

中华人民共和国国家标准

气体分析 标准混合气的制备 静态容积法

GB 10627—89
ISO 6144—1981

Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—
Static volumetric methods

本标准等同采用国际标准 ISO 6144—1981《气体分析——标准混合气的制备——静态容积法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用静态容积法制备标准混合气的方法。该法制备的标准混合气的压力接近于大气压。本标准适用于制备 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ (V/V)浓度的标准混合气,其相对误差为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 。

2 方法原理

2.1 方法原理

在一定温度下,标准混合气的制备分三步进行:

- a. 取样:在已知容积 V_1 的取样管中充入组分气,其压力 p_1 接近或等于大气压。
- b. 转移:将体积 V_1 的组分气转移到已知容积 V_2 的配气瓶中,该瓶事先要抽空,并用选定的稀释气置换不少于三次。
- c. 稀释:将选定的稀释气充入配气瓶,直到取得所需要的最后压力 p_2 为止。为使混合气便于使用,通常,压力 p_2 应大于大气压力。

首次稀释后得到的以体积分数表示的组分浓度 C_1 实际上等于该压力下的以摩尔分数表示的浓度,由式(1)计算:

$$C_1 = C_0 \frac{p_{1.1} V_{1.1}}{p_{2.1} V_{2.1}} = C_0 D_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: C_0 ——组分气的初始浓度($C_0 \approx 1$), %;

D_1 ——首次稀释的稀释系数。

当浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ (V/V)时,按上述步骤制备的标准混合气的相对误差小于 10^{-2} 。

实际上,为了得到以体积分数表示的浓度值,可把 p_1 和 p_2 值看成校正系数。因此,无量纲比值 p_1/p_2 是唯一重要的,并可用简便的仪器如水银压力计测量 p_1 和 p_2 。在以摩尔分数表示浓度的情况下,必要时应考虑压缩系数 Z 的修正。

基于目前对混合气压缩系数 Z 的了解,可以假定二元混合气中 Z 的变化是组分浓度的线性函数。当含有少量极性组分的标准混合气的稀释气与理想气体无大差异时,仅需用压缩系数 Z 对所取的组分气体积进行修正(即 $(p_{1.1} V_{1.1})/Z_1$)。当混合气中稀释气体与理想气体偏离很大时,压缩系数 Z 应使用同样的呈线性关系的假定来计算。按目前使用标准混合气的目的,将不涉及任何其他修正量。

为了消除低浓度非理想组分气所引起的误差,可用称量法制备的混合气充填到容积 $V_{1.1}$ 中,其中组分浓度很低,因而压缩系数 Z 可忽略不计。

对于低浓度 $[10^{-6} \sim 10^{-4}$ (V/V)]混合气的制备,为了获得满意的准确度要求,必须进行逐次稀释。首先制备浓度 C_1 为 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 的初始混合气,然后再按上述的程序(取样、转移、稀释)进行制备。经第

中华人民共和国化学工业部 1989-03-01批准

1990-05-01实施

二次稀释得到的浓度 C_2 由式(2)计算:

$$C_2 = C_1 D_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: C_1 —— 第一次稀释后,混合气中组分气的浓度, %;

D_2 —— 第二次稀释的稀释系数。根据压力和体积数据由式(3)计算:

$$D_2 = \frac{p_{1.2} V_{1.2}}{p_{2.2} V_{2.2}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: $p_{1.2}, V_{1.2}$ —— 分别为浓度 C_1 的混合气的压力值和体积值, Pa, cm³;

$p_{2.2}, V_{2.2}$ —— 最终气体浓度为 C_2 时所对应的配气瓶中的气体压力值和体积值, Pa, cm³。

由此可得:

$$C_2 = C_1 \frac{p_{1.2} V_{1.2}}{p_{2.2} V_{2.2}} = C_0 \frac{p_{1.1} V_{1.1}}{p_{2.1} V_{2.1}} \times \frac{p_{1.2} V_{1.2}}{p_{2.2} V_{2.2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

经第三次稀释得到的浓度值可用类似方法求出,即:

$$\begin{aligned} C_3 &= C_2 D_3 = C_2 \frac{p_{1.3} V_{1.3}}{p_{2.3} V_{2.3}} \\ &= C_0 \frac{p_{1.1} V_{1.1}}{p_{2.1} V_{2.1}} \times \frac{p_{1.2} V_{1.2}}{p_{2.2} V_{2.2}} \times \frac{p_{1.3} V_{1.3}}{p_{2.3} V_{2.3}} \quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

