

金美兰 赵建南 编著

标准气体 及其应用



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

T+31
J642

标准气体及其应用

金美兰 赵建南 编著

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

标准气体及其应用/金美兰, 赵建南编著. —北京:
化学工业出版社, 2003.6
ISBN 7-5025-4467-4

I. 标… II. ①金… ②赵… III. 气体纯物质-基
本知识 IV. TB91

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 040476 号

标准气体及其应用

金美兰 赵建南 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

http: //www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11 字数 294 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4467-4/TQ·1726

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

标准气体作为一种计量器具，已广泛应用于科学研究、环境监测、仪器仪表的校准、化工产品的检验等领域。随着科学技术的飞速发展，标准气体的需求量越来越大，研究、制备和使用标准气体的单位和人员也越来越多，而制备和分析标准气体的资料却分散在国内外的技术期刊、国际标准、国家标准和各生产科研单位的技术档案中，没有一本系统叙述有关标准气体的书籍，查阅起来很不方便。因此，编者根据有关从事标准气体的研究、制备和使用人员的要求，从国内外有关文献中收集了有关标准气体的制备、分析及其应用的资料，以及编者本人 20 多年从事标准气体研究的经验，编写此书，供研究、制备和使用标准气体的技术人员参考。

本书在编写过程中得到许多同行的支持和帮助。本书的第三章第二节中的数据及部分内容由张国贤同志提供，第三章第三节中的数据及部分内容由滕跃同志提供，化学工业出版社为本书的出版做了大量工作，在此一併表示感谢。

由于我们的知识水平有限，书中错误和不当之处在所难免，敬请广大读者指正。

编 者

2003 年 1 月

内 容 提 要

本书是一本系统地叙述有关标准气体的书籍。内容包括标准气体的制备方法、标准气体的分析方法及标准气体的应用。

本书内容丰富，实用性强。可供从事研究、制备和使用标准气体的技术人员参考。

杭州新世纪混合气体 有限公司

我单位已推出的十二种国家二级标准物质:

- ✧ 氮中氧标准物质
- ✧ 空气(氮)中异丁烷亚气体标准物质
- ✧ 氮中一氧化碳、氧化正氮、氧混合气体标准物质
- ✧ 氮中一氧化碳、丙烷混合气体标准物质
- ✧ 氩中氧、二氧化碳混合气体标准物质
- ✧ 氩中二氧化碳、氮混合气体标准物质
- ✧ 氮中二氧化碳、氧混合气体标准物质
- ✧ 氮中二氧化碳气体标准物质
- ✧ 氮中一氧化碳、氮、氧混合气体标准物质
- ✧ 空气中一氧化碳、二氧化碳、氢、甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、正丁烷二元及多元混合气体标准物质
- ✧ 氮中一氧化碳、二氧化碳、氢、甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、正丁烷二元及多元混合气体标准物质
- ✧ 氩中一氧化碳、二氧化碳、氢、甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、正丁烷二元及多元混合气体标准物质



单位名称: 杭州新世纪混合气体有限公司
地址: 杭州余杭仁和镇工业区
邮编: 311107
电话: 0571-88133958
总经理: 沈建林
手机: 13906512058
电子信箱: hzhqqt@mail.hz.zj.cn

目 录

第一章 绪论	1
第一节 基本概念	1
一、标准气体的定义	1
二、标准气体的定级与分类	1
三、标准气体的溯源体系	3
第二节 标准气体的作用与用途	4
一、标准气体的作用	4
二、标准气体的用途	5
第三节 标准气体的研制及申报	6
一、标准气体的研制	6
二、气体标准物质的申报	8
第四节 标准气体含量的几种表示方法	10
一、标准气体含量的表示方法	10
二、气体含量之间的一般换算	12
第五节 标准气体的比对	13
一、比对方法	13
二、比对结果	13
第二章 标准气体的制备方法	15
第一节 称量法	15
一、适用范围	15
二、所需设备	15
三、原理	17
四、包装容器的处理和材质的选择	20
五、原料气的选择与纯化	24
六、原料气的分析	38
七、配气前的准备及配气操作步骤	56
八、称量技术和充装技术	59

