

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 0.40 nmol/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 0.40 nmol/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]。

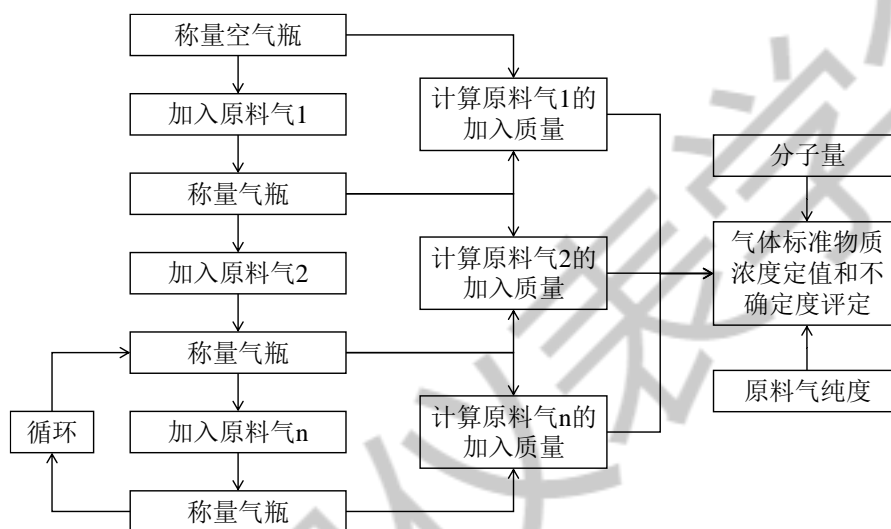


图 1 气体标准物质制备流程示意图

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，