2.2 减小误差的措施及误差计算

2.2.1 为了得到正确的结果,采用2.1条所叙述的稀释程序时应注意如下事项:

- a. 容器和输送管道应使用不吸附所配组分的材料制成,例如玻璃和聚四氟乙烯;
- b. 要控制充气速度,以避免充气时容器温度升高;操作时应戴上手套。

2.2.2 由于用统计方法计算误差有实际困难,误差可由式(4)导出的误差计算式计算:

$$\frac{\Delta C_n}{C_n} = \frac{\Delta C_0}{C_0} + \sum_1^n \frac{\Delta p_{1.n}}{p_{1.n}} + \sum_1^n \frac{\Delta p_{2.n}}{p_{2.n}} + \sum_1^n \frac{\Delta V_{1.n}}{V_{1.n}} + \sum_1^n \frac{\Delta V_{2.n}}{V_{2.n}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: n —— 稀释次数。

2.2.3 作为一种制备方法,同样应考虑组分气体和稀释气体的纯度修正。

- a. 组分气体:通常认为组分气体的纯度为 $C > 1 - Y$ 。Y 是组分气中杂质的最大含量。

计算时可假定 $C = 1 - \frac{Y}{2}$,取 $\pm \frac{Y}{2}$ 作为误差计算基准。

- b. 稀释气体:对组分气为浓度低的混合气,必须测定稀释气中残留组分气的浓度值($C_0 \pm \Delta C_0$),并将其加到由稀释系数计算得到的浓度值中去。

高浓度时,误差计算的影响一般可以忽略。

低浓度时,式(6)则变为:

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \left(\frac{\Delta C_0}{C_0} + \sum \frac{\Delta p}{p} + \sum \frac{\Delta V}{V} \right) + \frac{\Delta C_0}{C_2} = E + \frac{\Delta C_0}{C_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中: $\sum \frac{\Delta p}{p}$ —— 取样管、配气瓶压力测量的相对百分误差之和;

$\sum \frac{\Delta V}{V}$ —— 取样管、配气瓶体积测量的相对百分误差之和。

3 应用示例

3.1 使用玻璃容器的方法

3.1.1 原理

组分气用经校准的取样管计量,其容积约为 $10\sim 400\text{cm}^3$ 。

取样管的容积采用称量水或水银的方法进行校准。对于容积为 $10\sim 400\text{cm}^3$ 的取样管,其容积测量的准确度为 $0.01\sim 0.1\text{cm}^3$ 。