九、配气实例	65
十、称量法的不确定度	67
十一、标准气体的混匀技术	68
十二、标准气体的稳定性评价	69
十三、制备标准气体的注意事项	71
第二节 渗透法	89
一、适用范围	89
二、原理	89
三、几种渗透管结构和配气装置示例	90
四、气体输送管路和材料的选择	92
五、操作注意事项	93
六、不确定度	95
第三节 分压法	96
一、适用范围	96
二、所需设备	96
三、原理	96
四、注意事项	98
五、不确定度	99
第四节 扩散法	99
一、适用范围	99
二、原理和装置	99
三、操作条件	100
四、扩散率计算	100
第五节 静态容量法	101
一、适用范围	101
二、原理和装置	101
三、制备方法	101
四、不确定度	103
五、应用示例	104
六、配制实例	109
七、常温下呈液态的组分标准气体的计算	109
第六节 饱和法	111
一、适用范围	111

二、原理	111
三、操作步骤	112
四、不确定度的计算	113
五、相对不确定度的计算实例	114
第七节 其他制备方法	116
一、流量比混合法	116
二、指数稀释法	117
三、体积比混合法	117
第三章 标准气体的分析方法	118
第一节 气相色谱法	118
一、适用范围	118
二、选择检测器	118
三、选择色谱柱	136
四、定量方法	149
五、色谱分离的技术参数	155
六、几种重要的分离技术	156
七、气相色谱分析的计量学	159
八、色谱操作条件选择实例	161
九、用气相色谱仪分析气体的典型色谱图	165
十、气相色谱法分析标准气体的不确定度	198
第二节 化学发光法	199
一、原理	199
二、用 42C 氮氧化物分析仪分析标准气体	200
三、几种 NO _x 化学发光仪的性能	200
四、注意事项	201
第三节 非色散红外分析法	201
一、测量原理	201
二、分析结果	202
三、注意事项	203
第四节 其他分析方法	203
一、微量氧分析仪	203
二、微量水分析仪	207
第四章 标准气体的应用	209

第一节 标准气体的正确使用	209
一、气瓶及阀门的种类	209
二、标准气体的选择	209
三、标准气体的使用	210
四、废气的处理及注意事项	212
五、标准气体的储存与运输	213
第二节 安全管理法规及安全知识	214
一、危险化学品安全管理条例	215
二、中华人民共和国安全生产法	218
三、永久气体气瓶充装规定	219
四、气瓶安全监察规程	225
五、高压钢瓶的存放及使用中的安全注意事项	235
第三节 应用范围	239
附录	246
I 标准物质制造计量器具许可证申请书	246
II 标准物质证书封面格式	251
III 露点-体积分数 (10^{-6}) 换算表	252
IV 露点-绝对湿度 (g/m^3) 换算表	257
V 各种物质的蒸气压力数据	263
VI 国家一级气体标准物质目录	267
VII 国家二级气体标准物质目录	272
VIII 美国气体标准物质目录	308
IX 英国气体标准物质目录	312
X 法国气体标准物质目录	313
XI 德国气体标准物质目录	319
XII 日本气体标准物质目录	329
参考文献	337

第一章 绪 论

第一节 基 本 概 念

一、标准气体的定义

标准气体 (standard gases) 属于标准物质, 标准物质是高度均匀、性能稳定和量值准确的测量标准, 它们具有复现、保存和传递量值的基本作用, 在物理、化学、生物与工程测量领域中用于校准测量仪器和测量过程, 评价测量方法的准确度和检测实验室的检测能力, 确定材料或产品的特性量值, 进行量值仲裁等。大型乙烯厂、合成氨厂及其他石化企业, 在装置开车、停车和正常生产的过程中需要几十种纯气和几百种多组分标准混合气, 用来校准、定标生产过程中使用的在线分析仪器和分析原料及产品质量的仪器。标准气体还可用于环境监测、有毒有机物测量、汽车排放气体的测试、天然气 BTU 测量、液化石油气校正标准、超临界流体工艺等。标准气体视气体组分数分为二元、三元和多元标准气体。配气准确度的要求以配气不确定度和分析不确定度来表示, 比较通用的有 SEMI 配气允差标准, 但各单位均有企业标准。组分最低量值为 10^{-6} 级, 组分数可多达 20 余种。配制方法可采用称量法, 然后用色谱分析法或其他分析方法校核, 也可按标准传递程序进行传递。

