

# 气体分析—校准用混合气体的制备—称量法

Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Weighing methods

本标准阐述了用于制备校准用混合气体的称量法。用该法制备的混合气体，在本标准规定的浓度范围内，不论其选定浓度值是多少，每个组分浓度的相对不确定度小于1%。

本标准等效采用国际标准 ISO 6142—1981 《气体分析—校准用混合气体的制备—称量法》。

## 1 适用范围

称量法只适用于组分之间、组分与气瓶内壁不发生反应的气体，以及在实验条件下完全处于气态的可凝结组分。

## 2 方法原理

### 2.1 一般原理

在充入一定量已知纯度的某气体组分的前后称量气瓶，由两次称量的砝码读数之差确定充入气瓶内气体组分的质量。充入各种组分的气体，便制得一种混合气。

混合气中每个组分的质量浓度，为该组分的质量与所有组分质量总和之比。

混合气中每个组分的摩尔浓度，为该组分的摩尔数与所有组分摩尔数总和之比。

为了避免称量过小量的气体，对所制备的混合气中每个组分的浓度要规定一个浓度下限，或将量少的组分单独充入一个较小的气瓶内，在一台最大称量小的天平上进行称量，然后将此组分毫无丢失地转入另一气瓶中，并在一台最大称量大的天平上称量组分量大的气体。如欲制备的浓度低于规定的下限时，要用一种已知量的气体来稀释一定量先前所制得的混合气。为了得到 $10^{-6}$ 级摩尔浓度的混合气，其误差在允许范围内，稀释操作必须重复两次。这个误差取决于天平的性能及其所用的操作过程。

在这些条件下，按下列方法计算浓度。

注：本标准所提到的“摩尔”，其基本单元是分子。

#### 2.1.1 一次稀释法

本方法适用于制备浓度范围为 $10^{-3} < X_i < 1$  (mol) 的混合气。混合气(混合气a)中i组分的浓度由下式计算：

$$X_i = \frac{n_i}{n_i + \sum n_j} = \frac{n_i}{n} \dots\dots\dots (1)$$

式中：i、j ∈ [1、P]，j ≠ i

i、j ——混合气中组分的符号。摩尔浓度为 $X_i$ 、 $X_j$ ；

P ——混合气中组分的总数；

$n_i$  ——质量为 $m_i$ ，摩尔质量为 $M_i$ 的组分i的摩尔数，即： $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ ；

$n_j$  ——质量为 $m_j$ ，摩尔质量为 $M_j$ 的组分j的摩尔数，即： $n_j = \frac{m_j}{M_j}$ 。

在下文以及误差计算中，也用下述数量关系：

$$m = m_i + \sum m_j$$

$$n = n_i + \sum n_j$$

### 2.1.2 二次稀释法

本方法适用于制备浓度范围为  $10^{-4} < X_{2i} < 10^{-2}$  (mol) 的混合气。

取质量为  $\mu_1$  的混合气 (即在 2.1.1 中制备的混合气 a)，用一种质量为  $\mu_{d1}$ 、摩尔质量为  $M_d$  的气体进行稀释 (一般情况下，2.1.1 中所用的稀释气，在这里也适用)。稀释所得的混合气 (混合气 b) 中，组分 i 的浓度由下式计算：

$$X_{2i} = \frac{\frac{\mu_1}{m} \cdot n_i}{\frac{\mu_1}{m} \cdot n + \frac{\mu_{d1}}{M_d}} = \frac{N_{2i}}{N_{2i} + N_{d1}} = \frac{N_{2i}}{N_{s2}} \dots \dots \dots (2)$$

式中： $N_{2i} = \frac{\mu_1}{m} \cdot n_i$  —— 质量为  $\mu_1$  的混合气 a 所含组分 i 的摩尔数；

$N_{d1} = \frac{\mu_{d1}}{M_d}$  —— 质量为  $\mu_{d1}$  的稀释气的摩尔数；

$N_{2i} = \frac{\mu_1}{m} \cdot n$  —— 质量为  $\mu_1$  的混合气 a 所含组分 i、j 的摩尔数；

$N_{s2} = N_{2i} + N_{d1}$  —— 所得混合气 b 的总摩尔数。

也用下述数量关系：

$m_{s2} = \mu_1 + \mu_{d1}$  即：所得混合气 b 的总质量。

### 2.1.3 三次稀释法

本方法适用于制备浓度范围为  $10^{-6} < X_{3i} < 10^{-4}$  (mol) 的低浓度混合气。

取质量为  $\mu_2$  的混合气 b，用一种质量为  $\mu_{d2}$ 、摩尔质量为  $M_d$  的气体进行稀释 (与 2.1.2 中所用的方法相同)，稀释所得的混合气 (混合气 c) 中，i 组分的浓度由下式计算：