用组分气冲洗已校准过的取样管(见图1)。取样管装有真空活塞,并用一根相当长的出口管来阻止外界空气的倒流。

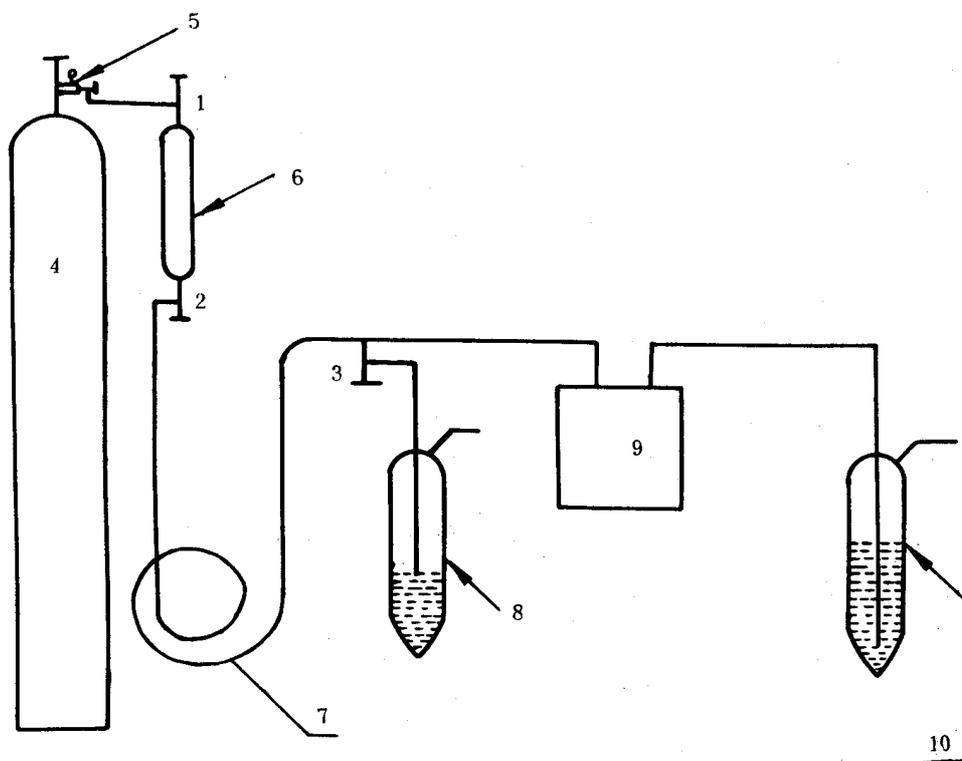


图 1 一氧化碳体积测量装置

1、2、3—真空活塞;4—一氧化碳钢瓶;5—针阀;6—一氧化碳取样管(容积已知);7—弯曲管(约1 m);
8—水平衡器(中心管接触水面);9—气体流量计;10—鼓泡器(中心管浸入液体石蜡40 mm)

通过玻璃导管,将校准了的一定体积的组分气转移到配气瓶内(见图2)。当用橡皮管连接玻璃管时,橡皮管与气体接触面积应减到最小程度。首先抽空配气瓶,然后用稀释气将取样管中的组分气吹入配气瓶。

将稀释气缓慢充入配气瓶(见图2)。其压力可使用水银压力计测量,水银不与样品接触。为使用方便,配气瓶内混合气压力应充填到大气压的两倍。

3.1.2 装置

3.1.2.1 配气瓶:厚壁硼硅玻璃,容积约 3dm^3 ,装有两个约 3mm 孔径的聚四氟乙烯真空活塞,瓶内放

入几根聚四氟乙烯管。

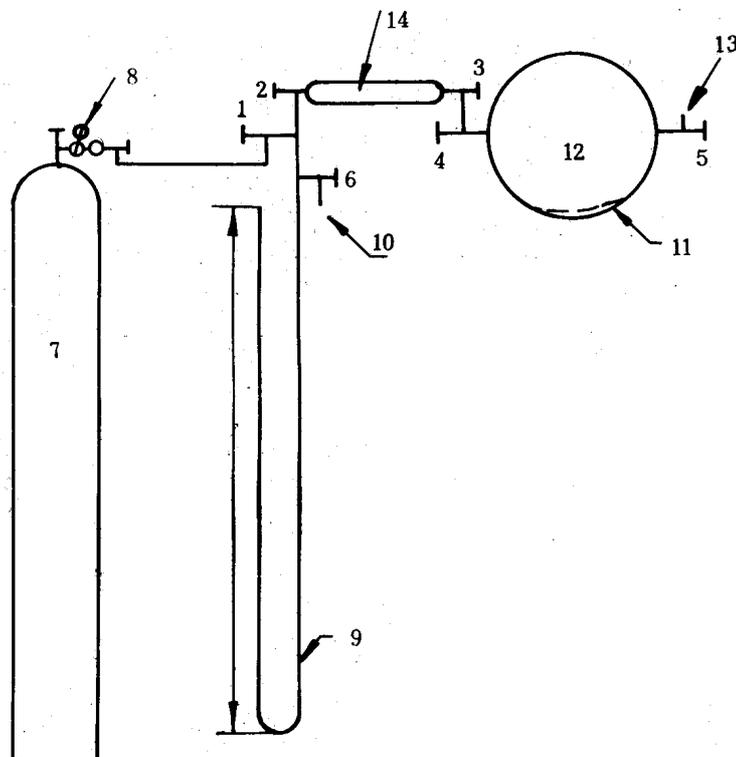


图 2 一氧化碳-氮标准混合气制备装置

1、2、3、4、5、6—真空活塞；7—氮气钢瓶；8—减压阀；9—U型水银压力计(约1 m)；10、13—叶片泵接头；
11—聚四氟乙烯管；12—配气瓶(约3 dm³)；14—一氧化碳取样管(已知容积)

- 3.1.2.2 U型水银压力计：U型管高度约1 m，在右管的顶端装有2 mm孔径的真空活塞。
- 3.1.2.3 水平衡器。
- 3.1.2.4 液体石蜡鼓泡器。
- 3.1.2.5 流量计。
- 3.1.2.6 校准过的取样管：容积约10~400 cm³。其形状应确保用适量的稀释气就可将组分气全部转移到配气瓶中。推荐采用长度与直径比为3~5的圆筒形。首次使用取样管时，当样品转移完后，应进行分析测定，以检查该样品是否有残存。
- 3.1.2.7 叶片真空泵：装有液氮冷阱和水银差压计。
- 3.1.2.8 样品气钢瓶：该气体纯度应为已知¹⁾。
- 3.1.2.9 稀释气钢瓶：纯度和组分浓度应为已知²⁾。
- 注：1) 按3.1.3和3.1.4条的示例，该气体为一氧化碳，其保证浓度大于99.99%。
2) 按3.1.3和3.1.4条该气体为氮，保证浓度大于99.998%，并含有0.5±0.1 ppm一氧化碳。
- 3.1.2.10 针阀：死体积要小，而且能微调气体流量。
- 3.1.2.11 两级减压阀：装有不锈膜片，出口装有针形阀，用于稀释气钢瓶。
- 3.1.3 氮中含一氧化碳的混合气的制备步骤