二、标准气体的定级与分类

标准气体属于标准物质。国家标准物质管理办法及一级标准物质技术管理规范 JJG 1006—94 中规定, 标准物质分为两级, 与其相对应, 标准气体也分为两级, 即国家一级气体标准物质和二级气体标准物质。国家一级标准气体采用绝对测量法或用两种以上不同原理的准确可靠的方法定值。在只有一种定值方法的情况下, 用多个实验室以同种准确可靠的方法定值, 准确度具有国内最高水平,

均匀性在准确度范围之内，稳定性在一年以上，或达到国际上同类标准气体的水平，包装形式符合标准物质技术规范的要求。二级标准气体可以采用绝对法、两种以上的权威方法或直接与一级标准气体相比较的方法定值，准确度和均匀性未达到一级标准气体的水平，但能满足一般测量的需要，稳定性在半年以上，或能满足实际测量的需要，包装形式符合标准物质技术规范的要求。一级和二级标准气体必须经国家质量监督检验检疫总局认可，并颁发定级证书和制造计量器具许可证。

标准物质按其属性和应用领域分为 13 类，即：

- ① 钢铁成分分析标准物质；
- ② 有色金属及金属中气体成分分析标准物质；
- ③ 建材成分分析标准物质；
- ④ 核材料成分分析与放射性测量标准物质；
- ⑤ 高分子材料特性测量标准物质；
- ⑥ 化工产品成分分析标准物质；
- ⑦ 地质矿产成分分析标准物质；
- ⑧ 环境化学分析标准物质；
- ⑨ 临床化学分析与药品成分分析标准物质；
- ⑩ 食品成分分析标准物质；
- ⑪ 煤炭石油成分分析和物理特性测量标准物质；
- ⑫ 工程技术特性测量标准物质；
- ⑬ 物理特性与物理化学特性测量标准物质。

到目前为止，所申报的一级、二级标准气体只占三类，即：化工产品成分分析标准物质，环境化学分析标准物质及临床化学分析与药品成分分析标准物质。

按标准气体的用途和属性分类，又可分为以下五类：

- ① 仪器仪表校准用标准气体；
- ② 石油化工用标准气体；
- ③ 环境监测用标准气体；
- ④ 电力能源用标准气体；

⑤ 医疗卫生用标准气体。

三、标准气体的溯源体系

1. 化学成分量的溯源体系

国家或国际权威计量机构必须研究建立国家或国际计量基准。同时，建立物理量、化学成分量、工程特性量和其他测量领域有关量的溯源链以及维系溯源链的组织系统。化学成分量的溯源链可由图 1-1 来阐述。溯源链既有严密性，又有灵活性。比如例行分析工作者可根据对分析结果准确度水平的要求，选择不同等级的标准物质作为测量计量标准。化学成分量的溯源链是化学成分量溯源体系的科学基础，不同层次而又相互联系的组织机构是化学成分量溯源

