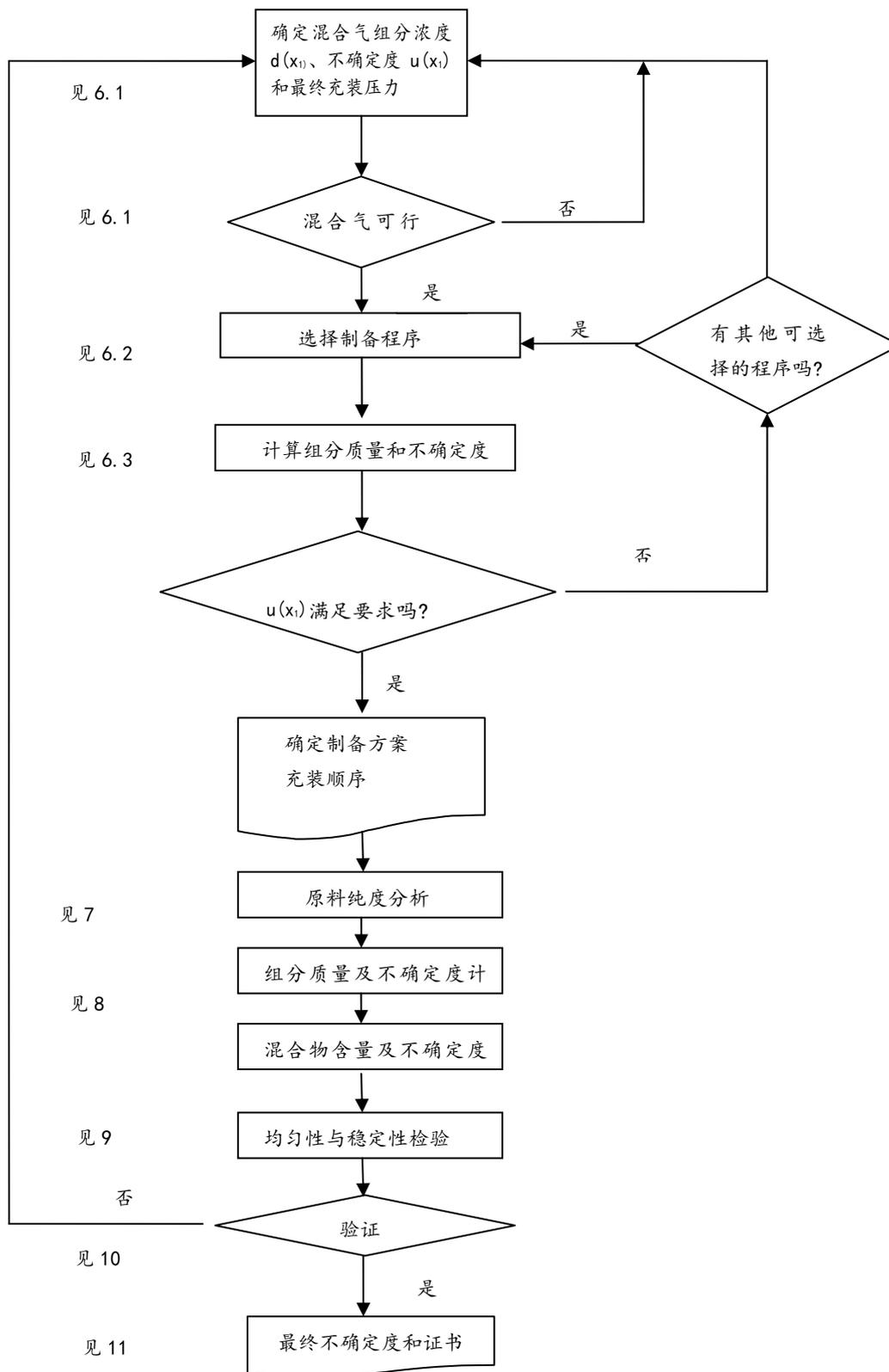


图1 称量法制备校准混合气体流程图

6 混合物制备计划

6.1 制备混合气的可行性分析

6.1.1 安全考虑

就安全而言，应考虑到混合气体潜在的化学反应的危险，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 LGC 39 “混合气体安全制备”和 LGC 139 “瓶装压缩氧化剂燃料气体混合物安全制备”中给出了安全指南。

校准混合气压力必须低于气瓶最大允许工作压力。

6.1.2 混合气组分间的反应

在制备一种气体混合物之前，有必要考虑混合气组分间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，要评价混合气的稳定性，就必须掌握化学反应常识，应进行安全风险分析。

6.1.3 和容器材料的反应

制备混合气前，必须考虑混合气组分与高压气瓶材料、气瓶阀门以及转移系统可能发生的化学反应。应该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的反应，例如腐蚀性气体与阀芯和密封材料的反应。应该使用对混合气中所有组分都不起作用的惰性材料来防止反应的发生。如果不可行，应该采取措施，把对材料的腐蚀降到最低程度，以预防在储存和使用中对混合气的组成和任何危险产生重要影响。

注：气体和容器材料的相容性信息，在 ISO 1114 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：

- 校准混合气组成和不确定度要求；
- 校准混合气体的充装压力；
- 制备容许偏差的要求；
- 每一原料混合气的组成；
- 天平的特性及其性能规格。

6.3 计算目标质量

用式（1）计算每一组分 A 的目标质量 m_A 。

$$m_A = \frac{x_{k,A} \cdot M_k}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \cdot m_{\Omega} \quad \dots\dots\dots (1)$$

在完成组分目标质量计算后，选择一种制备程序，计算与该制备过程中相关的不确定度（见 8.5）。如果通过这种程序计算的不确定度被证实不能接受，则应采取其他的制备程序。必要时，通过反复计算，最后选择一合适的制备程序。

注：可能包括各种不同的填充方法，例如直接法，多次稀释法，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的信息。

6.4 气相组分的凝结

在制备、储存或搬运包含易凝结组分的混合气过程中（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气体混合物的气相组成。

——在混合气制备过程中，充装压力应确保低于最终混合气充装温度下的露点蒸汽压，防止中间步骤的凝结，这个条件应该应用在每一个中间气的过程中。如果中间气的凝结现象不能避免的话，在制备后期，应该采取措施，使易凝结组分气化并使之混匀。

——混合气的储存过程中，应保持其储存温度始终不低于该混合气制备时允许的最低温度。

——混合气的运输、使用过程中，要应用同样的温度条件。同时，在气体转移中，为了防止凝结，在需要时应该加热转移管路。

附录 C 介绍了计算混合气最大充装压力的指南，在此压力下，混合气中易凝结组分不会发生凝结。

C.2 中给出了天然气体混合物充装压力计算的实例。

7 纯度分析

7.1 概述

校准混合气中组分的不确定度与制备中所使用原料(气体或液体)的杂质测定有关。评价并列出现原料中可能存在的各种杂质，方法如下：

——原材料的资料；

——过去使用的相同或相似原料的经验；

——原料生产过程相关的知识。

为了确定杂质分析的范围，应规定原料杂质中哪些是“关键杂质”，哪些是“主要杂质”。

7.2 关键杂质和重要杂质的评估

7.2.1 关键杂质

满足下述一个或多个条件的杂质为关键杂质：

——作为混合气的主要成分（平衡气）原料中含有的、与制备的混合气中目标组分相同的低浓度杂质（例如，如果制备氮中低浓度氧的混合气，原料气氮中的低浓度氧即为关键杂质）。

