

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF × × × × — 202 ×

气体标准物质的研制—称量法定 值

Preparation of gas reference materials--characterization by
gravimetric method

(征求意见稿)

202 × - × × - × × 发布

202 × - × × - × × 实施

国家市场监督管理总局 发布

气体标准物质的研制——
称量法定值

JJF ××××- 202×

Preparation of gas reference materials -- characterization by
gravimetric method

归口单位：全国标准物质计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

中国测试技术研究院

参加起草单位：江苏省计量科学研究院

本规范委托全国标准物质计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

国家标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

目 录

引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语及定义	1
3.1 术语	1
3.2 符号表	1
4 称量法制备气体标准物质的基本流程	3
5 称量法制备气体标准物质定值的数学模型	3
6 气瓶中加入气体质量的测量	5
6.1 称量方法	5
6.2 称量过程的质量控制	6
6.3 气体质量测量的不确定度	7
7 注射法中注射液体质量的测量	14
7.1 称量方法	14
7.2 称量过程的质量控制	15
7.3 液体质量测量的不确定度	16
8 微量转移法中转移气体质量的测量	20
9 原料气体纯度和组分浓度	21
10 组分的摩尔质量	22
附录 A 气瓶中加入气体质量的测量实例	24
参考文献	27

引 言

称量法是气体标准物质研制中常用的技术方法。本规范以我国气体标准物质相关计量技术法规和 ISO6142、GB/T 5274.1 等国际国内标准为依据制定，以规范我国气体标准物质采用称量法制备定值的技术过程，是对 JJF1344 的补充。使用本规范时，请同时注意参考 JJF1344。

国家标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

气体标准物质的研制——称量法定值

1 范围

本规范规定了采用称量法制备定值气体标准物质的技术过程。

2 规范性引用文件

JJF 1005 标准物质常用术语和定义

JJF 1344 气体标准物质的研制

JJF 1326 质量比较仪校准规范

JJG 99 砝码

GB/T 5274.1-2018 气体分析 校准用混合气体的制备 第1部分：称量法制备一级混合气体（ISO 6142-1:2015，IDT）

3 术语及定义

3.1 术语

相关术语参照 JJF1001《通用计量术语及定义》、JJF1181《衡器计量名词术语及定义》、JJF1229《质量密度计量名词术语及定义》、JJF1344《气体标准物质的研制》。

3.1.1 目标气瓶 target cylinder

盛装所制备的气体标准物质的气瓶。

3.1.2 参比气瓶 reference cylinder

称量目标气瓶时，为抵消质量比较仪示值漂移而使用的气瓶。

注：参比气瓶应选择与目标气瓶相同类型、相同外观、相同材质、质量接近的气瓶。

3.1.3 目标注射器 target syringe

盛装液体的注射器，该液体拟注入到目标气瓶中。

3.1.4 参比注射器 reference syringe

称量目标注射器时，为抵消质量比较仪示值漂移而使用的注射器。

注：参比注射器应选择与目标注射器相同类型、相同外观、相同材质、质量接近的注射器。

3.2 符号表

符号	定义
w_j	气体标准物质目标气瓶中加入原料气体 j 的质量，单位为 g，若目标气瓶中加入的是汽化后的液体 j ，则其在数值上等于 sw_j
x_k	气体标准物质中目标组分 k 的特性量值，既物质量分数浓度，单位为 mol/mol

$x_{k,j}$	原料气 j 中目标组分 k 的质量分数浓度, 单位为 mol/mol
$x_{i,j}$	原料气 j 中组分 i 的质量分数浓度, 单位为 mol/mol
$x_{p,j}$	原料气 j 为纯气时, 其中主组分 p 的质量分数浓度, 单位为 mol/mol
M_i	组分 i 的摩尔质量, 在数值上等于组分 i 的分子量, 单位为 g/mol
M_j	原料气 j 的平均摩尔质量, 单位为 g/mol
N_j	原料气 j 加入的质量, 单位为 mol
N_k	气体标准物质中各组分 k 的质量, 单位为 mol
N	气体标准物质中所有组分的质量, 单位为 mol
m	气瓶称量时质量比较仪的示值, 单位为 g
m_{ci}	质量比较仪称量气瓶时, 示值稳定后记录的多个示值的平均值, 单位为 g
m_S	目标气瓶在质量比较仪上的示值, 单位为 g
m_R	参比气瓶在质量比较仪上的示值, 单位为 g
e	质量比较仪的示值系数, 既质量比较仪的示值与其感受到重力的相关性
M	砝码的标称质量, 单位为 g 或 kg
W_S	目标气瓶的真实质量, 单位为 g
V_S	目标气瓶的体积, 单位为 cm^3
W_R	参比气瓶的真实质量, 单位为 g
V_R	参比气瓶的体积, 单位为 cm^3
ρ_{air}	空气密度, 单位为 g/cm^3
ρ_M	砝码密度, 单位为 g/cm^3
ΔW	目标气瓶与参比气瓶的质量差, 单位为 g
Δm	目标气瓶与参比气瓶在质量比较仪上的示值差的平均值, 单位为 g
R_i	目标气瓶与参比气瓶在质量比较仪上示值差的单次测量值, 单位为 g
ΔV	目标气瓶与参比气瓶的体积差, 单位为 cm^3
w	目标气瓶中加入气体的质量, 单位为 g
ΔL	充气前后, 由于拆卸和移动目标气瓶造成的其质量变化, 单位为 g
P	目标气瓶内部气体的总压力, 单位为 MPa
ΔP	充气后目标气瓶内部气体压力的增加值, 单位为 MPa
K	充气后目标气瓶内部气体压力与气瓶体积膨胀量的关系, 既充气膨胀率, 单位为 cm^3/MPa
V_0	气瓶的初始体积, 单位为 cm^3
δV	气瓶受热而造成的体积膨胀, 单位为 cm^3
sm	注射器称量时质量比较仪的示值, 单位为 g
sm_{ci}	质量比较仪称量注射器时, 示值稳定后记录的多个示值的平均值, 单位为 g
sm_S	目标注射器在质量比较仪上的示值, 单位为 g
sm_R	参比注射器在质量比较仪上的示值, 单位为 g
sW_S	目标注射器的真实质量, 单位为 g
sV_S	目标注射器的体积, 单位为 cm^3
sW_R	参比注射器的真实质量, 单位为 g
sV_R	参比注射器的体积, 单位为 cm^3
ΔsW	目标注射器与参比注射器的质量差, 单位为 g
Δsm	目标注射器与参比注射器在质量比较仪上的示值差平均值, 单位为 g
sR_i	目标注射器与参比注射器在质量比较仪上示值差的单次测量值, 单位为 g
ΔsV	目标注射器与参比注射器的体积差, 单位为 cm^3
sw	目标注射器输出的液体质量, 单位为 g

ΔsL	注射前后，由于拆卸和移动目标注射器造成的其质量变化，单位为 g
sV_0	注射器的初始体积，单位为 cm^3
V_l	目标注射器内液体的体积，单位为 cm^3
ΔV_l	注射前后，目标注射器内液体体积的变化量，单位为 cm^3
δsV	注射器受热而造成的体积膨胀，单位为 cm^3
T	绝对温度，单位为 K
p	大气压力，单位为 Pa
h	相对湿度，单位为 %
A_z	相对原子质量
ν_{zi}	元素 z 的化学计量系数

4 称量法制备气体标准物质的基本流程

称量法制备气体标准物质，首先要对承装气体标准物质的目标气瓶进行外表面清洁处理，然后对气瓶内部进行抽真空处理，通过伴热抽真空，或者置换抽真空等方式除去目标气瓶内部的残余气体。

处理后的空目标气瓶进行首次称量，然后通过相应的充气手段，将原料气体加入到目标气瓶中。当气瓶温度回到室温状态时，再次称量目标气瓶，根据称量得到的质量差计算加入原料气体的质量。之后重复充气 and 称量操作，就可以得到加入的其他原料气体的质量。根据加入原料气体的质量、原料气的纯度表和各组分的分子量就可以定值计算该气体标准物质各目标组分的量值和不确定度。图 1 是气体标准物质称量法制备定值的流程示意图。

