

高准确度气体标准物质研发平台的建立和应用

王德发¹ 吴海¹ 胡树国¹ 刘沂玲¹ 周泽义¹ 马浩淼¹ 毕哲¹ 张体强¹ 王红红¹

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要: 气体标准物质广泛应用于气体分析仪器的计量校准, 本文介绍了一套自主建立的高准确度气体标准物质研发平台, 包括高精度气体充装设备、气瓶质量精确称量系统、气瓶体积膨胀精确测量装置、以及标准物质定值和不确定度计算软件。利用该平台制备定值的气体标准物质具有良好的一致性和准确性, 不同浓度空气中二氧化碳标准物质的线性回归残差优于 0.002%, 空气中二氧化碳和空气中甲烷标准物质在国际关键比对中取得了良好的等效度, 与比对参考值的偏差分别为 0.023 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.40nmol/mol, 显著优于国际气象组织提出的可比性目标要求。该平台可以支撑我国高准确度气体标准物质的自主研发, 满足行业需求。

关键词 气体标准物质; 称量法; 定值; 校准

中图分类号: TH89 **文献标识码:**

Establishment and Application of a Research and Development Platform for High-Accuracy Gas Reference Materials

WANG Defa¹ WU Hai¹ HU Shuguo¹ LIU Yiling¹ ZHOU Zeyi¹ MA Haomiao¹ BI Zhe¹

ZHANG Tiqiang¹ WANG Honghong¹

(1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: Gas reference materials are widely used in the metrological calibration of gas analysis instruments. This paper introduces a self-developed research and development platform for high-accuracy gas reference materials, including high-precision gas filling equipment, high-accuracy weighing system for cylinder mass, accurate measurement device for gas cylinder volume expansion, and calculation software for characterization of gas reference material and uncertainty evaluation. Gas reference materials prepared by this platform have good consistency and accuracy. The linear regression residuals of reference materials of carbon dioxide in air with different concentrations were better than 0.002%. Reference materials of carbon dioxide in air and methane in air have both achieved good equivalency in international key comparisons, and the deviations from the comparison reference values were 0.023 $\mu\text{mol/mol}$ and 0.40nmol/mol respectively, much better than the compatibility goals proposed by the International Meteorological Organization. This platform can support the independent research and development of high-accuracy gas reference materials in China for industry needs.

Keywords: Gas reference material; Gravimetric method; Characterization; Calibration

1 引言

温室气体浓度监测、环境空气质量监测、天然气成分检测、有毒有害气体泄漏预警等众多领域都涉及到气体成分的测量, 为了获得准确的测量结果, 需要借助气体标准物质对仪器进行校准、对方法进行验证、对测量过程进行期间核查。可以说气体标准物质的量值准确对

于获得可靠的气体测量结果发挥了至关重要的作用。例如 2022 年国际气象组织的温室气体公报显示^[1]，2021 年全球大气中二氧化碳浓度为 $415.7 \pm 0.2 \mu\text{mol/mol}$ ，甲烷浓度为 $1908 \pm 2 \text{nmol/mol}$ ，过去 10 年全球大气中二氧化碳浓度平均年增长 $2.46 \mu\text{mol/mol}$ ，甲烷浓度平均年增长 9.2nmol/mol 。为了精确测量大气中的温室气体浓度变化，国际气象组织提出^[2]对于北半球二氧化碳测量的可比性目标是 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ ，甲烷测量的可比性目标是 2nmol/mol 。这就对校准测量仪器用到的气体标准物质提出了很高的要求，标准物质的准确性首先要优于该可比性目标。国际计量界认为^[3]二氧化碳气体标准物质的准确性要达到 $0.025 \mu\text{mol/mol}$ 的水平，甲烷气体标准物质的准确性要达到 0.5nmol/mol 的水平，才能更好的支撑大气中温室气体测量仪器的计量校准。研制高准确度气体标准物质是当前气体计量领域的挑战和研究热点之一。

气体标准物质的制备有称量法^[4-8]、微量转移法^[9]、注射法^[10]、动态发生法^[11]和动态稀释法^[12]等多种手段。称量法制备的气体标准物质承装于气瓶中，方便携带和使用，因而得到了广泛的应用。图 1 展示了气体标准物质称量法制备的基本流程，从中可以看出精确操控气体加入过程和准确计算气体加入质量对于制备高准确度气体标准物质非常重要^[13-16]。