——在多组分混合气中的次要组分中含有的与制备的混合气中目的组分相同的低浓度杂质（例如对于天然气混合气，在戊烷和新戊烷中经常发现的异戊烷杂质）。

——与混合气中任何组分可能反应的杂质（例如，如果制备氮中一氧化氮混合气，氧即为氮中的一个杂质，它能与一氧化氮起化学反应生成二氧化氮）。

7.2.2 重要杂质

重要杂质：是一个预计将致使最终校准混合气的目标不确定度超过10%的杂质。

图2以流程图的方式对上述内容进行了描述，以下是流程图的使用说明：

a, 在纯度分析中，若发现未考虑到或未知杂质，返回流程图的开始。

b, 如果首选溯源性纯度分析，则可代替指示性纯度分析。

c, 可以进行可溯源的纯度分析或者指示性纯度分析。

图2给出了每种杂质分类步骤，通过图2可以确定哪种杂质“重要”哪种杂质“不重要”。

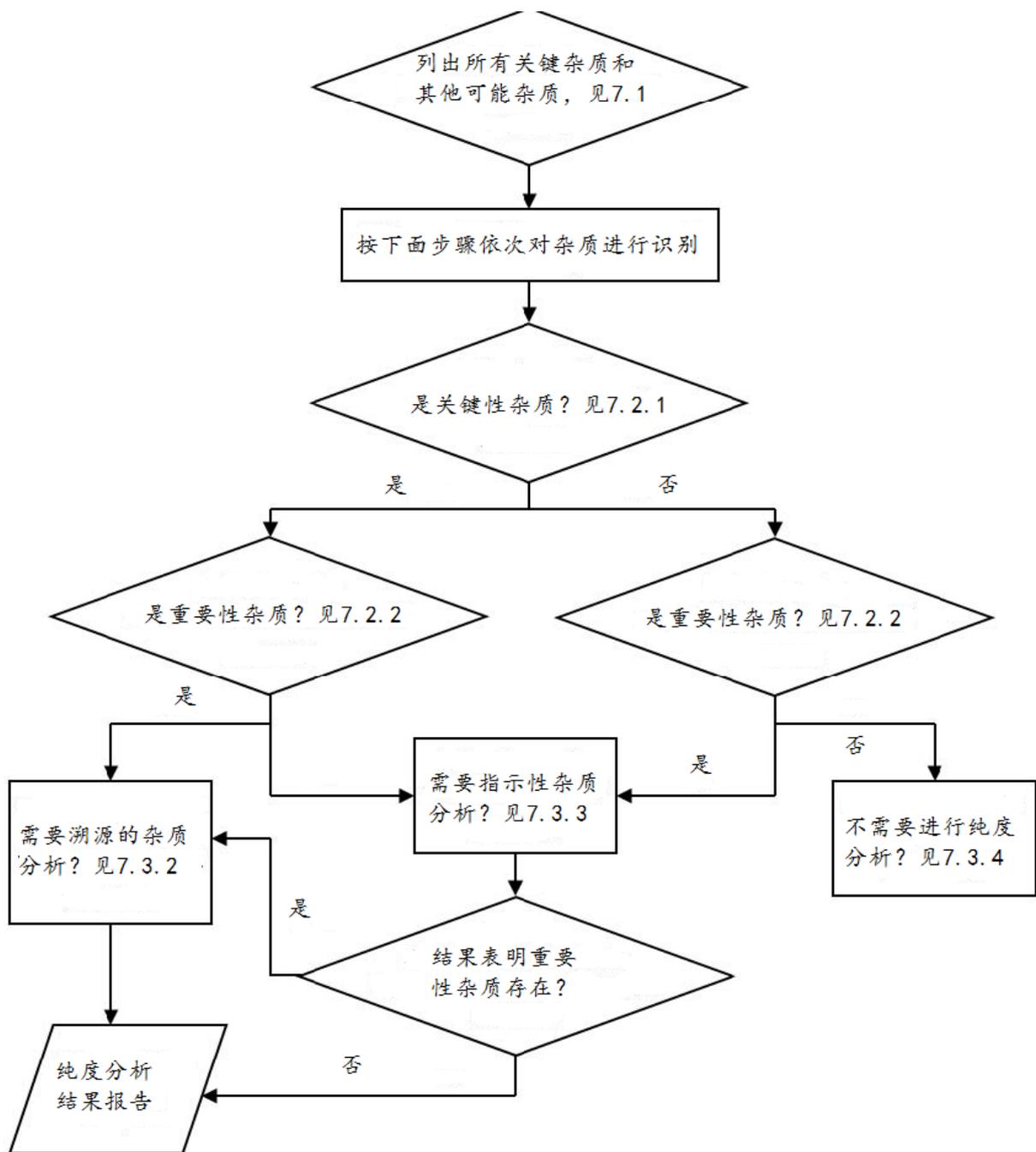


图2 纯度分析流程图

7.3 杂质分析

7.3.1 概述

由图2的流程图确定杂质分析的级别（程度），在7.3.2-7.3.4中将讨论各自的水平。

图2流程中列出了预期杂质的确认过程，如果在以后的分析检测中发现了未考虑到或未知杂质，应重复图2的流程。

纯度分析可采用一种或多种合适的分析技术，某些案例可能需要使用超过一种技术。例如有多种检测器系统的气相色谱、红外光谱和质谱等。例如，当测定甲烷的纯度，烃类杂质大多可以采用

氢火焰（GC-FID）测定，其他杂质可以采用热导（GC-TCD）测定或者采用放电离子化（GC-DID）测定。

对于某些原料（例如液体和腐蚀性气体），分析它的“纯”态原料可能不可行，在这些情况，可以选择如下方法：

- 稀释混合物（选择一种合适的高纯度稀释气体）。但应注意，这个方法对检测限有不利影响，在计算原料组分纯度时应考虑平衡气中相应组分的含量。
- 对于液体，可以在液体上部顶空分析纯度。当采取这方法时，应该注意蒸馏效果可能导致顶空的组分不同于纯液体，另外的不确定成分将被包含在此结果之中。

进行纯度分析时，对可能观测到的没有预料到的杂质应进行核对。例如，在气相色谱中可能观测到料想不到的杂质峰。对每个这样的杂质都应进行评估它是“关键性的”和/或“重要的”并进行测定。

7.3.2 可溯源的纯度分析

为了获得可溯源的纯度分析结果，必须采用具有明确不确定度的可溯源的标样校准分析器，采用ISO 6143或ISO 12963描述的方法与校准混合气直接比较测定杂质的含量。可以从第三方获得的检验数据实现纯度溯源（例如，制造商提供的分析证书），也可以通过其他方法证明纯度分析的溯源性，例如，通过认证认可实验室和/或有证标准样品。

注1：可溯源性标准指具有适当的计量学特性和溯源性的混合物，这种可溯源性，是通过一种已规定了不确定度的标准不间断的比较链来完成的。可溯源到国家标准或国际标准。例如经ISO/IEC 17025 认证认可实验室定值的混合气体。

注2：当可溯源性气体标准样品不能获得时，可通过定值的液体获得有证液体标样。

注3：当可溯源性气体标准或有证标准样品均不能获得时，应重新设计制备方案以避免可溯源纯度分析，例如使用更高纯度的初始原料。

注4：当可溯源性气体标准或有证标准样品均不能获得时，有时需要使用标准加入的方法来估计初始原料的纯度，即制备一系列不同“纯”原料含量的标样，外推分析值为零。

7.3.3 标示的纯度分析

在气体分析的领域，标示的纯度分析是不溯源的，例如分析时使用非可溯源的混合气。如果从第三方获得非溯源数据（例如，制造商提供的分析证书），该数据仅作标示纯度参考。对所有标示的纯度分析，在定值结果偏差计算时，应考虑合适的 uncertainty 分量。

7.3.4 不进行纯度分析

不进行纯度分析。既不关键又不重要的杂质不需要进行纯度分析。

7.3.5 不可测（但预期）杂质的含量及不确定度的估计

当进行可溯源或标示纯度分析时，某杂质可能预期存在于原料中，但是因其含量低于所用分析方法的检测限而不能被发现。此时，如果没有一个更敏感的分析方法，预期杂质的含量将设定等于所用分析方法检测限数值的一半。

一个未被检测到的杂质的标准 uncertainty 服从矩形概率分布，由式（2）确定：

$$u(x_{i,A}) = \frac{L_{i,A}}{2 \times \sqrt{3}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$u(x_{i,A})$ —— 杂质 i 含量的标准不确定度；

$L_{i,A}$ —— 杂质 i 的检测限。

7.4 原料纯度计算及不确定度估计

用类似表B.3中方法列出所有可测杂质和不可测杂质的不确定度，被分析原料中“纯”组分的摩尔分数由式(3)确定。

$$x_c = 1 - \sum_{i=1}^n x_{i,A} \dots\dots\dots (3)$$

“纯”组分含量的标准不确定度用 ISO/IEC 导则 98-3 (GUM) 中规定的不确定度传递规则进行计算，如式(4)所示。

$$u^2(x_c) = \sum_{i=1}^n u^2(x_{i,A}) \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$u(x_c)$ —— 纯组分 i 含量的标准不确定度；

$u(x_i)$ —— 杂质 i 含量的标准不确定度。

每种杂质含量的不确定度由所有相关因素的不确定度分量合成计算得到，这些影响因素可能包括但不限于：校准用标样、分析重复性与再现性、相对响应因子的使用等。

8 质量的测量和制备不确定度的计算

8.1 气瓶准备

选择制备用气瓶，抽真空，直到残余气体不影响最终混合气的定值不确定度。注意，很多称量过程需要使用参比气瓶（皮重），这种情况下，应选两只相同体积的气瓶，分别用于充装混合气和作为参比气瓶。

8.2 质量的测定及其不确定度

通过称重计算得到每一种添加组分的质量，应按第6章的规定对每种组分的添加质量进行修正。附录A中给出了称量、处理、填充气瓶时的注意事项。应评估每一添加质量的不确定度，应考虑所有不确定度来源，特别是应注意以下几点：

- 天平的准确性，包括校准和线性等。
- 天平读数的重复性，包括气瓶在天平的位置引起的误差。
- 浮力影响。
- 气瓶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混合气添加液体组分指南，附录D仅适用于液体组分完全气化、不相互反应和与气瓶发生反应的混合气。

8.3 摩尔质量和不确定度

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) 公布的最新相对原子质量和同位素丰度来计算。其他单位转化应按 ISO 14912 的规定。

8.4 混合气组分含量的计算

最终混合气组分含量的摩尔分数由式(5)计算：

$$y_k = \frac{\sum_{A=1}^p \left(\frac{x_{k,A} \times m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)}{\sum_{A=1}^p \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)} \dots\dots\dots (5)$$

注：该式的推导方法在附录E中给出。

8.5 制备不确定度的计算

根据不确定度传递规则，制备不确定度 $u_{prep}^2(y_k)$ 由下式(6)给出：

$$u_{prep}^2(y_k) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y_k}{\partial M_i} \right)^2 \times u^2(M_i) + \sum_{A=1}^p \left(\frac{\partial y_k}{\partial m_A} \right)^2 \times u^2(m_A) + \sum_{A=1}^p \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_{i,A}} \right)^2 \times u^2(x_{i,A}) \dots\dots\dots (6)$$

根据附录A和附录B中规定的方法估算每一组分的称量不确定度 $u(m_A)$ 。

9 校准混合气的均匀性和稳定性

9.1 均匀性

在分析和使用校准混合气以前，必须确认混合气是均匀的。

注1：ISO 7504:2001中给出了均匀性定义：“混合气体的所有组分均匀分布所占空间的状态”。

为了确保混合物的均匀性，在添加最后一个组分气且已称量计算之后，可采用滚动方法使之均匀化。也可以通过水平放置气瓶较长时间或通过加热气瓶使之均匀，组分不同均化时间也会有差异。

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。

9.2 稳定性

9.2.1 概述

混合气的稳定性是指组分量值具有的漂移特性，其漂移率的线性衰减模型按式(7)计算：

$$x_i^t = x_i^0 \times (1 - b_i \times t_d) \dots\dots\dots (7)$$

漂移率应具体问题具体分析，不能简单的预测。上述公式仅适用于线性衰减模型成立的情况。

注1：导则30定义：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。导则35定义：标准样品在规定的时间内，生产者提供的有证标准样品量值稳定的保质时间。

在规定的限值范围内，组分i摩尔分数的不确定度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i的漂移率和保质时间相关，按式(8)计算得到：

$$u_{stab}(x_i) = b_i \times t_s \dots\dots\dots (8)$$

注2： T_s 通常取值2年或3年。

注3：由于不稳定引起的不确定度将影响物质的量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。

本方法可能会根据分析实验室需要的组分含量和组分数量而进行相应的调整。

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，有必要进行稳定性试验。当混合物不能证明是无条件稳定时，应通过实验经验估计稳定率常数。混合气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可以接受的稳定时间为止。

在某些情况下，稳定性引起的不确定度分量可能是一个重要的不确定度分量，因此，为了准确判定混合气的稳定性，稳定性试验的设计非常重要。应精心设计方案以保证是确定混合气的稳定性而不是确定其他参数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，因此，本研究中，实验条件如样气流量、压力、采样设备与仪器等应保持一致，严格控制的环境条件同样应保持一致，如均为室温等。

稳定性试验的设计可能会受混合气中组分化学性质、气瓶、阀门和客户稳定性需求的影响。稳定性研究经常作为制备验证工作的一部分，当在严格的质量保证制度下，应用统计控制的方法，稳定性试验结果可适用于相同原料和气瓶的混合气体。