$$X_{3i} = \frac{\frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot N_{2i}}{\frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot N_{s2} + \frac{\mu_{d2}}{M_d}} = \frac{N_{3i}}{N_{3i} + N_{d2}} = \frac{N_{3i}}{N_{s3}} \dots \dots \dots (3)$$

式中： $N_{3i} = \frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot N_{2i}$  —— 质量为  $\mu_2$  的混合气 b 所含组分 i 的摩尔数；

$N_{d2} = \frac{\mu_{d2}}{M_d}$  —— 质量为  $\mu_{d2}$  的稀释气的摩尔数；

$N_{3i} = \frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot N_{s2}$  —— 质量为  $\mu_2$  的混合气 b 所含组分 i、j、d 的摩尔数；

$N_{s3} = N_{3i} + N_{d2}$  —— 所得混合气 c 的总摩尔数。

也用下述数量关系：

$m_{s3} = \mu_2 + \mu_{d2}$  即：所得混合气 c 的总质量。

规定此方法可通过三种途径来实现：

- a. 在大气中按常规称量；
- b. 在大气中，用一个参比气瓶称量；
- c. 在真空中称量。

### 2.1.4 一般注意事项

只有严格遵守纯气处理中的所有注意事项，由公式计算所得的结果才是正确的。这些注意事项是：

- a. 输送管路的特性和状况；
- b. 连接在管路上各部件（阀、截止元件等）的特性和状况；
- c. 包装材料的特性和状况（特别是对混合气组分无明显的吸附）。

此外，所用的气体必须进行严格的质量控制，特别是要测定存在于最终混合气中的各组分的浓度，或者在混合气的分析应用的浓度级别上会引起干扰的组分浓度。

制备的混合气，只有混合均匀后才能使用。

使用的气瓶必须符合原国家劳动总局颁布的《气瓶安全监察规程》中的规定。

## 2.2 误差来源\*

### 2.2.1 气体处理的注意事项

误差的主要来源之一是没有对气体处理装置的清洁度和密封性（特别是真空泵过滤器和连接部件密封垫的更换）进行定期检查。在往气瓶中充入每一个组分之前，各管路应抽成真空，或者用待充组分气体反复地进行增压—减压来清洗管路。为了避免先前已称量的气体的损失，在往气瓶中充入第二个组分时，该气体的压力应远高于气瓶中的压力。为了防止反扩散，充气完成后，在热平衡的整个期间应关闭气瓶阀门。

### 2.2.2 在大气中称量的误差

混合气中每一组分浓度的总绝对误差取决于所用的设备和操作条件。

对充入气瓶内的气体，用天平称量，其误差来源于：

- a. 在前后两次称量之间，由于更换砝码而引起的绝对误差；
- b. 对上述气体称量时，由于所用砝码体积变化而引起浮力的变化。

由于操作条件而产生的误差，主要来自气瓶受到的浮力的变化。可能影响误差的参数有：

- a. 环境温度；
- b. 大气压力；
- c. 空气的相对湿度；
- d. 气瓶充气时体积的增加。

上述各项参数均可精确测得。可用校正公式确定浮力值，从而校准气瓶的表观质量，并得到气瓶每次称量的真实质量。

真实质量的绝对不确定度，是已知参数值准确度的函数。每一个组分浓度的相对误差是每个组分量的函数。它取决于要制备的浓度，如果摩尔浓度大于 $10^{-3}$ ，则误差值小于 $5 \times 10^{-3}$ ；如果摩尔浓度小于或等于 $10^{-3}$ ，则误差值小于 $10^{-2}$ 。