注意：一氧化碳是一种毒性很强的气体〔安全极限为50ppm(体积分数)〕。要注意检漏，确保设备的

气密性。所有出口都应接到室外。全部处理操作都应在通风厨中进行。

为了安全,摇动已抽空的配气瓶时应戴上手套和保护眼镜,必要时配气瓶外应加防护套。

3.1.3.1 纯一氧化碳体积的测量(见图1):

a. 用一氧化碳充填取样管

打开取样管上的活塞1和2,关闭活塞3,用比取样管容积大20倍的一氧化碳(由流量计读数)清洗取样管,然后降低一氧化碳的流速,使在鼓泡器中慢速鼓泡。按顺序关闭活塞2、针阀和活塞1。

b. 将取样管中一氧化碳的压力校准到与大气压平衡。

打开活塞3,再开活塞2,过量的一氧化碳通过活塞和接触水面的中心管排出,直到无气泡时迅速关闭活塞2,注意不要用手触及取样管。记录环境温度和大气压力。

卸下取样管,将活塞外管道抽空,排出一氧化碳。

上述所有处理操作均应在通风厨中进行。

3.1.3.2 混合气的制备(见图2):

将减压阀和氮气瓶阀全关,针阀全开。

将装有已知量的一氧化碳取样管、U型管压力计的右管与配气瓶上的活塞4连接,然后将真空泵和活塞5连接。

打开活塞4和5,将配气瓶抽空。当真空度达到要求时(由水银压力计读取),关闭活塞5。

再将真空泵与压力计右管的活塞6连接,慢慢打开活塞1,开启氮气瓶阀,用减压阀将压力调节到稍大于所需压力的两倍。

微开活塞6,氮气进入压力计右管,然后吸入泵内。冲洗约1 min后关闭活塞1,全开活塞6。

当U型压力计右侧真空度达到要求时,关闭活塞6,微开活塞1,并检查压力有否变化。打开活塞3,再缓慢开启活塞2,让氮气冲洗取样管。此时,组分气便从定体积取样管全部转移到配气瓶内。在该项操作中,所使用的稀释气体的体积至少应大于取样管容积的10倍。

调整活塞2的开度,使压力计右侧的压力保持大于大气压力。

当活塞2全开时,用活塞1调节流量,将配气瓶内气体压力调到所需压力。

当压力到达要求时(由压力计读数),顺次关闭活塞1和4。

微开活塞6,使取样管和压力计右侧中的氮气降至大气压后,顺次关闭活塞6、2和3。

将配气瓶从取样管上卸下,进行不同方向的旋转摇动。通过事先放入配气瓶中聚四氟乙烯管的移动,使混合气混合均匀。

至此,混合气已配成待用。

这种混合气的压力等于大气压力的两倍。可以在此基础上,再按上述步骤,通过几支校准过的取样管,用逐次稀释的方法制备更低浓度的一氧化碳混合气。

3.1.4 用逐次稀释法制备各种一氧化碳-氮的混合气示例

按3.1.3条程序制备了初始浓度为1 000~10 000ppm(V/V)范围的一氧化碳混合气。利用这种混合气,按3.1.3.1和3.1.3.2条操作将其逐次充入校准过的取样管、逐次稀释,即可制备如下范围的混合气系列:

100~1 000 ppm(V/V);

10~100 ppm(V/V);

1~10 ppm(V/V)。

3.1.4.1 以上操作中所使用的容器应用称量在一定温度下的水或水银的方法校准。通常实验室中常用容器的容积测量的准确度要求、以及所用天平的性能示例见下表:

容器系列示例

容器的容积, cm^3	容积测定 准确度, cm^3	称量用天平性能
10.27, 10.31, 10.34, 25.99, 26.02, 60.50, 94.60	± 0.01	最大载荷: 200 g 灵敏度: ± 0.1 mg
124.60, 185.08, 243.7, 252.8, 254.4, 257.4, 269.8, 322.7, 333.3, 383.6	± 0.1	最大载荷: 1 200 g 刻度: 100 g, 灵敏度: ± 10 mg
3 015, 3 024, 3 038, 3 044, 3 055, 3 060, 3 092, 3 095	± 0.5	最大载荷: 5 500 g 直接读数标度: 3 000 g 灵敏度: ± 0.25 g(分刻度的1/4)