9.2.2.2 组分化学性质

组分的化学性质影响混合气的稳定性，某些组分相当活泼，比如氯化氢组分，可能和气瓶瓶壁发生反应，也可能与混合气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。应仔细考虑避免组分间的反应，确保混合气中组分的稳定性，ISO 16664中给出了某些组分与物质之间的相容性。

组分之间可能反应的知识提出了组分和预混合气的纯度要求，例如制备 $10 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的NO/N₂，高纯氮中氧杂质含量应低于 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ，同样，当其他组分之间会发生反应时，也应考虑原料纯度要求。

非反应气体如饱和烃、永久性气体(N₂, Ar, He)被认为是无条件稳定的，当这些气体用于制备混合气时仅需要粗略的稳定性评价，然而，更多的活性组分如SO₂、NO、NO₂等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能稳定较长的时间以满足用户的使用要求。

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比例，例如：稳定时间短，引起的稳定不确定度小，同理，稳定时间长，引起的稳定不确定度大，当混合物不能证明是无条件稳定时，应通过实验经验估计稳定率常数。

9.2.2.3 采样和分析方法

试验的混合气和标准气的取样按照ISO 16664。在测量之前和之后，应使用高品质标准气校准仪器；校准中应重视仪器的漂移，把仪器漂移和混合气的不稳定相区别是基本的要求。在测定混合气稳定性之前，应评定分析仪器的特性，即应证明精度（重复性）和分辨率是适合的。稳定性试验以前，有必要用试验混合气确定仪器的精度，仪器精度数据将用来计算区分两种不同含量组分的水平，即仪器分辨率。

以 $100 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的NO/N₂混合气稳定性试验为例，以标称值为 $100 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 可溯源标准气体对仪器进行校准，2分钟内，重复测定10次，用重复测定值的标准偏差来评估仪器的精度，假定标准偏差计算值为 $0.14 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ，因此，为了表明两次测定完全不同，不确定度不被低估，即采用两倍标准偏差 $0.28 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 计算，因此仪器能确定的最小含量值为 $0.28 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ，换言之，当仪器校准后，当稳定性测量值低于 $0.28 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ，表明混合气是稳定的。

9.2.2.4 试验用气瓶数量

稳定性试验至少需要名义上相同组分的两个气瓶。试验中所用的气瓶越多，得到的保质期数据越可靠，当设计稳定性试验方案时，应考虑混合气、组分含量、原料间的化学反应和其他反应的知识。如果稳定性试验提供了低含量校准混合气稳定性的足够证据，就没有必要再进行较高含量校准混合气的稳定性试验。

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1：从商业上考虑，可能希望进行一年的稳定性试验研究以使用户每年订购新的混合气，从技术上考虑，可能希望一直试验直到混合气不稳定为止，然后申请一个可追溯的满意时间。因此应具体问题具体分析。

注2：通常方法是进行一种稳定性试验研究，该试验时间比类似混合气保质期长一年以上。

物理化学反应影响稳定性表现在组分浓度的变化，某些反应很快发生，某些反应可能持续更长时间。因此，可在最初几天进行大量测定以判定短期稳定性，然后采用更长时间更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，有多种方法可用于收集数据的统计处理，简单的做法是检查宣示的不确定度参考值是否落在测量分析数值标准偏差范围内。

10 校准混合气组成的验证

10.1 目的

校准混合气的组成应通过实验验证，以证实从气瓶采样的校准混合气组成与用称量法计算得到的混合气组成的一致性。校准混合气组成验证的目的是重点表述某个混合气制备过程、组分间化学反应或某一组分与气瓶间化学反应的定值偏差。

经实验验证后，每种混合气只能获得一个可溯源到SI单位的组成和定值不确定度。校准混合气的验证可以通过下面步骤获得：

- 证明所制备的混合气体与参考混合气之间的一致性；
- 证明所制备的几个名义上相似的混合之间的一致性；
- 与ISO 6145规定的动态法制备的校准混合气比较。

10.2 验证引起的一致性和不确定度统计检验

验证结果应以适当的统计程序为准，例如ISO 6143中规定的程序。

用于验证的分析过程不确定度 (u_{ver}) 计算，应考虑以下几点：

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

用于验证的分析过程不确定度 (u_{ver}) 计算，也应考虑以下几点：

- 同一方法用于相似混合气分析与验证时的性能；
- 进行平行测试或比较；
- 质量体系的实施，质量体系包括制备通行与分析方法特性、偏离可接受限时采取的改正措施。当验证结果满足式 (9) 时，则校准混合气通过检验。

$$|y_k - y_{ver}| \leq 2u(y_k - y_{ver}) = 2\sqrt{u^2(y_k) + u^2(y_{ver})} \quad \dots\dots\dots (9)$$

检验过程的不确定度应不小于称重值验证结果的偏差，按公式（10）计算，

$$u_{ver}(y_k) = \frac{1}{2}\sqrt{u^2(y_k) + u^2(y_{ver}) + (y_k - y_{ver})^2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

11 校准混合气的不确定度和制备证书

应按6.4中规定的方法计算最终混合气中组分i的摩尔分数，该摩尔分数定值的合成标准不确定度按公式（11）计算。

$$u_c(x_i) = \frac{1}{2}\sqrt{u_{ver}^2(x_i) + u_{stab}^2(x_i) + u_{prep}^2(x_i)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

为了避免同一不确定度来源被重复计算两次，若已采用了验证数据结果为稳定性不确定度分量，在公式（11）中可将作为0处理。

证书应包括扩展不确定度和包含因子，扩展不确定度等于合成标准不确定度乘以包含因子，如式（12）所示。

$$U(x_i) = K \times u_c(x_i) \quad \dots\dots\dots (12)$$

应考虑验证过程的不确定度。一般取包含因子k=2，除非另有原因需要作其他选择，对正态分布，包含因子k=2时，置信概率约为95%。

证书内容按ISO 6141的规定。若需说明保质期，则应按5.2条的规定。

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，本附录在随后章节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，列出的误差来源可能不会影响所使用的方法，可能需要考虑本附录中未列出的其他误差来源，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 概述

A.2.1 称量不确定度来源

与天平和砝码相关的误差来源包括：

- 天平的精度（最小分度值）；
- 天平的准确性与线性；
- 零点偏差；
- 随温度 and 时间的漂移；
- 气流的不稳定性（气流的影响）；
- 气瓶在天平上放置的位置；
- 砝码误差；
- 砝码的浮力影响。

A.2.2 天平选择

选择的天平具有合适的总载荷，能称量气瓶的质量，并且该天平还要有合适的灵敏度，以满足称量质量较小气体的要求。例如，在一个容积约 5L 的铝合金气瓶里制备混合气，应选择的天平最大载荷为 10Kg，实际标尺分度值为 0.4mg。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 200ML 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（载荷为 240g、实际标尺分度值为 0.05mg 的分析天平，能满足这一要求）。

A.2.3 天平环境

若使用环境不适宜，天平的性能和混合气的制备精度都会受到影响。例如，空气调节引起的气流扰动、阳光直晒或空气调节导致的温度变化、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，最好按天平制造商推荐的环境放置天平，如果温度、大气压力和湿度的变化对称重结果有重要影响，建议做好以上环境条件的连续记录，并应进行进一步实验以确保天平性能满足要求。

A.2.4 天平性能

建议由制造厂安装天平，并定期对其性能进行检查和鉴定。

根据天平的类型和所使用的称量方法，应从以下几方面检查天平性能：

- 灵敏度；
- 最大允许误差；
- 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、砝码的使用和称重

气瓶是个大的物体，它可以排开大量的空气，这些空气的质量是随温度和湿度变化而变化的。

由于大气压的变化引起的浮力的变化，应该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【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，温度稳定到何种程度是十分必要的。

如果校准气体混合物需要溯源到国际或国家称量标准，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

涉及气瓶误差来源包括：

- 气瓶机械搬运中由于气瓶表面金属、油漆、标签的损耗；阀门/管件螺纹的损耗；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；气瓶温度随环境温度、填充气体的变化；填充时气瓶体积的变化；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

应该选择气瓶材料、规格和阀门，以便能安全地搬运气瓶。气瓶的材料应和所盛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盛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测试。可以用合适的真空压力指示计来检测气瓶是否泄漏，或在一段时间内称量被保压的气瓶。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、气瓶的阀门和阀门螺纹应清洁干净。气瓶表面松散的油漆应该除去，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，应带手套搬运、装卸气瓶。在制备过程中，除称量操作外，气瓶应用聚乙烯塑料网套加以保护。气瓶底部要有保护垫，以防气瓶底部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，在称量操作过程中必要的连接件应固定在气瓶阀门上，用“O”形圈密封连接气体转移设备。

A. 3.4 安全考虑

必须遵守国家有关气瓶检验周期的规定。气瓶检验应由被认可的机构进行。

不能有有机油类和油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。气瓶在使用时不能超过其最大工作压力，工作压力通常为检验压力的 2/3。

所有的管道和接头都应适应他们所承受的工作压力和预期的功能，螺纹要合适。连接件应该根据其制造厂提供的说明来组装。

气体充装设备应该设计成最大操作压力的 1.5 倍，并在此压力下用适当的方法进行检漏测试。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，以保护气体充装设备。如果气体输送装置上有真空泵，也应该安装泄压安全阀，防止因误操作引起真空系统增压而损害真空泵。此外，应该安装一个手动放空阀，将装置内的高压气体排放到工作区域以外。

A. 4 充填气瓶

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；充填过程中瓶阀泄漏；充填后气瓶泄漏；从气瓶进入输送管线的气体）；
- 当用减原料质量法时配气装置内残留气体；
- 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；
- 不足**的均化处理；
- 组分分子量的不确定度；

A. 4.2 制备校准混合气的主要方法

以下是制备校准混合气主要的三种方法：

- a) 将一定量的纯气或已知组分的预混合物添加到已称量的真空气瓶；
- b) 将一定量的气体，从一个装有已知组分和已知质量的气体混合物的气瓶中转移出来，剩下的气体混合物质量也可以知道，在其中添加期望的气体，稀释成最终混合气；
- c) 为了减少小量组分测量的不确定度，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。