### 2.2.3 在真空中称量的误差

真空中称量可忽略浮力的影响。在此条件下，每个组分浓度值的绝对误差与所用的砝码无关，因此不需校准。

真空中称量的相对误差是充入气瓶中每个组分量的函数，它取决于所要制备的浓度。

## 3 在大气中用参比瓶作比较的称量法

### 3.1 步骤

使用的天平应有足够的灵敏度和称量的动态特性，以保证所需要的相对准确度。

所用的气瓶，使用前要适当地抽空和加热。这样预处理后，气瓶中的压力应小于 $1 \text{ Pa}$ 。

称量的操作步骤如下：

- a. 天平调零；
- b. 称空瓶；
- c. 将第一组分充入瓶内；

\* 对天平的准确度、气瓶的常规处理、充气等环节的要求和注意事项请参见附录A（参考件）。

- d. 检查天平零点;
- e. 称量充有第一组分的气瓶;
- f. 将第二组分充入瓶内;
- g. 重复前面步骤。

所有操作应在清洁和稳定的环境中进行。

每次向瓶内充入一个组分,待气瓶和组分气与环境温度达到热平衡后,称量气瓶。当气瓶质量恒定时,就认为已达到了热平衡。

空瓶质量和充入每一组分后的气瓶质量是用一个相似气瓶作比较而称得的。除称量外,参比气瓶不需进行其他操作。这种方法可自动校准因气压所引起的浮力变化。

### 3.2 结果计算

#### 3.2.1 一次稀释制备混合气的情况

##### 3.2.1.1 浓度计算式:

$$X_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_i}{M_i} + \sum \frac{m_j}{M_j}} \dots\dots\dots (4)$$

##### 3.2.1.2 组分*i*的摩尔浓度值的相对不确定度的计算式:

$$\frac{\Delta X_i}{X_i} < \frac{\Delta m_i}{m_i} \cdot (1 - X_i) + \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} \cdot X_j + \frac{\Delta M_i}{M_i} \cdot (1 - X_i) + \sum \frac{\Delta M_j}{M_j} \cdot X_j \dots\dots\dots (5)$$

式中:  $m_i = P_1 - P_2 + b_i + F_i$  为充入气瓶中*i*组分的质量, g;

$m_j = P_2 - P_3 + b_j + F_j$  为充入气瓶中*j*组分的质量, g;

$\Delta m_i = \sqrt{2} \cdot \Delta P + \Delta b_i + \Delta F_i + W$  为*i*组分质量称量的不确定度, g;

$\Delta m_j = \sqrt{2} \cdot \Delta P + \Delta b_j + \Delta F_j + 2 \cdot W$  为*j*组分质量称量的不确定度, g;

$P_1$ ——称空瓶时,砝码的标称值, g;

$P_2$ ——称充有*i*组分的气瓶时,砝码的标称值, g;

$P_3$ ——称充有*i*、*j*组分的气瓶时,砝码的标称值, g;

$b_i$ —— $(P_1 - P_2)$  砝码的修正值, g;

$b_j$ —— $(P_2 - P_3)$  砝码的修正值, g;

$F_i$ ——称充有*i*组分的气瓶时,气瓶和砝码的浮力修正值, g;

$F_j$ ——称充有*j*组分的气瓶时,气瓶和砝码的浮力修正值, g;

$\Delta P$ ——天平称量的随机不确定度, g;

$\Delta b_i$ —— $(P_1 - P_2)$  砝码修正的不确定度, g;

$\Delta b_j$ —— $(P_2 - P_3)$  砝码修正的不确定度, g;

$\Delta F_i$ ——称充有*i*组分气瓶时,气瓶和砝码浮力修正的不确定度, g;

$\Delta F_j$ ——称充有*j*组分气瓶时,气瓶和砝码浮力修正的不确定度, g;

$W$ ——气瓶与充气装置连接一次,拆装质量变化的最大值, g;

$\Delta M_i$ ——*i* 组分摩尔质量测定的不确定度;

$\Delta M_j$ ——*j* 组分摩尔质量测定的不确定度。

注:摩尔质量测定的相对不确定度为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ , 暂可忽略不计,这与现行的测量技术有关。

#### 3.2.2 二次稀释制备混合气的情况

##### 3.2.2.1 浓度计算式:

$$X_{2i} = \frac{\frac{\mu_1}{m} \cdot n_i}{\frac{\mu_1}{m} \cdot n + \frac{\mu_{d1}}{M_d}} \dots \dots \dots (6)$$