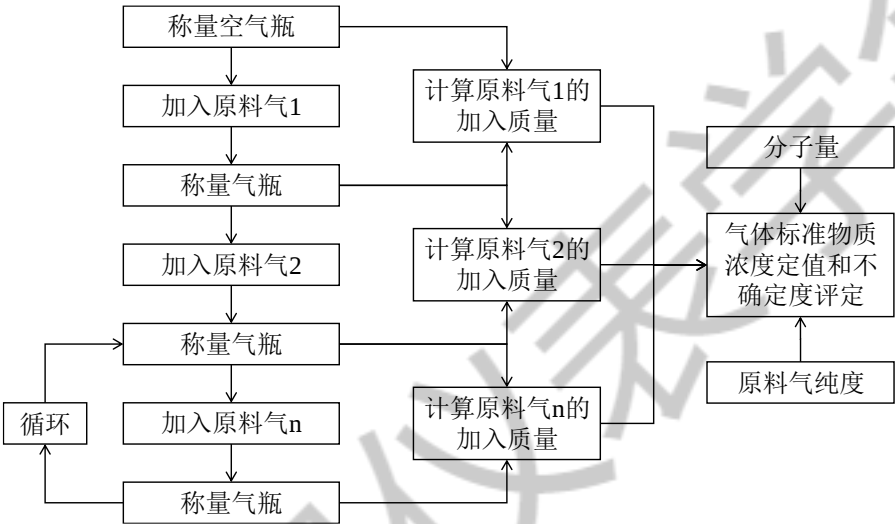


图 1 气体标准物质制备流程示意图

精确操控气体加入过程，依赖于高精密度的气体充装设备，避免残余气体和空气的干扰；而准确计算气体加入质量的前提是对承装气体标准物质的气瓶质量进行精确称量。该称量过程受到天平示值漂移、气瓶在空气中的浮力等因素的影响，由此可见研发高精度气体充装设备、建立气瓶精确称量方法、准确修正空气浮力影响等是组建一个高精度气体标准物质研发平台的关键所在。本文介绍了一套自主建立的高精度气体标准物质研发平台，包括高精度气体充装设备、气瓶质量精确称量系统、气瓶体积膨胀精确测量装置、以及标准物质定值和不确定度计算软件，实现了气体标准物质的精准制备，研制的标准物质表现出极好的量值一致性和定值准确性，在国际计量局组织的国际关键比对中取得了等效度，比对偏差和不确定度都进入世界先进行列。

2 平台搭建

2.1 高精度气体充装设备

国内气体充装设备中的管道抽真空系统，通常使用单路机械泵，极限真空度仅能达到 $1 \times 10^{-3} \text{mbar}$ 附近，对于管道的清洁能力有限。机械泵虽然抽速大、适用于批量化快速生产，

但是由于真空度低，在大抽速下，难以发现设备管道上出现的微漏问题，而空气中的水、氧一旦漏入管道中，会伴随气体充装过程进入气瓶，从而干扰气瓶内目标组分的稳定性，尤其是活泼性气体组分，例如一氧化氮遇氧会反应、二氧化氮遇水会反应，导致气体标准物质质量值不准确。

国外先进计量院的气体标准物质充装设备普遍采用单分子泵真空系统，其优点是可以实现高真空度，例如 $1 \times 10^{-6} \text{mbar}$ ，可去除管道内残余气体干扰、及时发现并排除微漏的发生。但由于充装设备要向气瓶内充入不同种类的原料气体，需要充装设备频繁进行“高压-高真空切换”。采用单分子泵系统，在切换时，难免高压气体冲击高速旋转的分子泵叶片，导致叶片转速下降、真空度急速降低，再用较长的时间才能恢复到之前的高真空状态，工作效率低；另外，高压气体有击坏分子泵的风险，虽然可以采用先停泵、再放气的操作来保护分子泵，但是分子泵重新启动到实现高真空度，需要消耗的时间更长；还有一个缺点是，当操作腐蚀性气体时，大量气体进入分子泵有可能会腐蚀叶片或泵体。

为解决以上问题，本研究开发了“二阶真空加热气体高效无干扰充装设备”（如图2所示），并获得国家发明专利授权（ZL201410838173.0）。二阶真空包括一个涡轮分子泵系统和一个防腐隔膜泵系统，两个系统并联接入充装设备的气体管道中，将“高压-高真空切换”改进为“高压-低真空-高真空切换”，其优点是通过防腐隔膜泵可以快速将大量气体先抽掉，再切换至高真空时，只有少量气体进入分子泵，不会冲击分子泵叶片，真空度降低有限，所以可快速恢复到高真空状态。而且防腐泵可以抽掉大部分腐蚀性气体，避免其腐蚀分子泵系统。此外，充气装置还增加了伴热功能，通过加热气体管道，增加管道内残留气体和吸附气体的排出速度；采用数字气体压力计代替传统指针压力计接入气体管道，进一步减少死体积；这些改进也有助于提高抽真空效率。该设备具有无残留、无干扰、密封性好、死体积小、真空度高、抽气速度快等优点，可实现气体标准物质高效、快速、无干扰的精准充装制备，可满足国内高精度气体标准物质大批量产业化生产需要。

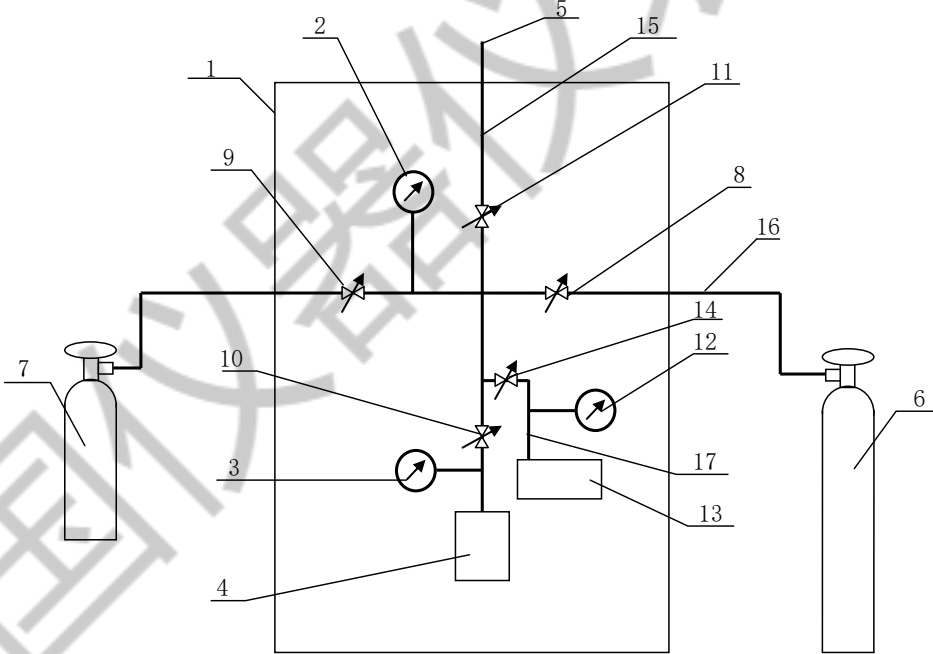


图2 高精度气体充装设备示意图

其中：1 装置面板，2 数字气体压力计，3 高真空计和显示表，4 涡轮分子泵，5 废气排放口，6 原料气气瓶，7 气体标准物质产品气瓶，8 原料气入口截止阀，9 原料气出口截止阀，

10 高真空抽气口截止阀, 11 废气排放口截止阀, 12 低真空计和显示表, 13 防腐隔膜泵, 14 辅助真空抽气口截止阀, 15 排气管道, 16 入气管道, 17 抽气管道。

2.2 气瓶质量精确称量系统

气体质量的测量是通过称量充气前后承装气体标准物质的气瓶质量, 根据前后称量的质量差计算得到的。而称量气瓶质量, 离不开天平, 使用高精度天平 (例如质量比较仪) 称量, 虽然可以获得更高的精度, 但是天平示值的漂移会影响称量结果的准确性。常规解决方案是采用替代法称量, 既承装气体标准物质的样品气瓶与参考气瓶交替称量, 因为参考气瓶质量不变, 所以理论上讲可以消除天平示值漂移的影响, 并且充气前后样品气瓶与参考气瓶的质量差会发生变动, 根据这个质量差的变化可以计算样品气瓶中气体的质量。但是手动实现交替称量, 因为人为操作随机性影响大, 人体温度和人呼出气体湿度改变了称量环境等因素的存在, 导致这种替代称量的效果并不理想。

为解决该问题, 本研究开发了国内首个气瓶质量替代法自动称量系统 (如图 3 所示), 该系统主要由高精度质量比较仪和气瓶自动操控系统组成。高精度质量比较仪可以显示 1mg 的质量示值分辨力, 气瓶自动称量操控系统可以实现将样品气瓶和参考气瓶自动交替放置到质量比较仪的称量托盘上, 无需人为操作, 避免了人为干扰。实验室人员只需将气瓶放到自动操控系统上, 关闭称量系统的防风罩, 在电脑上设定交替称量的流程, 系统即会按照设定流程自动称量样品气瓶和参考气瓶, 自动记录称量数据、称量时间和称量环境状况 (温度、湿度和大气压力)。该设备不仅实现了样品气瓶和参考气瓶的交替称量, 消除示值漂移影响, 而且通过自动化实施, 减少了手工操作产生的人为干扰, 称量精度到 1mg 的国际先进水平^[3], 大大降低称量环节的不确定度, 为气体质量的精准测量提供了有力工具。

基于该称量系统本研究还开发了气瓶中气体质量的精确计算公式^[15], 用于研制气体标准物质时气体质量的准确计算。该公式显示气体质量的计算不仅要基于充气前后样品气瓶与参考气瓶质量差的变动值, 而且还应考虑样品气瓶充气后体积膨胀导致的空气浮力的影响。



图 3 气体质量精确称量系统实物图

2.3 气瓶体积膨胀精确测量装置

称量法制备气体标准物质的关键之一是气体质量的精确测量。由于气体没法在天平上直接称量, 所以将气体充入气瓶, 称量充气前后气瓶的质量差, 来计算气体的质量。不同质量的气体充入气瓶中, 瓶内气体压力增加的幅度不同, 气瓶体积膨胀量也会不同, 导致气瓶的空气浮力不同, 进而对气瓶质量称量产生影响, 因此需要对气瓶膨胀量精准测算。

国际标准^[17]建议气瓶膨胀产生的浮力影响为：5L 气瓶、15MPa、体积膨胀 20mL、浮力影响 23.8mg、不确定度 13.7mg；A.Alink^[14]认为：5L 气瓶、12MPa、体积膨胀 12mL，浮力影响 14.4mg。这些数据差异明显，而且都是高压充气的最大膨胀量，缺乏低压充气的膨胀数据，更重要的是，如此大的影响已成为气体质量测量的最大不确定度来源。Oh 等人^[18]实际测量了不同充气压力下的气瓶膨胀量，但是采用逆向模拟法，即放出气瓶内已充入的气体，测量气瓶体积的收缩量，测量重复性约 10%（9.5L 气瓶（ 24 ± 2 ）mL；6.1L 气瓶（ 15 ± 2 ）mL），精度略显不足。但问题是国产气瓶规格尺寸与国外气瓶显著不同，不宜直接使用国外数据，而国产气瓶的充气膨胀率参数在我国尚属空白。

本研究建立国内首个完全正向模拟气体充气过程的气瓶体积膨胀精准测量装置（如图 4 所示），并获得国家发明专利授权（ZL201510417329.2）。该装置首次将移液管用于液面上升的测量，在水槽侧面设计 L 型支管，支管中插入 0.1mL 精度移液管，同时密封水槽的顶部和移液管与支管的连接处，让气瓶充气膨胀后，挤出的液体全部进入移液管，通过液面上升至移液管的不同刻度，可以精准测量出液体的挤出体积，即气瓶的膨胀量。操作时将气瓶至于装置的水槽中，模拟不同压力的充气过程，当充入不同压力的气体时，可以获得不同的膨胀量，为精确测得气瓶体积膨胀量、修正气瓶称量时的空气浮力影响，缩小测量不确定度，奠定了基础。

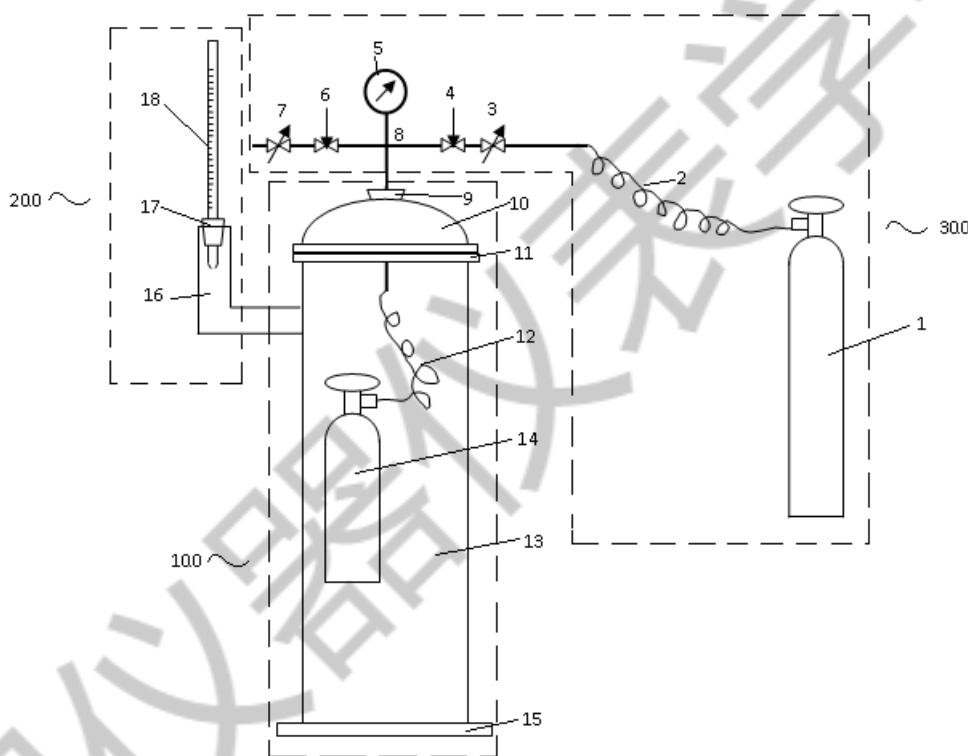


图 4 气瓶体积膨胀精确测量装置示意图

其中：100 水仓部分，200 液面测量部分，300 充气控制部分，1 瓶装高压气源，2 充气管路，3 入口截止阀，4 入口针阀，5 压力表，6 出口针阀，7 出口截止阀，8 放气管路，9 水仓密封塞，10 水仓上盖，11 密封法兰，12 待测瓶管道，13 水仓主体，14 待测气瓶，15 水仓底座，16 水仓支管，17 支管密封塞，18 高精度移液管。

2.4 气体标准物质浓度定值和不确定度计算软件

准确测量气瓶中加入气体的质量，是称量法制备气体标准物质的关键环节，但是基于气瓶中加入了不同原料气体的质量，如何对气体标准物质浓度进行定值和不确定度评定亦是称量法制备气体标准物质的重要部分。这里涉及复杂的计算问题，计算使用的参数包括原料气体加入质量、原料气体纯度（含杂质浓度）和各组分分子量。例如对于一个简单的二元混合气体标准物质，参数总量有几十个，而对于复杂的多元混合气体标准物质，参数总量可能达几百个，手工计算复杂气体标准物质的浓度量值时非常不方便。另外计算浓度量值的不确定度时，需要推导每个参数的灵敏系数，对于复杂气体标准物质，参数量大，灵敏系数的手工计算更加繁琐。在本软件研发之前，国内普遍使用简化公式^[19]，而国际标准^[17, 20]推荐的算法因为参数多、计算复杂未在国内得到应用。

本研究基于组合函数偏微分方法，获得了气体标准物质浓度定值及不确定度评定的详细算法，公开了灵敏系数推导的详细过程、得出明确的计算公式^[21]，开发了实用的计算软件（如图 5 所示），获得软件著作权（软著登字第 0796866 号）。该软件系统解决了多原料、多组分气体标准物质的浓度定值和不确定度评定难题，可在“分分钟”内同步完成所有组分的浓度和不确定度计算，为高效研发复杂气体标准物质奠定了基础。

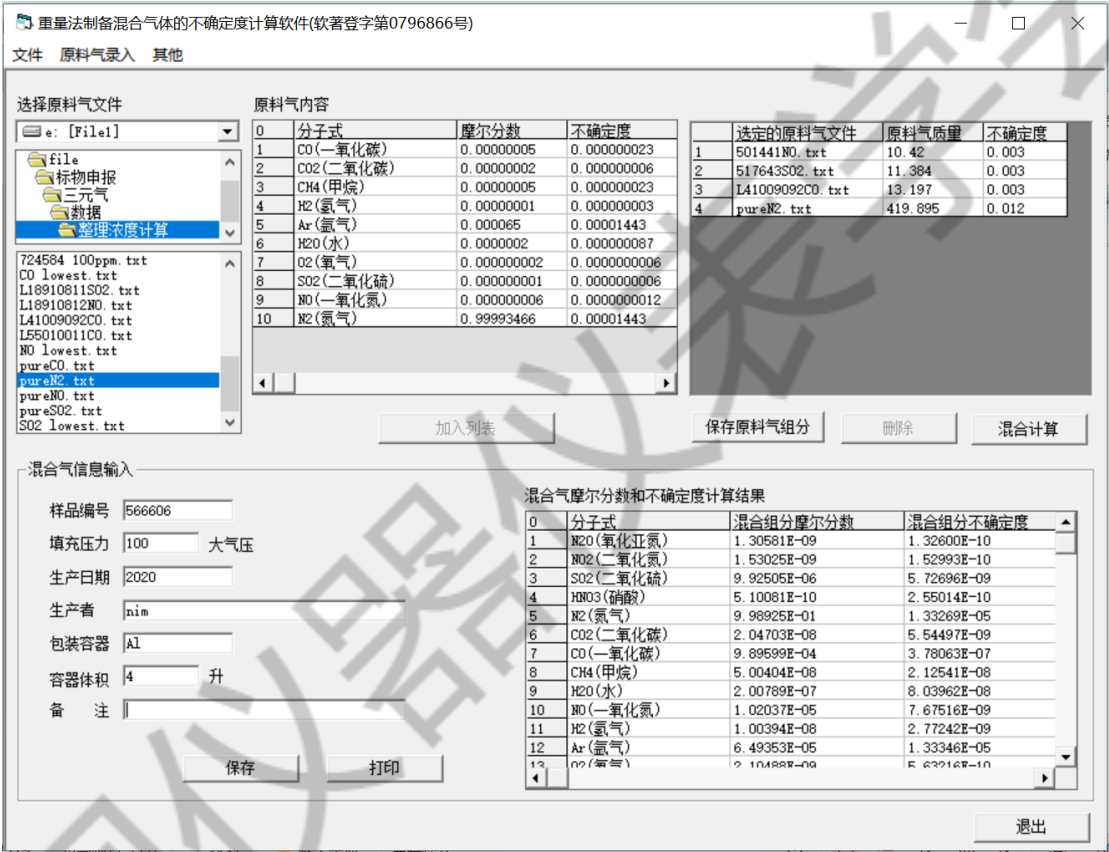


图 5 气体标准物质浓度和不确定度计算软件界面

3 应用效果

3.1 气体充装设备性能

启动气体充装设备，当真空计的示值稳定后，记录分子泵的极限真空度。打开高真空截止阀，当真空计的示值稳定后，记录充气管道的真空度。再向充气管道内充入 3MPa 左右的氮气，气体排空和防腐隔膜泵初抽真空后，打开高真空截止阀，同时启动秒表，随着时间延长真空度逐渐提升，在三个不同的真空度节点记录所需要的时间。重复充气 3 次，记录 3

次抽真空所需要的时间。将充气管道伴热组件分别调节到 60℃和 100℃，当温度稳定后，记录一分钟内温度计示值的波动情况，计算示值与设定值的差值，将该差值绝对值的最大值除以温度设定值，作为为温度稳定性评价的依据，详见公式（1）。真空度测量数据见下表 1，温度测量数据见下表 2。

$$dT = |T - T_0|_{\max}/T_0 \quad (1)$$

式中：dT——温度稳定性；T——温度计示值，℃；T₀——温度设定值，℃。

表 1 气体充装设备真空度测量数据

分子泵极限 真空度/mbar	充气管道真 空度/mbar	真空度节点 /mbar	抽真空所用时间/s		
			测试 1	测试 2	测试 3
7.4×10 ⁻⁸	3.4×10 ⁻⁷	8.6×10 ⁻⁷	20	17	23
		4.6×10 ⁻⁷	52	42	49
		3.4×10 ⁻⁷	117	93	96

表 2 气体充装设备温度测量数据

温度设定值 T ₀ /℃	温度计示值 T 最大值/℃	温度计示值 T 最小值/℃	温度稳定性 dT
100	100.3	99.7	0.30%
60	60.1	59.8	0.33%

从表 1 和表 2 的数据可以看出，该装置的极限真空度达到 3.4×10⁻⁷ mbar，充放气后 2 分钟内可复现该真空度，充气管道加热稳定性优于 0.4%。

3.2 气瓶质量精确称量系统性能

选取实验室内两只国产铝合金气瓶，一只作为承装气体标准物质的样品气瓶，另一只作为参考气瓶，分别放置在称量系统的两个不同的称量工位上，静置半小时后，设定并启动自动称量程序。两只气瓶自动交替称量，每只气瓶系统自动记录 3 个天平稳定后的示值。示值的平均值为该气瓶的称量值，样品气瓶与参考气瓶的称量值做减法得到样品气瓶与参考气瓶的质量差，具体算法见公式（2），并计算 6 组质量差的标准偏差，结果见表 2。

$$d_i = s_i - (r_i + r_{i+1})/2 \quad (2)$$

式中：d_i——样品气瓶与参考气瓶的质量差，g；s_i——样品气瓶称量示值的平均值，g；r_i, r_{i+1}——参考气瓶前后两次称量示值的平均值，g。

表 3 气瓶自动称量数据

序号	气瓶	示值 1/g	示值 2/g	示值 3/g	示值平均值/g	d/g
r ₁	参考	5030.568	5030.568	5030.568	5030.5680	
s ₁	样品	4722.017	4722.016	4722.016	4722.0163	-308.5523
r ₂	参考	5030.570	5030.569	5030.569	5030.5693	
s ₂	样品	4722.015	4722.015	4722.015	4722.0150	-308.5528

r ₃	参考	5030.567	5030.566	5030.566	5030.5663	
s ₃	样品	4722.014	4722.014	4722.014	4722.0140	-308.5528
r ₄	参考	5030.567	5030.567	5030.568	5030.5673	
s ₄	样品	4722.015	4722.015	4722.015	4722.0150	-308.5532
r ₅	参考	5030.569	5030.569	5030.569	5030.5690	
s ₅	样品	4722.016	4722.016	4722.016	4722.0160	-308.5522
r ₆	参考	5030.567	5030.567	5030.568	5030.5673	
s ₆	样品	4722.016	4722.016	4722.016	4722.0160	-308.5527
r ₇	参考	5030.570	5030.570	5030.570	5030.5700	
d_i 的平均值 g						-308.5527
d_i 的标准偏差 g						0.0004

表 3 中数据显示样品气瓶与参考气瓶质量差测量的重复性为 0.4mg，显著小于只考察样品气瓶示值的重复性（0.9mg）或参考气瓶示值的重复性（1.3mg），说明该气瓶质量精确称量系统采用替代法称量具有良好的重复性。

3.3 国产气瓶的充气膨胀率测量

将抽真空处理好的国产 10L 铝合金气瓶放入气瓶体积膨胀测量装置的水仓中。向水仓中加满水，让高精度移液管内的液面刚好处于支管密封塞的上面，盖上水仓密封塞，静置 40 分钟后。缓慢向气瓶中充入氮气，至不同的压力，记录移液管内液面升高后的刻度，液面所在刻度的差值为气瓶体积膨胀量。将充气压力（横坐标 x）与气瓶体积膨胀量（纵坐标 y）做线性拟合，拟合曲线的斜率为气瓶充气膨胀率的测量值，结果见表 4 和图 6。

表 4 气瓶充气膨胀测量数据

充气压力/bar	液面所在刻度/mL	气瓶体积膨胀量/mL
0.0	10.8	0.0
3.8	11.5	0.7
9.8	12.6	1.8
21.3	14.6	3.8
32.5	16.7	5.9
40.4	18.0	7.2
51.5	20.0	9.2
62.4	22.1	11.3
71.4	23.9	13.1
78.4	25.2	14.4
89.3	27.0	16.2
103.6	29.4	18.6

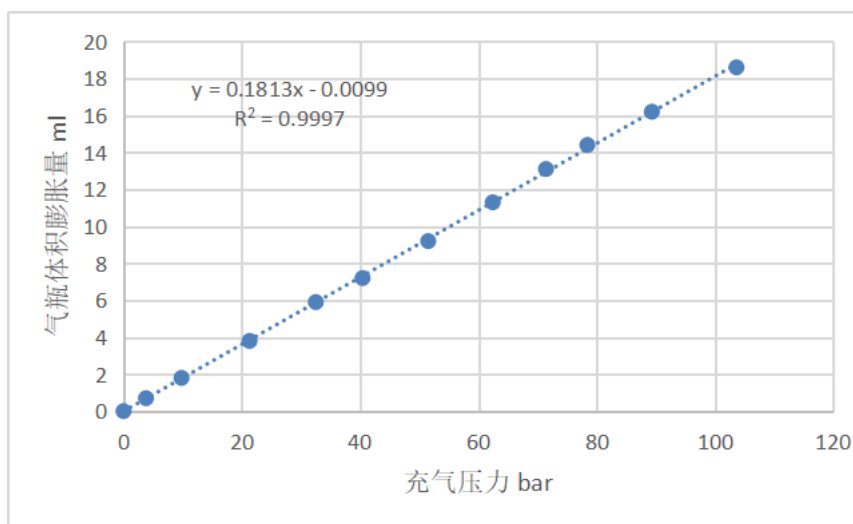


图 6 气瓶体积充气膨胀率拟合曲线

结果显示,该气瓶体积膨胀测量装置可以精确测量不同充气压力下气瓶体积膨胀量,对于被测的 10L 铝合金气瓶,充气压力与膨胀量的拟合曲线为 $y=0.1813x-0.0099$,被测气瓶的充气膨胀率为 0.1813mL/bar。该装置还测量了国产 2L、4L 和 8L 铝合金气瓶,充气膨胀率测量结果分别为 0.0526mL/bar、0.1101mL/bar 和 0.1882mL/bar,测量不确定度为 0.01mL/bar^[22]。这些数据表明:1) 不同类型气瓶的充气膨胀率不同,若想精准修正空气浮力对气瓶质量称量的影响,应仔细测量该类气瓶的充气膨胀率;2) 对于一种气瓶,其充气后体积的膨胀量与充入的气体压力基本呈线性关系,因此当获得充气膨胀率后,可以用于计算不同充气压力下的体积膨胀量,而无需再实际测量;3) 国产气瓶的充气膨胀率量值与国外文献报道的数据显著不同^[14,17,18],实际工作中不建议直接使用这些报道的数据;4) 通过实际测量获得的气瓶充气膨胀率的不确定度也显著小于国外文献报道的数据^[14,17,18],由此对气体质量测量结果的不确定度贡献也显著减小,可以从 5mg 降低到 1mg^[22]。

3.4 制备气体标准物质的一致性

采用本研究建立的气体标准物质研发平台,制备 3 瓶不同浓度的空气中二氧化碳气体标准物质,根据制备过程数据,采用气体标准物质浓度定值和不确定度计算软件为每瓶标准物质的浓度进行定值。采用光腔衰荡光谱仪依次测量这些气体标准物质,当光谱仪示值稳定后,记录仪器 1 分钟内 30 个示值的平均值作为光谱仪的响应值,将浓度定值(横坐标 x)与光谱仪响应值(纵坐标 y)做线性拟合,得到每瓶气体浓度的回归值(见公式 3),将回归值与浓度定值相比较,获得残差(见公式 4)和相对残差(见公式 5),结果见表 5 和图 7。

$$x' = (y - a)/b \quad (3)$$

$$d = x' - x \quad (4)$$

$$d_r = d/x \quad (5)$$

式中: x' ——回归值, $\mu\text{mol/mol}$; y ——分析仪响应值, $\mu\text{mol/mol}$; a ——线性拟合的截距; b ——线性拟合的斜率; x ——制备值, $\mu\text{mol/mol}$; d ——残差, $\mu\text{mol/mol}$; d_r ——相对残差。

表 5 一致性测量结果

气瓶编号	浓度定值 / $\mu\text{mol/mol}$	响应值 / $\mu\text{mol/mol}$	回归值 / $\mu\text{mol/mol}$	残差 / $\mu\text{mol/mol}$	相对残差
------	-------------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	------

9064	380.026	379.3068	380.0320	0.0060	0.0016%
9053	480.428	479.4885	480.4202	-0.0078	-0.0016%
9060	801.305	799.7152	801.3069	0.0019	0.0002%

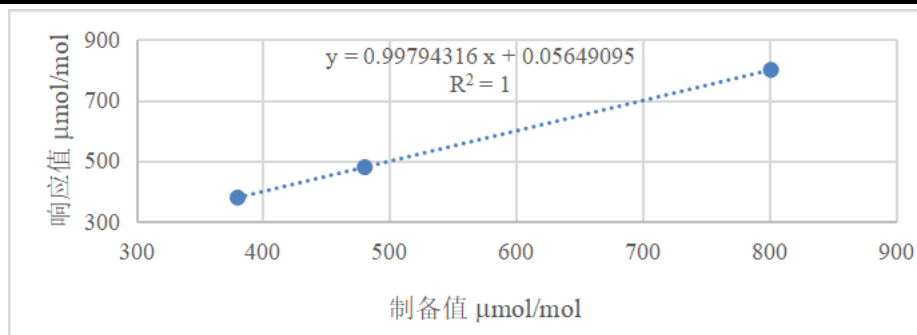


图7 一致性测试线性拟合图

从拟合结果看，线性拟合截距为 0.05649095，线性拟合斜率为：0.99794316，所制备的 3 瓶空气中二氧化碳气体标准物质的相对残差都优于 0.002%，说明该平台制备的气体标准物质浓度定值的一致性较好。

3.5 制备气体标准物质的准确性

将所制备的空气中二氧化碳气体标准物质（浓度定值为 383.453 $\mu\text{mol/mol}$ ）送至国际计量局，参加该机构组织的气体标准物质国际关键比对（CCQM-K120）^[23]，由该机构的测量结果作为比对参考值。气体标准物质在该平台的制备定值结果与比对参考值进行比较，等效度见图 8。数据显示两者的偏差仅为 0.023 $\mu\text{mol/mol}$ ，显著优于国际气象组织要求的 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 可比性目标^[2]。

将所制备的两瓶空气中甲烷气体标准物质（浓度定值分别为 1825.60nmol/mol 和 2194.00nmol/mol）送至国际计量局，参加该机构组织的气体标准物质国际关键比对（CCQM-K82）^[24]，等效度见图 9。数据显示标准物质制备定值结果与比对参考值的偏差仅为 0.40nmol/mol 和 0.20nmol/mol，亦远优于国际气象组织要求的 2nmol/mol 可比性目标^[2]。

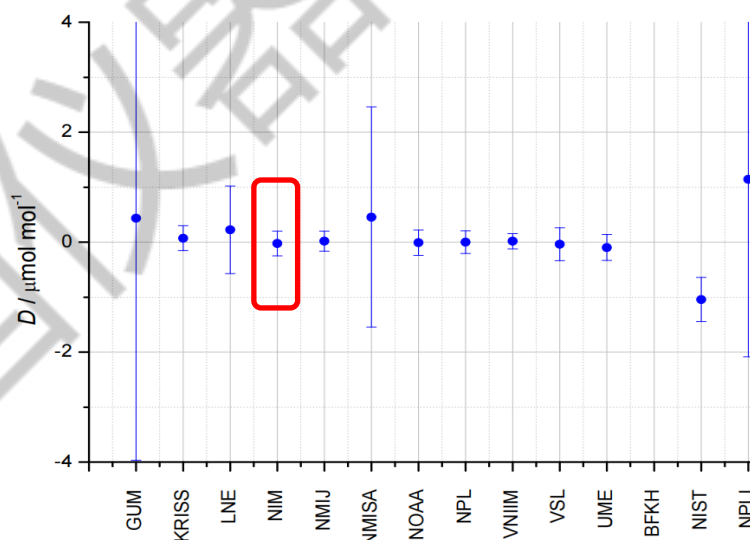


图8 空气中二氧化碳气体标准物质国际比对等效度图（红色框为本研究制备的标准物质的比对结果）

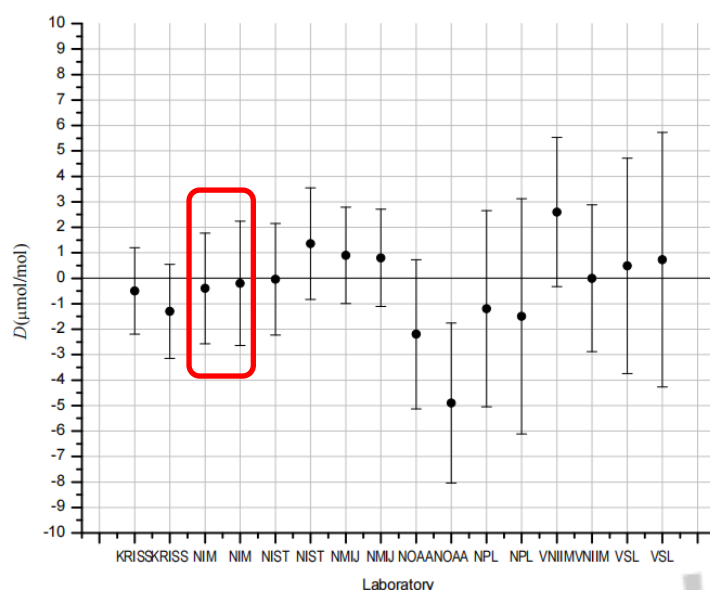


图9 空气中甲烷气体标准物质国际比对等效度图（红色框为本研究制备的标准物质的比对结果）

上述比对结果表明该研发平台可以研制出高水平的气体标准物质，气体标准物质的定值结果准确度高，不确定度与其他先进国家计量技术机构（例如美国国家标准与技术研究院 NIST、英国国家物理实验室 NPL）水平相当，取得了良好的国际等效度。研制的空气中二氧化碳和空气中甲烷气体标准物质的准确性高于温室气体测量的可比性目标要求，可以用于大气中二氧化碳和甲烷测量仪器的计量校准。

4 结论

本文介绍了一套自主建立的高准确度气体标准物质研发平台，包括高精度气体充装设备、气瓶质量精确称量系统、气瓶体积膨胀精确测量装置，以及标准物质定值和不确定度计算软件，实现了气体标准物质的精准制备。气体充装设备采用了“二阶真空加热”技术，具有无残留、无干扰、密封性好、死体积小、真空度高、抽气速度快等优点，可满足高准确度气体标准物质大批量产业化生产需要。气瓶质量精确称量系统不仅实现了承装气体标准物质的样品气瓶和参考气瓶的交替称量，消除示值漂移影响，而且通过自动化实施，减少了手工操作产生的人为干扰，表现出良好的称量重复性，可显著降低称量环节的不确定度，为气体质量的精准测量提供了有力工具。气瓶体积膨胀精确测量装置可模拟不同压力的充气过程，获得不同充气压力下气瓶体积的精确膨胀量，为精准修正气瓶称量时的空气浮力影响，缩小测量不确定度，奠定了基础。气体标准物质浓度定值和不确定度计算软件，可高效解决了多原料、多组分气体标物的浓度和不确定度计算难题，同步完成气体标准物质中所有组分的浓度和不确定度计算，为高效研发复杂气体标准物质打下了基础。利用该气体标准物质研发平台研制的标准物质表现出良好的定值一致性和准确性，在国际计量局组织的国际关键比对中取得了良好的国际等效度，准确度和不确定度亦进入世界先进行列。该平台可以支撑我国高准确度气体标准物质的自主研发，满足我国相关行业气体分析检测仪器的计量校准需要。

参考文献

- [1] World Meteorological Organization. WMO Greenhouse Gas Bulletin: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2021[R]. Geneva: WMO, 22: 18.
- [2] 徐驰, 吕怡兵, 李健军等. 国际温室气体监测量值传递与质量控制经验及启示[J]. 中国环境监测, 2023, 39(01): 10-18.
- [3] Paul J Brewer, Jin Seog Kim, Sangil Lee, et al. Advances in reference materials and measurement techniques for greenhouse gas atmospheric observations[J], Metrologia, 2019, 56: 034006.
- [4] 王德发, 吴海, 刘沂玲. NO₂气体标准物质的研制[J]. 计量学报, 2010, 31(5A): 178-183.
- [5] 潘毅, 方正, 杨嘉伟. 氮中二氧化氮气体标准物质的研制[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(5): 816-820.
- [6] 刘丽华. 氮中氧气体标准物质研制方法[J]. 计量学报, 2010, 31(5A): 80-83.
- [7] 方正, 潘义, 江月军. 称量法制备1mmol/mol氮中微量氧气体标准物质的质量控制[J]. 计量学报, 2010, 31(5A): 109-111.
- [8] 姚强, 王德发, 盖良京, 等. 电气设备中保护气体监测用SO₂F₂气体标准物质研制[J]. 计量学报, 2013, 34(6): 607-610.
- [9] 胡树国, 王德发, 王哲. 微量气体转移技术在重量法制备气体标准物质中的应用[J]. 计量学报, 2013, 34(1): 72-75.
- [10] 周泽义, 王德发, 胡树国. 挥发性有机物气体标准物质的研制[J]. 计量学报, 2008, 29(4A): 215-221.
- [11] 高芳, 周泽义, 王德发, 等. VOCs吸附管标准物质的研制[J]. 计量学报, 2009, 30(2): 187-192.
- [12] 胡树国, 杨圣辉, 吴海, 等. 稀释法发生低含量硫化氢气体方法的研究[J]. 计量学报, 2011, 32(2): 187-192.
- [13] Inseok Yang, Jin Bok Lee, Dong Min Moon, et al. Preparation of Primary Reference Material of Argon in Oxygen by the Gravimetric Method for Application to Thermometry[J]. Metrologia, 2017, 54(2): 184-192.
- [14] Alink A, van der Veen A M H. Uncertainty Calculations for the Preparation of Primary Gas Mixtures-Part 1: Gravimetry[J]. Metrologia, 2000, 37(6): 641-650.
- [15] 曹志刚, 王德发, 吴海. 重量法配气的称量数学模型及其不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2010, 19(1): 11-14.
- [16] 腾跃, 王德发, 谭祎, 等. 重量法配气中气瓶称量的质量控制和不确定度评价[J]. 计量技术, 2014, (5): 19-22.
- [17] International Organization for Standardization. Gas analysis - Preparation of Calibration Gas Mixtures - Gravimetric Method: ISO 6142-2001[S]. Geneva, ISO, 2001.
- [18] Sang Hyub Oh, Byung Moon Kim, Namgoo Kang. Evaluation of Changes in Cylinder Volume due to Gas Filling and Subsequent Release[J]. Metrologia, 2013, 50(4): 318-324.
- [19] 中国机械工业联合会. 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法: GB/T 5274-85 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法[S]. 北京: 中国标准局, 1985.
- [20] International Organization for Standardization. Gas analysis - Preparation of Calibration Gas Mixtures - Part 1: Gravimetric Method for Class I Mixtures: ISO 6142-1-2015[S]. Geneva, ISO, 2001.
- [21] 王德发, 周泽义. 重量法制备混合气体的不确定度计算[J]. 计量技术, 2008, (2): 65-68.

- [22] 王德发, 吴海, 黄鹏, 等. 标准气体气瓶体积膨胀的精确测量[J]. 计量学报, 2021, 42(10): 1393-1397.
- [23] Edgar Flores, Joële Viallon, Tiphaine Choteau, et al. CCQM-K120 (Carbon dioxide at background and urban level)[J]. Metrologia, 2019, 56(1A): 08001.
- [24] Edgar Flores, Joële Viallon, Tiphaine Choteau,, et al. International comparison CCQM-K82: methane in air at ambient level (1800 to 2200) nmol/mol[J]. Metrologia, 2015, 52(1A): 08001.