这些方法概括了下文所应采取的预防措施[除 C) 外，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

首先确定充装顺序（见第 4 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。

将气瓶连接到充气设备上。用第一个充装的纯气或预混合气清洗管道。通过清洗将残留在充气设备中的气体对最终混合气的影响减到最小。

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，将气体引入输送装置和管道，然后打开被充装气瓶的阀门。把气体缓慢充入气瓶里，以减小温度的影响。在气体混合物有可能产生凝结作用的情况下，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，如果是用压力指示来确定气体组分的充装质量，温度影响可能会引起偏差，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，卸下气瓶，在温度达到平衡后，再称量恒定的气瓶质量。

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，应确保设备和充装管道里的压力高于前一组分在气瓶里的压力。这样，可以防止气瓶里的气体倒灌进入充装管道。最后一个组分添加、称量结束后，在使用前，还要使气瓶里的组分混合均匀，通常是通过滚动气瓶来达到混合的目的。可以事先通过实验来确定混匀所需要的最短时间。

A. 4. 4 用从另一气瓶转移微量组分的方法制备

把装有微量组分气体的小气瓶放到低载荷、高灵敏度的天平上称量。将小气瓶连接到气体充装设备上。把“较大”的被充装气瓶抽真空并称量，然后如 A. 4. 2 所述连接到气体充装设备上。用接下来需要添加的气体清洗转移管道后，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。然后用稀释气体给管道和小气瓶增压，将这些气体都转移到大气瓶中。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。每次添加完成一种组分，都要卸下大气瓶进行称量。

如果小气瓶或它的阀门不能承受最终充装压力，则应将小气瓶从转移设备上移开并再次称量。从小气瓶中转移某种组分前后质量之差，就是添加到大气瓶的组分质量。

附录 B (资料性附录)

实例

B.1 引言

为了更清楚的理解本标准，本附录给出下面这个实例，本附录和附录 A 互为补充。

B.2 气瓶称重程序

以下例子包括了称重气瓶程序的最重要的几个要素。

例 1: 使用托盘天平称重

- (1) 将参比皮重气瓶放在天平上，天平稳定后（一般 1 分钟内）读数记值 (T_1)。
- (2) 取下参比皮重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 分钟内）记录显示值 (X_1)。
- (3) 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 20mg，三次读数的平均值就是目标气瓶减去参比皮重的质量。在制备过程中，每添加一种组分都要重复以上步骤，两次称重质量之差就是添加组分的质量。

例 2: 使用托盘天平和平天平“去皮重”功能

- (1) 将参比皮重气瓶放在天平上，天平稳定后（一般 1 分钟内），去皮重，直到读数为零。
- (2) 取下参比皮重气瓶放在天平旁边，将目标气瓶置于天平托盘上，读数稳定后（一般 1 分钟内）记录显示值 (X_1)。
- (3) 去皮，使显示为 0，把目标气瓶放在天平的旁边。
- (4) 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。

重复以上操作，直到连续三次读数值 ($X_1, -X_2, X_3, -X_4, X_5, -X_6, X_7, -X_8, \dots$) 的相差均小于 20mg，三次读数的平均值就是目标气瓶减去参比皮重气瓶的质量。在制备过程中，每添加一种组分都要重复以上步骤，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 1 显示了称量法制备纯氮中一氧化碳需要的质量数值和不确定度。本例中，气瓶容积 10L，充填期望压力 $100 \times 10^5 \text{Pa}$ (100 bar)，托盘天平称重气瓶不确定度 10mg，“大”量管称重不确定度 0.2mg，“小”量管称重不确定度 0.05mg， u 表示标准不确定度， U 表示扩展不确定度 ($K=2$)。

注： $U(x)$ 的值包括了分子量的不确定度。

表 1 称量法制备纯氮中一氧化碳稀释气的质量和不确定度实例

微量组分称量方法	托盘天平上的 10L 气瓶		“大”量管, 40mL	“小”量管, 5mL
X 摩尔分数 (mol/mol)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
m_a/g	116.709	11.671	1.167	0.11671
$u(m_a)/mg$	10	10	0.2	0.05
m_b/g	1050.502	1115.552	1166.057	1167.108
$u(m_b)/mg$	10	10	10	10
$(U(x)/x) \times 100$	0.016	0.170	0.035	0.086

表 2 显示了称量法制备纯氮中正己烷的质量数值和不确定度，其他参数与表 1 一样。

表 2 称量法制备纯氮中正己烷稀释气的质量和不确定度实例

微量组分称量方法	“大”量管，40mL		“小”量管，5mL	
	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}
X 摩尔分数 (mol/mol)				
m_a/g	3.590 64	0.359 06	0.359 06	0.035 91
$u(m_a)/mg$	0.2	0.2	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
$(U(x)/x) \times 100$	0.015	0.112	0.029	0.278

B.4 纯度表实例

表 3 给出了一氧化碳原料的纯度表，下表中给出的举例数据的计算结果如 7.4 中所述。

表 3 一氧化碳纯度

杂质	测定方法	摩尔含量 10^{-6} mol/mol	标准不确定度 10^{-6} mol/mol	概率分布	因子	合成不确定度贡献 10^{-6} mol/mol
N ₂	GC-TCD	395	20	正态分布	1	20
CO ₂	GC-TCD	40	4	正态分布	1	4
O ₂	GC-TCD	13	10	正态分布	1	10
H ₂	GC-TCD	110	6	正态分布	1	6
CH ₄	GC-FID	12	7	正态分布	1	7
H ₂ O	n/a ^b	10	10	矩形分布	$\sqrt{3}$	577
CO	计算	999 420	-	正态分布	-	25

a 组分摩尔含量的不确定度由所有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，水作为一种杂质，但不能由实验室任何一种方法测定得到，也不是制造厂提供的数据，因此，使用 7.3.5 中方法进行估算，即将 GC-TCD 检测限估算值的一半作为水的摩尔含量。

附录 C (资料性附录)

为避免混合气中可凝结成分凝结的充填压力估算导则

C.1 一般混合气充装压力限的估算

易凝结组分是指气体混合物在制备、使用或室外储存时，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)，计算极限充装压力。

$$P_F \leq \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i}{P_i(T_L)} \right]} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- T_L —— 气体混合物可能承受的最低温度；
- n —— 组分总数；
- x_i —— 组分 i 的摩尔分数；
- $P_i(T_L)$ —— 组分 i 在温度 T_L 时的蒸汽压。

当 $P_F > 5 \times 10^6 \text{Pa}$ (50bar) 时，式 (6) 计算给出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 和储存温度 T_L (可凝组分查阅蒸汽压时的选取参考温度 T_L) 之间差别不应太小。

关于组分的蒸汽压，可以在参考资料【1】到【11】中查到。

C.2 应用——天然气

C.2.1 组分的蒸汽压

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

表 C.1 中给出的是纯组分的最高压力。混合气在制备过程中，如果某组分的分压高于表中给出的“纯气”状态的蒸汽压，那么这个组分就不能被添加。因此，在不考虑其他组分的蒸汽压时，计算得到的充装压力，是不被认可的。原因在于，碳氢化合物在接近其蒸汽压充装时，能导致在气瓶内形成液相。尽管最终混合气中，甲烷是主要组分，混合气也将是简单的气相，制备过程中也应避免液化现象出现。

表 C.1 最大充装压力 (根据组分纯气蒸汽压)

组分	压力/kPa	组分	压力/kPa
正丁烷	162	二氧化碳	4590
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制备过程中，始终处于气相状态（不出现液相）。如果未建立这样的程序，则各组分的充装压力应不超过其常温下蒸汽压的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气的相态外，还应该考虑最终混合气的相态特性。它能表征含碳氢化合物的混合气的最大露点温度，即，低于该温度时，某些组分分离成液相。通过比较，可以推断理想气体总是在最高压力和最高露点温度并存的条件下预测。

图 C.1 所示是一种校准混合气的露点曲线，其中丙烧 (C₃)、异丁烷 (C₄)、正丁烷 (C₄) 的浓度分别为其 15°C 蒸汽压的 50%。在 5.5MPa 下，最高露点是 -13°C。这意味着，在高于此温度的条件下运输和储存时，混合气应该是稳定的。无论如何，气瓶里的混合气在使用时，会通过压力调节或压力控制装置膨胀，产生焦耳-汤姆逊效应，使气体冷却。

图 C.1 也显示了从 15°C，7.0MPa 和从 15°C，10.0MPa 开始的冷却曲线。从压力为 7.0MPa 的混合气开始膨胀时，冷却曲线不会进入气、液两相区域。相反，从 10.0MPa 的开始膨胀时，冷却曲线进入两相区域，一些液体会被分离出来。因此，含一定浓度的 C₃ 和 C₄ 的混合气，其充装压力最好为 7.0MPa，而不用 10.0MPa，即使混合气本身在此压力下是稳定的。图 B.1 中露点曲线也说明，混合气中 C₃ 和 C₄ 的浓度为其蒸汽压的 25% 时，最高露点温度在 5.0MPa 下降至 -32°C，此时，从 10.0MPa 开始膨胀也不会产生凝结现象，使安全范围更大。

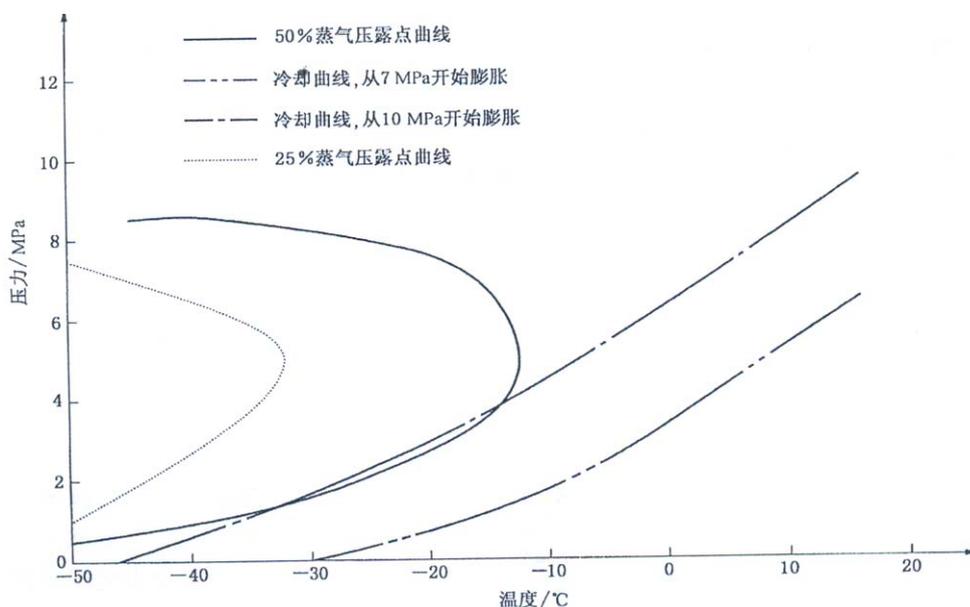


图 C.1 露点曲线和冷却曲线

附录 D (规范性附录)