3.1.4.2 在四个浓度段制备混合气的操作用图解法示例如下:

氮中一氧化碳含量: 4 315, 274.2, 42.67, 3.21 ppm(V/V)。

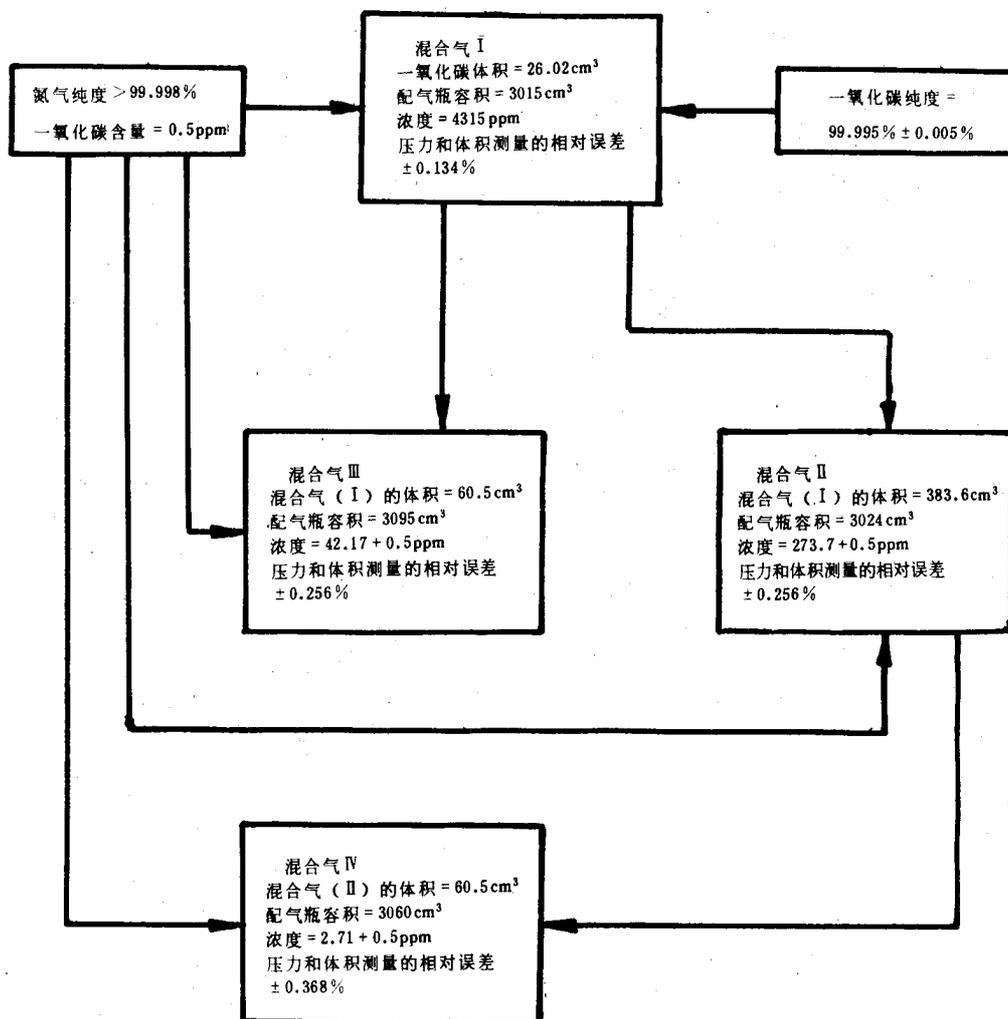
配气瓶容积: $3\ 015 \pm 0.5$; $3\ 024 \pm 0.5$; $3\ 060 \pm 0.5$; $3\ 095 \pm 0.5$ cm^3 。