原料气体可以是纯气体，也可以是可气化的液体。该液体在充入气瓶前，经过气化环节转变成气体后，再进入目标气瓶中。

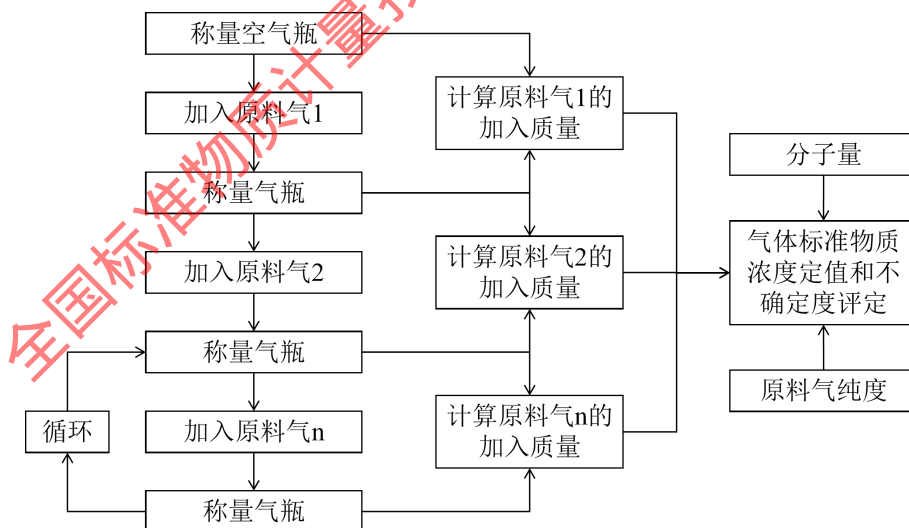


图 1 气体标准物质称量法制备定值流程示意图

制备定值后的气体标准物质，应采用合适的方法对定值结果进行验证，具体要求参考 JJF1344。

5 称量法制备气体标准物质定值的数学模型

称量法制备定值气体标准物质的主要参数来源于加入原料气体的质量、原料气体

的纯度和组分浓度、以及各组分的分子量。其中目标组分 k 特性量值的计算见公式(1)，根据不确定度传播规律，目标组分 k 特性量值的不确定度计算见公式(2)，特性量值以质量分数 mol/mol 为浓度单位。

$$x_k = \frac{\sum_{j=a}^p \left(\frac{x_{k,j} \cdot w_j}{\sum_{i=1}^n (x_{i,j} \cdot M_i)} \right)}{\sum_{j=a}^p \left(\frac{w_j}{\sum_{i=1}^n (x_{i,j} \cdot M_i)} \right)} \quad (1)$$

$$u(x_k) = \sqrt{\sum_{j=a}^p \left(\frac{Nx_{k,j} - N_k}{N^2 M_j} \right)^2 u^2(w_j) + \sum_{i=1}^n \left[\left(\sum_{j=a}^p \frac{Nx_{k,j} - N_k}{N^2} \left(-\frac{w_j}{M_j} \right) x_{k,j} \right)^2 u^2(M_i) \right] + \sum_{j=a}^p \left[\sum_{i=1, i \neq k}^n \left(\frac{Nx_{k,j} - N_k}{N^2} \left(-\frac{w_j}{M_j} \right) M_i \right)^2 u^2(x_{i,j}) + \left(\frac{Nx_{k,j} - N_k}{N^2} \left(-\frac{w_j}{M_j} \right) M_k + \frac{N_j}{N} \right)^2 u^2(x_{k,j}) \right]} \quad (2)$$

其中：

M_j 为原料气 j 的平均摩尔质量，可通过 (3) 式计算。

$$M_j = \sum_{i=1}^n (x_{i,j} \cdot M_i) \quad (3)$$

N_j 为原料气 j 加入的物质质量（以摩尔数表示），可通过 (4) 式计算。

$$N_j = \frac{m_j}{M_j} \quad (4)$$

N_k 为气体标准物质中各组分 k 的物质质量（以摩尔数表示），可通过 (5) 式计算。

$$N_k = \sum_{j=a}^p (x_{k,j} \cdot N_j) \quad (5)$$

N 为气体标准物质中所有组分的物质质量（以摩尔数表示）之和，可通过 (6) 式计算。

$$N = \sum_{j=a}^p N_j \quad (6)$$

根据公式(1)和(2)进行相应的计算时，可以手工计算、利用表格计算或者利用专门的软件计算。当为含有多个目标组分的气体标准物质定值时，宜采用专门软件进行计算，即可节省时间，又可避免计算失误。

6 气瓶中 加入气体质量的测量

6.1 称量方法

6.1.1 称量设备

称量法制备气体标准物质，目标气瓶中 加入气体的质量是通过称量充气前后目标气瓶增重的质量得到的。气瓶称量宜使用质量比较仪。

质量比较仪的选择：量程应大于充入所有气体后的目标气瓶质量，也应大于参比气瓶的质量；感量宜尽量小，通常选择感量为 1mg 或 10mg。当使用 0.1mg 感量的质量比较仪时，通常需要更长的称量稳定时间，对称量环境进行更严格的控制。

称量前宜对质量比较仪进行调整。观察质量比较仪的水平状态，如已偏离水平，应先调整好水平再进行称量。若质量比较仪托盘存在气瓶支架，应观察该支架是否偏离托盘中心位置，如已偏离，应先调整支架到托盘中心。调整零点，然后进行内部校准。

6.1.2 参比气瓶

采用替代法称量气瓶，应选择合适的参比气瓶，参比气瓶与目标气瓶应为相同类型、相关外观、相同材质的气瓶。参比气瓶的质量宜略小于或近似等于目标气瓶不含任何气体时的质量。

6.1.3 称量监控砝码

质量比较仪完成调整后，先回零，然后将适当质量的标准砝码放置于托盘的中心位置，待示值稳定后记录该示值。然后取下砝码。

标准砝码宜使用 E2 级或 F1 级砝码，砝码应检定合格。

所选砝码的质量宜与所称量气瓶的质量接近，例如对于国产 4L 的铝合金气瓶可选择 5kg 砝码，国产 8L 的铝合金气瓶可选择 10kg 砝码。

6.1.4 称量参比气瓶和目标气瓶

待目标气瓶与参比气瓶温度近乎一致，并确保其温度与称量环境温度达成平衡，将参比气瓶与目标气瓶依次交替放置到质量比较仪托盘中心，依次记录质量比较仪稳定的示值。推荐的称量顺序为：参考气瓶——目标气瓶——参考气瓶，在此基础上亦可以增加交替称量的次数。为获得稳定的示值，在每次称量目标气瓶或参比气瓶时，可连续记录多个示值，取其稳定后示值的平均值。该称量过程宜使用自动称量系统实施，以减少人为交换气瓶时对称量环境的影响。

以上交替称量被称为一个“称量组”，一个称量组内应至少包括 7 组的称量数据用于气体质量的计算，既参考气瓶(m_{c1})——目标气瓶(m_{c2})——参考气瓶(m_{c3})——目标气瓶(m_{c4})——参考气瓶(m_{c5})——目标气瓶(m_{c6})——参考气瓶(m_{c7})， m_{ci} 为示值稳定后记录的多个示值的平均值。

设 R_i 为目标气瓶和参比气瓶在质量比较仪上的示值差，则： $R_1=m_{c2}-0.5\times(m_{c1}+m_{c3})$ ， $R_2=m_{c4}-0.5\times(m_{c3}+m_{c5})$ ， $R_3=m_{c6}-0.5\times(m_{c5}+m_{c7})$ 。而 R_i 的平均值可以用于计算该称量组目标气瓶与参比气瓶的质量差。

向目标气瓶充气前和充气后，都进行参比气瓶和目标气瓶的替代法称量，根据充气前后目标气瓶和参比气瓶在质量比较仪上的示值差计算气瓶中充入气体的质量，具体计算方法见 6.3 部分。

6.2 称量过程的质量控制

6.2.1 监控砝码

称量监控砝码时，质量比较仪的示值与该砝码标称值的差值应小于设定的质控限。例如对于 1mg 感量的质量比较仪，使用 10 kg 或 5 kg 砝码，质控限可以设置为 50 mg 或 30 mg。质控限设置的越小对质量比较仪的稳定性要求越高，质控限设置的越大则其对称量结果的不确定度影响越大。

为验证气瓶称量期间，质量比较仪的示值是相对稳定的，在气瓶称量前后均可以进行监控砝码的称量。每次称量结果都满足质控限的要求，说明质量比较仪的状态比较稳定。表 1 是采用 1mg 感量的质量比较仪在不同天称量 10 kg 监控砝码时的典型实例，检定证书显示该砝码的其约定质量实际质量值为 10.000007kg。

表 1 监控砝码称量实例

时间	第一天	第二天	第三天
第一次	9999.995	10000.001	10000.003
第二次	9999.995	10000.002	10000.002
第三次	10000.000	10000.011	10000.006

6.2.2 目标气瓶和参比气瓶的示值差

理想的称量结果目标气瓶与参比气瓶的示值差 (R_i) 应该是恒定的。但是受称量环境、气瓶状态、天平性能等因素的影响，该示值差存在一定的变动性，为保证称量结果相当可靠，该变动性应在一个合理的区间内。这个变动区间应根据多组的重复实验和实验室的能力进行合理的设定，例如对于 1mg 感量的质量比较仪连续 3 次 R_i 测量的标准偏差小于等于 2 mg，对于 10mg 感量的质量比较仪连续 3 次 R_i 测量的标准偏差小于等于 20 mg，等。表 2 是采用 1mg 感量的质量比较仪交替称量目标气瓶与参比气瓶的典型实例。

