



中华人民共和国国家标准

GB/T 37180—2018/ISO 16664:2017

气体分析 校准用纯气和混合气体的 使用 指南

Gas analysis—Handling of calibration gases and gas mixtures—Guidelines

(ISO 16664:2017, IDT)

2018-12-28 发布

2019-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 16664:2017《气体分析 校准用纯气和混合气体的使用 指南》。

气体分析 校准用纯气和混合气体的 使用 指南

安全注意事项——除本标准外,还应该遵循有关纯气和混合气体贮存、使用和运输的国家、国际安全法规。

1 范围

本标准描述了可能影响校准用纯气或均匀混合气体组成的因素。本标准仅适用于有效期内的纯气或混合气体。其从以下几个方面,提供了校准气体的处理和使用指南:

- 校准气体气瓶的贮存;
- 从气瓶中提取校准气体;
- 将校准气体从气瓶输送至校准点。

本标准还概述了评估校准气体稳定性的方法,其中考虑了证书给出的气体组成的不确定度以及用户的测量不确定度。

2 规范性引用文件

本文件中无规范性文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

ISO 和 IEC 在以下网址中给出了标准化中使用的术语数据库:

- IEC Electropedia:<http://www.electropedia.org/>
- ISO 在线浏览平台:<http://www.iso.org/obp>

3.1

校准气体 calibration gas

用于校准的纯气或混合气体。

3.2

校准混合气体 calibration gas mixture

具有已知稳定性(3.9)和均匀性(3.4)的混合气体,其组成已被准确定值,用于测量仪器的校准或检定以及测量的验证。

注:如 ISO/IEC 指南 99:2007 所定义,校准混合气体是测量标准(附录 A)。

[ISO 7504:2015,5.1]

3.3

组分 component

以限定的物理状态存在于某一物质或混合物的化学成分。

[ISO 7504:2015,3.3]

3.4

均匀性 homogeneity

混合气体的所有组分在其充装的容器内均匀分布的状态。

[ISO 7504:2015,3.1]

3.5

杂质 impurity

原料气中不需要的次要组分,其在使用该原料气制备的混合气体中是可检出的。

[ISO 7504:2015,5.5]

3.6

泄漏率 leak rate

单位时间内由于不完全密封引起的气体从系统泄漏出的体积。

3.7

气密性 leak tightness

与特定的泄漏率相一致。

3.8

阶跃响应时间 step response time

从测量仪器或测量系统的输入量值在两个特定的常量值之间发生突变的瞬间到相应示值达到其最终稳定值规定限度瞬间的持续时间。

[ISO/IEC 指南 99:2007]

3.9

稳定性 stability

混合气体在规定的条件及时间(最长贮存期限)内组成保持在规定的 uncertainty 限度内的属性。

[ISO 7504:2015,3.2]

3.10

最长贮存期限 maximum storage life

在该时间之后,无法保证混合气体的性能处于其规定限度内。

注 1: 最长贮存期限通常是指,气体按 ISO 7504:2015,7.1~7.4 所规定的贮存条件贮存,生产者确保混合气体组成的变化在规定的范围内的时间。

注 2: 最后期限可用“有效期”表示(参见 ISO 6142-1)。

[ISO 7504:2015,7.5]

3.11

输送系统 transfer system

从气瓶阀起至测量仪器气体取样出口止的气体输送系统,包含全部组成部分。

3.12

测量不确定度 measurement uncertainty

利用可获得的信息,表征赋予被测量量值分散性的非负参数。

注 1: 测量不确定度包括由系统影响引起的分量,如与修正量和测量标准所赋量值有关的分量及定义的不确定度。有时对估计的系统影响不作修正,而是当作测量不确定度分量处理。

注 2: 此参数可以是诸如称为标准测量不确定度的标准偏差(或其特定倍数),或是说明了包含概率的区间半宽度。

注 3: 测量不确定度一般由若干分量组成。其中一些分量可根据一系列测量值的统计分布,按测量不确定度的 A 类评定进行评定,并可用标准偏差表征。而另一些分量则可根据经验或其他信息所获得的概率密度函数,按测量不确定度的 B 类评定进行评定,也用标准偏差表征。

注 4: 通常,对于一组给定的信息,可理解为测量不确定度与赋予被测量的设定值有关,该值的变化将导致相应的不确定度的变化。

[ISO/IEC 指南 99:2007,2.26]

3.13

有效期 utilization period

认证日期和失效日期之间的时间。

3.14

渗透性 permeability

材料通过扩散和吸收过程,使气体或液体透过一个表面传递到另一个表面渗出的性能。

注:不能与多孔性混淆。

[ISO 472:2013,2.690]

4 运输与贮存

4.1 概述

校准气体制备后需要将气瓶运输至用户处。通常对气瓶运输的环境没有温度和湿度方面的规定,但低温对混合气体的组成可能产生不利影响,特别是混合气体中含有易冷凝的组分时。因此,校准气体贮存和运输的环境条件不宜超过制造商推荐的范围。