液体导论

D.1 原理

液体成分引入混合气需要采用专用方法和设备。称量法制备混合气，因为蒸汽压的原因，加入液体的量是小的，要求高灵敏、低容量天平。液体引入排空的钢瓶，在那里它被汽化，或者引入蒸发液体的体积。

在某些情况，由于钢瓶内混合物能确保完全均匀，液体组分可直接引入钢瓶。

本附录介绍了几种添加液体组分的方法，通过这些方法能制备出高质量混合气，为方便理解，对有些方法作了详细介绍，当然其他添加方法也相当实用。

D.2 方法

D.2.1 一般指导

混合气中液体组分必须完全气化，并以气相存在，通常情况下，用某一条件下组分的饱和蒸汽压来计算液体的最大添加量。特别注意：为了防止液体冷凝，蒸汽压分量应远低于露点温度时压力。在确定压力下，它将令制备最大的量分数受到限制。

注：取最大充装分压不超过饱和蒸汽压的70%为宜，这是基于安全运输条件考虑，一般运输条件不同于生产条件，见ISO 16664中4.2.2 运输指南。

D.2.2 注射器法

采用气密性良好的注射器添加液体组分，带刻度尺的注射器有利于估算注射器中液体的量，最好先称重填充液体的注射器，注射以后再称重注射器，两次称重的差就是添加液体的质量。

液体通过密封垫注射引入真空瓶，密封垫在混合气加入到气瓶过程中关闭，图D.1给出了该注射构成的例子。

当使用该注射方法时，消除注射器尤其是注射针头中组分的损失很重要，建议在注射器取液后称重以前更换注射针头，特别是易挥发组分，针头内残余液体可能在称重过程中气化蒸发。



图 D.1 通过注射器引入液体的例子

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，加热玻璃管开口端密封玻璃管，再称重密封玻璃管，两次称重的差就是添加液体的质量，然后将玻璃管置于填充管线中、也可以直接放在气瓶中，用高压混合气体破碎玻璃管。

在充填过程和以后使用中，应防止破碎的玻璃进入气瓶瓶阀。密封玻璃管可能会导致引入玻璃管中液体蒸发，越易挥发的液体组分，蒸发的影响越大，因此应该评估不同液体封装的蒸发影响，建议密封前冷却玻璃管。

D.2.4 容器中蒸气

该方法是在密闭容器中使用确定量的蒸气。密闭容器形状各异，最普遍的是球形。

将真空容器与液体瓶相连，用真空将液体吸入密闭容器，直到液体瓶与密闭容器中蒸气压平衡。注意应保持密闭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，取下密闭容器，准确称重，然后将密闭容器与真空气瓶相连，再次平衡后，取下称重密闭容器，确定转移到气瓶的蒸气质量。

D.2.5 U型管法

U型管通常用不锈钢管制作（见图D.2），U型管长度由所需液体体积确定，通过改变U型管长度可以获得不同体积的U型管。

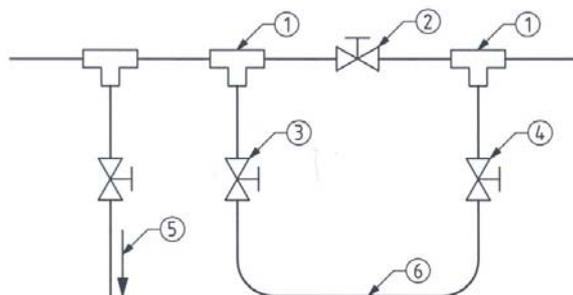


图 D.2 U型管结构

① —T型三通； ②、③、④ —开关阀门； ⑤ —真空泵； ⑥ —U型管线

② 可以通过U型管两端安装的两个开关阀（③和④）拆开U型管，用高精度天平称量打开阀门的U型管。打开两个阀门的开关，向U型管引入液体，然后关闭阀门，再次称量U型管和液体的质量，两次称量之差就是液体质量。然后将U型管再次与其他填充组件相连，填充组件一端与待充气瓶相连，另一端与原料气体组分相连，对整个系统（除U型管外）抽真空（阀②开，阀③和阀④关）。

③ 然后用原料气体充填整个填充组件，关阀门②、开阀门③和④，用填充原料气体将液体带入目标气瓶，在完成气体填充前，最好先关闭阀门③和④并打开阀门②，这是为了将①与②间的液体完全带入气瓶。当填充气体质量满足要求时，取下目标瓶。

U型管法优点：可以在填充过程的任何一步将液体引入目标气瓶。U型管法缺点：若U型管长度不合适时，可能会将空气杂质带入目标气瓶，因此U型管中除液体外，空气的量应降低到最小。

D.2.6 微型气瓶法

D.2.6.1 概述

本方法是采用一套微型气瓶填充液体后再转移到校准气气瓶，微型气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。

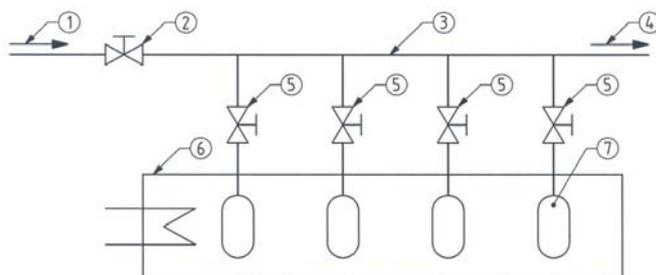


图 D.3 并联微型气瓶

①—入口；②—入口阀；③—转移管线；④—出口；

④ 一开关阀；⑥—加热系统；⑦—微型气瓶

首先将计算量的每一组分引入到每一抽真空的微型气瓶⑦中。

添加的液体组分按饱和蒸汽压由低到高开始，将这些组分依次引入校准气气瓶中。

关闭进气阀②，开启校准气瓶抽空阀，将充填系统抽空。

打开第一个微型气瓶开关阀⑤以平衡填充系统（微型气瓶、转移管线、校准混合气气瓶）压力。

对其他微型气瓶重复以上步骤。

填充系统中残留的液体用混合气或其他组分（纯气或预混合气）通过出口④带入校准气气瓶，通过称量填充液体到校准气气瓶前微型气瓶质量和填充后微型气瓶质量，可以计算得到液体组分的添加质量，对蒸汽压低于正丁烷的液体组分，填充时应对微型气瓶进行加热。

D.2.6.3 串联结构

类似的方法是采用三个串联的微型气瓶（见图 D.4）。

同样，首先是将计算量的每一组分引入到抽真空的微型气瓶中。

通过出口⑦，从微型气瓶⑥开始，将这些组分依次引入校准气气瓶中。

从微型气瓶⑥出口阀开始，除微型气瓶④的入口阀外，依次打开以平衡系统压力。

然后，打开微型气瓶④的入口阀，用母气（纯气或预混合气）或其他组分（纯气或预混合气）通过出口⑦将残留组分带入校准气气瓶。

由称量得到的真空和加液微型气瓶之间的差即为每一组分的准确质量。

注微型气瓶和转移管线连接之间的残留空气可以通过从微型气瓶⑥到校准气气瓶的体积计算得到。

应充分评估不确定度贡献。

应考虑微型气瓶⑥和微型气瓶④间的三组连接阀应保持真空，避免空气进入。

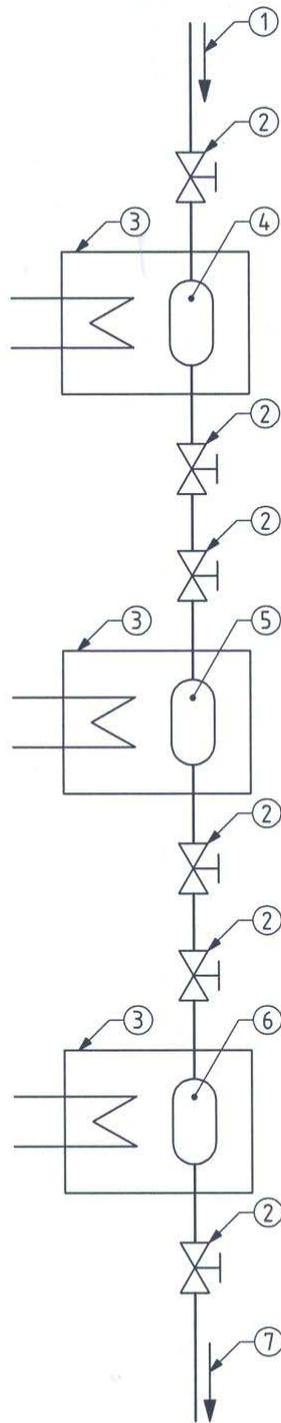


图 D.4 串联微型气瓶

①—入口管线；②—两通阀；③—加热装置；④⑤⑥—微型气瓶出口；⑦—出口管线

附录 E (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 $i=1, 2, \dots, n$ 表示校准气体 Ω 的组分 (包括确定量的杂质组分)。

设 $A=1, 2, \dots, P$ 表示制备混合气所使用的原料气。

从以下输入数据计算最终混合气 Ω 的组成:

—— m_A , 最终混合气 Ω 中原料气 A 的质量, 单位为克 (g);

—— $x_{i,A}$, 原料气 A 中组分 i 的摩尔分数;

—— M_i , 组分 i 的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol)。

注: 在这种计算方法里, 所有原料气都可以被看作含有 n 个组分的混合气。多数情况下摩尔分数 $x_{i,A}$ 是零。

根据以上数据, 可以按如下方法得到一组辅助数据:

—— M_A 是原料气 A 的摩尔质量, 由下式给出:

$$M_A = \sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i \quad \dots\dots\dots (E. 1)$$

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

$$w_{i,A} = x_{i,A} \times \frac{M_i}{M_A} \quad \dots\dots\dots (E. 2)$$

最终混合气的组成从输入数据通过两步程序导出。

a) 计算质量组成。即在最终混合气中组分 i 的质量分数 w_i ;

b) 将质量组成转换成摩尔组成。即在最终混合气中, 将组分 i 的质量分数 w_i 转换成摩尔分数 x_i 。质量分数 w_i 由下列公式给出:

$$w_k = \frac{\sum_{A=1}^P w_{k,A} \times m_A}{m_\Omega} \quad \dots\dots\dots (E. 3)$$