一般情况下，二次稀释时所用的稀释气与混合气  $a$  中的稀释气相同。

### 3.2.2.2 组分 $i$ 的摩尔浓度值的相对不确定度的计算式：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X_{2i}}{X_{2i}} &< \frac{\Delta \mu_1}{\mu_1} \left( 1 - \frac{n}{N_{s2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \right) \\ &+ \frac{\Delta \mu_{d1}}{\mu_{d1}} \cdot \frac{N_{d1}}{N_{s2}} \\ &+ \frac{\Delta m_i}{m_i} \left[ 1 - \frac{m_i}{m} - \left( X_i - \frac{m_i}{m} \right) \cdot \frac{n}{N_{s2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \right] \\ &+ \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} \left[ \frac{m_j}{m} + \left( X_j - \frac{m_j}{m} \right) \cdot \frac{n}{N_{s2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \right] \\ &+ \frac{\Delta M_i}{M_i} \left( 1 - X_i \cdot \frac{n}{N_{s2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \right) \\ &+ \sum \frac{\Delta M_j}{M_j} \cdot X_j \cdot \frac{n}{N_{s2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \\ &+ \frac{\Delta M_d}{M_d} \cdot \frac{N_{d1}}{N_{s2}} \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

应该注意：在微分表示式  $\frac{dX_{2i}}{X_{2i}}$  中，当组分之一  $j$  与稀释气  $d$  相同时  $\frac{dM_j}{M_j}$  和  $\frac{dM_d}{M_d}$  用相同符号表示，保持前述各项有效。

### 3.2.3 三次稀释制备混合气的情况

#### 3.2.3.1 浓度计算式：

$$X_{3i} = \frac{\frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot N_{2i}}{\frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot N_{s2} + \frac{\mu_{d2}}{M_d}} = \frac{N_{3i}}{N_{3i} + N_{d2}} = \frac{N_{3i}}{N_{s3}} \dots \dots \dots (8)$$

#### 3.2.3.2 组分 $i$ 的摩尔浓度值的相对不确定度的计算式：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X_{3i}}{X_{3i}} &< \frac{\Delta \mu_2}{\mu_2} \left( 1 - \frac{N_{s2}}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \right) \\ &+ \frac{\Delta \mu_1}{\mu_1} \left[ 1 - \frac{\mu_1}{m_{s2}} \left( 1 - \frac{N_{s2}}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} + \frac{n}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m} \right) \right] \\ &+ \frac{\Delta \mu_{d2}}{\mu_{d2}} \cdot \frac{N_{d2}}{N_{s3}} \\ &+ \frac{\Delta \mu_{d1}}{\mu_{d1}} \left[ \frac{\mu_{d1}}{m_{s2}} \left( 1 - \frac{N_{s2}}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \right) + \frac{N_{d1}}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \right] \\ &+ \frac{\Delta m_i}{m_i} \left[ 1 - \frac{m_i}{m} - \left( X_i - \frac{m_i}{m} \right) \cdot \frac{n}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \right] \\ &+ \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} \cdot \left[ \frac{m_j}{m} + \left( X_j - \frac{m_j}{m} \right) \cdot \frac{n}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \right] \\ &+ \frac{\Delta M_i}{M_i} \left( 1 - X_i \cdot \frac{n}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum \frac{\Delta M_j}{M_j} \cdot X_j \cdot \frac{n}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_1}{m} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \\
 & + \frac{\Delta M_d}{M_d} \cdot \left( \frac{N_{d2}}{N_{s3}} + \frac{N_{d1}}{N_{s3}} \cdot \frac{\mu_2}{m_{s2}} \right) \dots\dots\dots (9)
 \end{aligned}$$

应该注意：在微分表示式  $\frac{dX_{3i}}{X_{3i}}$  中，当组分之一  $j$  与稀释气  $d$  相同时， $\frac{dM_j}{M_j}$  和  $\frac{dM_d}{M_d}$  用相同符号表示，保持前述各项有效。