气瓶特别是瓶阀上不应有润滑油或其他润滑剂。贮存和运输过程中,应关紧气瓶阀、旋紧密封螺母或塞子,并安装上合适的防护设施,如瓶帽或阀门保护罩。

气瓶可通过多种方式进行运输,如空运、铁路、公路、水上等。某些特定情况下,由于温度限制,可能不是所有的运输方式都适用。

4.2 低温

气瓶可能在低温下贮存和运输。如混合气体中含有易冷凝的组分,则气瓶不可在低于制造商推荐的温度下贮存或运输,否则一些组分可能出现冷凝进而改变混合气体的组成。

一旦气瓶的储运温度曾经低于制造商推荐的温度,则制造商出具的证书将失效。此时,在进一步征询制造商意见之前不应使用该混合气体。制造商可建议在使用前将气体混匀。

4.3 高温

避免高温(热源)靠近气瓶,如,焊接火焰、汽油吹焰管、炉子或其他强烈热源。高温会使压力增加,可能导致潜在的危險。另外,温度升高可能使热稳定性较差的成分发生分解。

4.4 水

应防止气瓶在运输过程中过度潮湿。船运可能使气瓶上溅上水,溅水和/或过度潮湿可能使瓶阀出现腐蚀。要注意防止气瓶因淋水而腐蚀。如果气瓶在室外贮存,应有顶棚保护,还应使气瓶底座高于地面,从而使其不受地面积水的影响。

4.5 贮存与处理

长期贮存校准混合气体的最佳方式是将气瓶水平放置并防止其出现滚动或倾倒。出于安全考虑,应将装有可燃性气体的气瓶与装有氧化性组分的气瓶隔离贮存。

警告——出于安全考虑,不应将气瓶加热到制造商规定的最高温度以上。

含有易冷凝组分的混合气体在长时间贮存后或者暴露于低于冷凝点的温度后可能需要均匀化。气体的均匀化,可能取决于底气与组分(见 5.2),可通过将气瓶温度提高到环境温度,在水平位置旋转气瓶并停放适当时间实现。

对气体进行均匀化后,应联系制造商以确定校准气体的有效性。

5 取气模式

5.1 概述

通过输送系统从气瓶中提取气体时应考虑一系列因素。

5.2 最低使用压力

气瓶所附信息中会给出一个压力值,低于此压力时气体不宜使用。据报道,在一定压力下,附着在气瓶壁上的气体分子在气瓶内压力下降时会脱附出来,导致其摩尔分数变高。

除了对混合气体稳定性的影响外,从制造商的角度来说,气瓶中的气体不能完全排空,否则可能受到环境空气的污染,这对需考虑稳定性而特殊处理的气瓶尤其重要。

5.3 温度

制造商通常将含有易冷凝组分的混合气体的贮存和使用限定在一定的温度范围内。对此类混合气体进行计算时,制造商会给定允许使用温度并计算该温度下的蒸气压。通常,会给出一个允许使用的安全温度范围。但在此温度范围外使用,易冷凝组分可能出现冷凝,从而改变了混合气体组分的浓度。分析混合气体时,应使每个气瓶都保持相同温度。根据有关气体定律(Boyle, Gay-Lussac),不同混合气体间的温差会影响气体分析仪对这些混合气体的响应值。

5.4 减压与流量

通常,从气瓶中取气是通过减压阀或流量控制器(针阀、质量流量控制器、毛细管装置等)调节的。从气瓶取气时,由于绝热膨胀,气瓶内可能出现气体冷却。而节流效应也可能改变输送中气体本身的温度。特别是对于含有易冷凝组分的混合气体来说,这种温度效应可能引起冷凝。因此应该尽量减少流量控制器的压降。流量控制器的流动特性通常由制造商给出,有关信息足以判断所选的流量控制器能否控制要求的流量。计算压降时,还应该考虑输送管线尺寸(内径及长度)。

在减压阀上或在减压阀前对气体进行外部加热,或使用多个减压阀分级降低压力有助于最大限度地降低冷凝的风险。

5.5 移位或气瓶位置的改变

重新连接气瓶可能会产生泄漏,其可通过检漏进行避免。在最优化的设置中,减压阀应始终连接在气瓶上,气瓶内宜保留一些气体。这有助于减少分析前置换减压阀的次数。但即使是在此种最优设置中,经过一段时间保压后环境空气扩散入减压阀的情况也可能出现。