表 2 气瓶称量实例

示值(g)	参比气瓶	目标气瓶	参比气瓶	目标气瓶	参比气瓶	目标气瓶	参比气瓶
1	4624.747	4643.855	4624.746	4643.855	4624.747	4643.854	4624.748
2	4624.747	4643.855	4624.747	4643.855	4624.747	4643.854	4624.748
3	4624.747	4643.855	4624.747	4643.855	4624.747	4643.854	4624.749
4	4624.747	4643.855	4624.746	4643.853	4624.747	4643.854	4624.749
5	4624.746	4643.854	4624.746	4643.853	4624.747	4643.855	4624.749
6	4624.746	4643.854	4624.747	4643.853	4624.747	4643.855	4624.749
平均值(g)	4624.7467	4643.8547	4624.7465	4643.8540	4624.7470	4643.8543	4624.7487
目标气瓶和参比气瓶在质量比较仪上的示值差 R_i (g)	1		2		3		
	19.1081		19.1072		19.1065		
R_i 的平均值 (g)	19.107						

R_i 的标准偏差 (g)	0.001
-----------------	-------

6.2.3 称量环境的控制

质量比较仪属于高精度的质量测量设备，测量结果的稳定性受周围环境的影响较大。比较理想的称量环境应该是无震动、无风、无热辐射、无阳光照射、无电磁干扰，同时环境的温度和湿度保持相对稳定。不同厂家的质量比较仪，对于使用环境都有明确的说明，其使用过程中应优先满足厂家规定的使用环境。

气体质量称量的环境条件通常宜达到以下要求：

温度： $20^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，4h 变化不超过 2°C ，湿度：30%~70%，4h 变化不超过 20%，大气压力： $101325\text{ Pa}\pm 10000\text{ Pa}$ ，4h 变化不超过 10000 Pa。

称量环境越稳定，称量结果的稳定性相对越好，推荐使用更稳定的环境条件。

6.3 气体质量测量的不确定度

6.3.1 测量模型的建立

替代法称量气瓶时，每一个称量组都包含目标气瓶和参比气瓶的称量。

称量目标气瓶时：

$$em_S = W_S - V_S \rho_{air}$$

称量参比气瓶时：

$$em_R = W_R - V_R \rho_{air}$$

则目标气瓶与参比气瓶的质量差： $\Delta W = W_S - W_R$

所以，对于任意一组称量，j，目标气瓶与参比气瓶的质量差为：

$$\Delta W_j = e_j (m_{S,j} - m_{R,j}) + \rho_{air,j} (V_{S,j} - V_{R,j}) = e_j \Delta m_j + \rho_{air,j} \Delta V_j$$

其中， $\Delta m_j = m_{S,j} - m_{R,j}$

$$\Delta V_j = V_{S,j} - V_{R,j}$$

向目标气瓶充入气体的前后，都进行参比气瓶和目标气瓶的替代法称量，所以目标气瓶中加入气体的质量为：

$$w = \Delta W_j - \Delta W_{j-1} + \Delta L$$

$$w = (e_j \Delta m_j - e_{j-1} \Delta m_{j-1}) + (\Delta V_j \rho_{air,j} - \Delta V_{j-1} \rho_{air,j-1}) + \Delta L \quad (7)$$

对于同一台质量比较仪，在短时间内， e_j 和 e_{j-1} 理论上应该是相同的。实际上由于称量环境，质量比较仪本身的稳定性等原因，该数值也在一定的区间内波动，所以可设定：

$$e_j = e_{j-1} = e \pm ku(e), \quad (k=2, 95\% \text{置信区间})。$$

$\rho_{air,j}$ 和 $\rho_{air,j-1}$ 都是空气的密度，由于称量环境相对稳定，温度，湿度和大气压力变化不大，所以空气密度的数值也在一个范围内波动，既：

$$\rho_{air,j} = \rho_{air,j-1} = \rho_{air} \pm ku(\rho_{air}), \quad (k=2, 95\% \text{置信区间})。$$

则公式（7）可以简化为：

$$w = e(\Delta m_j - \Delta m_{j-1}) + (\Delta V_j - \Delta V_{j-1})\rho_{air} + \Delta L \quad (8)$$

对于目标气瓶，其体积为

$$V_{S,j} = V_{S,0} + KP_j + \delta V_{S,j}$$

对于参比气瓶而且，由于没有任何气体进入和导出，所以其体积不涉及气瓶内部气体压力的影响，既

$$V_{R,j} = V_{R,0} + \delta V_{R,j}$$

$$\text{所以, } \Delta V_j = V_{S,j} - V_{R,j} = (V_{S,0} + KP_j + \delta V_{S,j}) - (V_{R,0} + \delta V_{R,j})$$

$$\text{同理, } \Delta V_{j-1} = V_{S,j-1} - V_{R,j-1} = (V_{S,0} + KP_{j-1} + \delta V_{S,j-1}) - (V_{R,0} + \delta V_{R,j-1})$$

$$\text{则, } \Delta V_j - \Delta V_{j-1} = K(P_j - P_{j-1}) + (\delta V_{S,j} - \delta V_{R,j} + \delta V_{R,j-1} - \delta V_{S,j-1}) = K\Delta P + \delta V$$

因此，可以将公式（8）进一步简化为：

$$w = e(\Delta m_j - \Delta m_{j-1}) + K\Delta P\rho_{air} + \delta V\rho_{air} + \Delta L \quad (9)$$

公式（9）既为替代法称量目标气瓶中加入气体质量的测量模型。

6.3.2 e 值的不确定度

称量监控砝码时，满足下列方程：

$$M - \frac{M}{\rho_M} \rho_{air} = em$$

$$e = \frac{M(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_M})}{m}$$

则 e 的标准不确定度可表示为：

$$u^2(e) = \frac{\partial^2 e}{\partial^2 m} u^2(m) + \frac{\partial^2 e}{\partial^2 M} u^2(M) + \frac{\partial^2 e}{\partial^2 \rho_{air}} u^2(\rho_{air}) + \frac{\partial^2 e}{\partial^2 \rho_M} u^2(\rho_M)$$

其中：

$$\frac{\partial e}{\partial m} = -\frac{M(1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_M})}{m^2}$$

$$\frac{\partial e}{\partial M} = \frac{1 - \frac{\rho_{air}}{\rho_M}}{m}$$

$$\frac{\partial e}{\partial \rho_{air}} = -\frac{M}{m\rho_M}$$

$$\frac{\partial e}{\partial \rho_M} = \frac{M\rho_{air}}{m\rho_M^2}$$

M 是砝码的标称质量，若该砝码检定合格，可以根据其最大允许误差，按矩形分布评定其不确定度。例如一个检定合格的 E2 级 10kg 砝码的最大允许误差是 16 mg，

$$u(M) = \frac{0.016}{\sqrt{3}} \approx 0.01g$$

则砝码标称质量的不确定度是：

m 是称量监控砝码时质量比较仪的示值，理想情况下该示值等于监控砝码的标称质量，其不确定度可以基于 4.2.1 中描述的质控限，按矩形分布进行评定。若称量 10kg 监控砝码的质控限为 ± 50 mg。满足上述质控要求的情况下， $m=10000g$ ，

$$u(m) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} \approx 0.029g$$

虽然砝码密度受到实验室温度的影响，但是在一个相对稳定的实验环境下，砝码密度的变化可以忽略不计，可使用砝码出厂时的标称密度，例如对于某 E2 级砝码，

$\rho_M = 8.00 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ ，标准不确定度为 $u(\rho_M) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.012 \text{ g/cm}^3$ （按照矩形分布处理）。

若砝码出厂时没有提供砝码密度范围，则可以参考 JJG99 检定规程中对砝码密度的最小和最大极限值的要求，对于检定合格的砝码，可以根据该最小和最大极限值，按矩形分布评定砝码的标准不确定度。例如对于大于 100g 的 E2 级砝码，最小和最大极限值为 $7.81 \sim 8.21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ （既 $7.81 \sim 8.21 \text{ g/cm}^3$ ），对应的标准不确定度为

$$u(\rho_M) = \frac{0.2}{\sqrt{3}} = 0.12 \text{ g/cm}^3$$

6.3.3 ρ_{air} 的不确定度

空气密度有不同的计算公式，对于通常实验室的环境条件，不同计算公式得到的结果是相对一致的。下面公式（10）和公式（11）给出了一种常用的空气密度及其不确定度的公式。空气密度的单位可以用 kg/m^3 或者 g/cm^3 表示。

$$\rho_{\text{air}} = \frac{c_1}{T} \times \left[p - c_2 h \exp\left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right) \right] \quad (10)$$

$$c_1 = 3.48488 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1}$$

$$c_2 = 0.37952 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$A = 1.23788 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$$

$$B = -1.91213 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$C = 33.93711$$

$$D = -6.34316 \times 10^3 \text{ K}$$

$$u^2(\rho_{\text{air},j}) = \left(\frac{\partial \rho_{\text{air},j}}{\partial T_j} \right)^2 u^2(T_j) + \left(\frac{\partial \rho_{\text{air},j}}{\partial h_j} \right)^2 u^2(h_j) + \left(\frac{\partial \rho_{\text{air},j}}{\partial p_j} \right)^2 u^2(p_j) + u^2(f) \quad (11)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{air},j}}{\partial T_j} = -\frac{c_1 p}{T^2} - c_1 c_2 h \left(2A + \frac{B}{T} - \frac{D}{T^3} - \frac{1}{T^2} \right) \exp\left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{air},j}}{\partial h_j} = \frac{c_1 c_2}{T} \exp\left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{air},j}}{\partial p_j} = \frac{c_1}{T}$$