**3.3 制备混合气的实例**

天平的最大称量为100kg，感量为10mg，砝码等级为三等。

气瓶是质量大约为9kg的铝合金气瓶和大约为70kg的钢瓶。

**3.3.1 一次稀释**

制备氮中一氧化碳混合气（混合气  $a$ ）。

称空瓶时，砝码的标称值  $P_1 = 7404.951\text{g}$ ；

称充有一氧化碳的气瓶时，砝码的标称值  $P_2 = 7358.009\text{g}$ ；

称充有一氧化碳和氮气的气瓶时，砝码的标称值  $P_3 = 2844.845\text{g}$ 。

由上述数据可得：

充入气瓶中一氧化碳的质量  $m_1 = 47.000\text{g}$  \*。

充入气瓶中氮气的质量  $m_2 = 4513.917\text{g}$  \*。

$$m = m_1 + m_2 = 4560.917\text{g}$$

由于  $M_{CO} = 28.010\text{ (g/mol)}$

$$M_{N_2} = 28.0134\text{ (g/mol)}$$

则可计算以下各量： $n_1 = 1.67797$ ； $n_2 = 161.1342$ ； $n = n_1 + n_2 = 162.812$ ； $X_1 = 0.010306$ （一氧化碳的摩尔浓度）； $X_2 = 0.989694$ （氮气的摩尔浓度）。同时，可按（5）式计算  $X_1$  的相对不确定度。

$$\frac{\Delta X_1}{X_1} < \frac{\Delta m_1}{m_1} (1 - X_1) + \frac{\Delta m_2}{m_2} (1 - X_1)$$

由于  $\Delta m_1 = 0.064\text{g}$ ； $\Delta m_2 = 0.196\text{g}$ ，所以，

$$\frac{\Delta X_1}{X_1} < \left( \frac{0.064}{47.000} + \frac{0.196}{4513.917} \right) \times 0.99$$

$$\frac{\Delta X_1}{X_1} < 1.40 \times 10^{-3}$$

由此得  $X_1$  的不确定度

$$\Delta X_1 < 1.40 \times 10^{-5}$$

即

$$X_2 = 1.031 \times 10^{-2} \pm 1.40 \times 10^{-5}$$

**3.3.2 二次稀释**

取部分混合气  $a$ ，用氮气稀释制备混合气  $b$ 。

称空瓶时，砝码的标称值  $P_1 = 5766.340\text{g}$ ；

称充有混合气  $a$  的气瓶时，砝码的标称值  $P_2 = 5720.345\text{g}$ ；

称充有混合气  $a$  和氮气时，砝码的标称值  $P_3 = 1185.929\text{g}$ 。

由上述数据可得：

充入气瓶中混合气  $a$  的质量  $\mu_1 = 46.002\text{g}$  \*；二次稀释时充入气瓶中氮气的质量  $\mu_{d1} = 4535.227\text{g}$  \*；

$$m_{s2} = \mu_1 + \mu_{d1} = 4581.229\text{g}。$$

\* 按3.2.1中， $m_i$  和  $m_j$  计算式修正后的数值。

混合气  $b$  中一氧化碳的摩尔浓度为:

$$\begin{aligned}
 X_{2,1} &= \frac{\frac{\mu_1}{m} \cdot n_i}{\frac{\mu_1}{m} \cdot n + \frac{\mu_{d_1}}{M_d}} = \frac{N_{2i}}{N_{2i} + N_{d_1}} = \frac{N_{2i}}{N_{s_2}} \\
 &= \frac{\frac{46.002}{4560.917} \times 1.67797}{\frac{46.002}{4560.917} \times 162.812 + \frac{4535.227}{28.0134}} \\
 &= \frac{0.016924}{1.6421 + 161.895} \\
 &= 1.0349 \times 10^{-4}
 \end{aligned}$$

称量误差计算:

由于  $\Delta\mu_1 = \Delta m_1 = 0.064\text{g}$ ;  $\Delta\mu_{d_1} = \Delta m_2 = 0.196\text{g}$ ,

所以 
$$\frac{\Delta\mu_1}{\mu_1} = \frac{0.064}{46.002} = 1.39 \times 10^{-3};$$

$$\frac{\Delta\mu_{d_1}}{\mu_{d_1}} = \frac{0.196}{4535.227} = 4.32 \times 10^{-5}$$

已知:  $N_{2i} = 0.016924$

$$N_{d_1} = 161.895$$

$$N_{s_2} = 163.537$$

$$\frac{m_1}{m} = \frac{47.000}{4560.917} = 0.010305$$

$$\frac{m_2}{m} = \frac{4513.917}{4560.917} = 0.989695$$

$$\frac{n}{N_{s_2}} \cdot \frac{\mu_1}{m} = \frac{162.812}{163.537} \times \frac{46.002}{4560.917} = 1.004 \times 10^{-2}$$

$$\frac{N_{d_1}}{N_{s_2}} = \frac{161.895}{163.537} = 0.98996$$

$$X_1 - \frac{m_1}{m} = 1.0306 \times 10^{-2} - 1.0305 \times 10^{-2} = 1 \times 10^{-6}$$

