



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××—××××
代替GB/T 5275-2005

气体标准样品的制备 渗透法

Preparation of calibration gas samples--Permeation method

(IDT ISO 6145-10:2002(E))

(草案稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准等同采用ISO 6145-10:2002(E)《气体分析——动态体积法制备校准用混合气体——第10部分：渗透法》。

本标准代替 GB/T 5275-2005《气体分析 校准用混合气体的制备 渗透法》。

本标准与GB/T 5829-1995相比主要变化如下：

- 为了适应我国的使用习惯，将原标准中直译的“校准用混合气体”改为“气体标准样品”；
- 为了使标准名称更直观、简洁，将原标准名称改为“气体标准样品的制备 渗透法”；
- 增加“引用标准”一章（本标准的第2章）；
- 增加对试剂和材料的要求（本标准的第4章）；
- 将原标准的“方法应用实例”（原标准的第3章）分成“仪器”（本标准的第5章）、“程序”（本标准的第6章）两章分别进行详细的介绍；
- 修改结果的计算方法（原标准的4.2，本标准的7.1）；
- 将“误差”改为“不确定度”并增加不确定度的计算（本标准的7.3）；
- 修改不确定度的来源（原标准的4.1，本标准的7.2）；
- 增加双盘天平连续称重系统的不确定度的计算示例并作为附录A。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：中国计量科学研究院、西南化工研究设计院。

本标准主要起草人：金美兰。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：GB/T 5275-85、GB/T 5275-2005。

气体标准样品的制备 渗透法

1 范围

本标准规定了用渗透原理制备气体标准样品的方法。它是一种动态配气方法。用这种方法制备的组分含量的摩尔分数为 10^{-6} ~ 10^{-9} 、摩尔分数的相对扩展不确定度可达到 2.5×10^{-2} 。由于在这样低的范围内要保持气体标准样品的组分含量稳定不变是困难的，因此气体标准样品应在临用时制备，并且输送线路应尽可能短。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

ISO 6145-1 气体分析——动态体积法制备校准用混合气体——第1部分：校准方法

ISO 6145-10 气体分析——动态体积法制备校准用混合气体——第10部分：渗透法

3 原理

组分气体（例如： SO_2 、 NO_2 、氨（ NH_3 ）、苯、甲苯、二甲苯）通过适当的膜渗透到一个载气流中，即获得混合的气体标准样品。已知纯度的组分气体，装在一个渗透管中，渗透管放在一个温度受控的容器中。这个容器被一已知的、流速受控制的载气所吹扫。混合物的成分由组分气体的渗透率和高纯度的载气流速来测定，这种高纯度的载气应该与组分气体及渗透管的材料不起任何化学反应。

通过膜的组分气体的渗透率取决于组分本身、膜的化学特性和膜的结构、它的面积和厚度、温度以及通过膜的组分气体的局部压力梯度。这些因素可以通过适当的系统操作保持恒定。把渗透管放在一台微量天平上，通过连续地或定期地称量，直接测量其渗透率。

4 试剂和材料

4.1 用于校准的渗透物，应该选择纯度尽可能高的物质，以避免其中的杂质对渗透率的影响；如果不可能，应该知道其中杂质的含量和性质，并且已知这些杂质对渗透率没有影响。

4.2 载气，应该用适当的分析方法对其纯度进行确定，例如，气相色谱分析法（GC）或傅立叶变换红外线的（FTIR）光谱法。

5 仪器

5.1 渗透仪器，由（5.1.1和5.1.2）两个典型的渗透方法的其中之一组成。渗透设备应该选择避免对校准成分有任何吸附作用（化学或物理的）影响的材料。吸附现象的影响越大，最终得到的含量就越小。如果可能，用玻璃作为渗透管温控的外壳。

选择具有柔韧性和化学上惰性的管材和金属，特别关注在渗透设备和分析仪器之间气体的传输。特别要注意所有的连接处必须没有泄漏。载气流速的范围被一个控制系统保持恒定，并且用一个流量计监测。腔室中的流速，例如，借助于一个质量流量控制器控制并且使用一个质量流量计测定。通过适当调节排到大气剩余气体的出口流速，可使分析仪得到校准下的气体流速。

5.1.1 定期-称重-模式，渗透仪器由一个渗透管放在一个由载气吹扫保持温度受控的腔室组成。渗透管定期地从该处取出称量。典型的例子由图 1 和 2 给出。

5.1.2 连续-称重-模式，渗透仪器由一个渗透管放在一个由载气吹扫保持温度受控的腔室组成。渗透管悬挂在一台称重装置下并且连续地称重。一个典型的实例由图 3 给出。

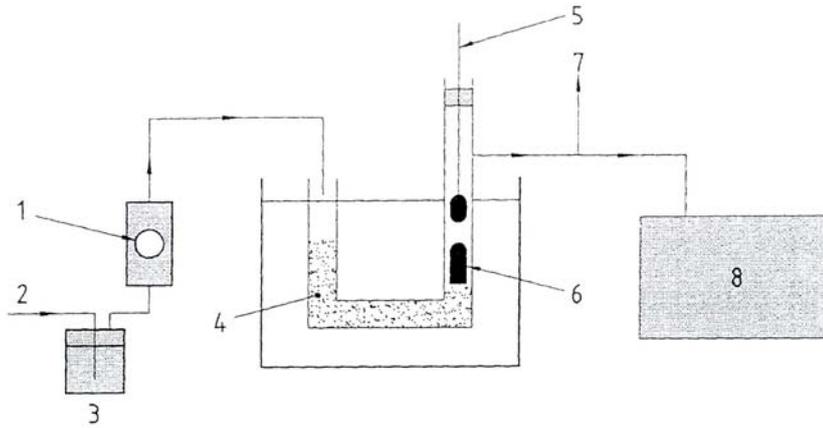


图1 一台定期的-称重-模式渗透仪器的示例1

- | | | | |
|-------|-------|--------|-------|
| 1 流量计 | 2 载气 | 3 干燥剂 | 4 过滤器 |
| 5 温度计 | 6 渗透管 | 7 余气出口 | 8 分析仪 |

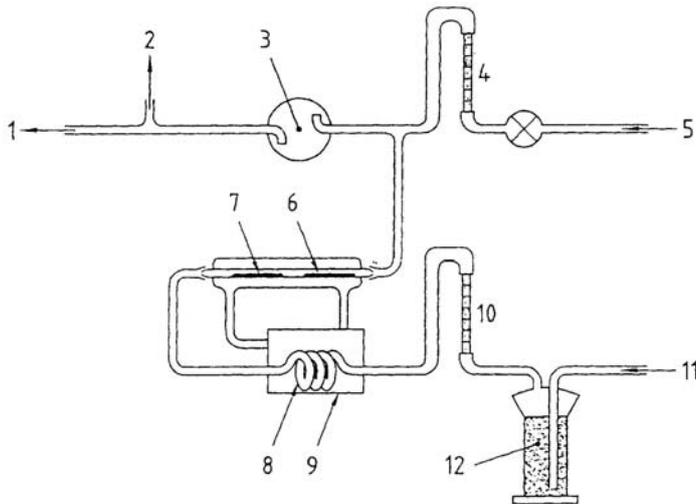


图2 一台定期的-称重-模式渗透仪器的示例2

- | | | | | |
|--------|--------|---------|-----------|-----------|
| 1 余气出口 | 2 取样系统 | 3 混合球形室 | 4 流量计 (2) | 5 稀释气 |
| 6 温度计 | 7 渗透管 | 8 铜蛇形管 | 9 水槽 | 10 流量计(1) |
| 11 载气 | 12 干燥剂 | | | |

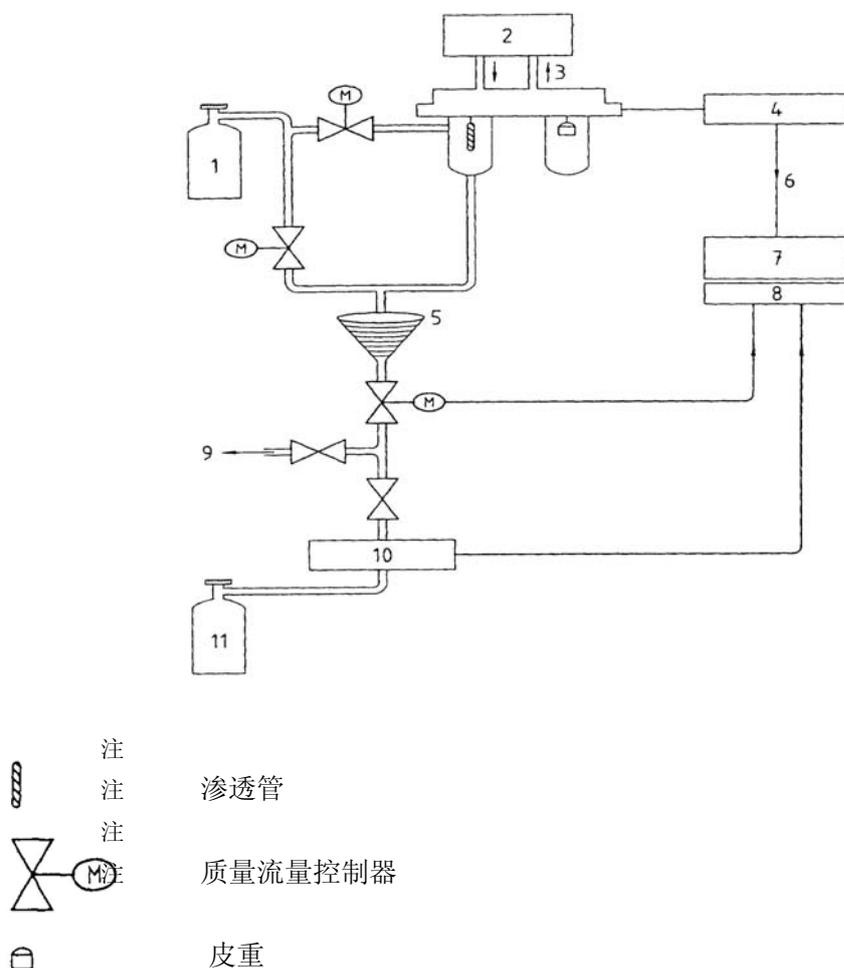


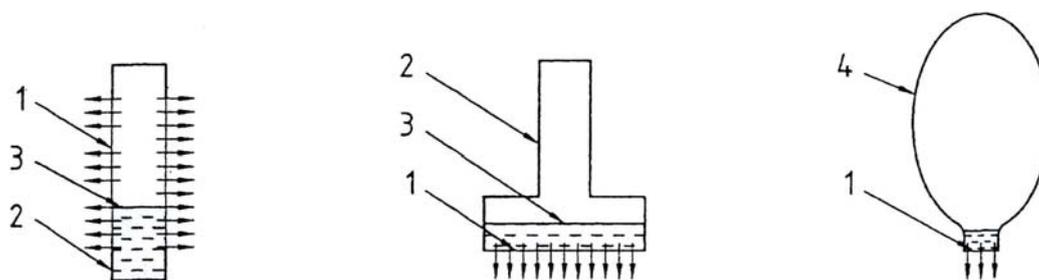
图3 连续地-称重-模式渗透仪器的示例

- | | | | |
|-------------------------|------------|------------------|---------------|
| 1 高纯 air/N ₂ | 2 温度控制器 | 3 水 | 4 微量天平控制器 |
| 5 气体搅拌器 | 6 RS232 连线 | 7 PC (获得, 分析和诊断) | 8 16- 比特数位转换器 |
| 9 流速校准设施 | 10 气体分析器 | 11 需要分析的稳定的混合物 | |

5.2 渗透膜由聚合物制成, 这种聚合物要有足够的化学和机械强度, 例如: 适当的聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯、聚丙烯或四氟乙烯和六氟丙烯 (FEP) 的一种共聚物。要考虑当温度变化时对材料特性的影响。

5.3 由配有一个渗透薄膜的不锈钢或玻璃 (5.2) 组成的渗透管或容器, 能够支持液相和气相中的组分气体; 通过膜渗透可以是只与液相接触或只与气相接触, 或与两相接触。见图 4 给出的示例。

在使用前, 把渗透管放在一个冷的地方 (例如在一个近似 5℃ 的冰箱) 在无水的密封的容器里以便维持尽可能低的渗透率, 因此使校准成分的损失减到最小并且在渗透管表面上避免任何冷凝作用。



a) 圆柱形管和膜与两相接触的组装 b) 管和膜只与液相接触的组装 c) 容器和膜只与气相接触的组装

图4 渗透管和容器示例

1 膜 2 不锈钢 3 液体水平面 4 玻璃

6 程序

6.1 初步检查和操作条件

6.1.1 渗透管

在使用前,用适当的分析技术[例如GC或FTIR]分析测定主要污染物的含量,以确定收集的渗透气体样品的纯度。这个信息可以由渗透管的供应商提供,如果可以,由一个被认可的团体提供分析证书。

在已知的和固定的温度下,通过测量质量的损失,周期地检查渗透管的渗透率。提供渗透气体的纯度是一个有益参数。如果在已知的和固定的温度下,渗透率的变化大于10%,就要丢弃该渗透管。

当渗透管在首次称量前,为了确保渗透率稳定不变,必须使系统达到平衡状态。达到平衡所需要的时间是根据渗透管内所含的成份决定的,不过,大多数组分的平衡时间为72h。

因为温度对渗透率有很大影响,对于大多数应用,恒温槽的温度波动应控制在 0.1 K 以内。例如,当温度增加约7 K,扩散率可增加一倍。

在某些情况下,渗透的气体很容易地溶解在渗透薄膜的聚合物中,温度的增加可能引起渗透率降低。在此期间在恒定的温度下使用渗透管,主要为了避免渗透率迟滞,有时需要很长时间才能恢复平衡。避免快速改变温度。如果操作情况有较大地改变(例:在一次操作中,温度有改变),重新开始测量之前,对于渗透管应经历 72 h的周期才能重新达到平衡。

6.1.2 载气流程结构

载气到达渗透管之前,控制渗透管的温度是必要的。无论哪一种系统,有足够的时段使载气保持在受控温度的范围内。

要改变校准混合气体的含量,可以通过调节载气流速和稀释气体流速来实现(避免采用以改变温度的方法来改变渗透率);在这种情况下,能快速达到平衡。图 1 和图 2为载气流程和稀释气流程之间的区别。稀释系统将有一路或两路流程,第一路载气从管子带走,第二路达到所需的浓度。图 1 显示单路稀释的示例,图 2 和图 3显示双路稀释的示例。

在双路稀释过程中,确定一个合适的载气流量,直至温度稳定。通过调节稀释气的流量,以获得所需要的组分气体的含量,这样可避免由于渗透管的热平衡而引起的干扰。

6.1.3 温度的选择

温度的选择,取决于渗透管的特征和所需要的渗透率。温度的控制,应选择接近于周围环境的温度使渗透仪器内建立热平衡,或选择温度高于环境的温度,以使其不受环境温度的影响。选择接近于周围环境温度有二个优点:

- a) 在周围环境温度时,温度更易准确控制;
- b) 载气的温度更容易被控制。

6.1.4 渗透管的处理

确保所有的称重在极度清洁的状况下进行，而且避免操作人员的手直接接触。要使用手套和干净的镊子。

6.2 质量损失的测定

保证称量间的室温和相对湿度被控制，并且在连续的称量期间保持恒定。称量渗透管并且在称量以后放回它至温度受控的环境。尽量将渗透管在控制温度环境外面的滞留时间最小。如果使用连续的称量程序，不要把渗透管从称量盘移开。在一个给定的时间间隔内，渗透装置的质量将减少。改变测量，在质量方面将会有有一个测量的合成不确定度。因此，时间间隔的选择取决于称量上要求的准确度，表示为总质量损失的一个分数。选择时间间隔这样的称量不确定度在这一个时间间隔期间渗透管的质量损失是一个很小的百分数(例如<1%)。在连续称量的模式情况下，记录称量频率的选择尽可能接近到由渗透率除以称量的天平的精密度获得的值。这将指出一个来自恒定的质量损失率的系统偏差。例如，一个 $2,0 \times 10^{-6}$ g/min的渗透率和一个 1×10^{-6} g分辨率的天平的将建议2/min的采样率。

7 结果的表达

7.1 计算

在发生的气体混合物中校准成分 A 的质量的含量，由 β 给出：

$$\beta = \frac{q_m(A)}{q_v} \quad (1)$$

式中：

$q_m(A)$ ——组分气体 A 的渗透率(质量流量)，有量纲 MT^{-1} ，例如，以微克每分钟表示($\mu\text{g}/\text{min}$)；

q_v ——成分气体的流率加补充气体的流率的总容积流量值，有量纲 L^3T^{-1} 及，例如，以立方米每分钟表示(m^3/min)。

实际上，组分的流率 q_v 能被忽视。在两路稀释过程的情况中流率 q_v 是载气和稀释的气体的流率的和。上面的在 ML^{-3} 的量纲计算，然后给出混合气体的质量浓度， β ，例如在微克每立方米的单位($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。注意，在这种情况下，浓度依赖于压力和温度的条件。计算的浓度能被改换成摩尔分数 $x(A)$ ，代入组分气体摩尔质量 $M(A)$ 和在测量条件下面的气体的总的摩尔质量 M_{tot} 。混合物的质量流量能从在测量条件下面的混合物的体积流量 $q_{v,\text{tot}}$ 和密度 ρ_{tot} 相乘计算而得；摩尔质量流量是由 $q_{v,\text{tot}} \cdot \rho_{\text{tot}}$ 除以 M_{tot} 获得。实际上在测量条件下面的载气的密度和摩尔质量能被使用：

$$x(A) = \frac{q_m(A)/M(A)}{q_{v,\text{tot}} \cdot \rho_{\text{tot}} / M_{\text{tot}}} = \frac{q_m(A) \cdot M_{\text{tot}}}{q_{v,\text{tot}} \cdot \rho_{\text{tot}} \cdot M(A)} \quad (2)$$

式中 $q_{v,\text{tot}}$ 是混合物的总的体积流量：方程(1)和(2)得出：

$$x(A) = \frac{\beta(A) \cdot M_{\text{tot}}}{\rho_{\text{tot}} \cdot M(A)} \quad (3)$$

做为选择，如果载气流速是由气体质量测量， $q_{m,\text{cg}}$ ，混合气体的摩尔分数可以代入组分气体及载气的 M_{cg} 摩尔质量计算。组分气体的流量通常在总的质量流量中被忽略以便于：

$$x(A) = \frac{q_m(A)/M(A)}{q_{m,\text{cg}} / M_{\text{cg}}} \quad (4)$$

结果可以用任何适当的单位表示。应该注意式(1)、式(3)和式(4)之间的联系,有一个与他们联系不确定度可以忽略(典型的摩尔质量的相对不确定度是 $\pm 10^{-5}$)。因此,与质量浓度相关联的摩尔分数的相对不确定度是相同的。

7.2 不确定度的来源

7.2.1 概要

不确定度的有几个来源,主要的一些在下列子条款被确定。

7.2.2 杂质

由上面讨论的,在使用渗透仪器制备混合气体前,组分气体和载气的任何杂质应该被确定和量化,或规定它们相应的浓度上限。

适当的分析的技术(例如GC或FTIR)将被用于这个目的。

在固定的温度下,检测渗透率的频率(例如每周一次)对一个正在渗透的单组分的检验是一个好方法。

7.2.3 聚合或相互化合的物质

一些物质(例如氯乙烯)可以聚合或可以相互化合。这将影响这支渗透管的混合气体的真实浓度,并计入总的测量不确定度。

7.2.4 渗透管的质量损失率的测量

可能渗透管的质量损失率的测量有一个误差。这可以由测量质量不正确产生或者由于在管周围的温度波动产生质量损失率变化。质量测量的不确定度通常源于称重设备校准缺乏或受天平灵敏度的限制。称重设备将被校准溯源(见7.3.2.2)。

由于温度波动将影响两个渗透率测量质量损失率的变化,例如:连续称重和定期称重。

当连续称重的方法被使用时,渗透率的变化在观察的可变性的部分很快被识别。对于定期称重的方法,质量损失率的可能偏离和由于温度波动毫无疑问地带入到总不确定度中(见7.3.2.3)。

7.2.5 载气流量测量

在载气流量的测量中可能有一个误差。测量流量设备的定期校准溯源可以将误差减到最小。校准不确定度将在总的测量不确定度分析里考虑。

7.2.6 在仪器的壁上发生的吸附或解吸附作用过程

混合气体的最终含量计算可能由于在仪器的壁上发生吸附或解吸附作用过程的结果产生误差。这样产生的混合物气体的含量明显长期漂移(例如由一个气体分析仪测量)这里指出正在发生的一个好的过程。当为仪器挑选材料时(例如管子的材料和混合的容器)应小心选择以便保证这些处理的效果,使含量漂移减到最小。如果这些过程是不可避免的,那么设备将允许在使用前到达平衡。

7.2.7 浮力变化

渗透管在称重期间空气的质量的取代将明显的影响质量。为补偿这个可靠这次浮力改变大小的计算做到。渗透管真实的质量损失 Δm ,可根据方程(5)计算:

$$\Delta m = m_1 - m_2 + (P_2 - P_1) V \quad (5)$$

式中:

m_1 ——在第一次称重时渗透管的质量;

m_2 ——在下次称重时渗透管的质量;

P_1 ——第一次称重时的空气密度;

P_2 ——下次称重时的空气密度;

V ——渗透管的体积。

在开始和下次称重时的大气条件情况(温度,压力和湿度)保持恒量,浮力将保持恒量,质量损失的测定由开始和下次称重之差给出,将不服从浮力修正。

如果使用一台双盘结构的天平, 用一个皮重质量与渗透管有同样体积的物体, 浮力影响将被抵消。如果使用一台单盘结构的天平, 天平执行与渗透管体积相等的、皮重相同的相抵称量, 浮力影响将被抵消。

7.2.8 静电影响

渗透管和其周围的场地的静电变化可以扰乱称重。在称重周围的场地内使用的一块金属丝网纱, 薄的金属涂层(例如: 黄金)或在称重周围的场地附近使用弱的放射源静电的影响能被减少。

7.2.9 泄漏的可能性

在渗透仪器内一条漏缝的存在将影响气体混合物的准确度。当载气吹扫渗透管以后如果即刻有一泄漏那么制备的混合气体的含量将低于使用方程式(1)的计算值。使用测量系统前渗透设备应该进行彻底的泄漏测试及确定当前泄漏量的上限点。

7.2.10 时间的测量

在称重之间时间间隔的测量由于时间测量误差可能是不正确的。测量设备常规的校准溯源这个将减到最少。校准不确定度将在总不确定度分析中考虑。

7.3 不确定度评估

7.3.1 计算

根据式(1), 质量含量的合成标准不确定度 $u_c(\beta)$, 可通过对组分气体气体的渗透率测定的标准不确定度 $u(q_m)$ 和总的补充气体流量测定的标准不确定度 $u(q_v)$ 的计算得到, 即:

$$u_c^2(\beta) = \left[\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right]^2 u^2(q_m) + \left[\frac{\partial \beta}{\partial q_v} \right]^2 u^2(q_v) \quad (6)$$

当灵敏系数不是由式(1)确定的, 相对不确定度的计算式为:

$$\frac{u_c(\beta)}{\beta} = \sqrt{\left[\frac{u(q_m)}{q_m} \right]^2 + \left[\frac{u(q_v)}{q_v} \right]^2} \quad (7)$$

做为选择, 不确定度 $u(q_m)$ 、 $u(q_v)$ 可转换成相对不确定度 $Z(q_m)$ 、 $Z(q_v)$ 。这两个相对不确定度是相互独立、无关联的, 因此对其平方和开平方得:

$$Z(\beta) = \sqrt{Z(q_m)^2 + Z(q_v)^2} \quad (8)$$

同前面讨论过的一样, 我们可以假设质量含量的相对不确定度同摩尔分数是一样的。

7.3.2 质量损失速率测定的不确定度

7.3.2.1 方法

渗透管质量损失速率测定的不确定度主要源自进行测定时间间隔的长短。以下是两种不同的示例:

- 运用连续式称重技术在以相对短的时间间隔(比如 1h)内进行渗透管质量损失的常规测定, 在这种情况下, 不确定度主要源自天平的灵敏度。渗透管长期的温度波动不会影响其质量损失速率的测定。
- 运用间断式称重技术在较长的时间间隔内(比如 1 星期)内进行渗透管质量损失速率的常规测定, 在这种情况下, 渗透管温度的长期波动将影响渗透管的瞬时质量损失并且成为产生不确定度的主要来源。

7.3.2.2 天平灵敏度在质量损失速率的不确定度中占主导地位时

由天平灵敏度产生的标准不确定度可通过不确定度的A类计算方法(见附录A)来计算。这就要在恒定温度下、在混合气体发生中质量损失速率的常规测定所用相同的时间间隔下, 对渗透管的质量损失速

率进行反复测定。 $u(q_m)$ 就由这些反复测定结果的标准偏差计算所得。同时还应考虑天平校准的不确定度的因素。

7.3.2.3 由渗透管温度波动而产生的质量损失速率的不确定度

当渗透管的称重是定期进行时，两次称重间的时间间隔应比7.3.2.2中提到的时间间隔要长，并且由天平灵敏度引起的质量损失速率的相对不确定度很小。不确定度的主要来源为渗透管在相对长的时间间隔（一般为10h）内的温度波动。可以通过不确定度的B类计算方法（见附录A）来计算。

如渗透速率 q_m 对操作温度 T_{op} 的变化速率为 $\left(\frac{\partial q_m}{\partial T_{op}}\right)$ 、由渗透管腔室温度稳定性测定的标准偏差给出

的温度控制设备的稳定性由 $S(T)$ 表示，那么渗透速率的相对标准不确定度为：

$$\frac{u(q_m)}{q} = \frac{1}{q_m} \left(\frac{\partial q_m}{\partial T} \right)_{T_{op}} S(T) \quad (9)$$

注：当温度波动很小时（ $<0.1K$ ）关于渗透速率与温度的从属关系的描述常由渗透管生产商提供可在不确定度计算中用于粗略计算 $\left(\frac{\partial q_m}{\partial T}\right)$ 。

7.3.2.4 由浮力波动而产生的质量损失速率的不确定度

当对渗透管进行称重时也应应对浮力的波动进行修正及计算相应的不确定度的值。如果质量损失的测量源自一个相抵的皮重或浮力的修正系数远远小于渗透管质量损失速率测定而产生的不确定度，则修正可忽略。

空气的密度可用潮湿空气密度的计算公式来计算（见参考文献[2]和[3]）。当温度为 $0^{\circ}C$ 至 $27^{\circ}C$ 时，潮湿空气的密度（单位为 kg/m^3 ）计算式可简化为：

$$10^3 \rho = \frac{[3.48488p - (8.037 + 737.4 \times 10^{-3} + 975.25 \times 10^{-6} t^3)h]}{(273.15 + t)} \quad (10)$$

其中：

p ——称重时的大气压力，单位为百帕；

t ——称重时的大气温度，单位为 $^{\circ}C$ ；

h ——称重时的大气的相对湿度，单位为 10^{-2} 。

表1给出了两种状态下空气密度的变化。

表1 空气密度的变化

条件	空气密度, kg/m^3
$24^{\circ}C$ 、 $986hPa$ 、 80×10^{-2} 相对湿度	1.1458
$18^{\circ}C$ 、 $1040hPa$ 、 20×10^{-2} 相对湿度	1.2429

假定大气压力(p_i)、大气温度为(t_i ，单位为 $^{\circ}C$)、相对湿度(h_i)及渗透管的体积(V)为下列值($i=1$ 时代表初始值、 $i=2$ 时代表最终值)。用这些值计算浮力修正系数，所得值为 $0.400 \mu g \pm 0.014 \mu g (\pm 3.5 \times 10^{-2})$ 。

$P_1=1040hPa \pm 0.5hPa$

$P_2=1000hPa \pm 0.5hPa$

$t_1=20^{\circ}C \pm 0.05^{\circ}C$

$t_2=20.5^{\circ}C \pm 0.05^{\circ}C$

$h_1=20 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$

$h_2=30 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$

$$V = (7.8539 \pm 0.2356) \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

浮力修正的意义通过对渗透管质量损失速率的初始值与最终值比较而得。例如，质量损失为20mg（渗透速率为 2×10^{-6} g/min、两次称重时间间隔为1星期），浮力的影响对渗透管质量损失测定产生的相对不确定度为 2×10^{-5} 。

当浮力产生的相对不确定度低于最主要的相对不确定度的100倍时，浮力产生的相对不确定度可忽略不计。否则，就要用标准方法进行浮力修正和计算修正所产生的不确定度。

浮力校正系数的不确定主要来源为计算空气密度所需的、称重时的大气温度、大气压力、大气相对湿度测定。同时还应考虑渗透管体积的不确定度因素。

7.3.3 补充气流速测定的不确定度

不确定度的主要来源是测定流速的设施的绝对校正和测定的标准偏差。与误差相关联的标准不确定度可通过不确定度的B类计算方法（见附录A）来计算。不确定度的大小通常作为制备方法校准的一部分内容给出。例如，对热量质量流量计而言，不确定度可使用ISO 6145-1中其中一种方法对设施校准计算得出，即为满量程的 0.5×10^{-2} 至 1.0×10^{-2} 。

7.3.4 标准组分气中的杂质与载气中的主要杂质

载气和液化的标准气很有可能含有影响渗透法制备的混合气体的准确浓度的杂质。由于这些杂质会降低最终混合气体的准确性和稳定性，因此有必要对载气和组分气体中的杂质进行分析。组分气体中的杂质会作用于混合气体而影响其准确性，这一点有别于载气中的杂质对混合气体的影响。

7.1中的计算是基于标准组分气是纯气体这一假设的。该组分气中任何一种能透过渗透管管壁的杂质都有可能对制备的混合气体中的组分气的浓度低于式（1）计算所得值（不能透过的杂质则不能影响 q_m 的值）。

载气中的杂质则在对所制备的混合气体浓度上所扮演的角色不同。例如：

—— 如果载气中含有组分气体气，那么所制备的混合气体中该组分气的浓度会明显高于式（1）计算所得值。因此必须在灵敏度足够低（以表明要么该杂质的存在对不确定度不产生影响、要么该组分气体气的浓度低于测定的检测限）的前提下对载气中的组分气体气的浓度进行分析测定。当组分气体气的浓度低于测定的检测限时，检测限的值在计算含有该组分气体气的标准气体样品的总不确定度时予以考虑。

—— 如果载气中含有的杂质能与组分气体气发生反应，这就会影响混合气体最终准确性和稳定性。因此必须在灵敏度足够低（足以证明载气中这些杂质的含量极低可忽略不计或当计算所制备的混合气体的浓度的总不确定度时确定不稳定性的许可限度）的前提下对载气中这些杂质的浓度进行分析测定。

7.4 不确定度计算示例

附录A中给出了采用双盘天平连续称重系统的总不确定度的计算。

附录 A

(规范性附录)

双盘天平连续称重系统的不确定度的计算示例

本示例采用的是双盘连续称重技术。由于皮重的体积与渗透管的体积相同,因此浮力的影响可忽略。如7.3所述,有多种因素影响所制备的混合气体 β 中的组分气体A的质量浓度的不确定度。

A.1 渗透速率 $u(q_m)$ 的不确定度(相对不确定度)。

渗透速率测定中不确定度的A类A评估按如下进行。48h对渗透管的质量进行测量及每2h计算一次渗透速率。48h内渗透速率的平均值、样品的标准偏差计算值为:

$$q_m = 1.06 \times 10^{-6} \text{ g/min}$$

$$u(q_m) = 7.77 \times 10^{-9} \text{ g/min}$$

A.2 天平校准的不确定度 Z_{mcal} (相对不确定度)。

天平校准不确定度的A类A评估按如下进行。在天平上对一整套标准砝码(可溯源到国家标准质量)进行称重。将砝码的测定值与校准证书上标示值进行比较,二者之间的平均差值即可计算天平校准的不确定度:

$$Z_{mcal} = 0.085 \times 10^{-2}$$

注:利用实验测定最大值(非平均值)或缺少天平生产商提供的校准不确定度时,进行A类B评估。

A.3 补充气流速测定的不确定度 $u(q_v)$

补充气流速测定的不确定度 $u(q_v)$ 按如下进行该不确定度的A类A评估。在制备混合气体校准时进行流速的各次测定。平均流速及样品的标准偏差计算得:

$$q_v = 1.525 \text{ L/min}$$

$$u(q_v) = 0.003 \text{ L/min}$$

A.4 流量计校准的不确定度 Z_{vcal} (相对不确定度)。

按如下进行流量计校准不确定度的A类A评估。根据国家标准砝码每隔一定范围的流速对流量计进行校准。测定值与标示值之间的平均差值即可计算流量计校准的不确定度:

$$Z_{vcal} = 0.25 \times 10^{-2}$$

注:利用实验测定最大差值或生产商提供的标准不确定度进行A类B评估。

A.5 测定所用时间的不确定度 Z_{time} (相对不确定度)

按如下进行 A 类 B 评估。渗透管每隔 1 小时至两小时称重一次，因此不确定度为 0.03×10^{-2} （1 小时误差为 1 秒）：

$$Z_{time} = 0.03 \times 10^{-2}$$

A.6 由于渗漏的存在而产生的不确定度 Z_L （相对不确定度）

按如下进行 A 类 B 评估。进行检测限为 2mL/h 的渗漏测试。由于测试结果观察不到任何渗漏，因此对 3000mL/h 流速（以 3000mL/h 的速率直接通过渗透管）2mL/h 的不确定度为：

$$Z_L = 0.07 \times 10^{-2}$$

A.7 组分气体气和载气中的杂质产生的不确定度 Z_{imp} （相对不确定度）

该不确定度按 A 类 B 评估。该不确定度将被直接累加到总不确定度中。

$$Z_{imp} = 0.5/200 = 0.25 \times 10^{-2}$$

其中 0.5、200 的单位均为 nmol/mol。

上述所列不确定度表示为相对不确定度并且都是相互独立、相互无关联的。因此校准混合气体质量浓度的相对合成标准不确定度可按下式计算：

$$\frac{u_c(\beta)}{\beta} = \sqrt{\left(\frac{u(q_m)}{q_m}\right)^2 + \left(\frac{u(q_v)}{q_v}\right)^2 + Z_{mcal}^2 + Z_{Vcal}^2 + Z_{time}^2 + Z_L^2 + Z_{imp}^2} \quad (\text{A.1})$$

式 A.1 同样可以用于计算气体标准样品的摩尔分数的相对合成标准不确定度。

表 A.1 中给出了总不确定度的计算示例。

校准混合气体的摩尔分数为 200×10^{-9} ，其相对扩展不确定度为 $\pm 3.76 \times 10^{-2}$ （ $\pm 1.88 \times 10^{-2}$ ） $k=2$ 时。

表 A.1 总不确定度示例

不确定度来源	符号	A 或 B 类	概率分布	因子	示例值
天平校准	Z_{mcal}	A	正态	1	0.09×10^{-2}
渗透速率	$u(q_m)/q_m$	A	正态	1	0.73×10^{-2}
时间的测定	Z_{time}	B	矩形	$\sqrt{3}$	0.02×10^{-2}
渗漏的可能性	Z_L	B	矩形	$\sqrt{3}$	0.04×10^{-2}
流量计的校准	Z_{Vcal}	A	正态	1	0.25×10^{-2}
流速的测定	$u(q_v)/q_v$	A	正态	1	0.20×10^{-2}
平方和	——	——	——	——	0.80×10^{-2}
平衡气中杂质 ^a	Z_{imp}	B	正态	$\sqrt{3}$	0.14×10^{-2}
相对联合标准不确定度	$u_c(\beta)/\beta$	——	矩形	——	0.94×10^{-2}
相对扩展不确定度	——	——	正态(k=2)	——	1.88×10^{-2}

^a 校准气 $200 \mu\text{mol/mol}$ 、平衡气中杂质浓度 $= 0.14 \times 10^{-2}$