取样管容积: 26.02 ± 0.01 ; 60.5 ± 0.01 ; 383.6 ± 0.1 cm^3 。

大气压力: $760 \times 133.3 \pm 0.1 \times 133.3 \text{Pa}^{1)}$

配气瓶内气体压力: $1\ 520 \times 133.3 \pm 1 \times 133.3 \text{Pa}^{1)}$

注: 1) 用同一水银压力计测量。



3.1.4.3 浓度误差计算

容积测量误差从上表取得。

压力测量误差为：

大气压力 p_1 的误差为 $\pm 0.1 \times 133.3 \text{Pa}$ ；

水银压力计指示的压力 p_2 的误差为 $\pm 1 \times 133.3 \text{Pa}$ 。

计算过程及计算结果见附录 B(参考件)。

3.2 移动活塞法

3.2.1 装置

3.2.1.1 装置简图见图3。由一个玻璃圆筒构成，长约60 cm，直径约10 cm。瓶内有一能自由浮动的不锈钢活塞，活塞上装有聚四氟乙烯活塞环，该环保证与瓶壁紧密配合，瓶中气体可绕环流过。

将玻璃瓶放在框架上。该框架可作360°旋转，因活塞本身重量，活塞下降到瓶底。活塞下降的速度可由调整玻璃瓶的倾角控制。

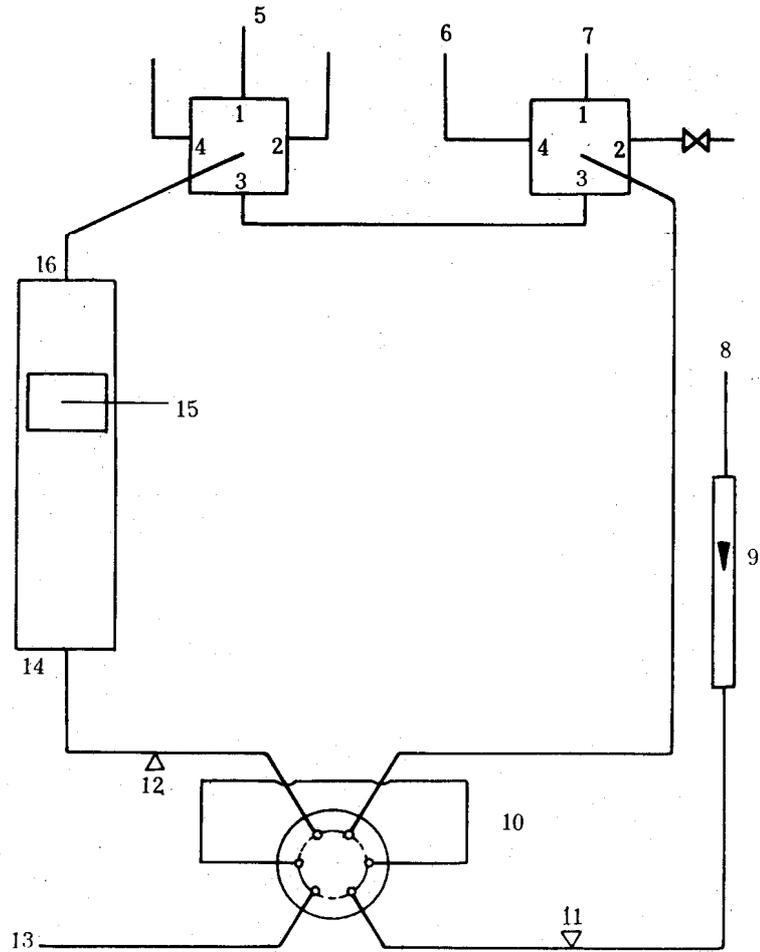


图 3 气体混匀器简图

1、2、3、4—阀门位置；5—排气口；6—接分析器；7—补充气；8—纯气出口；9—转子流量计；10—定体积取样管；11—样品取出口；12—样品注入口；13—纯气入口；14—底部；15—活塞；16—顶部

将进、出口接头与瓶的两端相接。不锈钢管线直通装置中央的球形接头。该系统主控制板上装有带定体积取样管的六通阀、注射头(便于用注射器进样)以及进样压力的调节阀。

将阀门切换到适当位置,使系统封闭。转动玻璃瓶,移动的活塞推动密闭的气体在系统内循环,部分气体通过活塞环流动,将气体进行非常有效的混合。

3.2.1.2 所需附属设备:

- a. 组分气钢瓶:气体纯度应为已知¹⁾。
- b. 稀释气钢瓶:气体纯度应为已知,组分浓度也应给定²⁾。

注：1) 按3.2.3~3.2.5条示例，该气体为一氧化碳，保证浓度大于99.95%。

2) 按3.2.3~3.2.5条示例，该气体保证纯度大于99.998%的氮气，所含一氧化碳不大于0.1 ppm。

两种气瓶(a和b)应装有减压阀，其给定出口压力不小于20 kPa。

c. 气体采样注射器。

3.2.2 操作条件

3.2.2.1 注射器管外应套上隔热套，以防止操作中温度的影响。

3.2.2.2 每个注射器均应使用金属定位卡，以防操作时产生误差。这些定位卡要置于针筒和柱塞之间，使之仅能注射相应体积的气体。

3.2.2.3 注射器、采样阀带的定体积取样管均应精确校准。注射器校准的方法是：将水充入注射器，然后再注入到事先称量过的容器中，由测定数次水的质量和水的密度准确计算注射器的容积。