注:长期而言,即使保压,通常也有环境中的氧气和水气扩散入减压阀。

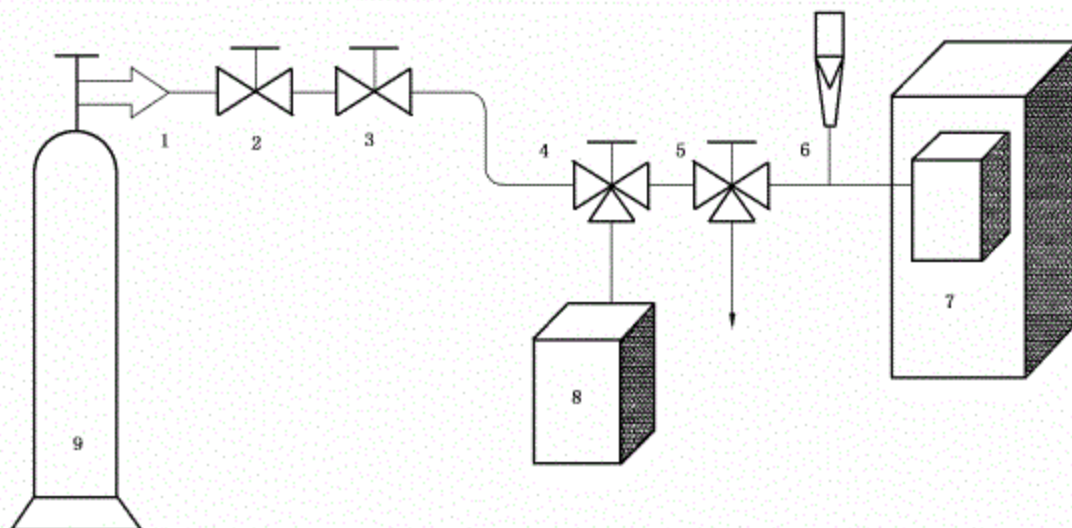
6 输送系统

6.1 置换程序

应确保输送管线的完整性,包括气密性和所有组件(调压阀、阀门、输送管线、连接部分等)的洁净度等。为实现这一点,应进行规定的置换程序。有多种简单的方法可用于置换输送系统,最有效的方法是抽真空。在任何情况下,都应仅仅部分打开钢瓶阀且仅打开很短的一段时间(如 0.5 s)。这既是出于安全考虑也是为了避免回气污染。

如有真空泵,则置换程序如图1。

先用真空泵将整个输送管线抽空,再用将要使用的混合气体加压充入整个输送管线后,减压放空。多次重复这一过程,通常重复三次。确保调压阀可进行排空且置换过程从排空开始。



说明:

- 1——带吹扫阀的压力调节器;
- 2——流量调节阀;
- 3——截止阀;
- 4——输送管线;
- 5——三向阀;
- 6——带有流量指示的过量分流管(仅用于排空流量显示);
- 7——带有采样泵电机;
- 8——真空泵;
- 9——混合气体。

图1 监测系统周期置换程序示意图

如没有真空泵,应采用以下程序。

用将要使用的混合气体加压充入整个输送管线后,再减压放空。本方法没有抽真空法效率高,因此应多次重复这一过程,通常重复5~8次。重复次数取决于被测物的浓度,被测物浓度较低时需要重复次数较多。本方法容易受到回气污染,不宜用于对氧气敏感的混合气体,对于这种气体,应采用抽真空法。

对于上述两种方法,出于安全考虑,都应在调压阀后安装截止阀。

6.2 设计和安装输气管线时应考虑的问题

6.2.1 气体取样方法

气体输送管线的设计取决于分析仪引入样品气体的方法。通常有两种方法可引入样品气:

- a) 抽取式分析仪,用取样泵将校准气体和零点气体从取样点推送到分析点。取样泵可安装在分析仪前,采用此方法时,气体被强行进入分析仪;反之,取样泵也可安装在分析仪后,采用此方法时,气体强行通过分析仪。以上两种情况,输送系统都应带有过量分流管,以防止分析仪和

取样泵超压。过量分流管应以 T 型取向(见图 1)安装在输送管线末端分析仪之前的位置。过量分流管的长度应足以防止仪器正常操作阀门开关时实验室的环境气体被泵送入分析仪(过量分流管通常约 1 m 长)。还可在过量分流管出口处使用流量指示器以显示过剩流量。使用抽取式分析仪时,若没有过剩流量通过分流管,所进行的校准和分析是无效的。

- b) 非抽取式分析仪,依靠来自气瓶的压力使气体流过输送管线和分析仪,因此无需过量分流管。然而,很多分析仪,特别是光学仪器,对气体压力和流量敏感,因此重要的是应保证样品和校准气体在相同条件下引入分析仪。

6.2.2 压力和流量调节设备

对特定的要求,使用最适合的压力和流量调节设备是重要的。总的来说,这意味着设备应适合某种目的。设备应调节至要求的压强和流量,并应用最适合所用气体的材料制造。很多情况下,昂贵的高质量校准气体的性能会因劣质的或不适用的压力和流量调节设备的使用而失效。

反应性气体,对输送管线特别是调压器的“潮湿”面应进行彻底置换。使用“内容积小的”调压器能减少“潮湿”表面积,减少所需的置换量。对于不反应的气体,如二氧化碳或惰性气体等,大多数调压器都可使用,但应该注意材料的适应性。表 1 给出了部分气体/材料适应性的详细资料以供选择压力和流量调节设备时参考。这个图表是相当普遍的,应进一步检查输送系统的适用性。

注:材料兼容性的更多信息请见参考文献[9]和[13]。

6.2.3 构建输送管线的材料

如 6.2.2 所述,减压设备的材料选择十分重要,特别是在测量活泼性较强的气体时。此外,输送管线材料的选择也非常重要。表 1 列出了最常用的气体以及它们与各种材料的兼容程度。