$u^2(f) = 9 \times 10^{-9} \rho_{\text{air},j}$ ，它包含了气体常数 R，水的摩尔量，空气的摩尔质量，压缩

因子等常数本身的不确定度对空气密度不确定度的贡献^[1]。

从公式（10）可以看出，空气密度与空气温度、湿度和大气压有关，其不确定度的评定也与温度、湿度和大气压的变动性有关。使用检定合格或校准后的温度计、湿度计和大气压力计监控称量环境的温湿度，如果满足 6.2.3 中的要求，根据温度、湿度和大气压的变动范围，可按矩形分布评定它们的标准不确定度。

若温度 T : $20^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，湿度 h : $30\%\sim 70\%$ ，大气压力 p : $101325\text{ Pa}\pm 10000\text{ Pa}$ ，则 $T=20^{\circ}\text{C}$ ， $u(T)=3^{\circ}\text{C}$ ； $h=50\%$ ， $u(h)=12\%$ ； $p=101325\text{ Pa}$ ， $u(p)=5774\text{ Pa}$ 。带入公式（10）和（11），近似得 $\rho_{\text{air}}=0.00118\text{ g/cm}^3$ ， $u(\rho_{\text{air}})=0.00007\text{ g/cm}^3$ 。

文献^[2]提供了一个空气密度的简化计算公式，该公式适用于 $0^{\circ}\text{C}\sim 27^{\circ}\text{C}$ 时空气密度的计算。

6.3.4 K 的不确定度

K 的值与气瓶的类型相关，不同的文献中提供的数据有所差别。文献^[2]中给出的参考数据是：对于 5L 的气瓶，充气压力达 150 MPa 时的气瓶体积膨胀是 20 cm^3 。文献^[1]给出的参考数据是：对于 5L 的铝合金气瓶，充气压力达到 12 MPa 时的气瓶体积膨胀是 $(12\pm 1)\text{ cm}^3$ 。文献^[3]对 9.5L 和 6.1L 铝合金气瓶进行了研究，当气体充装到 12MPa 时，气瓶体积膨胀分别约为 $(24\pm 2)\text{ cm}^3$ 和 $(15\pm 2)\text{ cm}^3$ 。文献^[4]对国产 2L、4L、8L 铝合金气瓶进行了研究，当气体充装到 10MPa 时，气瓶体积的膨胀与气体充装的压力呈线性关系，平均充气膨胀率（既 K 值）分别约为 $0.5\text{ cm}^3/\text{MPa}$ 、 $1.1\text{ cm}^3/\text{MPa}$ 和 $1.9\text{ cm}^3/\text{MPa}$ ， K 的标准不确定度为 $0.1\text{ cm}^3/\text{MPa}$ 。

可见不同类型的气瓶，其 K 值的差异明显。针对某一具体厂家和类型的气瓶，为了获得更加精确的充气膨胀率，建议通过实测的方法获得该类气瓶的 K 值。文献^[3-5]提供了实测充气膨胀率的装置示意图。

6.3.5 ΔP 的不确定度

ΔP 为目标气瓶充气前后，内部气体压力的变化值。由于气瓶的压力不便直接测量，只能通过充入气体的质量和配气站的系统压力指示来间接的估算。若 ΔP 值估算的准确性可以在 $\pm 20\%$ 的范围内，其标准不确定度的评定可以按矩形分布处理，既：

$$u(\Delta P) = \frac{0.2 \times \Delta P}{\sqrt{3}}$$

6.3.6 δV 的不确定度

气瓶受热造成体积膨胀，该膨胀导致的目标气瓶与参比气瓶的体积差发生了变化。 δV 体现的是该体积差的变化量，若目标气瓶与参比气瓶的体积同步发生变化时，体积差是不变的。

有两种情况需要考虑，一种是目标气瓶充气导致的目标气瓶温度升高，而参比气瓶因为没有充气所以其温度无明显变化。此时应尽量等目标气瓶温度降至与参比气瓶温度相同时，再进行称量。文献^[6]显示目标气瓶从高温环境转移到实验室环境产生了 25mg 的影响，在实验室环境静置 2 小时期间目标气瓶质量快速增加，2 小时之后增加

相对缓慢，静置 20 小时后，气瓶质量趋于稳定，称量数据的稳定性达到了 1mg 左右，称量系统自身固有的稳定性相近。

铝合金在 20℃时的线膨胀系数约为 $23.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，对于国产常规的 2L、4L、8L 铝合金气瓶，若充气前后目标气瓶与参比气瓶的温度差异有变化时，他们体积差的变化如表 3。当目标气瓶与参比气瓶的温度差异在某一温度范围内时，可以根据表 3 的数据，按矩形分布评定 δV 的标准不确定度。若目标气瓶与参比气瓶都是 4L 铝合金气瓶，

外观、材质相同，充气前后的温度差异变化小于 2°C ，则 $\delta V = 0\text{cm}^3$ ， $u(\delta V) = \frac{0.9}{\sqrt{3}} \approx 0.6\text{cm}^3$ 。

表 3 气瓶体积差与温度差的关系

体积差/ cm^3		气瓶类型		
		2L	4L	8L
温度差 $^{\circ}\text{C}$	1	0.23	0.45	0.81
	2	0.46	0.9	1.62
	3	0.69	1.35	2.43
	4	0.92	1.8	3.23
	5	1.15	2.25	4.04

另一种情况是环境温度变化，由于目标气瓶与参比气瓶并非完全一致，这种环境温度的变化可能会导致目标气瓶与参比气瓶体积变化存在微小差异，从而导致 δV 可能不为“0”，显然这种情况的影响远小于第一种情况。

要想减少上述情况的影响，应尽量保持目标气瓶与参比气瓶为相同类型、相关外观、相同材质的气瓶，处于相同的温度状态，并都与环境温度保持平衡，而且环境温度宜相对稳定。所以，目标气瓶充入气体后，应在称量环境下静置一段时间，确保其温度与环境温度达成平衡，并与参比气瓶近乎一致时，才进行称量操作。

6.3.7 ΔL 的不确定度

ΔL 代表目标气瓶充气前后，由于拆卸气瓶和移动气瓶所造成的目标气瓶的质量损失和变化，也包括气瓶外表面吸附水分的增减产生的质量变化。 ΔL 的数值理论上为“0”，其不确定度评定可基于一系列的重复实验，按 A 类不确定度评定法进行。例如，连续将气瓶在配气系统上安装和拆卸 6 次以上，但不向气瓶中充入气体，每次安装和拆卸前后都对气瓶进行称量。例如表 4 是某实验的记录结果。

表 4 气瓶装卸称量数据

顺序	称量值(g)	差值(g)	平均差值(g)	标准偏差(g)	标准不确定度(g)
0	19.1081		0.00063	0.0006	0.001
1	19.1092	0.0011			
2	19.1098	0.0006			
3	19.1106	0.0008			

4	19.1105	-0.0001			
5	19.1119	0.0014			
6	19.1119	0			

基于表 2 的数据得 $\Delta L \approx 0g$ ， $u(\Delta L) = 0.001g$ 。

6.3.8 Δm 的不确定度

Δm 的不确定度与在质量比较仪上交替称量参比气瓶和目标气瓶的重复测量有关，也与质量比较仪的示值分辨力有关。

与重复测量相关的不确定度评定如下：

参考 6.1.4 部分，交替称量参比气瓶和目标气瓶。参考 6.2.2 部分，得到连续 R_i 测量的标准偏差限值。 Δm 等于 R_i 的平均值，若 R_i 的平均值源于 3 个 R_i 数据，标准偏差

限值是 0.002g，则重复测量引入的不确定度 $u(\Delta m) = \frac{0.002}{\sqrt{3}} \approx 0.0012g$ 。

与示值分辨力相关的不确定度评定如下：

R_i 为目标气瓶在质量比较仪上的示值减去参比气瓶前后两次称量在质量比较仪上示值的平均值，例如 $R_1 = m_{c2} - 0.5 \times (m_{c1} + m_{c3})$ 。若质量比较仪的示值分辨力是 1mg，则分