3.2.3 步骤

3.2.3.1 将氮气瓶与稀释气的入口连接，将氮气压力调整到15 kPa。

3.2.3.2 将一氧化碳气瓶与纯气入口连接，将其压力调到15 kPa(见3.1.3条注意事项)。

吹除装置中的污染气体。为吹洗装置和制备混合气，参照图3进行操作。

3.2.3.3 转动阀门到1的位置，稀释气体进入玻璃容器，通过活塞排空到大气。

3.2.3.4 将玻璃瓶旋转180°若干次，使活塞在瓶中起落以助吹洗。

3.2.3.5 转动阀门到位置2。

3.2.3.6 将一氧化碳流量调到5 L/min 或10 L/min。

3.2.3.7 将注射器插入取样头。

3.2.3.8 推拉注射器柱塞，以清洗注射器。

3.2.3.9 在注射器抽满一氧化碳后，从取样头中拔出。

3.2.3.10 将注射器柱塞调到预定位置。

3.2.3.11 将注射器插入进样头。

3.2.3.12 将一定数量的一氧化碳注入到装置中。

3.2.3.13 转动阀门到位置3。

3.2.3.14 转动容器不少于10 min，使容器中的气体充分混合。

3.2.3.15 欲将制备好的混合气用于校准时，可将装置出口与仪器入口连接，转动阀门到位置4，调整容器倾角和活塞下降速度，控制流入分析仪的气体。容器中三分之二的气体用于校准，其余气体通过活塞跑出与进入的空气混合。

在上述操作中，当引入稀释气时，排气阀处于开启位置，气体混合在常压下进行，这样可以防止注射器中形成压力导致注射误差、注射头和注射器柱塞的泄漏等。由于注射头和放空气中间隔有活塞，进样时稀释气不会漏出系统。

3.2.4 在氮中配制100 ppm(V/V)一氧化碳混合气计算示例。

玻璃容器中的组分浓度用体积分数[ppm(V/V)]表示，由式(8)给出：

$$\frac{V_1}{V_2} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中： V_1 ——注入组分气体体积，mL；

V_2 ——玻璃容器和有关管网的全部容积，mL。

假设 V_1 (注入的一氧化碳) = $400 \pm 4 \mu\text{L}$ ； $V_2 = 4\,032 \pm 5 \text{ mL}$ ，则混合气中一氧化碳浓度为：

$$\frac{0.4}{4\,032} \times 10^6 = \boxed{99.2 \text{ ppm}(V/V)}$$

3.2.5 在氮中配制100 ppm(V/V)一氧化碳混合气的相对误差计算

总体积($4\,032 \pm 5 \text{ mL}$)测量的相对误差为：

$$\frac{5 \times 100}{4032} = 0.12\%$$

注入一氧化碳(400±4 mL)其体积测量的相对误差为:

$$\frac{4 \times 100}{400} = 1\%$$

总的误差:

$$\frac{\Delta C}{C} = 1.12\%$$

附录 A
标准混合气浓度计算示例
(参考件)

本例为按3.1.3条步骤,制备氮中含一氧化碳4 315、274.2、42.67和3.21 ppm(V/V)标准混合气的浓度计算。

混合气 I: 4 315ppm(V/V)

$$\frac{26.02 \times 99.995 \times 10^6 \times 760}{100 \times 3\,015 \times 1\,520} = 4\,315 \text{ ppm(V/V)}$$

混合气 II: 274.2ppm(V/V)

$$0.5 + \frac{4\,315 \times 383.6 \times 760}{3\,024 \times 1\,520} = 274.2 \text{ ppm(V/V)}$$

混合气 III: 42.67ppm(V/V)

$$0.5 + \frac{4\,315 \times 60.50 \times 760}{3\,095 \times 1\,520} = 42.67 \text{ ppm(V/V)}$$

混合气 IV: 3.21ppm(V/V)

$$0.5 + \frac{274.2 \times 60.50 \times 760}{3\,060 \times 1\,520} = 3.21 \text{ ppm(V/V)}$$

附录 B
标准混合气误差计算示例
(参考件)