使用聚合物材料作输送管线时,还应考虑其对特定气体和水蒸气的渗透性。例如,PTFE 惰性极强适用于很多气体,但是,这种材料的渗透性使其不适用于水溶性的气体,因为水蒸气可能轻易地渗透到管线中。

在管线构建中不应使用来源不明的聚合材料或橡胶材料。

表 1 材料的适用性

气体	材料																																
	不锈钢			铜/黄铜			哈斯特镍合金/蒙乃尔铜镍合金 ^a /镍			铝			PTFE			聚酮醚			硅衬垫聚酮醚			玻璃/石英			氟化乙烯-丙烯			硅衬垫不锈钢					
	b	c	d	b	c	d	b	c	d	b	c	d	b	c	d	b	c	d	b	c	d	b	c	d	b	c	d	b	c	d			
惰性气体	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
O ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
烷烃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
烯烃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
芳烃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cl ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
HCl	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NH ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
H ₂ S	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
SO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

^a 更多建议见 6.2.3。
^b 摩尔分数, >1%。
^c 摩尔分数, ≥0.001% ≤1%。
^d 摩尔分数, <0.001%。
 * 标记含义如下:
 + 适用;
 o 有限适用;
 - 不适用;
 * 不适用于氮气;
 ** 仅在钝化后适用;
 *** 没有相关经验,出于安全考虑不使用。
¹ 哈斯特合金是可从市场购得的适用材料的例子。本表的信息仅是为该标准的使用者提供方便,并不表示 ISO 组织拥护这一产品。
² 蒙乃尔铜镍合金是可从市场购得的适用材料的例子。本表的信息仅是为该标准的使用者提供方便,并不表示 ISO 组织拥护这一产品。