$$X_2 - \frac{m_2}{m} = 0.989694 - 0.989695 = -1 \times 10^{-6}$$

代入 (7) 式计算  $X_{2,1}$  的相对不确定度:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta X_{2,1}}{X_{2,1}} &< 1.39 \times 10^{-3} \times (1 - 1.004 \times 10^{-2}) \\
 &\quad + 4.32 \times 10^{-5} \times 0.98996 \\
 &\quad + 1.36 \times 10^{-3} \times (1 - 1.0305 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6} \times 1.004 \times 10^{-2}) \\
 &\quad + 3.34 \times 10^{-5} \times (0.989695 - 1 \times 10^{-6} \times 1.004 \times 10^{-2}) \\
 \frac{\Delta X_{2,1}}{X_{2,1}} &< 2.80 \times 10^{-2}
 \end{aligned}$$

由此得  $X_{2,1}$  的不确定度  $\Delta X_{2,1} < 3 \times 10^{-7}$

即  $X_{2,1} = 1.035 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$

3.3.3 三次稀释

取部分混合气 *b*，再用氮气稀释制备混合气 *c*。

称空瓶时，砝码的标称值  $P_1 = 7133.554\text{g}$ ；

称充有混合气 *b* 的气瓶时，砝码的标称值  $P_2 = 6708.192\text{g}$ ；

称充有混合气 *b* 和氮气的气瓶时，砝码的标称值  $P_3 = 2594.269\text{g}$ ；

由上述数据可得：

充入气瓶中混合气 *b* 的质量  $\mu_2 = 425.479\text{g}^*$ ，三次稀释时充入气瓶中氮气的质量  $\mu_{d_2} = 4114.573\text{g}^*$ 。

由 (7) 式计算混合气 *c* 中一氧化碳的摩尔浓度  $X_{3i} = 9.6985 \times 10^{-6}$ ；

由 (8) 式计算  $X_{3i}$  的相对不确定度  $\frac{\Delta X_{3i}}{X_{3i}} < 3 \times 10^{-3}$ ，以及  $\Delta X_{3i} = 2.90 \times 10^{-8}$ 。

3.4 关于浓度值及其误差计算公式的讨论

3.4.1 假设低浓度的混合气，由用一种稀释气 *d*（与前几次稀释时所用的稀释气相同）经过几次稀释而制得的。设  $X_i$  是低浓度的，那么  $X_{jd}$  和  $X_d$  接近于 1。稀释量大的特点是：

$$\frac{m_i}{m_{jd}} \ll 1, \quad \frac{\mu_1}{\mu_{d_1}} \ll 1, \quad \frac{\mu_2}{\mu_{d_2}} \ll 1。$$

参看从 3.2.1 到 3.2.3 所给出的误差计算式，由这些计算式所得到的相对误差稍有增大，应用到称量和摩尔质量的各个误差的校准项是  $1 - \epsilon$  型，随着稀释次数的增加  $\epsilon$  值在逐渐减小，因此  $1 - \epsilon$  逐渐接近于 1，误差计算式很接近于下式：

$$\frac{\Delta X_i}{X_i} < \frac{\Delta m_i}{m_i} + \sum \frac{\Delta m_j}{m_j} + \sum \frac{\Delta \mu_k}{\mu_k} + \sum \frac{\Delta \mu_{dk}}{\mu_{dk}} + \frac{\Delta M_i}{M_i} + \sum \frac{\Delta M_j}{M_j} \dots \dots (10)$$

$i, j \in [1, P], j \neq i, k \in [0, 1, 2]$

3.4.2 当制备的混合气浓度很低时，必须把稀释气中 *i* 组分的残留含量  $X_{ri}$  考虑在内。事实上，混合气中 *i* 组分的真正浓度  $X_i$  是：

$$\begin{aligned} X_i &= X_{ni} + (1 - X_{ni}) \cdot X_{ri} \\ &= X_{ni} + X_{ri} \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

式中： $X_{ni}$  是 *n* 次稀释后计算的 *i* 组分浓度；如果稀释气很纯，则  $X_{ri} \cdot X_{ni}$  可以忽略不计。

*i* 组分浓度值的相对不确定度变为：

$$\frac{\Delta X_i}{X_i} < \frac{\Delta X_{ri}}{X_{ri}} \cdot \frac{X_{ri}}{X_i} + \frac{\Delta X_{ni}}{X_{ni}} \cdot \frac{X_{ni}}{X_i} \dots \dots \dots (12)$$