式中:

m_Ω ——最终混合气的质量, 单位为克 (g)。

利用公式 (E. 2), 质量分数 $w_{i,A}$ 可以用摩尔分数 $x_{i,A}$ 导出, 公式如下:

$$w_k = \frac{\sum_{A=1}^P x_{k,A} \times \frac{M_k}{M_A} \times m_A}{m_\Omega} \quad \dots\dots\dots (E. 4)$$

公式 (E. 4) 中最终校准混合气质量组成为输入数据的函数。例如, 原料气组分的摩尔浓度、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, 再次用公式 (E. 2) 将最终混合气 Ω 的质量分数 w_i 转换成摩尔分数 x_i 。

$$y_k = \frac{\sum_{A=1}^P x_{k,A} \times \frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_\Omega}{M_\Omega}} \dots\dots\dots (E. 5)$$

式中： M_Ω ——最终气体混合气的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。
使用恒等式：

$$\frac{m_\Omega}{M_\Omega} = \sum_{A=1}^P \frac{m_A}{M_A} \dots\dots\dots (E. 6)$$

可以得到以下结果：

$$y_k = \frac{\sum_{A=1}^P x_{k,A} \times \frac{m_A}{M_A}}{\sum_{A=1}^P \frac{m_A}{M_A}} \dots\dots\dots (E. 7)$$

M_A 由公式（E. 1）给出，这样得到最终公式：

$$y_k = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{k,A} \times m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)} \dots\dots\dots (E. 8)$$

附录 F (资料性附录) 采用电子天平称量配气的实例

F.1 引言

为了更清楚的理解本标准，特别是组分含量的计算和不确定度的评定，下面给出一个电子天平称重实例，所给出的不确定度量值和仪器设备的影响值，不代表典型的制备过程。分析结果应依据仪器的实际能力，该实例的流程图依据图 1。

F.2 初始参数

混合气：	N ₂ 中 CO，摩尔分数 $x_{CO} = 1 \times 10^{-3}$ ； 期望扩展相对不确定度：0.5%， $k=2$ ；
期望总压力：	15 MPa；
气瓶：	$4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 铝合金气瓶；
原料气纯度：	CO: $99.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； N ₂ : $99.999 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；
电子天平：	载荷量 10 kg；
天平分度值：	10 mg
称量次数：	3

称量在环境温、湿度受控条件下进行。

F.3 混合气可行性评估

该混合气组分之间不起反应，实践经验表明，氮气和相当低浓度的一氧化碳混合气体在铝合金气瓶中贮存是稳定的。因此，这瓶混合气组分之间、组分与气瓶之间没有反应。如果不能预先知道混合气是否稳定，制备之前应先进行试验测试。众所周知，一氧化碳组分在碳钢气瓶中是不稳定的。一氧化碳气体也不会凝结，该混合气的制备是可行的，并且不存在稳定性问题。

F.4 制备程序的选择

首先通过计算来确定气体混合物是否能直接制备，或判断是否需要多级稀释，或是否需要制备预混合气。

组分质量用以下分式计算：

$$m_i = \frac{x_i \times p_f \times V_{cyl} \times M_i}{R \times T \times Z_f} \dots\dots\dots (F. 1)$$

式中：

- m_i ——混合气中组分 i 的质量，单位为克(g)；
- x_i ——混合气中组分 i 的期望浓度，单位为摩尔分数($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)；
- p_f ——混合气最终充装压力，单位为帕(Pa)；
- V_{cyl} ——气瓶容积，单位为立方米(m^3)；
- M_i ——混合气中组分 i 的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；
- R ——气体常数($8.314\ 472 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)；
- T ——环境温度，单位为开尔文(K)；
- Z_f ——温度 T 和压力 p_f 时混合气的压缩因子。

实例中：

$$x_{CO}=1 \times 10^{-3}; x_{N_2}=99.9 \times 10^{-2}; p_f = 15 \times 10^6 \text{ Pa}; V_{cyl}=5 \times 10^{-3} \text{ m}^3; M_{N_2}=28.01372 \text{ g/mol}; \\ m_{N_2}=688.90 \text{ g}; M_{CO}=28.0106 \text{ g/mol}; m_{CO}=0.69 \text{ g}; T=293 \text{ K}; Z_f=1.00$$

电子天平的称量技术是成熟的，且整个称量过程处于质量控制的监督下，称量结果标准不确定度的评定值 s_p 是 8.7 mg，一氧化碳的估计质量为 690 mg，8.7 mg 的标准不确定度对最终一氧化碳浓度值产生的相对标准不确定度为 1.3%，已超过要求的不确定度。

根据天平称量结果不确定度计算，为使一氧化碳称量结果的相对标准不确定度在 0.1% 的水平，一氧化碳的质量至少应为 9g。因此，理想的方法是进行多次稀释，或在低载荷天平上，称量贮存在小容器里的一氧化碳。

例中，采用第一种方法计算，预先制备摩尔分数 $x_{CO}=5 \times 10^{-2}$ 的 N_2 中 CO 混合气体。用公式 (F.1) 计算目标质量：

$$x_{CO}=5 \times 10^{-2} \quad x_{N_2}=95 \times 10^{-2} \quad p_f = 15 \times 10^6 \text{ Pa} \quad V_{cyl}=4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ M_{N_2}=28.01348 \text{ g/mol} \quad m_{N_2}=663.80 \text{ g} \quad M_{CO}=28.0104 \text{ g/mol} \quad m_{CO}=34.90 \text{ g} \\ T=293 \text{ K} \quad Z_f=1.00$$

将预混合气稀释 50 倍，可以使最终摩尔分数达到 1×10^{-3} 。用公式 (F.1) 计算目标质量：

$$x_{CO}=2 \times 10^{-2} \quad x_{N_2}=98 \times 10^{-2} \quad p_f = 15 \times 10^6 \text{ Pa} \quad V_{cyl}=4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ M_{N_2}=28.01348 \text{ g/mol} \quad m_{N_2}=684.70 \text{ g} \quad M_{CO}=28.0104 \text{ g/mol} \quad m_{CO}=14.00 \text{ g} \\ T=293 \text{ K} \quad Z_f=1.00$$

F.5 制备不确定度的评定与计算

F.5.1 概述

影响最终制备不确定度的有称量、原料气纯度、摩尔质量等 3 方面的因素，分别在 F.5.2~F.5.4 中叙述。

F.5.2 称量不确定度影响因素的评定与计算

如附录 A.2.1 所述，天平、气瓶浮力、气瓶残余气体等均可能影响电子天平称量定值不确定度。

F.5.2.1 天平 (u_m)

天平置于防风罩中，称量前天平开机充分预热，每次称量前对天平进行校准。

天平的校准结果：单次称量的标准偏差 $s=10.4 \text{ mg}$ 。

称量方法：每次称量前让气瓶在称量环境中充分平衡，称量时气瓶置于称盘中心。先称空瓶重，重复称量 3 次，再充入某较低含量校准组分气体后称量瓶重，重复称量 3 次，充气前后称量平均值之差即为充入该校准组分的质量。继续充入含量较高的组分称量，直至完成所有组分的称量。

每个组分气体重复称量 3 次，取平均值为结果，天平称量结果质量值的标准不确定度为：

$$u_m = s / \sqrt{3} = 6.1 \text{ mg}$$

每个组分气体的质量由充气前后两次称量之差获得，电子天平称量差值的标准不确定度：

$$u_{m1} = \sqrt{2} \times u_m = 8.7 \text{ mg}$$

F.5.2.2 浮力影响 (u_b)

浮力影响是在称量时，环境空气的条件不同和被称量气瓶体积的不同等多方面因素引起的。

空气密度可以用潮湿空气密度公式来计算。该计算结果的相对标准不确定度为 10^{-6} 。该公式成立的前提条件是：

$$60000 \text{ Pa} \leq p \leq 110000 \text{ Pa} \\ 15^\circ \text{ C} \leq t \leq 27^\circ \text{ C}$$

$$\rho = 3.483\ 740 \times \frac{p}{Z \times T} (1 - 0.3780x_v) \dots \dots \dots \quad (\text{F. 2})$$

式中:

- ρ ——潮湿空气密度, 单位为千克每立方米(kg/m^3);
 - p ——环境大气压, 单位为帕(Pa); T ——温度, 单位为开尔文(K);
 - Z ——温度 T 和压力 p 时潮湿空气的压缩因子。 x_v ——与相对湿度相关的计算量。
- 公式 F.2 中, 温度 t 的单位为: $^{\circ}\text{C}$, Z 和 x_v 的计算如 F.3 和 F.4 所示:

$$x_v = hf(p, t) \cdot \frac{p_{sv}(t)}{p} = f(p, t_d) \dots \dots \dots \quad (\text{F. 3})$$

$$Z = 1 - \frac{p}{T} (a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + (b_0 + b_1 t)x_v + (c_0 + c_1 t)x_v^2) + \frac{p^2}{T^2} \cdot (d + ex_v^2) \dots \dots \dots \quad (\text{F. 4})$$

扩展因子: $f(p, t_d) = \alpha + \beta p + \gamma t^2$

环境大气压: $p_{sv} = 1\text{Pa} \times \exp(AT^2 + BT + C + D/T)$

其中:

$$\begin{aligned} A &= 1.2378847 \times 10^{-5} \text{K}^{-2} & B &= -1.9121316 \times 10^{-2} \text{K}^{-1} \\ C &= 33.93711047 & D &= -6.3431645 \times 10^3 \text{K} \\ \alpha &= 1.00062 & \beta &= 3.14 \times 10^{-8} \text{Pa}^{-1} & \gamma &= 5.6 \times 10^{-7} \text{K}^{-2} \\ a_0 &= 1.58123 \times 10^{-6} \text{KPa}^{-1} & a_1 &= -2.9331 \times 10^{-8} \text{Pa}^{-1} & a_2 &= 1.1043 \times 10^{-10} \text{K}^{-1} \text{Pa}^{-1} \\ b_0 &= 5.707 \times 10^{-6} \text{KPa}^{-1} & b_1 &= -2.051 \times 10^{-8} \text{Pa}^{-1} \\ c_0 &= 1.9898 \times 10^{-4} \text{KPa}^{-1} & c_1 &= -2.376 \times 10^{-6} \text{Pa}^{-1} \\ d &= 1.83 \times 10^{-11} \text{K}^2 \text{Pa}^{-2} & e &= -0.765 \times 10^{-8} \text{K}^2 \text{Pa}^{-2} \end{aligned}$$