6.2.4 采样系统的一般方法与实例

对连续气体分析仪,以下两个流程图给出了测试采样系统完整性程序的实例。
第一个流程图(图 2)说明了通过分析仪重复读数以检验选定的输送系统的简单程序。

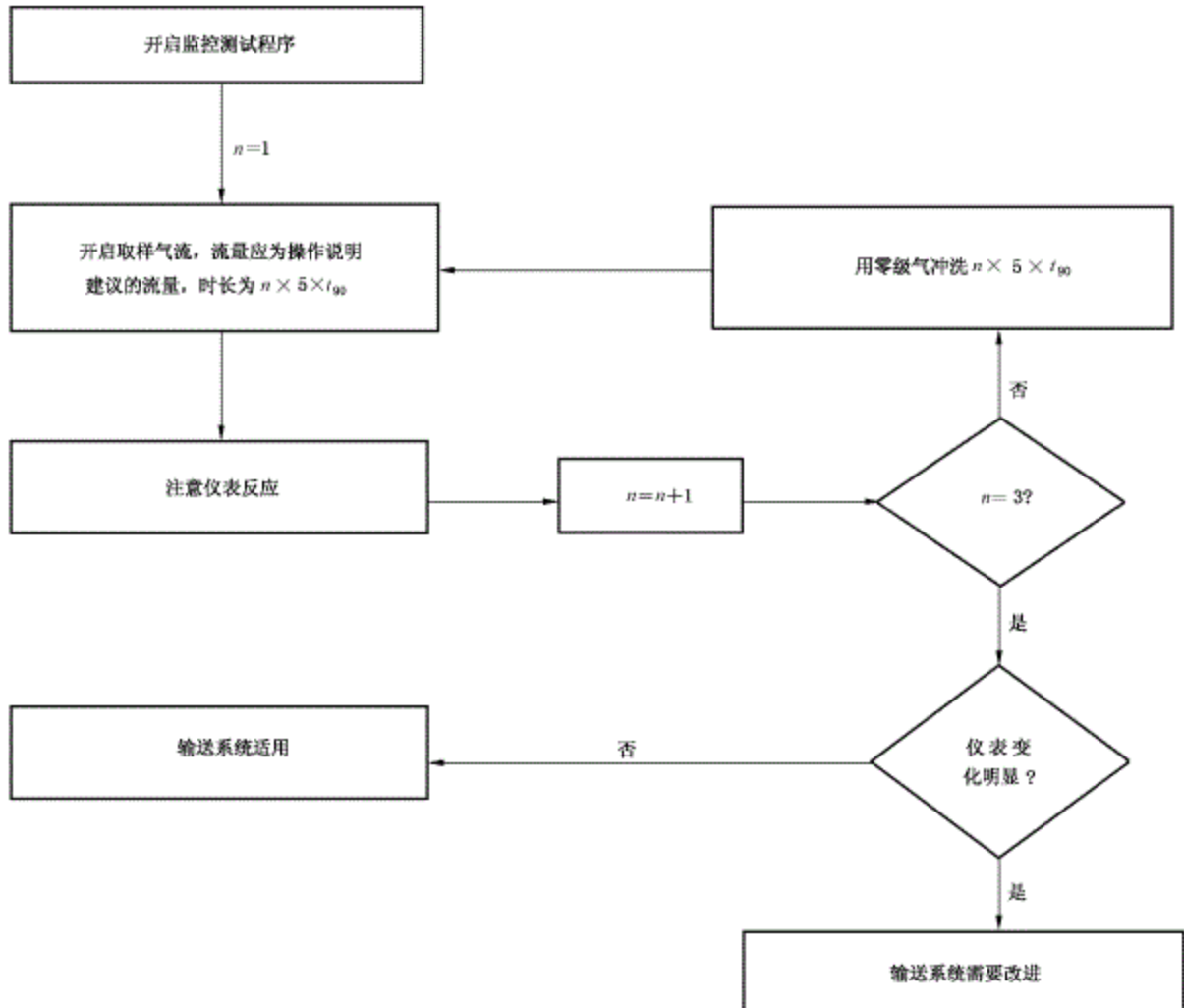
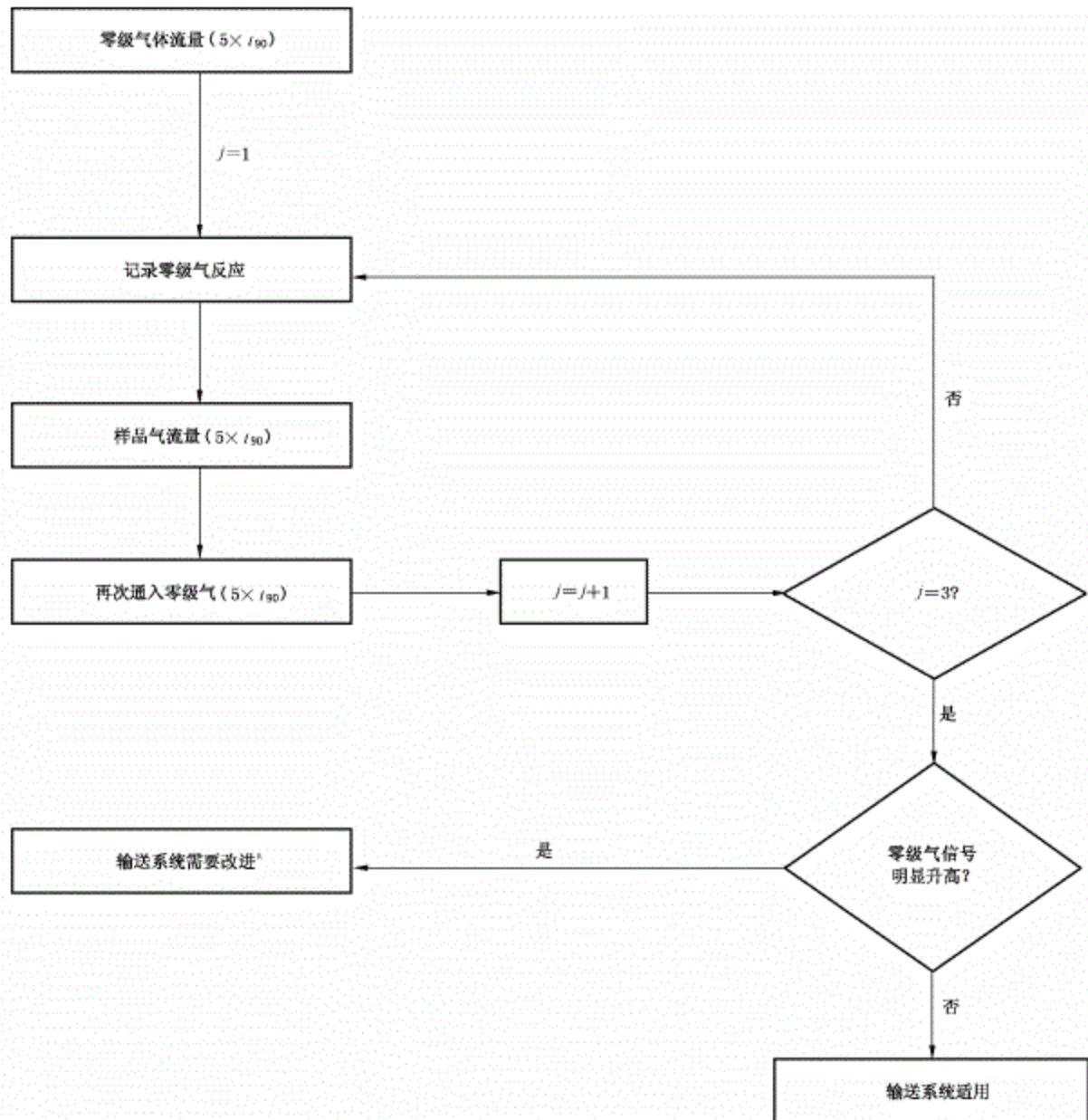


图 2 连续气体分析仪输送系统适用性检测程序流程图

第二个流程图(图 3)说明了检测输送系统记忆留存效应的过程。在两个流程中,附加输出信号图表记录器或其他数据记录设备是有益的。



* 当测试结果显示输送系统需要改进时,将流量加倍和/或加热输送管线再重复这一程序。

图3 输送系统记忆留存效应检测流程图

一般响应时间 t_{90} 通常在操作手册中有规定,指的是开始引入气体至监测器显示 90% 的浓度变化之间的时间。

判断响应变化是否明显取决于希望达到的精度。响应的变化应大于指定的零点和量程漂移。

第三个流程图(图4)介绍了用于检测气相色谱分析(见图5)输送系统的适用性的有效方法。由控制氧的存在进行的检漏只适用于氧敏感型检测器[如气相色谱/热导检测器(GC/TCD)、气相色谱放电离子化检测器(GC/DID),或色谱联用分析仪(GC/MS)]。在该方法中,改变样气流量时,应从目标流量降到目标流量的 1/4。