本例为按3.1.3条步骤制备氮中一氧化碳含量为4 315、274.2、42.67、3.21 ppm(V/V)的标准混合气相对百分误差的计算。

B1 混合气 I(氮中配4 315 ppm(V/V)一氧化碳)

表 B1

一氧化碳浓度(C_0)的相对百分误差	$= \pm 0.005$
一氧化碳体积测量的相对百分误差(取样管容积为 $26.02 \pm 0.01 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.01 \times 100}{26.02} = \pm 0.038\,43$
混合气体积测量的相对百分误差(配气瓶容积为 $3\,015 \pm 0.5 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.5 \times 100}{3\,015} = \pm 0.016\,58$
大气压力($760 \times 133.3 \pm 0.1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$= \frac{0.1 \times 100}{760} = \pm 0.013\,16$
配气瓶气体压力($1\,520 \times 133.3 \pm 1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$= \frac{1 \times 100}{1\,520} = \pm 0.065\,79$
上述各项之和为	$\pm 0.138\,96$
$\frac{\Delta C_1}{C_1}$	$= \boxed{\pm 0.14}$

B2 混合气 II(氮中配274.2 ppm(V/V)一氧化碳)

表 B2

混合气 I 制备的相对百分误差	$= \pm 0.139$
混合气 II 体积测量的相对百分误差(取样管容积为 $383.6 \pm 0.1 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.1 \times 100}{383.6} = \pm 0.026 07$
混合气 II 体积测量的相对百分误差(配气瓶容积为 $3 024 \pm 0.5 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.5 \times 100}{3 024} = \pm 0.016 53$
大气压力($760 \times 133.3 \pm 0.1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$= \frac{0.1 \times 100}{760} = \pm 0.013 16$
配气瓶内气体压力($1 520 \times 133.3 \pm 1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$= \frac{1 \times 100}{1 520} = \pm 0.065 79$
E_{II}	$= \pm 0.261$
$\frac{\Delta C_e}{C_{II}}$	$= \frac{0.1 \times 100}{274.2} = \pm 0.037$
$\frac{\Delta C_{II}}{C_{II}}$	$= \pm 0.298 = \boxed{\pm 0.3}$

B3 混合气 III(氮中配42.67 ppm(V/V)一氧化碳)

表 B3

混合气 I 制备的相对百分误差	$= \pm 0.139$
混合气 I 体积测量的相对百分误差(取样管容积为 $60.50 \pm 0.01 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.01 \times 100}{60.50} = \pm 0.016 53$
混合气 III 体积测量的相对百分误差(配气瓶容积为 $3 095 \pm 0.5 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.5 \times 100}{3 095} = \pm 0.016 15$
大气压力($760 \times 133.3 \pm 0.1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$= \frac{0.1 \times 100}{760} = \pm 0.013 16$
配气瓶内气体压力($1 520 \times 133.3 \pm 1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$= \frac{1 \times 100}{1 520} = \pm 0.065 79$
上述各项之和	$\pm 0.250 63$
E_{III}	$= \pm 0.251$
$\frac{\Delta C_e}{C_{III}}$	$= \frac{0.1 \times 100}{42.67} = \pm 0.235$
$\frac{\Delta C_{III}}{C_{III}}$	$= \pm 0.486 = \boxed{\pm 0.5}$

B4 混合气 IV(氮中配3.21 ppm(V/V)一氧化碳)

表 B4

混合气 II 制备的相对百分误差	$= \pm 0.298$
混合气 I 体积测量的相对百分误差(取样管容积为 $60.50 \pm 0.01 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.01 \times 100}{60.50} = \pm 0.01653$
混合气 IV 体积测量的相对百分误差(配气瓶容积为 $3060 \pm 0.5 \text{ cm}^3$)	$= \frac{0.5 \times 100}{3060} = \pm 0.01634$
大气压力($760 \times 133.3 \pm 0.1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$\frac{0.1 \times 100}{760} = \pm 0.01316$
配气瓶内气体压力($1520 \times 133.3 \pm 1 \times 133.3 \text{ Pa}$)测量的相对百分误差	$= \frac{1 \times 100}{1520} = \pm 0.06579$
上述各项之和为	± 0.40982
E_{IV}	$= \pm 0.41$
$\frac{\Delta C_c}{C_{IV}}$	$= \frac{0.1 \times 100}{3.12} = \pm 3.12$
$\frac{\Delta C_{IV}}{C_{IV}}$	$= \pm 3.53 = \boxed{\pm 3.6}$

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部西南化工研究院归口。

本标准由化学工业部西南化工研究院负责起草。

本标准主要起草人段淑芳。