称量过程控制在环境温度: $(20.0 \pm 2.0)^{\circ}\text{C}$; 湿度: $(40 \pm 10)\% \text{RH}$; 大气压力: $(965 \pm 2) \text{hPa}$ 条件进行。用公式(F.2), 计算空气的密度为: $1.143\ 0 \text{kg}/\text{m}^3$ 。

每次称量是同一个气瓶, 组分质量是通过气瓶在充装前后称量值之差得到, 两次称量气瓶的浮力相同, 对称量结果无影响, 引入的不确定度可以忽略不计。

充装气体后气瓶体积膨胀, 所受浮力增大, 因此每次称量都要考虑浮力对称量结果的影响。对于 4L 容量的气瓶, 压力升到 15 MPa 时, 会产生约 0.02 L 的体积膨胀。空气密度按 $1.143\ 0 \text{kg}/\text{m}^3$ 考虑, 影响量为 22.9 mg。气瓶体积的膨胀产生的浮力影响与充装压力成正比。其影响在 0 mg~23 mg 之间, 则标准不确定度为 $u_{\text{exp}} = (0 \sim 23) \text{mg} / \sqrt{3} = (0 \sim 13.3) \text{mg}$ 。压力 15 MPa 时充入的气体(氮气)质量约 750g, 体积膨胀引入称量结果的相对标准不确定度优于 0.002%, 可以忽略不计。

称量过程环境温度、湿度和气压的变化会引起空气密度发生变化, 根据称量环境条件, 根据公式 F.2, 空气密度最大变化 $0.03 \text{kg}/\text{m}^3$ 。因此, 由于空气密度的变化, 充装前后称量气瓶质量会有 1 mg 的差异。按矩形分布, 空气密度变动引入称量结果的标准不确定度为 0.7 mg。例中, 按最小称量 14 g 计算, 空气密度变化引入一氧化碳浓度值的相对标准不确定度为 0.005%, 可以忽略不计。

F.5.2.3 残余气体(u_6)

充装之前气瓶需要用氮气清洗, 抽真空使绝对压力达到 0.1 kPa。

用公式(F.1)计算, 剩余的氮气约 4.6 mg。

则标准不确定度可以评定为： $u_k=4.6/\sqrt{3}=2.7\text{ mg}$ ，压力 15 MPa 时充入的气体(氮气)质量约 750 g，残余气体引入称量结果的相对标准不确定度优于 0.001%，可以忽略不计。

F.5.3 原料气纯度测定的不确定度

原料气纯度 x_c 一般采用组分的摩尔分数表示，计算式为： $x_c = 1 - \sum_{i=1}^n x_{i,A} \dots\dots\dots$ (F.5)

按 ISO/IEC 导则 98-3 (GUM) 中规定的不确定度传递规则，原料气纯度测定的不确定度为：

$$u^2(x_c) = \sum_{i=1}^n u^2(x_{i,A}) \leq \left[\sum_{i=1}^n u(x_{i,A}) \right]^2 \dots\dots\dots \text{ (F.6)}$$

$$u(x_c) \leq \sum_{i=1}^n u(x_{i,A}) = \sum_{i=1}^n \left[x_{i,A} \cdot \frac{u(x_{i,A})}{x_{i,A}} \right] \leq \sum_{i=1}^n x_{i,A} \sum_{i=1}^n \frac{u(x_{i,A})}{x_{i,A}} = (1 - x_c) \sum_{i=1}^n \frac{u(x_{i,A})}{x_{i,A}} \dots\dots \text{ (F.7)}$$

所以：

$$\frac{u(x_c)}{x_c} \leq \frac{(1 - x_c)}{x_c} \sum_{i=1}^n \frac{u(x_{i,A})}{x_{i,A}} \dots\dots\dots \text{ (F.8)}$$

假设本例中一氧化碳原料的纯度如表 F.1 所示，表中给出的举例数据的计算结果如 7.4 中所述。

表 F.1 一氧化碳纯度

杂质	测定方法	摩尔含量 10 ⁻⁶ mol/mol	标准不确定度 10 ⁻⁶ mol/mol	概率分布	因子	合成不确定度贡献 10 ⁻⁶ mol/mol
N ₂	GC-TCD	395	20	正态分布	1	20
CO ₂	GC-TCD	40	4	正态分布	1	4
O ₂	GC-TCD	13	10	正态分布	1	10
H ₂	GC-TCD	110	6	正态分布	1	6
CH ₄	GC-FID	12	7	正态分布	1	7
H ₂ O	n/a ^b	10	10	矩形分布	√3	5.77
CO	计算	999 420	-	正态分布	-	25

a 组分摩尔含量的不确定度由所有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，水作为一种杂质，但不能由实验室任何一种方法测定得到，也不是制造厂提供的数据，因此，使用7.3.5中方法进行估算，即将GC-TCD检测限估算值的一半作为水的摩尔含量。

则： $x_c = [1 - (395 + 40 + 13 + 110 + 12 + 10) \times 10^{-6}] \times 100\% = 99.99420\%$

$$\frac{u(x_c)}{x_c} = \frac{(1 - 0.999420)}{0.999420} \cdot \left(\frac{20}{395} + \frac{4}{40} + \frac{10}{13} + \frac{6}{110} + \frac{7}{12} + \frac{5.77}{10} \right) = 0.124\%$$

同理：假设本例中氮气原料的纯度如表 F.2 所示，其纯度测定的不确定度为：

$$\frac{u(x_c)}{x_c} = \frac{(1 - 0.99999765)}{0.99999765} \cdot \left(\frac{0.029}{0.05} \cdot 3 + \frac{0.05}{0.10} \cdot 2 + \frac{5.77}{10} \right) = 0.0008\% \text{ , 可以忽略不计。}$$

表 F.2 氮气纯度

杂质	测定方法	摩尔含量 10 ⁻⁶ mol/mol	标准不确定度 10 ⁻⁶ mol/mol	概率分布	因子	合成不确定度贡献 10 ⁻⁶ mol/mol
H ₂	GC-HID	0.10	0.05	正态分布	1	0.05
O ₂	GC-HID	0.10	0.05	正态分布	1	0.05
CH ₄	GC-HID	未检出	0.05	矩形分布	√3	0.029
CO	GC-HID	未检出	0.05	矩形分布	√3	0.029
CO ₂	GC-HID	未检出	0.05	矩形分布	√3	0.029
H ₂ O	n/a ^b	2	10	矩形分布	√3	5.77
N ₂	计算	999 99765	-	正态分布	-	

a 未检出的组分，按仪器检测限计，合成不确定度符合矩形分布。b 表中，水作为一种杂质，但不能由实验室任何一种方法测定得到，也不是制造厂提供的数据，因此，使用7.3.5中方法进行估算，即将GC-TCD检测限估算值的一半作为水的摩尔含量。

F.5.4 组分摩尔质量的不确定度

本例中，采用一氧化碳和氮气为原料，各元素的相对原子质量及其标准偏差如表 F.3 所示。

表 F.3 C, O, N 的相对原子质量（按 2009 年国际相对原子质量）

元素	相对原子质量	引用不确定度	标准偏差
C	12.011	±0.001	0.00058
O	15.9994	±0.0003	0.00018
N	14.00674	±0.00007	0.00004

引用不确定度按照均匀分布，所以各元素的标准偏差：

$$s = \frac{\text{引用不确定度}}{\sqrt{3}}$$

$s_{(C)} = 1 \times 0.00058 = 0.00058$; $s_{(O)} = 1 \times 0.00018 = 0.00018$; $M_{(CO)} = 12.011 + 15.9994 = 28.0104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$u[M(CO)] = \left[(0.00058)^2 + (0.00018)^2 \right]^{1/2} = 0.00061 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{u[M(CO)]}{M(CO)} = 0.00061 / 28.0104 = 0.002\%$$

同理：

$s_{(N)} = 2 \times 0.00004 = 0.00008$; $M_{(N_2)} = 2 \times 14.00674 = 28.01348 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$u[M(N_2)] = \left[(0.00008)^2 \right]^{1/2} = 0.00008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{u[M(N_2)]}{M(N_2)} = 0.00008 / 28.01348 = 0.0003\%$$

所以，由组分摩尔质量引入的不确定度可以忽略不计。

F.5.5 制备不确定度的计算

假设 w_{ni} 为第 n 次稀释时组分气的质量分数， m_{ni} 为第 n 次稀释时添加组分气或含组分气的预混合气质量， m_n 为第 n 次稀释时添加稀释气的质量，则多次稀释称量法制备二元混合气体质量分数的数学模型为：

$$w_{1i} = \frac{m_{1i}}{m_{1i} + m_1} \dots \dots \dots (F. 9)$$

$$w_{2i} = \frac{m_{1i}}{m_{1i} + m_1} \times \frac{m_{2i}}{m_{2i} + m_2} = \frac{m_{1i}m_{2i}}{(m_{1i} + m_1)(m_{2i} + m_2)} \dots \dots \dots (F. 10)$$

$$w_{ni} = \frac{m_{1i} \times m_{2i} \dots m_{ni}}{(m_{1i} + m_1)(m_{2i} + m_2) \dots (m_{ni} + m_n)} \dots \dots \dots (F. 11)$$

$$\left[\frac{u(w_{ni})}{w_{ni}} \right]^2 = \left[\frac{u^2(m_{1i})}{m_{1i}^2} + \dots + \frac{u^2(m_{ni})}{m_{ni}^2} \right] + \left[\frac{u^2(m_{1i}) + u^2(m_1)}{(m_{1i} + m_1)^2} + \dots + \frac{u^2(m_{ni}) + u^2(m_n)}{(m_{ni} + m_n)^2} \right] \dots (F. 12)$$

令 $k = \frac{M_i}{M_j}$ 为组分气 i 和稀释气 j 的摩尔质量比, 则第 n 次稀释时组分气 i 的摩尔分数 y_{ni} 为:

$$y_{ni} = \frac{\left(\frac{w_{ni}}{M_i} \right)}{\left(\frac{w_{ni}}{M_i} + \frac{(1-w_{ni})}{M_j} \right)} = \frac{w_{ni}}{(1-k)w_{ni} + k} \dots \dots \dots (F. 13)$$

摩尔分数的合成标准不确定度 $u^2(y_{ni})$:

$$u^2(y_{ni}) = \left(\frac{\partial(y_{ni})}{\partial k} \right)^2 u^2(k) + \left(\frac{\partial(y_{ni})}{\partial \omega_{ni}} \right)^2 u^2(\omega_{ni}) \dots \dots \dots (F. 14)$$