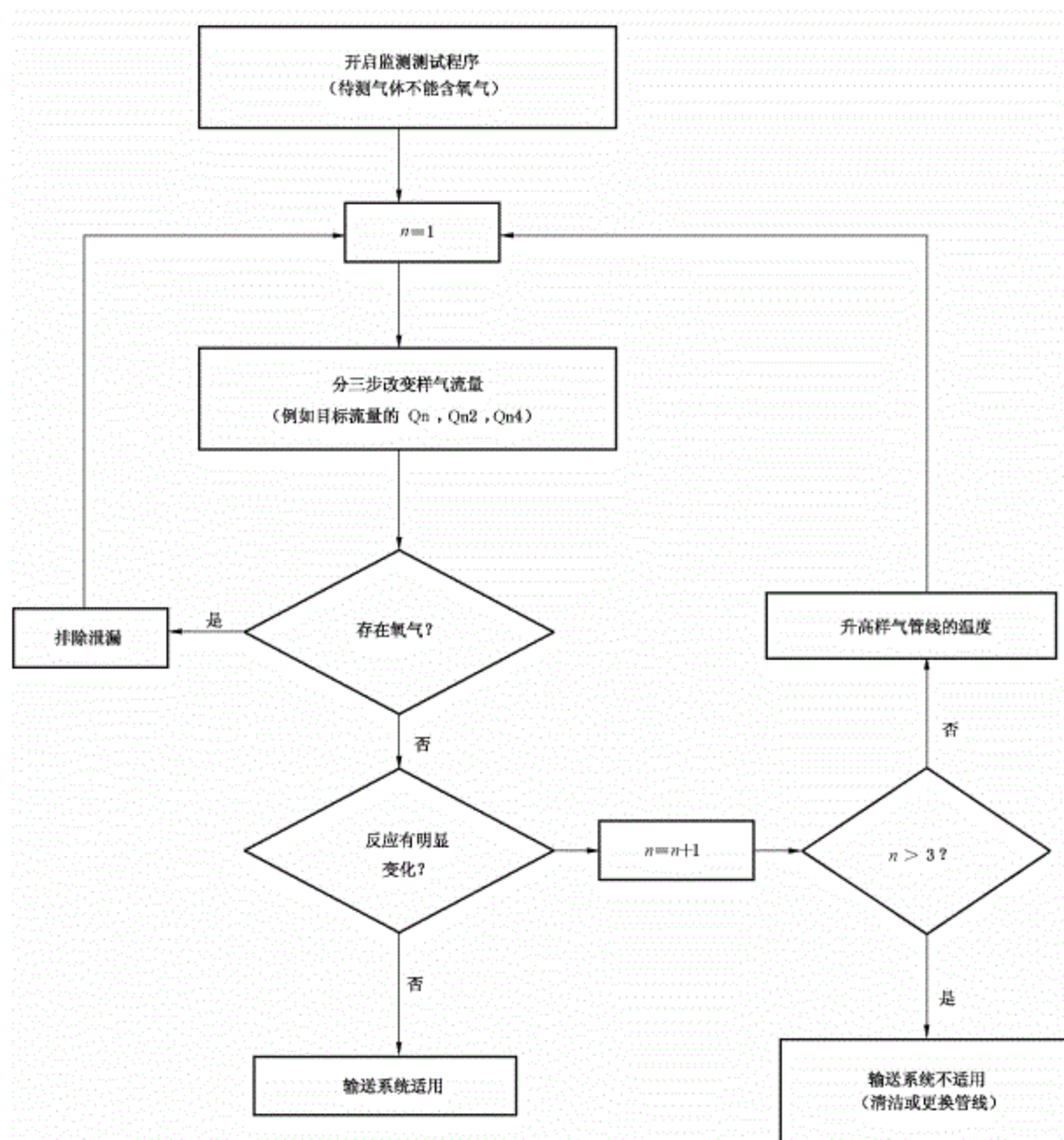
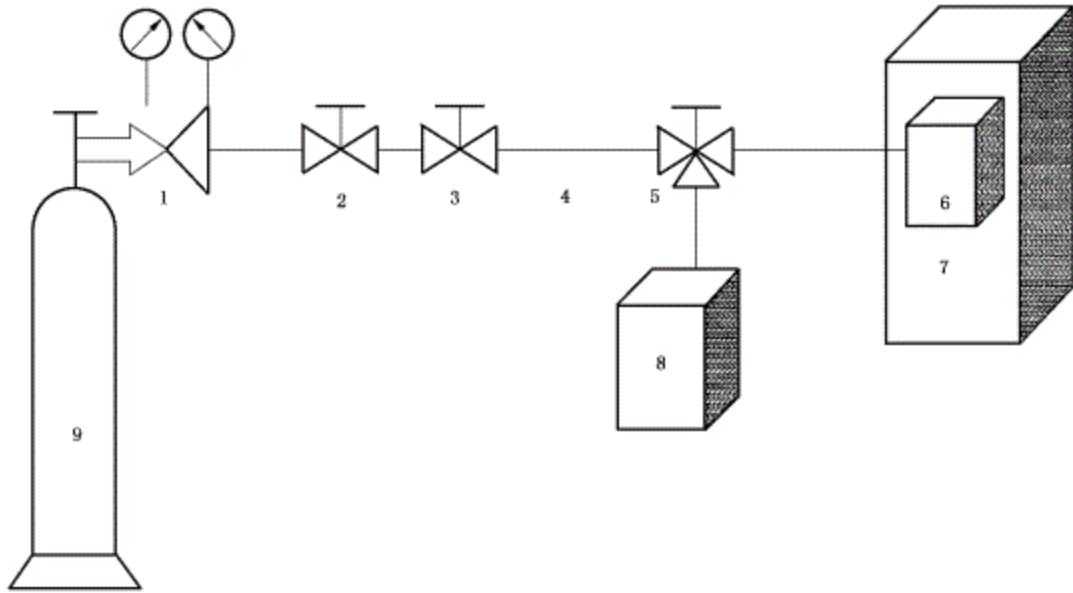