引用 3.3 中实例。因为稀释气 ( $N_2$ ) 中残留一氧化碳的摩尔浓度  $X_{ri} = 0.05 \times 10^{-6} \pm 0.05 \times 10^{-6}$ ，所以混合气中一氧化碳的真正浓度为：

$$\begin{aligned} X_i &= 9.70 \times 10^{-6} + 0.05 \times 10^{-6} \\ &= 9.75 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X_i}{X_i} &< \frac{0.05 \times 10^{-6}}{0.05 \times 10^{-6}} \times \frac{0.05 \times 10^{-6}}{9.75 \times 10^{-6}} + \frac{2.90 \times 10^{-8}}{9.70 \times 10^{-6}} \times \frac{9.70 \times 10^{-6}}{9.75 \times 10^{-6}} \\ &< 8.20 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

稀释气 ( $N_2$ ) 中一氧化碳测量的不确定度是误差的主要来源。

注：在大气中，用参比瓶作比较的称量法制备的混合气，其浓度值的相对不确定度小于 1%。显然，采用这种方法制备校准用混合气，其相对不确定度的极限实际上是由所用气体的纯度、气瓶制造和预处理以及操作技巧所决定的。

\* 按 3.2.1 中， $m_i$  和  $m_j$  计算式修正后的数值。



附 录 A  
气瓶称量、处理和充装的注意事项  
(参考件)

本附录等效采用 ISO 6142—1981/Add. 1—1983 《气体分析—校准用混合气体的制备—称量法》附录 1。

为了达到国家标准《气体分析—校准用混合气体的制备—称量法》中所阐述的方法的准确度，即每一组分的相对不确定度小于 1%，在气瓶称量、处理和充装时应遵守下列注意事项。

### A.1 天平的准确度

**A.1.1** 天平的精度应符合于所要求的最终准确度。假定所用的天平是定载型的，其称量与感量之比在  $10^5 \sim 10^7$  之间。天平性能的典型举例如下表。

天平性能的典型举例

称 量	感 量	比 值
240 g	0.1 mg	$2.4 \times 10^6$
1 kg	0.2 mg	$5 \times 10^6$
8 kg	3 mg	$2.7 \times 10^6$
16 kg	0.1 g	$1.6 \times 10^5$
20 kg	10 mg	$2 \times 10^6$
100 kg	10 mg	$1 \times 10^7$

可以使用能称量各种尺寸气瓶的大型天平，但其称量与感量之比应在所要求的范围内。

**A.1.2** 可以采用制造厂商提供的方法来校验天平。对使用固定砝码并依据其光学标度盘来确定最小称量读数的天平，也可采用下列方法校验之。

**A.1.2.1** 天平调零。将一只与天平和环境同温的空气瓶置于天平上称量，记录其质量值，然后取下气瓶。用同一气瓶重复这一操作 3 至 4 次。

在相当于用此法制备一瓶混合气体所需的整个时间间隔内，记录下的质量的变化应小于天平的感量。

**A.1.2.2** 将空气瓶置于天平上，用调零或去皮重的办法使天平的光学标度盘复零。从天平上取下最小的固定砝码，重新称量。

如果在天平感量范围内，其光学标度盘的读数不在最大值，则应调整天平灵敏度。重复这一操作，直至灵敏度达到满意为止。

**A.1.2.3** 天平调零。将空瓶置于天平上称量，并记录其质量值。添加  $E_2$  级砝码〔见国际法制计量组织 OIML 推荐书 NO 20 (1973)〕，添加的砝码质量约等于向气瓶内添加组分时所增加的质量。记录增加的质量值。

所记录的增量值与  $E_2$  级砝码值之差应在天平感量范围内。

取下额外的砝码，并记录气瓶质量值。

所得结果与 A.1.2.1 中所记录的质量值之差应在天平的感量范围内。

## A.2 气瓶的常规处理

### A.2.1 总则

除加入气体所增加的质量外，已经测定的气瓶质量的任何变化都将严重影响称量结果。对可能造成这种误差的因素表述如下。

### A.2.2 大气压和空气湿度的变化

由于大气压的改变而引起的浮力变化应予消除，这可利用在真空条件下称量、用参比气瓶称量作补偿或由计算（见本标准第2.2.2款）来修正。如果让试验气瓶在充气后达到热平衡，则由空气湿度所造成的吸附水分量应达到一恒定值，或者变化与参比气瓶的变化相同。对于1 kg以下的小气瓶，充气后一小时就足以达到热平衡。对于大气瓶，则需经过质量恒定试验来确定其热平衡。