辨力的不确定度是 $u(m_{ci}) = \frac{0.001}{2\sqrt{3}} \approx 0.0003g$ 。由此计算 $u(R_i) \approx 0.0004g$ 。相比重复测量

引入的不确定度（0.0012g），分辨力引入的不确定度（0.0004g）可以忽略不计。

若质量比较仪的分辨力是 10mg，3 次 R_i 测量数据的标准偏差限值是 20mg，则重复测量引入的不确定度为 0.012g，分辨力引入的不确定度 0.004g，同理分辨力引入的不确定度可以忽略。

可见， Δm 的不确定度主要与测量的重复性有关，若想缩小该不确定度，可进一步提升称量系统的精密度，缩小重复测量的相对标准偏差，或者增加重复测量的次数。当重复测量引入的不确定度小于分辨力引入的不确定度时，应采用分辨力引入的不确定度作为 Δm 的不确定度。

6.3.9 不确定度计算

根据公式（9）推导目标气瓶中加入气体质量的标准不确定度计算公式（12）。

$$u(w) = \sqrt{\left(\frac{\partial w}{\partial e}\right)^2 u^2(e) + \left(\frac{\partial w}{\partial \Delta m_j}\right)^2 u^2(\Delta m_j) + \left(\frac{\partial w}{\partial \Delta m_{j-1}}\right)^2 u^2(\Delta m_{j-1}) + \left(\frac{\partial w}{\partial K}\right)^2 u^2(K) + \left(\frac{\partial w}{\partial \Delta P}\right)^2 u^2(\Delta P) + \left(\frac{\partial w}{\partial \Delta L}\right)^2 u^2(\Delta L) + \left(\frac{\partial w}{\partial (\delta V)}\right)^2 u^2(\delta V) + \left(\frac{\partial w}{\partial \rho_{air}}\right)^2 u^2(\rho_{air})} \quad (12)$$

其中：

$$\frac{\partial w}{\partial e} = \Delta m_j - \Delta m_{j-1}; \frac{\partial w}{\partial \Delta m_j} = e; \frac{\partial w}{\partial \Delta m_{j-1}} = -e;$$

$$\frac{\partial w}{\partial K} = \Delta P \rho_{air}; \frac{\partial w}{\partial \Delta P} = K \rho_{air}; \frac{\partial w}{\partial \Delta L} = 1;$$

$$\frac{\partial w}{\partial (\delta V)} = \rho_{air}; \frac{\partial w}{\partial (\rho_{air})} = K \Delta P + \delta V$$

7 注射法中注射液体质量的测量

7.1 称量方法

7.1.1 称量设备

注射法制备气体标准物质，目标气瓶中加入的气体是通过注射器注入液体，同时液体被加热汽化进入气瓶种的，所以加入气体的质量可以通过称量注射器的质量损失计算得到。注射器应该带有液体密封锁，具有良好的密封性，防止注射器内的液体流失或挥发，注射器的称量宜使用质量比较仪。

质量比较仪的选择：量程应大于目标注射器及其中吸入液体的质量和，也应大于参比注射器的质量；感量宜尽量小，通常选择感量为 0.1mg、0.01mg 或 0.001mg。当使用 0.001mg 感量的质量比较仪时，通常需要更长的称量稳定时间，对称量环境进行更严格的控制。

称量前宜对质量比较仪进行调整。观察质量比较仪的水平状态，如已偏离水平，应先调整好水平再进行称量。若质量比较仪托盘存在注射器支架，应观察该支架是否偏离托盘中心位置，如已偏离，应先调整支架到托盘中心。调整零点，然后进行内部校准。

7.1.2 参比注射器

采用替代法称量注射器，应选择合适的参比注射器，参比注射器与目标注射器应为相同类型、相关外观、相同材质的注射器。参比注射器的质量宜略小于或近似等于目标注射器不含任何液体时的质量。

7.1.3 称量监控砝码

质量比较仪完成调整后，先回零，然后将适当质量的标准砝码放置于托盘的中心位置，待示值稳定后记录该示值。然后取下砝码。

标准砝码宜使用 E2 级或 F1 级砝码，砝码应检定合格。

所选砝码的质量宜与所称量注射器的质量接近，例如 20 g 砝码、50g 砝码、100g 砝码等。

7.1.4 称量参比注射器和目标注射器

采用替代法称量注射器，选择合适的参比注射器，待目标注射器与参比注射器温度近乎一致，并确保其温度与称量环境温度达成平衡，将参比注射器与目标注射器依次交替放置到质量比较仪托盘中心或称量支架的固定位置，依次记录质量比较仪稳定

的示值。推荐的称量顺序为：参考注射器——目标注射器——参考注射器，在此基础上亦可以增加交替称量的次数。为获得稳定的示值，在每次称量目标注射器或参比注射器时，可连续记录多个示值，取其稳定后示值的平均值。该称量过程宜使用自动称量系统实施，以减少人为交换注射器时对称量环境的影响。

以上交替称量被称为一个“称量组”，一个称量组内应至少包括7组的称量数据用于注射器注射液体质量的计算，既参考注射器(sm_{c1})——目标注射器(sm_{c2})——参考注射器(sm_{c3})——目标注射器(sm_{c4})——参考注射器(sm_{c5})——目标注射器(sm_{c6})——参考注射器(sm_{c7})， sm_{ci} 为示值稳定后记录的多个示值的平均值。

设 sR_i 为目标注射器和参比注射器在质量比较仪上的示值差，则：
 $sR_1=sm_{c2}-0.5\times(sm_{c1}+sm_{c3})$ ， $sR_2=sm_{c4}-0.5\times(sm_{c3}+sm_{c5})$ ， $sR_3=sm_{c6}-0.5\times(sm_{c5}+sm_{c7})$ 。而 sR_i 的平均值可以用于计算该称量组目标注射器与参比注射器的质量差。

目标注射器向目标气瓶注射液体前和注射后，都进行参比注射器和目标注射器的替代法称量，根据注射前后目标注射器和参比注射器在质量比较仪上的示值差计算目标注射器注射出的液体的质量，具体计算方法见 7.3 部分。

7.2 称量过程的质量控制

7.2.1 监控砝码

称量监控砝码时，质量比较仪的示值与该砝码标称值的差值应小于设定的质控限。例如使用 100 g、50 g 或 20 g 砝码，质控限可以设置为 0.5 mg 或 0.3 mg。质控限设置的越小对质量比较仪的稳定性要求越高，质控限设置的越大则其对称量结果的不确定度影响越大。

为验证注射器称量期间，质量比较仪的示值是相对稳定的，在注射器称量前后均可以进行监控砝码的称量。每次称量结果都满足质控限的要求，说明质量比较仪的状态比较稳定。

表 5 是采用 0.01 mg 感量的质量比较仪在不同天称量 20 g 监控砝码时的典型实例，检定证书显示该砝码的约定质量实际质量值为 19.9998 g。

表 5 监控砝码称量实例

时间	第一天	第二天	第三天
第一次	19.99999	19.99969	19.99983
第二次	20.00001	19.99967	19.99981
第三次	20.00001	19.99967	19.99981

7.2.2 目标注射器和参比注射器的示值差

理想的称量结果目标注射器与参比注射器的示值差 (sR_i) 应该是恒定的。但是受称量环境、注射器状态、天平性能等因素的影响，该示值差存在一定的变动性，为保证称量结果相当可靠，该变动性应在一个合理的区间内。这个变动区间应根据多组的重复实验和实验室的能力进行合理的设定，例如对于 0.00001g 感量的质量比较仪连续 3 次 sR_i 测量的标准偏差小于等于 0.00005 g 等。表 6 是采用 0.01mg 感量的质量比较

仪交替称量目标注射器与参比注射器的典型实例。

表 6 注射器称量实例

示值(g)	参比注射器	目标注射器	参比注射器	目标注射器	参比注射器	目标注射器	参比注射器
1	21.93952	21.83236	21.93951	21.83236	21.9395	21.83236	21.93951
2	21.93952	21.83236	21.93951	21.83237	21.9395	21.83236	21.93951
3	21.93952	21.83236	21.93951	21.83237	21.9395	21.83236	21.93951
平均值(g)	21.939520	21.832360	21.939510	21.832367	21.939500	21.832360	21.939510
目标注射器和参比注射器在质量比较仪上的示值差 sR_i (g)			1	2	3		
			-0.107155	-0.107138	-0.107145		
sR_i 的平均值 (g)			-0.10715				
sR_i 的标准偏差 (g)			0.00001				