图 4 配备氧敏感型检测器的气相色谱分析输送系统的适用性检测程序流程图



说明：

- 1——带吹扫阀的压力调节器；
- 2——流量调节阀；
- 3——截止阀；
- 4——输送管线；
- 5——三向阀；
- 6——气体样品注入系统；
- 7——气相色谱仪；
- 8——真空泵；
- 9——混合气体。

图 5 气相色谱分析的间歇置换程序流程示意图

7 稳定性

以上章节讨论了所有的预防措施，以确保用户在混合气体的使用过程中供应商供应的混合气体的性能不会受到损害。然而，有时意想不到的影响将干扰混合气体的持续稳定性。附录 A 给出了检验校准气体稳定性的一种可行方法。

附录 A

(资料性附录)

校准混合气体稳定性的用户端检验

在校准混合气体制备完成之后,在 t_0 时间用经适当标准校准的分析仪分析其组成,得到的测量结果记为 x_0 和 $u(x_0)$,分别为组分 x 的含量及其标准测量不确定度。

在 $t_1(t_1 > t_0)$ 时间用经校准的分析仪进行第二次分析,得到 x_1 和 $u(x_1)$ 。 x_1 和 $u(x_1)$ 的值通常与 x_0 和 $u(x_0)$ 的值不同。

在 95% 的置信区间并假定正态分布,由加权微分给出检验统计量 D ,见式(A.1):

$$D = \frac{|x_0 - x_1|}{\sqrt{u^2(x_0) + u^2(x_1)}} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

规定统计检验的结果如下:

- $D \leq 2$, 无明显的不稳定性;
- $D > 2$, 明显的的不稳定性。

这一简单的检验方法仅在不不确定度值 $u(x_1)$ 和 $u(x_0)$ 可比时适用。

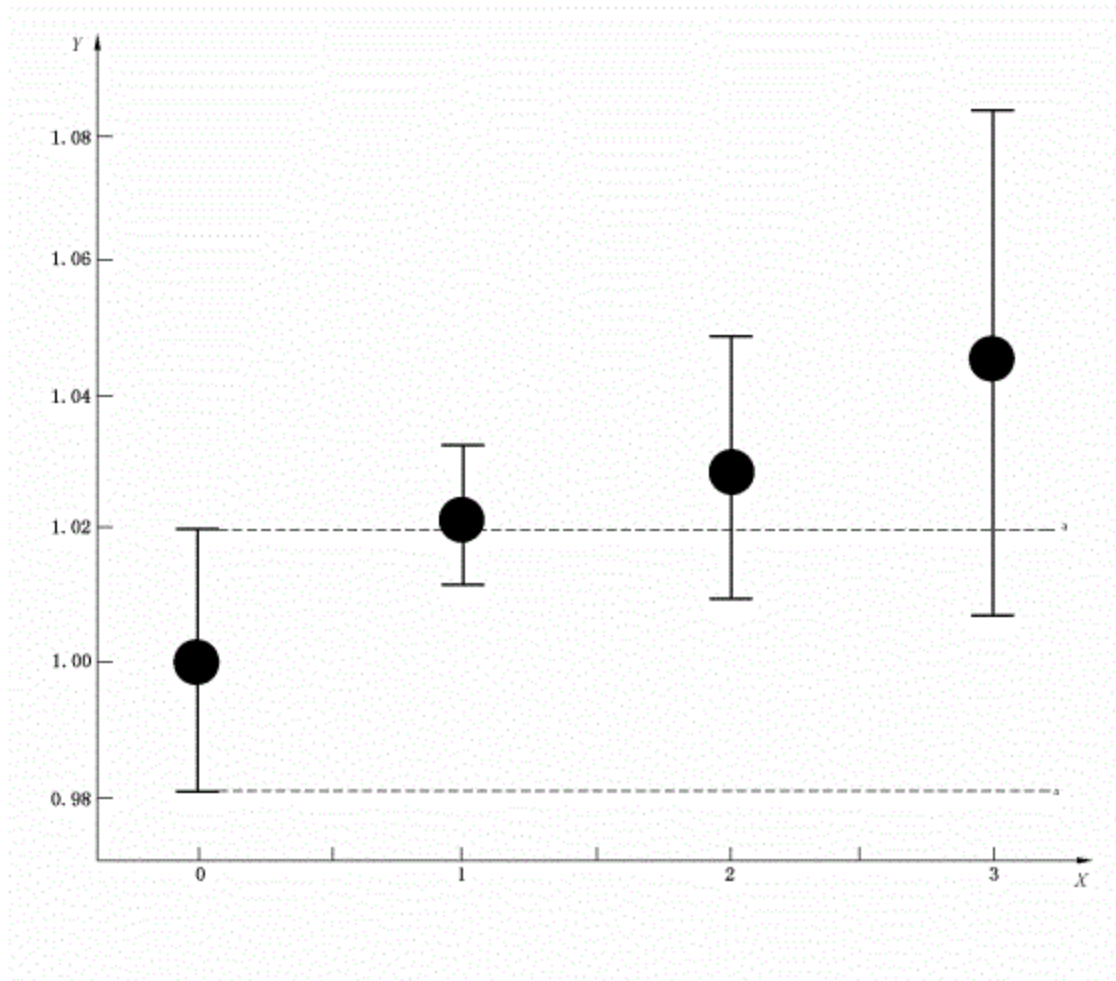
图 A.1 以及下面的例子说明了不确定度不可比时的情况。

在极限情况, $D = 2$, 即检验显示稳定性为临界状态时,对于标准测量不确定度比率的三种情况,不确定度可比性的影响由插图说明。不确定度比率的形式为 $F = u(x_0)/u(x_1)$, 其中假定 x_0 为 1, 而 $u(x_0)/x_0$ 为 0.01, 即 1%。

显示的比率为:

- $t_1 = 1$ 时 $F_1 = 0.5$ (第二次分析的不确定度是第一次分析的一半);
- $t_2 = 2$ 时 $F_2 = 1$ (第二次分析的不确定度等于第一次分析的不确定度);
- $t_3 = 3$ 时 $F_3 = 2$ (第二次分析的不确定度是第一次分析的两倍)。

这三种情况覆盖了相当广的不确定度比率范围。



说明：

X ——时间；

Y ——组成。

* k 为 t_0 时间、初次测量的不确定度的 2 倍(标准不确定度的 ± 2 倍)。

图 A.1 对于标准测量不确定度比率 $F = u(x_0)/u(x_1)$ 的三种情况，
在极限情况 $D = 2$ 时，稳定性统计检验

为再次说明这一影响，特给出两组数据实例。

示例 1：结果： $D = 1.87$ ，混合气体是稳定的。

i	t_0	t_1
x_i	200×10^{-9}	188×10^{-9}
$u(x_i)$	4×10^{-9}	5×10^{-9}

示例 2：结果： $D = 2.68$ ，混合气体是不稳定的。

i	t_0	t_1
x_i	200×10^{-9}	188×10^{-9}
$u(x_i)$	2×10^{-9}	4×10^{-9}

在评估混合气体稳定性时,重要的是应意识到,显著性差异不一定是由组分变化引起的,也可能是由仪器漂移、校准标准降级、分析过程之间的偏差、校准标准的偏差等因素引起的。因此,得到负面的检验结果(即显著性差异)时,应结合进一步的调查来确定显著变化或差别是由混合气体的降级引起的。

更多有关如何检验混合气体的稳定性以及用户和制造商在保证混合气体稳定性方面的责任的信息见 ISO/IEC 17025 以及 ISO 指南 35:2006 的第 8 章和 9.5。

参 考 文 献

- [1] ISO Guide 35:2006, Reference materials—General and statistical principles for certification
- [2] ISO 472:2013, Plastics—Vocabulary
- [3] ISO 6142-1, Gas analysis—Preparation of calibration gas mixtures—Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures
- [4] ISO 7504:2015, Gas analysis—Vocabulary
- [5] ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement—Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement(GUM:1995)
- [6] ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology—Basic and general concepts and associated terms(VIM)
- [7] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [8] IGC 161/16/E, Gas compatibility with aluminum alloy cylinders.
- [9] VDI 3490 Blatt3:1980, Messen von Gasen Prüfgase—Anforderungen für den Transfer.
- [10] Air Liquide Gas Encyclopedia. [viewed 2017-03-03]. Available at <http://www.airliquide.com/media/gas-encyclopedia>.
- [11] BAUMER D et al. Gase-Handbuch, Messer Griesheim GmbH.
- [12] COMPRESSED GAS ASSOCIATION INC. Handbook of Compressed Gases. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [13] SCHWEITZER Ph.A. Corrosion Resistance Tables; Metals, Nonmetals, Coatings, Mortars, Plastics, Elastomers and Linings, and Fabrics. Marcel Dekker.
-