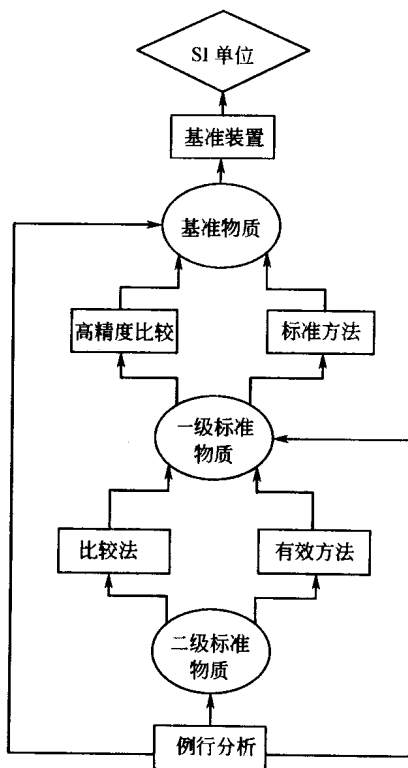


图 1-1 化学成分量溯源链

体系的组织保证，协调一致的技术规范或法规是化学分量溯源体系的技术条件。三位一体构成国家和国际化学分量溯源体系。

2. 标准气体的量值传递

目前作为标准气体的制备或研究单位，应当使所制备的标准气体符合标准物质技术规范的要求并严格履行审批手续，获得标准气体生产许可证和定级证书，使量值纳入国家溯源体系，保持量值的一致性。同时，国家法定计量、质量部门应定期对标准气体制备单位实行定期监督检查，并对市场上销售的标准气体进行市场抽查检验，进一步建立和完善国家和地方标准气体监督管理机构和标准气体发放网络，保证各标准气体制备单位量值都能溯源到国家最高标准物质计量单位。

第二节 标准气体的作用与用途

随着经济与科学技术的快速发展，标准气体的用途日渐广泛，需求量急剧增加。在石油天然气开发、化学工业、环境监测、食品工业、肥料工业、公安交通、国防航空、建筑家居、环境监测以及科学研究等领域的应用十分广泛。尤其是各种环境监测（包括大气环境、建筑家居环境等）、石油化工以及公安交通等部门。据不完全统计，仅中国石化公司乙烯工业领域，每年所需的标准气体总价值在 2000 万元以上。1999 年全国气体产品销售量为 180 亿元，2000 年为 200 多亿元，其中标准气体的需求量也在大幅度上升。

标准气体作为气体分量值的计量标准，在气体生产、贸易、石化等行业的应用中发挥着独特的规范和保证质量的作用，能够产生巨大的经济效益和社会效益。标准气体的作用与用途可归纳为以下几点。

一、标准气体的作用

(1) 建立测量的溯源性 气体标准物质具有良好的均匀性和稳定性，能保存物质的化学成分与特性量值，并在不同空间和时间传递其量值。因此可以通过应用标准气体，使各种实际测量的结果获得计量的溯源性。

(2) 保证测量结果准确一致 标准气体可用来校准或检定测量仪器, 评价测量过程与各种测量的质量, 从而保证不同时间与空间测量结果的一致性。

(3) 进行量值的传递 标准气体是进行量值传递、实现测量结果准确一致的一种手段。通过不同等级的标准气体, 依次将国际单位制基本单位的量值传递到实际测量中去, 以保证测量结果的准确性。

(4) 促进测量技术和质量监督工作的发展 标准气体为保证产品质量与检验结果的一致性, 保证技术监督工作的科学性、权威性和公正性起到了重要的作用。在新仪器的定型鉴定、质量检验机构的计量认证、实验室认可, 国家和行业气体产品标准的制定、验证和实施, 都离不开标准气体。

二、标准气体的用途

(1) 用于气体产品质量控制 为了保证生产的气体产品质量符合国家标准或行业标准, 必须定期对产品进行日常监督检验, 而大多数气体分析仪器是相对测量的仪器, 必须用标准气体为定量标准, 以保证测量结果的准确性。

(2) 用于仪器仪表的检定与校准 现代化的生产过程, 从原料的检验, 生产流程的控制, 直到最后产品质量的检验与评估, 都离不开各种类型的仪器仪表。为了保证高效与高质量的生产, 需要定期使用各种标准气体对其仪器仪表进行检定或校准, 特别是在线仪器仪表经长期使用或修理以后, 更需要用标准气体来校准刻度。

(3) 用于大气环境污染监测 随着环境污染的日趋严重, 治理环境污染的问题迫在眉睫。各个国家都制定了环境保护法、环境标准和居住区大气中有害物质的最高容(允)许浓度等。因此, 环境的监测与治理、大气污染的评价更为重要。为了保证监测的准确性, 治理的有效性, 需要量值准确可靠的标准气体定期校准监测的各类仪器仪表。

(4) 用于医疗卫生及临床化验 近年来, 我国标准气体已开始应用于医疗卫生与临床化验中, 如血液气体分析、肺功能测定、细

菌培养、呼吸代谢测定、放射性示踪器、外科激光手术、孕妇分娩等方面。

(5) 用于建筑家居环境监测 随着人们生活水平的提高,人们对建筑家居的装饰要求越来越高,室内建筑装饰装修材料中的有害物质必须严格控制,准确检测,如苯、甲醛、氨等。要准确测定家居环境中有害气体的含量,需要有相应的标准气体来校准仪器。

第三节 标准气体的研制及申报

一、标准气体的研制

用于统一量值或作为测量标准用的标准气体应按照国家标准物质管理办法中一级、二级标准物质的定级条件有计划、有目的的进行研制。

(一) 标准物质的定级条件

1. 一级标准物质

① 用绝对测量法或两种以上不同原理的准确可靠的方法定值。在只有一种定值方法的情况下,用多个实验室以同种准确可靠的方法定值。

② 准确度具有国内最高水平,均匀性在准确度范围之内。

③ 稳定性在一年以上,或达到国际上同类标准物质的先进水平。

④ 包装形式符合标准物质技术规范的要求。

2. 二级标准物质

① 用与一级标准物质进行比较测量的方法或一级标准物质的定值方法定值。

② 准确度和均匀性未达到一级标准物质的,但能满足一般测量的需要。

③ 稳定性在半年以上,或能满足实际测量的需要。

④ 包装形式符合标准物质技术规范的要求。

(二) 标准气体的研制过程

标准气体的研制过程可分为原料气的纯度分析;称量法或分压

法制备；气相色谱、化学发光等高精密分析方法标定；性能考察及包装条件等四个环节。

1. 原料气的纯度分析

原料气的纯度分析是一项基础性的研究工作，它直接影响称量法的定值结果。对原料气的分析要解决三个问题，即主体含量、稀释气体中欲配组分的含量和对欲配组分构成干扰的组分含量。如欲配制 1×10^{-6} mol/mol 的氮中一氧化碳标准气体，为了保证 1% 的不确定度，则要求高纯氮中一氧化碳的含量小于 3×10^{-9} mol/mol，这个要求是相当苛刻的，由此必然衍生出对气体分析技术和纯化技术的研究。从这点考虑，在标准气体制备过程中，对分析技术以及纯化技术的要求是相当高的。

2. 称量法或比较法定值

应当指出必须实施一系列技术保证才能使称量达到客观可达到的最高称量准确度。从硬件设备方面考虑，因为要称量气体充入气瓶前后的质量变化，故要求天平有足够的载荷和较微小的感量。从操作技术上考虑，气瓶和阀门的选择、内壁的处理、玷污的避免、称重方法的设计、称量过程中气瓶表面状态的变化、气瓶容积的变化导致浮力变化对称量的影响等一系列因素都必须认真对待，予以合理的考察和评价。

3. 比较法定定

建立各种原理的精密而准确的分析方法是标准气体研制环节不可缺少的部分。它除承担原料气的纯度分析以及标准气体稳定性考察外，对标准气体定值的可靠性和不确定度等具有重要的复现意义。

4. 性能考察和包装

从理论和实践两方面都可以证实，标准气体的量值变化都是在制备初期较为明显。因为无论是吸附还是反应，初期由于内壁存在较多的活性，物理和化学吸附等过程还未达到平衡，故考察周期可在开始时短，以后可适当延长，直到看出明显变化或达到需要的有效期。一般对一级标准气体至少为一年，二级标准气体至少为半年。