### A.2.3 气瓶泄漏

在对一空气瓶确定其称量精度之后，将所用每一只气瓶（参比气瓶除外，如有需要也可进行）充气至最大需用压力。待气瓶达到热平衡后，对每一气瓶进行一系列称量，如在一个工作日内进行称量。任何持续的质量损失都表明有泄漏。

由于污物颗粒掺入阀中，或向气瓶内添加组分时的其他原因，也可能发生偶然泄漏。因此，应在充入每一组分之后，对每一气瓶称量几次，以探测泄漏。

### A.2.4 气瓶金属表面的刻痕，因手指接触气瓶而积存的污物和油脂

随着气瓶表面积与气瓶容积之比的增大，由手指带来的灰尘、油脂，在气瓶表面刻痕中积存量也随之增加，它对小气瓶的影响大于对大气瓶的影响。使用小气瓶时，建议采用下列处理办法。对大气瓶，则根据具体情况决定是否有必要也采取这些处理办法。

用砂布擦掉气瓶上的刻痕或擦伤。气瓶表面应清洁、抛光。

除称量外，在进行其他所有操作时，气瓶应置于保护套内。这样可以防止灰尘、污物、手指等沾污气瓶。

将气瓶放上天平，或从天平上取下，操作者必须戴防护手套。

### A.2.5 拧紧或拧松连接气瓶与充气排的压紧接头时，金属和橡胶的微量损失。

可能的话，气瓶与充气排的连接需用一带有“O”型密封圈的压紧接头。压紧螺母只能拧松，使充气管可放进去或从压紧接头中取出来，但不要将压紧螺母拧下来。充气管端部应倒圆角、去毛刺。这样，尖角就不会刮削密封橡胶。用来拧紧和拧松螺母的板手钳口应衬聚乙烯垫。

## A.3 充气

充气应按下列程序进行。

按照在最终混合气中分压递增的顺序充入各组分。如果混合气中含有可凝结组分，则需在按分压确定的顺序中，提前充入可凝结组分。

将气瓶接到充气排上，抽真空至压力小于10 Pa。然后用稀释气充入气瓶，使压力约达 $1.5 \times 10^5$  Pa，再抽空到10 Pa。充入第一组分至按所要求的浓度计算的充气压力（如果充入的气体压力偶尔超过所要求的压力，可从系统中放出气体，直至达到所需压力）。从充气排上卸下气瓶，待达到热平衡后称量。

完全排除充气排中残存的第一组分气体，再接上气瓶。充入第二组分至所需压力（在进行这一操作中，任何时刻都不允许充气排中的压力低于气瓶中的压力。在接近所需压力时，总压应缓慢升高。当准确地达到所需压力值时，须关闭气瓶。这样，可避免气瓶中组分气体的反扩散）。

若要充入其他组分，其操作程序与充装第二组分的操作程序相同。

任何可凝结组分，当在最低使用温度下其分压超过它的饱和蒸汽压的70%时，就不能使用。

附加说明:

本标准由中华人民共和国机械工业部提出。

本标准由北京分析仪器厂、北京分析仪器研究所、北京特种气体研究所、上海雷磁仪器厂、佛山分析仪器厂、南京分析仪器厂、四川分析仪器厂、上海测试技术研究所等单位共同起草。

本标准主要起草人罗龙飞。

本标准委托北京分析仪器研究所负责解释。

---

GB/T 5274—1985《气体分析 校准用混合气体的制备  
称量法》第1号修改单

本修改单经国家质量技术监督局于2000年7月19日批准发布,自2000年12月1日起实施。刊载于2000年第9期《中国标准化》。

---

1、封面中第三段英文名称第一个字母应大写,修改成 Weighing”。

2、3.1条中气瓶中的压力修改成“应小于10Pa”。

3、第7页倒数第3行公式改为“ $\frac{\Delta X_{2.1}}{X_{2.1}} \leq 2.80 \times 10^{-3}$ ”

---