7.2.3 称量环境的控制

参考 6.2.3 部分。

7.3 液体质量测量的不确定度

7.3.1 测量模型的建立

替代法称量注射器时，每一个称量组都包含目标注射器和参比注射器的称量。

称量目标注射器时：

$$e \times sm_S = sW_S - sV_S \rho_{air}$$

称量参比注射器时：

$$e \times sm_R = sW_R - sV_R \rho_{air}$$

则目标注射器与参比注射器的质量差： $\Delta sW = sW_S - sW_R$

所以，对于任意一组称量，j，目标注射器与参比注射器的质量差为：

$$\Delta sW_j = e_j (sm_{S,j} - sm_{R,j}) + \rho_{air,j} (sV_{S,j} - sV_{R,j}) = e_j \Delta sm_j + \rho_{air,j} \Delta sV_j$$

其中， $\Delta sm_j = sm_{S,j} - sm_{R,j}$

$$\Delta sV_j = sV_{S,j} - sV_{R,j}$$

向目标注射器输出液体的前后，都进行参比注射器和目标注射器的替代法称量，所以目标注射器输出液体的质量为：

$$sw = \Delta sW_{j-1} - \Delta sW_j + \Delta sL$$

$$sw = (e_{j-1}\Delta sm_{j-1} - e_j\Delta sm_j) + (\Delta sV_{j-1}\rho_{air,j-1} - \Delta sV_j\rho_{air,j}) + \Delta sL \quad (13)$$

对于同一台质量比较仪，在短时间内， e_j 和 e_{j-1} 理论上应该是相同的。实际上由于称量环境，质量比较仪本身的稳定性等原因，该数值也在一定的区间内波动，所以可设定：

$$e_j = e_{j-1} = e \pm ku(e), \quad (k=2, 95\% \text{置信区间})。$$

$\rho_{air,j}$ 和 $\rho_{air,j-1}$ 都是空气的密度，由于称量环境相对稳定，温度，湿度和大气压力变化不大，所以空气密度的数值也在一个范围内波动，既：

$$\rho_{air,j} = \rho_{air,j-1} = \rho_{air} \pm ku(\rho_{air}), \quad (k=2, 95\% \text{置信区间})。$$

则公式（13）可以简化为：

$$sw = e(\Delta sm_{j-1} - \Delta sm_j) + (\Delta sV_{j-1} - \Delta sV_j)\rho_{air} + \Delta sL \quad (14)$$

对于目标注射器，其外观体积为

$$sV_{S,j} = sV_{S,0} + Vl_j + \delta sV_{S,j}$$

对于参比注射器而且，由于没有任何液体进入和输出，所以其外观体积不涉及注射器内部液体的影响，既

$$sV_{R,j} = sV_{R,0} + \delta sV_{R,j}$$

$$\text{所以, } \Delta sV_j = sV_{S,j} - sV_{R,j} = (sV_{S,0} + Vl_j + \delta sV_{S,j}) - (sV_{R,0} + \delta sV_{R,j})$$

$$\text{同理, } \Delta sV_{j-1} = sV_{S,j-1} - sV_{R,j-1} = (sV_{S,0} + Vl_{j-1} + \delta sV_{S,j-1}) - (sV_{R,0} + \delta sV_{R,j-1})$$

$$\text{则, } \Delta sV_{j-1} - \Delta sV_j = Vl_{j-1} - Vl_j + (\delta sV_{S,j-1} - \delta sV_{R,j-1} + \delta sV_{R,j} - \delta sV_{S,j}) = \Delta Vl + \delta sV$$

因此，可以将公式（14）进一步简化为：

$$sw = e(\Delta sm_{j-1} - \Delta sm_j) + \Delta Vl \times \rho_{air} + \delta sV \rho_{air} + \Delta sL \quad (15)$$

公式（15）既为替代法称量目标注射器输出液体质量的测量模型，在没有转移损失的情况下，该质量可以认为是液体挥发后进入目标气瓶的质量。

7.3.2 e 值的不确定度

e 值及其标准不确定度的评定可参考 6.3.2 部分。

7.3.3 ρ_{air} 的不确定度

空气密度及其标准不确定度的评定参考 6.3.3 部分。

7.3.4 ΔV_I 的不确定度

ΔV_I 为目标注射器注射液体前后，内部液体体积的变化值。注射器通常利用其上的刻度来测量液体的体积，所以液体体积的变化可以通过注射器内液体液面所在刻度的不同进行计算。一般来说 ΔV_I 值估算的准确性可以在 $\pm 20\%$ 的范围内，其标准不确定度的评定可以按矩形分布处理，既：

$$u(\Delta V_I) = \frac{0.2 \times \Delta V_I}{\sqrt{3}}。$$

7.3.5 δsV 的不确定度

注射器受热造成体积膨胀，该膨胀导致的目标注射器与参比注射器的体积差发生了变化。 δsV 体现的是该体积差的变化量，若目标注射器与参比注射器的体积同步发生变化时，体积差是不变的。

有两种情况需要考虑，一种是目标注射器与参比注射器温度不一致导致的。不同材质的玻璃热膨胀系数不同，若玻璃的线膨胀系数是 $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，对于常规的带密封锁的注射器，注射前后目标注射器与参比注射器的温度差异有变化时，他们体积差的变化如表 7。液体注射的体积 (ΔV_I) 通常大于 0.01cm^3 ，当 $\Delta V_I = 0.01\text{cm}^3$ 时，按照 7.3.4 计算 $u(\Delta V_I) = 1.2 \times 10^{-3}\text{cm}^3$ ，而表 7 中的体积差数据远远小于 $u(\Delta V_I)$ ，因此，此情况 δsV 产生的影响可以忽略不记，既则 $\delta sV = 0\text{cm}^3$ ， $u(\delta sV) \approx 0\text{cm}^3$ 。

表 7 注射器体积差与温度差的关系

体积差/ cm^3	注射器类型			
	1mL	2mL	5mL	
温度差 $/^{\circ}\text{C}$	1	4.9×10^{-7}	7.4×10^{-7}	1.4×10^{-6}
	2	9.7×10^{-7}	1.5×10^{-6}	2.7×10^{-6}
	3	1.5×10^{-6}	2.2×10^{-6}	4.0×10^{-6}
	4	2.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	5.3×10^{-6}
	5	2.4×10^{-6}	3.7×10^{-6}	6.7×10^{-6}

另一种情况是环境温度变化，由于目标注射器与参比注射器并非完全一致，这种环境温度的变化可能会导致目标注射器与参比注射器体积变化存在微小差异，从而导致 δsV 可能不为“0”，显然这种情况的影响远小于第一种情况，因此也可以忽略。

要想减少上述情况的影响，应尽量保持目标注射器与参比注射器为相同类型、相关外观、相同材质的注射器，处于相同的温度状态，并都与环境温度保持平衡，而且环境温度宜相对稳定。所以，目标注射器吸入或输出液体后，应在称量环境下静置一段时间，确保其温度与环境温度达成平衡，并与参比注射器近乎一致时，才进行称量操作。

7.3.7 ΔsL 的不确定度

ΔsL 代表目标注射器注射前后，由于拆卸注射器和移动注射器所造成的目标注射器的质量损失和变化，也包括注射器外表面吸附水分的增减产生的质量变化。 ΔsL 的数值理论上为“0”，其不确定度评定可基于一系列的重复实验，按 A 类不确定度评定法进行。例如，连续将注射器在配气系统上安装和拆卸 6 次以上，但不向注射器中吸入或注射液体，每次安装和拆卸前后都对注射器进行称量。例如表 8 是某实验的记录结果。

表 8 注射器装卸称量数据

顺序	称量值(g)	差值(g)	平均差值(g)	标准偏差(g)	标准不确定度(g)
0	0.08902				
1	0.08905	0.00003			
2	0.08901	-0.00004			
3	0.08900	-0.00001	-0.00001	0.0000366	0.00004
4	0.08894	-0.00006			
5	0.08897	0.00003			
6	0.08895	-0.00002			

基于表 8 的数据得 $\Delta L \approx 0g$ ， $u(\Delta L) = 0.00004g$ 。

7.3.8 Δsm 的不确定度

Δsm 的不确定度与在质量比较仪上交替称量参比注射器和目标注射器的重复测量有关，也与质量比较仪的示值分辨率有关。

与重复测量相关的不确定度评定如下：

参考 7.1.4 部分，交替称量参比注射器和目标注射器。参考 7.2.2 部分，得到连续 sR_i 测量的标准偏差限值。 Δsm 等于 sR_i 的平均值，若 sR_i 的平均值源于 3 个 sR_i 数据，标准偏差限值是 $0.00005g$ ，则重复测量引入的不确定度 $u(\Delta sm) = \frac{0.00005}{\sqrt{3}} \approx 0.00003g$ 。

与示值分辨率相关的不确定度评定如下：

sR_i 为目标注射器在质量比较仪上的示值减去参比注射器前后两次称量在质量比较仪上示值的平均值，例如 $sR_1 = sm_{c2} - 0.5 \times (sm_{c1} + sm_{c3})$ 。若质量比较仪的示值分辨率是 $0.00001g$ ，则分辨率的不确定度是 $u(sm_{ci}) = \frac{0.00001}{2\sqrt{3}} \approx 0.000003g$ 。由此计算