依据 IUPAC 最新发布的元素原子量表数据, 各组分气体摩尔质量的相对标准不确定度在 $(1.2 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-4})$ 范围, 其对称量质量的相对标准不确定度贡献很小, 可忽略不计, 在本附录 F.5.4 中也给出了验证示例。则摩尔分数的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(y_{ni})}{y_{ni}} = \frac{k}{\omega_{ni} + k(1-\omega_{ni})} \times \frac{u(\omega_{ni})}{\omega_{ni}} \dots \dots \dots (F. 15)$$

在本例中, $k=28.0104/28.01348=0.99989$, 对于预-混合气, 一氧化碳称量为 34.90 g, 氮气称量为 663.80g, $w_{1,CO} = \frac{34.90}{(34.90+663.80)} = 4.995\%$, 称量质量结果的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m_{1,CO})}{m_{1,CO}} = \frac{8.7 \times 10^{-3}}{34.90} \times 100\% = 0.025\%$$

$$\frac{u^2(m_{1i}) + u^2(m_1)}{(m_{1i} + m_1)^2} = \frac{(8.7 \times 10^{-3})^2 + (8.7 \times 10^{-3})^2}{(34.90 + 663.80)^2} \times 100\% = 3.1 \times 10^{-10}$$

$$\frac{u(w_{1,CO})}{w_{1,CO}} = \left[(0.025\%)^2 + 3.1 \times 10^{-10} \right]^{1/2} = 0.025\%$$

$$\frac{u(y_{1,CO})}{y_{1,CO}} = \frac{k}{\omega_{ni} + k(1-\omega_{ni})} \times \frac{u(\omega_{ni})}{\omega_{ni}} = \frac{0.99989}{0.04995 + 0.99989 \times (1-0.04995)} \times 0.025\% = 0.025\%$$

对经二次稀释得到的混合气，预-混合气称量为 14.00 g，稀释气-氮气称量为 685.24g，
 $w_{2,CO} = 34.90 / (34.90 + 663.80) \times 14.00 / (14.00 + 685.24) = 0.10001\%$ ，第二次称量质量结果的相对标准不确定度为：

$$\frac{u(m_{2,CO})}{m_{2,CO}} = \frac{8.7 \times 10^{-3}}{14.00} \times 100\% = 0.062\%$$

$$\frac{u^2(m_{2i}) + u^2(m_2)}{(m_{2i} + m_2)^2} = \frac{(8.7 \times 10^{-3})^2 + (8.7 \times 10^{-3})^2}{(14.00 + 685.24)^2} \times 100\% = 3.1 \times 10^{-10}$$

所以：

$$\frac{u(w_{2,CO})}{w_{2,CO}} = \left[(0.025\%)^2 + 3.1 \times 10^{-10} + (0.062\%)^2 + 3.1 \times 10^{-10} \right]^{1/2} = 0.067\%$$

$$\frac{u(y_{2,CO})}{y_{2,CO}} = \frac{0.99989}{0.0010001 + 0.99989 \times (1 - 0.0010001)} \times 0.067\% = 0.067\%$$

所以，最终混合气的制备不确定度为 0.067%。

F.6 均匀性检验

分别从配制完成放置 24 小时后的高浓度和低浓度氮中一氧化碳校准混合气中，各随机抽取 1 瓶气体。在滚瓶装置上滚动 30 分钟后，测量一氧化碳含量，每个浓度样品重复测量 6 次，取平均值为一组的测量结果。然后每隔 1 小时进行一组测量，共测量 7 组。以 7 组测量结果平均值作为该瓶气体浓度的总体值。

采用偏态系数和峰态系数法检验测量结果总体是否服从正态分布；若服从正态分布，用格拉布斯准则检验测量结果是否有异常值。若有异常值，应分析原因，若能确认异常值是由偶然因素造成，可将异常值剔除后重新检验，若不能确认异常值是由偶然因素造成，应保留该异常值。按照 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 标准的规定，采用单因子方差分析法 (F) 检验组分浓度的均匀性。

F 检验计算式：

每组测量重复次数 ($j=1, 2 \dots n$)

测量组数 ($i=1, 2 \dots m$)

$$\text{每组测量平均值} \quad \bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}$$

$$\text{总平均值} \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m}$$

$$\text{测量总次数} \quad N = \sum_{i=1}^m n_i$$

$$\text{组间测量值平方和} \quad SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad \text{均方} \quad MS_1 = \frac{SS_1}{f_1}$$

$$\text{组内测量值平方和} \quad SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad \text{均方} \quad MS_2 = \frac{SS_2}{f_2}$$

$$\text{组间自由度} \quad f_1 = m - 1$$

组内自由度 $f_2 = N - m$

统计量 $F = \frac{MS_1}{MS_2}$

自由度为 (f_1, f_2) ，给定显著性水平 $\alpha_{(0.05)}$ 的临界值 $F_\alpha(f_1, f_2)$ ，若 $F < F_\alpha(f_1, f_2)$ 则表明样品是均匀的。

F.7 稳定性检验

F.7.1 稳定性检验方法

按照 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 标准的规定，对所制备的校准混合气进行随压力变化和随时间变化的稳定性检验。

以 y 为浓度测量值， x 为压力或时间，拟合直线，计算直线的斜率 b ：

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

直线的截距 a 为： $a = \bar{y} - b\bar{x}$

$$\text{直线的残余标准偏差为：} S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n - 2}}$$

式中：

s —直线的残余标准差； b —直线的斜率； a —直线的截距； n —拟合直线的测量总次数；

x_i —压力 (MPa) 或时间 (月)； y_i —各次测量值；

$$\text{直线斜率的标准偏差为：} s(b) = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

稳定性在预定的压力或时间内共检验 n 次，检验结果的自由度 $\nu = n - 2$ ，置信水平为 0.95 时的 t 分布显著性因子为 $t_{(0.05, \nu)}$ ，若： $|b| < t_{(0.05, \nu)} \times s(b)$

则表明校准混合气浓度稳定性检验结果即拟合直线的斜率是不显著的，校准混合气稳定性良好。

F.7.2 瓶内压力变化对浓度的影响

随机抽取不同浓度的氮中一氧化碳校准混合气各 1 瓶，压力从 10 MPa 分段降压至 0.5 MPa 进行压力递减试验，考察瓶内压力变化对浓度的影响。各校准混合气浓度随压力递减变化的稳定性考察结果均满足 $|b| < t_{(0.05, \nu)} \times s(b)$ ，表明考察结果的拟合直线斜率是不显著的，浓度随瓶内压力变化的稳定性良好。

F.7.3 贮存时间对浓度的影响

随机抽取不同浓度的氮中一氧化碳校准混合气，根据时间间隔先密后疏的原则，以新配制的相近浓度的标准样品作为参考，考察浓度随时间变化的影响。

各校准混合气浓度随储存时间变化的稳定性考察结果均满足 $|b| < t_{(0.05, \nu)} \times s(b)$ ，表明考察结果的拟合直线斜率是不显著的，浓度随储存时间变化的稳定性良好。

据 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 标准的规定，当测量方法的精密度满足要求时，均匀性引入的相对标准不确定度为：

$$u_{\text{均匀}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n}(MS_1^2 - MS_2^2)}}{x} \times 100\%$$

根据 GB/T 15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 标准的规定：

压力变化内引入的相对标准不确定度为：

压力 10 MPa 至 0.5 MPa 变化内引入的相对标准不确定度为：

$$u_p = \frac{s_{b1} \times P}{x} \times 100\%$$

有效期 $T=12$ (月) 时间内引入的相对标准不确定度为：

$$u_T = \frac{s_{b1} \times T}{x} \times 100\%$$

F.8 最终不确定度的合成

按11章的规定进行计算，即：

$$u_c(x_i) = \frac{1}{2} \sqrt{u_{\text{ver}}^2(x_i) + u_{\text{stab}}^2(x_i) + u_{\text{prep}}^2(x_i)}$$

$$U(x_i) = K \times u_c(x_i)$$

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 Encyclopaedia). L' Air Liquide, Elsevier Science publ., Amsterdam ISBN0-444-41492-4.
- [4] Gallant, R. W and C. L. Yaws physical properties of Hydrocarbons. 4 Volumes, Gulf publishing Company, Houston, ISBN 0-88415-067-4, 0-88415-175-1, 0-88415-176-x, 0-88415-272-3.
- [5] BAUMER D. and RIEDEL E. Gase-Handbuch. (Messer GRIESHEIM, ed.) C. Adelmann Publ., Frankfurt, Germany.
- [6] HILSEN RATH, J. et al. Tables of Thermodynamic and Transport Properties, Pergamon Press, New York, 1960.
- [7] CRC Handbook of Chemistry and Physics. (LIDE. R., ed.). CRC Press, Inc., Florida, ISBN 0-8493-0475-x.
- [8] LANDOLT-BORNSTEIN. Vol II, Springer Verlag, 6th ed.
- [9] REID R. C. PRAUSNITZ, J. M. and SHERWOOD. T. K. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill, 1977 ISBN 0-07-051790-8.
- [10] TRC Thermodynamic Tables. Thermodynamics Research Center, Texas A & M University.
- [11] YAWS C. L. Handbook of Vapor Pressure, 3 Volumes, CL to C2B Compounds. Gulf Publishing Company, Houston, ISBN 0-88415-189-1, 0-88415-190-5, 0-88415-191-3.
- [12] GIACOMO P. Equation for the determination of the density of moist air (1981). Metrologia, 18, 1992:33-40.
- [13] DAVIS R. S. Equation for the determination of the density of moist air (1981). Metrologia, 29, 1992:67-70.
- [14] SCHWARTZ R. Guide to mass determination with high accuracy. PTB-berricht PTb-MA-40, April 1995, ISBN3-89429-635-6.
- [15] GLASER M. Response of apparent mass to thermal Gradients. Metrologia, 27, 1990:95-100.
- [16] ISO 14167, Gas analysis-General quality assurance aspects in the use and preparation of reference gas mixtures-Guidelines,,
- [17] Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), BIPM, IEC, IFCC, ISO, IU-PAC, IUPAP, OIML, 1st ed., corrected and reprinted in 1995.
- [18] DIN 51896-1, Gas analysis-Quantities of composition, compressibility factor-basis.
- [19] ISO 6145 (all parts), Gas-preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods.