

中华人民共和国国家标准

GB/T 5275.5—2014/ISO 6145-5:2009

气体分析 动态体积法制备校准用 混合气体 第5部分：毛细管校准器

Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric
methods—Part 5: Capillary calibration devices

(ISO 6145-5:2009, IDT)

2014-07-08 发布

2014-12-01 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

前　　言

GB/T 5275《气体分析 动态体积法制备校准用混合气体》分为以下几部分：

- 第 1 部分：校准方法；
- 第 2 部分：容积泵；
- 第 4 部分：连续注射法；
- 第 5 部分：毛细管校准器；
- 第 6 部分：临界锐孔；
- 第 7 部分：热式质量流量控制器；
- 第 8 部分：扩散法；
- 第 9 部分：饱和法；
- 第 10 部分：渗透法；
- 第 11 部分：电化学发生法。

本部分为 GB/T 5275 的第 5 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 6145-5:2009《气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 5 部分：毛细管校准器》。

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 5275.1—2014 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 6145-1:2003, 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)。

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：中国计量科学研究院、西南化工研究设计院有限公司、北京市华元气体化工有限公司。

本部分主要起草人：吴海、朱济兴、陈雅丽。

气体分析 动态体积法制备校准用 混合气体 第5部分:毛细管校准器

1 范围

GB/T 5275 的本部分规定了一种利用内含单个或多个毛细管组合(气体分割器)的设备,由纯气体或混合气连续制备校准混合气体的方法。

单毛细管系统可用于制备组分体积分数在 $10^{-8} \sim 0.5$ 的混合气体。

本方法的相对扩展不确定度不超过 2%,可用于制备指定气体氛围的工业气体混合系统。

气体分割器用于从纯气或混合气制备一定体积比的混合气体。这种设备稀释获得体积分数 0.000 5~0.9 之间的基准气体,其相对重复性小于 0.5%。

气体分割器制备混合气体的溯源性,可通过将其与国家或国际气体标准比较来实现。实例参见附录 A。

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 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 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 (Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods—Part 1: Methods of calibration)

3 原理

气体在恒定压降下通过毛细管,以恒定的流速加入到一定流量的平衡气中。其中,平衡气也可能来自其他的毛细管。

应选择适当的毛细管,以使得气体按所需流量进入混合单元。如果选择的毛细管合适,则可以通过调节毛细管两端压降来获得所需流量。

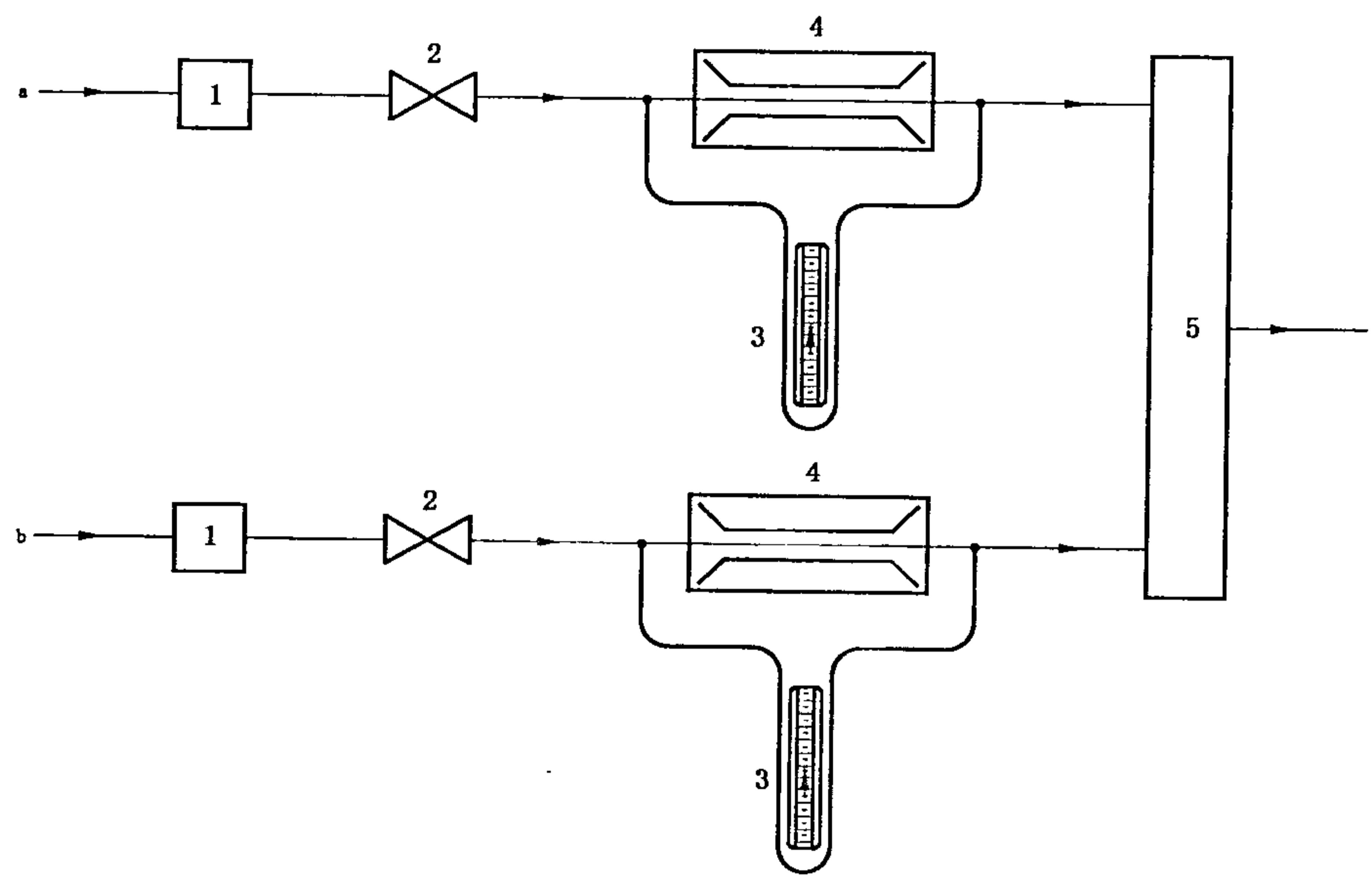
商品化的气体分割器包括多个毛细管。包括毛细管组合的气体分割器可以用于稀释纯气,或利用平衡气对校准混合气进一步稀释从而再获得校准标准。

4 装置

4.1 双毛细管混合系统

4.1.1 结构

图 1 给出了包括双毛细管气体混合系统(即双毛细管系统)的一种可能结构。



说明：

1—双级加压阀；

2—精密调节阀；

3—压差计；

4—毛细管；

5—混合单元。

a 气体A。

b 平衡气。

c 气体混合气体。

图1 双毛细管混合系统

4.1.2 装置

4.1.2.1 毛细管，每个毛细管均由装有双级压力调节阀、气体过滤器和精密调节阀的钢瓶供气。

4.1.2.2 双级压力调节阀，装有精密调节阀。

4.1.2.3 压差计，能测量毛细管两端的压差。

4.1.2.4 气体混合单元，每个毛细管分别向其注入气流，气流在其中混合并在出口处生成校准混合气体。

4.1.2.5 气体过滤器，过滤组分气体，防止毛细管堵塞。

4.1.2.6 恒温控制器(可选部件)，使毛细管的温度保持恒定。温度变化会使通过毛细管的组分气黏度发生显著变化，要达到高准确度就应对毛细管进行恒温控制。使用水套控制温度变化在±1 °C时，最终混合气体的体积分数的变动不会超过±2%。

4.1.3 步骤

4.1.3.1 操作

打开供气钢瓶，将双级压力调节阀出口压力调至约为 200 kPa，打开精密调节阀，调节毛细管两端

压降的大小直至气体达到要求的流量值。所需的压降可以通过式(1)变换形式后评估得到。

任何时候制备的混合气体的准确程度主要受各组分流量的稳定性影响。这可以通过安装在每个毛细管两端的压差计读数的变化进行评估。

4.1.3.2 毛细管流量测定

从毛细管流出的气体 A 的体积流量 q_A 可由式(1)近似表示为:

式中：

r ——毛细管半径;

p_1 ——毛细管进口压力；

p_2 ——毛细管出口压

η ——使用温度下气体的动态黏度；

L ——毛细管长度。

对于给定的毛细管，通过利用独立校准因子可以将式(1)简化。获得该校准因子的方法如下：将通过毛细管的气流导入已知准确度的流量计。同时，在某个流量范围内，记录不同流量下的压差。于是通过将压差($p_1 - p_2$)与流量拟合可以获得校准曲线。该直线的斜率见式(2)：

式中：

K_A ——气体 A 在此毛细管上的校正因子；

Δp_A —— 气体 A 通过毛细管的压力差, $p_1 - p_2$ 。

实际上,由于流量的测定受很多因素的影响,例如气体黏度、温度的变化会影响流量的测定,故而推荐使用校正因子。

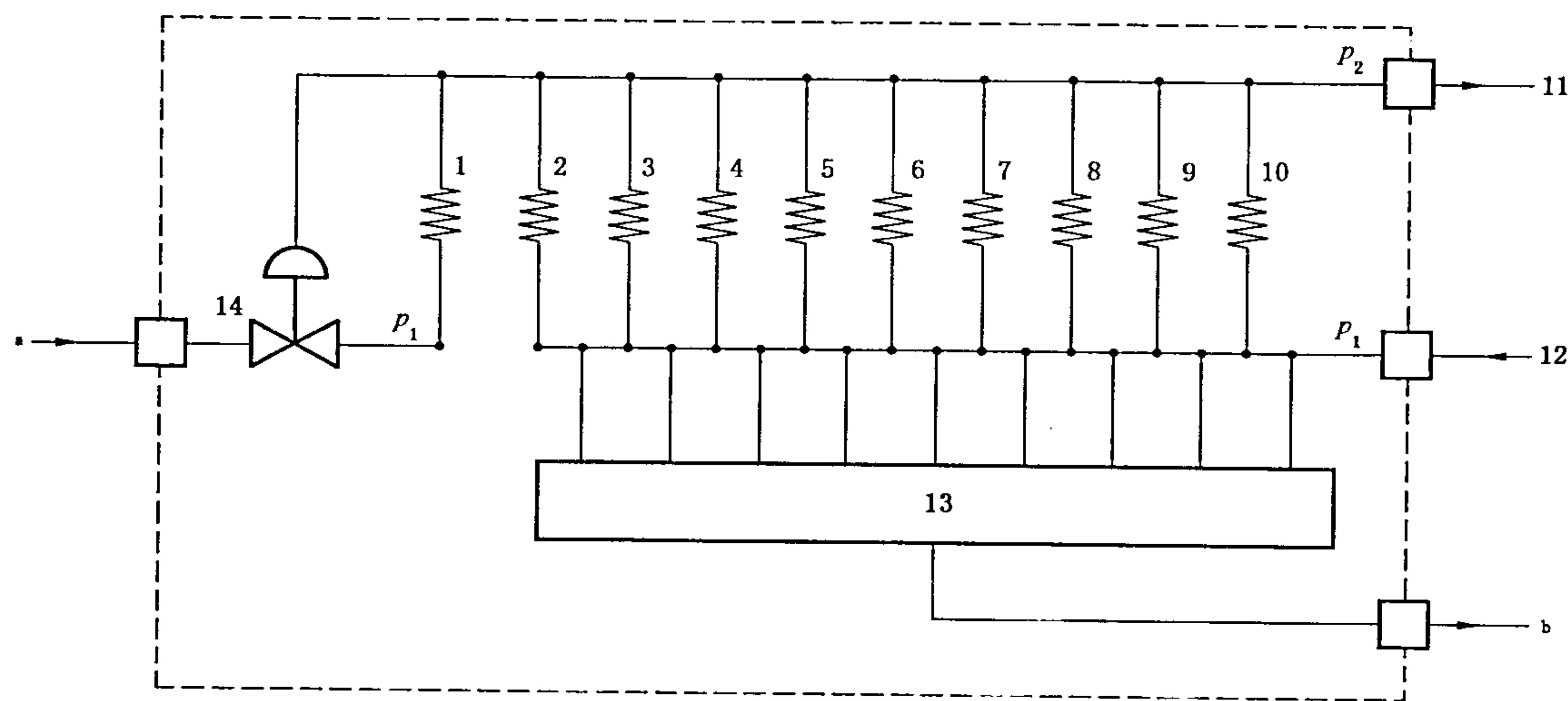
4.2 使用气体分割器的多毛细管设备

4.2.1 气体分割器结构

气体分割器利用了多毛细管组合。这种组合可按照图 1 所示系统或图 2 和图 3 所示的系统来实现。图 1 所示的系统中，每个毛细管的压差均被分别控制，而图 2 和图 3 所示系统中所有的毛细管压差都一样。

本部分中的气体分割器，即采用了所有毛细管压差均相等的方式。通常，这样的气体分割器可以分为两类：

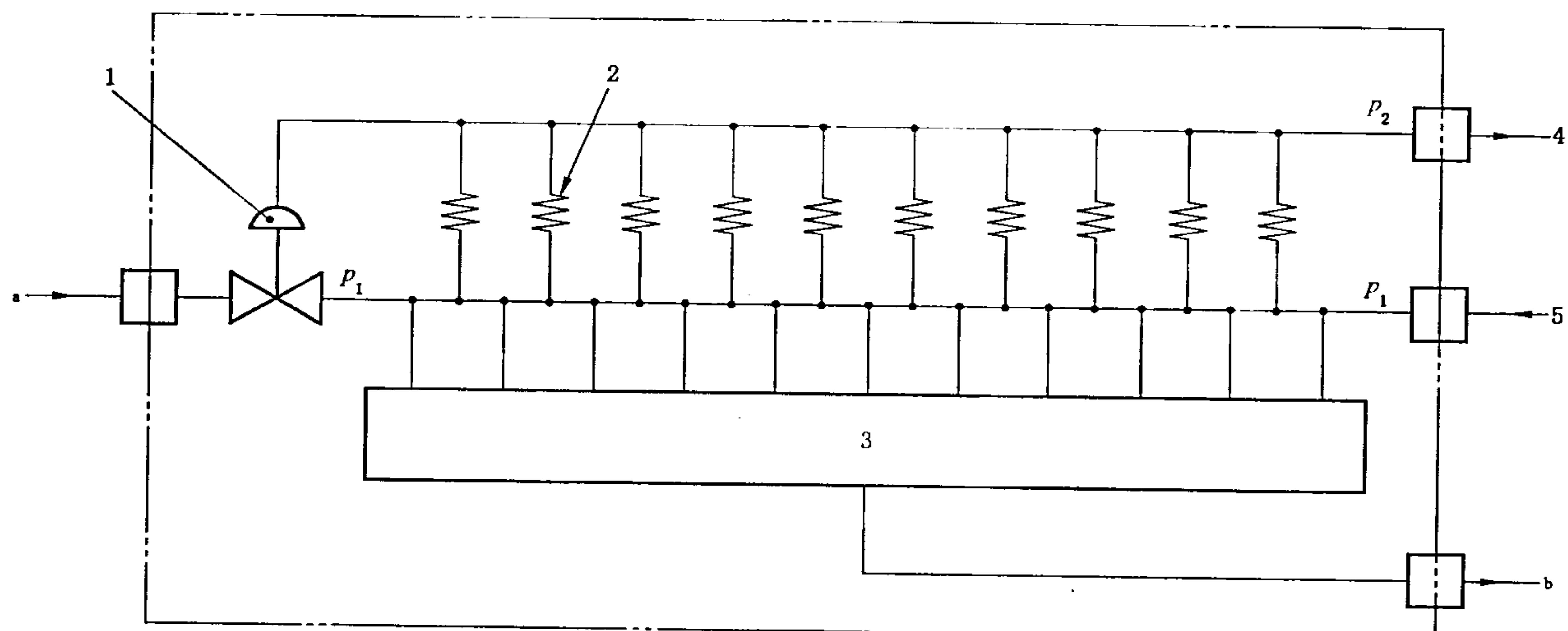
- a) 由不同的毛细管组合的气体分割器(4.2.2);
 - b) 由相同的毛细管组合的气体分割器(4.2.3)。



说明:

- 1 ——稀释气体毛细管；
 - 2~10——组分气体毛细管；
 - 11——生成气体；
 - 12——组分气体, 体积分数 ϕ_0 ；
 - 13——分割切换阀；
 - 14——压力调节阀。
- 稀释气体。
废气。

图 2 工作原理



说明:

- 1——压力调节阀；
 - 2——毛细管；
 - 3——分割切换阀；
 - 4——生成气体；
 - 5——组分气体, 体积分数 ϕ_0 。
- 稀释气体。
废气。

图 3 包括相同毛细管的气体分割器

4.2.2 由不同的毛细管组合的气体分割器

在由不同的毛细管组合的气体分割器中,其用于组合的毛细管不少2个,由于毛细管的长度和直径不同,所以每个毛细管产生的流量不同(见图2)。通常,其中一个毛细管用于稀释气体(图2中毛细管1),而另一个或另一组毛细管用于组分气体(图2中毛细管2)。

工作时，组分气体和稀释气体的压力应通过外部压力调节阀调节。

在必要时,可以通过增加毛细管并切换到与第一毛细管平行位置以获得更大的稀释因子。当组分气体单独通过某个毛细管的情况下,通过选择组分气体通过的毛细管,至少可以获得 9 种不同的稀释水平。利用不同的毛细管组合,可以获得的稀释因子范围为 10~2 000。这些“组分气体毛细管”可以是结构相同的或不同的。

单个毛细管的流量可按照 4.1.3.2 测定。通过使用每个毛细管制备同一种混合气体，然后进行比对，则足以测定或检验每个毛细管的稀释因子。

4.2.3 由相同的毛细管組合的气体分割器

该气体分割器包含的毛细管组合中,所有毛细管长度、直径完全相同。假设所用气体的黏度并没有太大差异,而且毛细管两端压力恒定,每个毛细管对气流的阻力相同。

大多数气体分割器都带有电磁阀切换系统，通过它可选择不同的毛细管，于是通过分割可以将气体稀释到不同的体积分数。

组分气体和稀释气体的流量应通过毛细管控制,然后再混合生成分割气体。生成气体的体积分数通过组分气体和稀释气体的流量计算获得。

在图 3 所示的例子中，气体分割器包括 10 个相同的毛细管。

4.2.4 操作包括相同毛细管的气体分割器

组分气体或稀释气体总是通过 m 个毛细管(如图 2 和图 3 所示例子中的 10 个毛细管)。通过选择组分气体和稀释气体通过的毛细管总数量,系统可以获得($m+1$)阶稀释结果,其中 m 值为 0~ m 。由于 m 个毛细管的流量特性完全一样,外部对它们的影响也相等,因此,通过选择不同的毛细管,可以控制组分气体和稀释气体的流量,从而能获得所需的体积分数,并且不受温度和大气压变化的影响。在操作过程中,组分气体和稀释气体的压力应通过外部调节阀进行调节。

4.2.5 流量测定

对于包括非一致性毛细管的气体分割器，每个毛细管应通过 4.1.3.2 给出的方法进行校准。

对于包括一致性毛细管的气体分割器,通过每个毛细管的流量由总流量除以气体分割器中所有的毛细管数量获得,见式(3)。

式中：

q ——通过每个毛细管的流量；

g_{all} —— 通过分割器内所有毛细管的总流量；

m ——气体分割器内所有毛细管的数量。

通过所有毛细管的总流量 q_{all} 由式(4)计算:

式中：

K ——与温度以及组分气体不相关的校准因子,通过 4.1.3.2 所述方法确定。应考虑各个毛细管的校准因子以及每个毛细管与平均值的偏差。

从气体分割器流出的气体 A 的体积流量 q_A 可由式(5)计算:

式中：

q_A ——组分气体 A 的气体流量;

n ——组分气体 A 通过的毛细管数量。

平衡气体 B 的体积流量 q_B 可由式(6)计算:

5 结果表述

注：所有不确定度表述均与 ISO/IEC Guide 98-3(GUM)^[1]要求一致。

5.1 体积分数

组分气体 A 的体积分数 φ_A 由式(7)计算:

式中：

φ_A ——最终气体混合气体中组分气体的体积分数；

q ——组分气体和平衡气体的流量。

如果利用了预混合气体，那么结果可由式(8)计算：

式中：

φ_{A0} ——混合前组分气体中气体 A 的体积分数。

对于包括一致性毛细管的气体分割器,式(7)和式(8)可以简化。假设所用气体的黏度差异很小,于是体积分数 φ_A 可由式(9)计算:

式中：

n ——组分气体(气体 A)通过的毛细管数量;

m ——所有毛细管的数量(图 3 中 $m=10$)。

如果用到预混气气体的话则由式(10)计算:

5.2 不确定度来源

5.2.1 温度

为消除温度影响,大多数气体分割器将其所有的毛细管安装在同一个金属块上,这个金属块的作用

是毛细管的散热器。任何温度变化同时对组分气和平衡气产生影响并相互抵消。安装在不同金属块上的毛细管的温度有可能不同，这时需要进行恒温控制。

5.2.2 黏度

黏度效应对通过毛细管的气体流量产生一定的影响。这一影响的大小取决于所用气体的种类及其体积分数。对于体积分数高于 1% 的气体，可以参考黏度数据。

有些由计算机控制进行仪器校准的气体分割器，内置了黏度效应对分割器本身校准曲线的校正。

5.2.3 压力

大气压的变化对两路气流的影响相同，相互抵消。对于气体分割器，当所有毛细管非常相似的时候，如果压差不发生显著下降(达 70%)则压力影响则可以忽略，否则气体分配器的准确度会受到影响。

5.2.4 毛细管的形状

如式(1)所示,毛细管的形状对流量大小有重要影响。如果通过毛细管的气流通过校准因子(4.1.3.2)来确定时,可以识别这种几何形状的未知影响(例如内表面、不圆度)。

5.3 气体分割器的校准

为实现该方法所述的准确度,应对气体混合系统/气体分割器进行校准。校准应按照 ISO 6145-1 的规定进行,通过测量毛细管流量或通过按照 ISO 6143 将最终气体混合气体与气体标准样品的比对来实现。当对国家或国际标准的溯源性被要求时,则应采用比对的方法。

当对含一致性毛细管的气体分割器进行校准时，在体积分数范围内至少选择两点（分别为小于范围 25% 和大于范围 75%），与可溯源至国家或国际标准的气体标准样品进行比较。

对含非一致性毛细管的气体分割器校准时,将通过各个组分气体毛细管产生的混合气体进行比对。通过每个毛细管生成一种混合气体,然后进行比对,这足以测定(验证)每个稀释因子。由于气体分割器的稀释因子差别很大,甚至达到不同数量级,应在比对中采用不同的气体分析仪或预混合气体。

这种比对的不确定度应考虑到混合气体制备的不确定度清单中。

附录 A 给出了这种方法的例子。

5.4 不确定度评定

如式(1)和式(2)所示,压降的变化会影响通过毛细管的流量。改变混合单元出口的大气压,则会导致压差 $\Delta p = p_1 - p_2$ 发生变化。

q_A 的相对合成标准不确定度, $u_c(q_A)/q_A$ 见式(11):

式中：

$u(K_A)$ ——毛细管校准所得 K 的标准不确定度；

$u(\Delta p)$ —由压差 Δp 变化引起的标准不确定度。

式(11)也适用气体分割器。如果是气体分割器,校准因子 K 的不确定度应不仅仅包括可能的温度和黏度效应,还应包括组合使用的毛细管的几何形状差异。 K 的合成不确定度计算式推导参见附录 B。

以二元混合气体为例,组成的不确定度表示为组分 A 的体积分数[见式(7)]的相对不确定度,如式

(12)所示：

式(12)左侧的 $U(\varphi_A)$, 即为报告的扩展不确定度, 当误差服从正态分布、取置信概率 95% 时, 扩展不确定度为测量的标准不确定度乘以包含因子 $k=2$ 。

附录 A
(资料性附录)
数值实例

A.1 使用气体分割器校准气体分析仪

本例中,用氮气将 4.571% 的氮气中二氧化碳气体标准样品稀释生成体积分数为 0%~4.571% 的混合气体。气体分割器由计算机控制,生成的混合气体输入一台红外气体分析仪。结果的回归计算通过计算机程序执行,具体如表 A.1 所示。

所有用于校准的气体在使用前都应进行分析,检验其是否含有影响目标组分量值的气体。

表 A.1 用气体分割器校准红外分析仪后的分析数据

校准 气体/ %	气体体 积分数/ %	红外分析 仪的直接 读数	当前曲线 获得的值 ^a	新曲线获 得的值 ^b	当前曲线 的点对点相 对差/% ^c	新曲线的点 对点相对 差/% ^d	当前曲线 的满量程相 对差/%FSR ^e	新曲线的满 量程相对差/ %FSR
100	4.571	93.79	4.571	4.569	0.00	-0.04	0.00	-0.03
90	4.113	87.09	4.138	4.135	0.61	0.53	0.50	0.44
80	3.655	79.17	3.659	3.655	0.11	0.00	0.09	0.00
70	3.197	71.07	3.202	3.197	0.16	0.00	0.09	0.01
60	2.740	62.48	2.744	2.739	0.15	-0.03	0.09	0.01
50	2.283	53.47	2.289	2.285	0.26	0.09	0.14	0.04
40	1.826	44.05	1.836	1.833	0.55	0.38	0.22	0.14
30	1.369	33.99	1.375	1.373	0.44	0.29	0.13	0.08
20	0.912	23.41	0.914	0.913	0.22	0.11	0.04	0.01
10	0.457	12.17	0.454	0.454	-0.66	-0.66	-0.05	-0.07
0	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00

注: 第 6 列和第 7 列中相对偏差表明相对不确定度优于 1.0%。

^a 由内存中存储的上次校准曲线获得的值。

^b 新校准日期: 1994 年 7 月 14 日。

^c 气体体积分数值和用当前曲线计算值之间的点对点相对差。

^d 气体体积分数值和用新曲线计算值之间的点对点相对差。

^e FSR: 满量程。

表 A.1 给出的是气体分割器产生的混合气体输入红外分析仪后得到的数据。测量条件如下:

——系统: 可溯源的混合气体;

——分析仪: AIA-120¹⁾;

1) AIA-120 为一种现有的商业化产品。本部分以之为例仅仅是为了便于读者理解,并不意味着该产品得到本部分的担保。

——组分:二氧化碳;
 ——来源:气体分割器;
 ——满量程:5.0%;
 ——状态:未保存;
 ——校准气体:45000/4/100794。

A.2 气体分割器的校准(溯源性评估程序)

校准时将可溯源的标准气体输入气体分析仪,并用由气体分割器校准分析仪得到的校准曲线计算结果,将基准混合气体输入分析仪来核验校正校准曲线,通常只需用两个点的校正气体来校正校准曲线上的个别点,一个在测量范围的<25%处,另一个在>75%处。

表 A.2 给出了校准过程的结果,表 A.3 给出了当前曲线系数和新系数的差异,表 A.4 说明了所使用的校正气体,校正混合气体(1~5)取得的值见表 A.2。

表 A.2 校正混合气体与曲线计算值的比较

校准气体	气体体积分数/%	红外分析仪的直接读数	当前曲线获得的值 ^a	新曲线获得的值 ^b	当前曲线的点对点相对差/% ^c	新曲线的点对点相对差/% ^d	当前曲线的满量程相对差/%FSR ^e	新曲线的满量程相对差/%FSR
1	4.092	86.20	4.082	4.079	-0.24	-0.32	-0.19	-0.26
2	2.537	58.40	2.535	2.530	-0.07	-0.28	-0.03	-0.13
3	2.520	58.10	2.520	2.515	0.00	-0.20	0.00	-0.09
4	1.993	47.40	1.995	1.991	0.10	-0.10	0.04	-0.04
5	1.083	27.40	1.085	1.083	0.18	0.00	0.04	0.00

注:所有结果都优于0.32%。通用曲线获得结果与溯源性校准气体之间吻合,这证明所得的曲线是有效的校准曲线,该曲线的准确度优于+0.5%。

^a 由内存中存储的上次校准曲线获得的值。
^b 新校准日期:1994年7月14日。
^c 气体体积分数值和用当前曲线计算值之间的点对点相对差。
^d 气体体积分数值和用新曲线计算值之间的点对点相对差。
^e FSR: 满量程。

表 A.2 中的第 4 列和第 5 列分别是校正气体用旧的校准曲线计算得到的值和由它们校正该曲线后重新计算得到的值。校正气体原值与用分析仪校准曲线计算值之间的差异以相对偏差的形式列在第 7 列中。

表 A.3 曲线系数比较

曲线系数	当前曲线	新曲线
a1	+3.511 400e+002	+3.510 400e+002
a2	+2.022 700e+000	+1.987 400e+000
a3	-1.726 700e-002	-1.683 700e-002
a4	+1.192 700e-004	+1.185 900e-004

表 A.4 校正气体的编号

校正混合气体	编号
1	40000/4/230393
2	25000/4/300493
3	CAL-726
4	CAL-892
5	10000/4/270892

表 A.4 中,校正混合气体 3 和 4 由计量机构提供。其他校正气体由能提供溯源性的气体供应商制备。

附录 B (资料性附录)

本附录给出了式(11)的推导以及由此获得的相对合成不确定度。由式(2),去除下标,可以推导如下,见式(B.1):

于是有式(B.2)：

通过对式(B.1)求偏导数,可以获得如下结果,见式(B.3)和式(B.4):

将式(B.3)和式(B.4)带入式(B.2),于是有式(B.5)和式(B.6):

参 考 文 献

- [1] ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement—Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
-

中华人民共和国
国家标准

气体分析 动态体积法制备校准用
混合气体 第5部分：毛细管校准器

GB/T 5275.5—2014/ISO 6145-5:2009

*

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.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 25 千字
2014年12月第一版 2014年12月第一次印刷

*
书号: 155066 · 1-50445

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 5275.5-2014