$u(sR_i) \approx 0.000004g$ 。相比重复测量引入的不确定度 ($0.00003g$)，分辨率引入的不确定度 ($0.000004g$) 可以忽略不计。

可见， Δsm 的不确定度主要与测量的重复性有关，若想缩小该不确定度，可进一步提升称量系统的精密密度，缩小重复测量的相对标准偏差，或者增加重复测量的次数。

当重复测量引入的不确定度小于分辨力引入的不确定度时，应采用分辨力引入的不确定度作为 Δsm 的不确定度。

7.3.9 不确定度计算

根据公式（15）推导目标注射器输出液体质量的标准不确定度计算公式（16）。

$$u(sw) = \sqrt{\left(\frac{\partial sw}{\partial e}\right)^2 u^2(e) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_{j-1}}\right)^2 u^2(\Delta sm_{j-1}) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_j}\right)^2 u^2(\Delta sm_j) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta Vl}\right)^2 u^2(\Delta Vl) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta sL}\right)^2 u^2(\Delta sL) + \left(\frac{\partial sw}{\partial (\delta sV)}\right)^2 u^2(\delta sV) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \rho_{air}}\right)^2 u^2(\rho_{air})} \quad (16)$$

其中：

$$\frac{\partial sw}{\partial e} = \Delta sm_{j-1} - \Delta sm_j; \quad \frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_{j-1}} = e; \quad \frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_j} = -e;$$

$$\frac{\partial sw}{\partial \Delta Vl} = \rho_{air}; \quad \frac{\partial sw}{\partial \Delta sL} = 1; \quad \frac{\partial sw}{\partial (\delta sV)} = \rho_{air}; \quad \frac{\partial sw}{\partial (\rho_{air})} = \Delta Vl + \delta sV$$

鉴于 7.3.5 中讨论的 δsV 产生的影响可以忽略不计，所以在公式（15）和（16）也可以不考虑该项的贡献，既。

$$sw = e(\Delta sm_{j-1} - \Delta sm_j) + \Delta Vl \times \rho_{air} + \Delta sL \quad (17)$$

$$u(sw) = \sqrt{\left(\frac{\partial sw}{\partial e}\right)^2 u^2(e) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_{j-1}}\right)^2 u^2(\Delta sm_{j-1}) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_j}\right)^2 u^2(\Delta sm_j) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta Vl}\right)^2 u^2(\Delta Vl) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \Delta sL}\right)^2 u^2(\Delta sL) + \left(\frac{\partial sw}{\partial \rho_{air}}\right)^2 u^2(\rho_{air})} \quad (18)$$

其中：

$$\frac{\partial sw}{\partial e} = \Delta sm_{j-1} - \Delta sm_j; \quad \frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_{j-1}} = e; \quad \frac{\partial sw}{\partial \Delta sm_j} = -e;$$

$$\frac{\partial sw}{\partial \Delta Vl} = \rho_{air}; \quad \frac{\partial sw}{\partial \Delta sL} = 1; \quad \frac{\partial sw}{\partial (\rho_{air})} = \Delta Vl$$

8 微量转移法中转移气体质量的测量

微量转移法制备气体标准物质，目标气瓶中加入的气体是通过将一个小体积的容器中的气体转移到气瓶中的，所以加入气体的质量可以通过称量小体积容器的质量损失计算得到。这个小体积容器可以是一个密封良好的小气瓶、定量管或注射器，小体积容器可以带有一定的气体耐压性，从而可以盛装更多的气体。小体积容器的称量宜使用质量比较仪。

具体称量方法、质量控制和不确定度评定可以参考 6 和 7 部分。需要注意的是，该方法是通过小体积容器的质量减少来计算转移出的气体质量，当在转移过程中没有其他质量损失时，才可认为转移出的气体都进入到目标气瓶中。此外，如果小体积容器中的气体在转移前具有一定压力，转移后变为真空或常压，则转移气体前后小体积容器的外观体积可能会减小，同时可能伴随着其自身温度的下降，因此在计算转移出的气体质量时，应考虑这些因素的影响。

应尽量保持样品小体积容器与参考小体积容器为相同类型、相关外观、相同材质的容器，处于相同的温度状态，并都与环境温度保持平衡，而且环境温度宜相对稳定。所以，样品小体积容器加入或输出气体后，应在称量环境下静置一段时间，确保其温度与环境温度达成平衡，并与参考小体积容器近乎一致时，才进行称量操作。

9 原料气体纯度和组分浓度

JJF1344 中对制备气体标准物质的原料选择和测量进行了规定。明确提出应建立和确认原料气（包括原料液体）中关键杂质和重要杂质的测量方法，保证测量结果的计量溯源性，合理评定测量结果的不确定度。

原料气体中所有杂质组分和主组分的物质量分数加和应该等于“1mol/mol”。因此主组分的浓度也可以通过“1”减去杂质组分的浓度计算获得，见公式（19）。

$$x_{p,j} = 1 - \sum_{i=1}^N x_{i,j} \quad (19)$$

主组分浓度的不确定度则根据杂质组分浓度和不确定度计算得到，见公式（20）。

$$u(x_{p,j}) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u^2(x_{i,j})} \quad (20)$$

对原料气进行检测时，可以采用不同的测量方法，不同测量方法得到的结果可以进行相互验证，但进行气体标准物质定值计算时，宜使用公式（19）和（20）得到的量值和不确定度。

为便于气体标准物质定值计算，原料气体检测后，应汇总原料气体纯度表（如表 9），该表中应包括检测或定值的组分名称、其对应的测量值、浓度最佳估计值和该估计值的标准不确定度、组分浓度的分布类型（矩形分布、三角分布、正态分布或其他）、以及主要的测量方法。

表 9 原料气体纯度表

组分	测量值 μmol/mol	浓度的估计值 μmol/mol	标准不确定度 μmol/mol	分布类型	检测方法
CO	0.05	0.05	0.01	正态	GC-PED
CO ₂	0.02	0.020	0.004	正态	GC-PED
CH ₄	0.05	0.05	0.01	正态	GC-PED
H ₂	0.01	0.010	0.002	正态	GC-PED
Ar	65	65	13	正态	GC-PED

H ₂ O	<0.1	0.05	0.03	矩形	CRDs
O ₂	<0.01	0.005	0.003	矩形	氧分析仪
N ₂		999934.815	13	正态	扣除杂质

10 组分的摩尔质量

根据公式(1)和(2)进行计算时,需要明确知道各个组分的摩尔质量。而各组分的摩尔质量可以通过原子量计算分子量而得到。

原子量和分子量是存在与原料中元素的同位素组成以及同位素质量的函数。所以在计算原子量和分子量时,要考虑以下两个关于同位素组成的问题:

- 1) 是否可以测出特定物质中元素的同位素组成;
- 2) 是否可以在文献中查到有关特定物质中元素的同位素组成的参考数据。

如果上述任何一个条件满足要求,可以利用这些数据连同国际纯粹与应用物理学联合会(IUPAP)最近发布的核素质量确定原子量或分子量。

如果两个条件均不满足,应使用由国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)发布的元素周期表中的原子量进行计算。根据IUPAC公布的原子量数据,首先计算原子量的估计值和其标准不确定度,GB/T 5274.1-2018的附录E中有详细的介绍。

标准相对原子质量有量值不同的方式给出:附有不确定度的相对原子质量值和相对原子质量区间。如果是以相对原子质量值和不确定度描述的方式给出,则认为此值是相对原子质量的估计值。由IUPAC规定的不确定度代表了给出的估计值附近相对原子质量数值的一个范围,其适用于来自各种天然源的相对原子质量值。因此,可利用矩形分布将规定的不确定度转化为标准不确定度。例如2019年,IUPAC发布的研究型元素周期表中(见图2),氟的相对原子质量为18.998403163(6),因此氟的原子质量估计值为18.998403163 u,矩形分布的半宽为0.000000006 u。则标准不确定度为 $0.000000006/\sqrt{3}=0.0000000035$ u。

相对原子质量区间如果是以下限 a 和上线 b 表示的,在理想条件下,应用概率密度函数计算相对原子质量的标准不确定度。如果不能通过此方法计算标准不确定度,只知道该物质的同位素组成处于地表常见物质范围内,没有其它可用信息,那么,该不确定度按以 a 和 b 为分布端点的矩形分布计算。需要说明的是,此时所选的分布规律是在不了解同位素组成的情况下做出的,不能反映出在物质或自然界中该同位素组成的真实分布。如果选择其它概率密度函数计算相对原子质量,得到的相对原子质量数值及其标准不确定度会不同于此。

根据公式(21)计算相对原子质量估计值。

$$A_z = \frac{a+b}{2} \quad (21)$$

A_z 的标准不确定度,按公式(22)计算。

$$u(A_z) = \frac{|b-a|}{2\sqrt{3}} \quad (22)$$

根据计算获得的相对原子质量，计算组分 i 的摩尔质量，见公式（23）。

$$M_i = \sum_{z=1}^Z \nu_{zi} A_z \quad (23)$$

对应的标准不确定度的计算，见公式（24）。

$$u(M_i) = \sqrt{\sum_{z=1}^Z \nu_{zi}^2 u^2(A_z)} \quad (24)$$

一般来说，相对分子质量和摩尔质量之间需要根据原子质量单位（u）和阿伏伽德罗常数进行换算。在第八版国际单位制（SI）中，将换算系数定为 1 g/mol，因此可忽略该不确定度的贡献。

carbon C 6 12.011 [12.0096, 12.0116]	nitrogen N 7 14.007 [14.006 43, 14.007 28]	oxygen O 8 15.999 [15.999 03, 15.999 77]	fluorine F 9 18.998 403 163(6)
---	---	---	--

图 2 2019 年 IUPAC 发布的普通型元素周期表部分

需要注意的是 2022 年，IUPAC 发布的普通型元素周期表中，相对原子质量的范围表示为数值加减正负区间的格式（如图 3）。

6 C carbon 12.011 ± 0.002	7 N nitrogen 14.007 ± 0.001	8 O oxygen 15.999 ± 0.001	9 F fluorine 18.998 ± 0.001
--	--	--	--

图 3 2022 年 IUPAC 发布的普通型元素周期表部分

按矩形分布处理，碳原子 C 的相对原子量估计值为 12.011 u，其标准不确定度为

$$\frac{0.002}{\sqrt{3}} = 0.0012 \text{ u}。$$

附录 A 气瓶中再加入气体质量的测量实例

当一个国产 4L 铝合金气瓶作为目标气瓶时，选择的参比气瓶与目标气瓶为相同类型、相关外观、相同材质的气瓶。目标气瓶称量前都在称量环境下静置一段时间，其温度与参比气瓶和环境温度已达成平衡。称量使用的是 1mg 感量的质量比较仪，采用自动称量系统进行称量。

气瓶称量期间满足 6.2 部分的质量控制要求。称量标称质量 10kg 监控砝码时，质量比较仪的示值与该砝码标称值的差值应小于设定的质控限 50mg，该砝码为 E2 级砝码且检定合格。该质量比较仪连续 3 次 R_i 测量的标准偏差小于等于 2 mg 的质控限。称量环境温度： $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，4h 变化不超过 2°C ，湿度：30%~70%，4h 变化不超过 20%，大气压力： $101325\text{ Pa} \pm 10000\text{ Pa}$ ，4h 变化不超过 10000 Pa。

若该气瓶的充气膨胀率 $1.1\text{cm}^3/\text{MPa}$ ，其标准不确定度为 $0.1\text{cm}^3/\text{MPa}$ ；目标气瓶内气体压力增量的测量准确性在 $\pm 20\%$ 的范围内；充气前后目标气瓶与参比气瓶的温度差异变化小于 2°C ；充气前后，由于拆卸和移动目标气瓶造成的其质量变化引入的标准不确定度是 1mg。

当称量监控砝码时，得到数据如表 A1。

表 A1 监控砝码称量

参数	数值/ x_i	标准不确定度/ $u(x_i)$	概率分布	灵敏系数/ $\partial w/\partial x_i$	不确定度贡献/ $\text{sqr}((\partial w/\partial x_i)^2 * u^2(x_i))$
m/g	10000.000	0.029	矩形	0.000100	2.90E-06
M/g	10000.000	0.010	矩形	0.000100	1.00E-06
$\rho_{\text{air}}/\text{g}/\text{cm}^3$	0.00118	0.00007	正态	0.125000	8.75E-06
$\rho_M/\text{g}/\text{cm}^3$	8.00	0.12	矩形	0.000018	2.21E-06
e	0.999853	0.000010	正态	/	/

当向目标气瓶充入约 10 g 的原料气时，目标气瓶内部气体压力增长约 0.2MPa，替代法称量获得加入气体的质量，数据如表 A2。

表 A2 目标气瓶充入约 10 g 原料气的计算结果

参数	数值/ x_i	标准不确定度/ $u(x_i)$	概率分布	灵敏系数/ $\partial w/\partial x_i$	不确定度贡献/ $\text{sqr}((\partial w/\partial x_i)^2 * u^2(x_i))$
e	0.999853	0.000010	正态	10.311	9.83E-05
$\Delta m_j/\text{g}$	47.863	0.0012	正态	0.999853	1.20E-03
$\Delta m_{j-1}/\text{g}$	37.552	0.0012	正态	0.999853	1.20E-03
$\Delta P/\text{MPa}$	0.2	0.023	矩形	0.001295	2.99E-05
$\rho_{\text{air}}/\text{g}/\text{cm}^3$	0.00118	0.00007	正态	0.22	1.54E-05
$K/\text{cm}^3/\text{MPa}$	1.1	0.1	正态	0.000235	2.35E-05

$\Delta L/g$	0	0.001	正态	1	1.00E-03
$\delta V /cm^3$	0	0.6	矩形	0.00118	7.06E-04
加入气体质量				w/g	10.3097
				u(w)/g	0.0021
				u _r (w)/%	0.020%

当向目标气瓶充入约 430 g 的原料气时，目标气瓶内部气体压力增长约 9.5MPa，替代法称量获得加入气体的质量，数据如表 A3。

表 A3 目标气瓶充入约 430 g 原料气的计算结果

参数	数值/ x_i	标准不确定度/ $u(x_i)$	概率分布	灵敏系数/ $\partial w/\partial x_i$	不确定度贡献/ $\text{sqr}((\partial w/\partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i))$
e	0.999853	0.000010	正态	431.621	4.11E-03
$\Delta m_j/g$	479.484	0.0012	正态	0.999853	1.20E-03
$\Delta m_{j-1}/g$	47.863	0.0012	正态	0.999853	1.20E-03
$\Delta P/MPa$	9.5	1.097	矩形	0.001295	1.42E-03
$\rho_{air}/g/cm^3$	0.00118	0.00007	正态	40.45	7.32E-04
$K/cm^3/MPa$	1.1	0.1	正态	0.011184	1.12E-03
$\Delta L/g$	0	0.001	正态	1	1.00E-03
$\delta V /cm^3$	0	0.6	矩形	0.00118	7.06E-04
加入气体质量				w/g	431.5698
				u(w)/g	0.0050
				u _r (w)/%	0.001%

对比表 A2 和 A3 的数据可以发现，当目标气瓶中充入的气体质量和压力都较小时，气瓶拆卸和移动过程产生的不确定度贡献较为明显，这说明在小质量气体称量前后，气瓶拆卸和转移的过程应充分小心，减少质量损失；当目标气瓶中充入的气体质量和压力都较大时，不确定度的主要来源变为质量比较仪的示值系数，而表 A1 显示 e 的不确定度受空气密度的影响较大，若想缩小该因素的不确定度贡献，则需控制称量环境进行更加稳定。

如表 A2，当充入 10g 气体时 Δm_j 和 Δm_{j-1} 的差值为 10.311g，而加入气体质量的计算结果为 10.3097g，两者的差异为 0.0013g，小于加入气体质量的不确定度 0.0021g。

如表 A3，当充入 430g 气体时 Δm_j 和 Δm_{j-1} 的差值为 431.621g，而加入气体质量的计算结果为 431.5698g，两者的差异为 0.0512g，明显超出了加入气体质量的不确定度 0.0050g，这说明在充入大质量的气体时，如果近似使用 Δm_j 和 Δm_{j-1} 的差值作为加入气体的质量会存在明显的偏差，此时需进一步考虑质量比较仪示值系数、气瓶膨胀等因素对目标气瓶中加入气体质量测量的影响。

表 A1~A3 的结果仅是上述气瓶和称量操作的计算实例，不代表其它气瓶、其它称量操作流程或其它质量控制条件下也会取得该称量结果。对于具体的气瓶、称量操作

流程和质量控制条件，应具体问题具体分析，根据称量的实际过程按照“6 气瓶中
加入气体质量的测量”部分描述的方法计算加入气体的质量和评定不确定度。

国家标准物质计量技术委员会规范征求意见稿

参考文献

1. 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.
2. International Organization for Standardization. Gas analysis - Preparation of Calibration Gas Mixtures - Gravimetric Method: ISO 6142-2001[S]. Geneva, ISO, 2001.
3. 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.
4. 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.
5. 王德发, 赵玉祥, ZL201510417329.2, 一种气瓶体积膨胀精确测量装置
6. 王德发, 叶菁, 王泽璋, 等. 环境对标准气体气瓶质量称量的影响[J]. 计量科学与技术, 2020, (10): 22-25.