

基于动态配气技术的气体标准物质研制进展

韩中杰, 刘沂玲, 郝静坤, 谢聪慧, 李秀丽, 王德发*

(中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘要: 气体标准物质作为气体成分测量的计量标准, 在气体检测中具有不可或缺的重要作用。而如何制备高精度、量值准确、种类多样的气体标准物质, 一直是气体计量研究工作中的挑战重点和热门领域。经过多年的发展, 在气体标准物质的生产中, 目前常用的配气方法分为静态法和动态法两种。其中静态法由于其自身原理缺陷存在一定的应用限制。与静态配气法相比, 动态配气法能够在更宽的浓度范围内产生更大数量的气体标准物质, 且具有消除容器管壁吸附等优势, 目前在气体标准物质配制中的势头强劲。针对目前常见的动态配气技术从配气原理以及目前在气体计量工作中的研究进展两个方面进行了系统的总结阐述, 希望能对相关从业者以及不同领域的科研工作者将气体标准物质动态配气技术运用于实际工作提供参考。

关键词: 计量学; 配气方法; 动态配气; 溯源方法; 标准物质

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)07-0091-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0736

Progress in Development of Gas Reference Materials Based on Dynamic Gas Mixing Technology HAN Zhong-jie, LIU Yi-ling, HAO Jing-kun, XIE Cong-hui, LI Xiu-li, WANG De-fa* (National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: Gas reference materials serve as essential metrological standards for measuring gas components and play an indispensable role in gas detection. The preparation of gas reference materials that are highly precise, accurately quantified, and diverse has long been a challenging focus in the field of gas metrology. Over years of development, two commonly used preparation methods in the gas reference materials production are static and dynamic methods. The static method has certain application limitations due to its inherent principle. Compared with the static generation method, the dynamic generation method can produce a greater quantity of gas reference materials across a broader concentration range and offers advantages such as eliminating container wall adsorption. Currently, preparation of gas reference materials is gaining strong momentum. This article systematically summarized and elaborated the commonly used dynamic generation technologies from two aspects: principles of gas mixing and current research progress in gas metrology. It is aimed to provide reference for relevant professionals and researchers in various fields to apply dynamic gas mixing technology in their practical work.

Key words: metrology; preparation method of gas mixture; dynamic generation of gas mixture; traceability methods; reference materials

根据 JJF 技术规范^[1,2]中的定义, 标准物质是具有足够均匀和稳定的特定特性的物质, 其特性被正式适用于测量中或标称特性检查中的预期用途。因此, 标准物质自身的某些理化性质已经准确定值, 并附有定值的不确定度, 可作为统一测量量值的一种计量基准或标准。而气体标准物质, 指的是以混合气体、纯气或高纯气形式存在和使用的标准物质^[3], 即高纯度的气体标准物质或高纯度的混合气体标准物质。

气体标准物质作为气体成分量值的计量标准, 已被广泛运用于科学研究、大气环境监测、仪器仪表校准、化工产品检验、医疗卫生、分析方法评价、军工化学武器以及能源环保等领域^[4-7]。随着科技水平与世界经济的快速发展, 气体标准物

质在各个领域中的重要性不言而喻。为了保证测量结果的准确可靠, 一般需要借助气体标准物质对测量仪器、测量方法和测量结果进行校准、评价

收稿日期: 2023-11-16; **网络首发日期:** 2024-04-17

基金项目: 国家重点研发计划项目《挥发性有机物激光雷达与便携式质谱监测技术研发及应用示范》(2022YFC3700400) 中课题《VOCs 立体快速测量质量控制、标准标定与标准规范研究》(2022YFC3700404)

作者简介: 韩中杰 (1994-), 男, 安徽芜湖人, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为动态气体标准物质发生技术。

通讯作者: 王德发, E-mail: wangdf@nim.ac.cn。

引用本文: 韩中杰, 刘沂玲, 郝静坤, 等. 基于动态配气技术的气体标准物质研制进展 [J]. 化学试剂, 2024, 46(7): 91-99。

或者验证。因此,气体标准物质在各个领域中的需求量与日俱增。作为质量控制的重要依据,如何保证气体标准物质的产量与自身量值的准确度成为了气体标准物质生产过程中的重要问题。

自 20 世纪 80 年代开始,我国气体工业迅速发展,各类气体标准物质相继问世。1980 年,GBW 08201 二氧化硫渗透管标准物质作为首个用于气体测量的渗透管标准物质获得批号。1981 年,GBW 08101 氮中甲烷作为首个气瓶装气体标准获得批号。1990 年,GBW 06301 高纯一氧化碳作为首个纯气体标准物质获得批号。自此,中国具备了动态发生气体标准物质、瓶装气体标准物质和纯气体标准物质的制备和定值的能力。随着多年的发展,由于气体标准物质具有量值测定标准的重要作用,因此在管理方面格外严格。在气体标准物质制备行业,国家针对气体标准物质制备行业先后制定了包括 GB/T 10248—2005《气体分析 校准用混合气体的制备 静态体积法》^[8]、GB/T 5274.1—2018《气体分析 标准用混合气体的制备 第 1 部分:称量法制备一级混合气体》^[9]以及 GB/T 5275.1—2014《气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第一部分:校准方法》^[10]等在内的一系列国家标准。

如何制备高精度、量值准确、种类多样的气体标准物质,一直是气体计量研究工作中的挑战重点和热门领域。基于此,本文以近年来的配气技术为切入点,就配气方法、应用研究领域和未来展望进行了总结,以便为不同研究领域的工作者更好地利用动态配气技术提供参考意见。

1 配气方法

经过国内外多年的发展,目前气体标准物质配制的手段已经比较成熟,气体标准物质配制相关的研究也已经较为普遍。在气体标准物质的生产方面,最为常用的方法通常包括静态配气^[8,9]与动态配气^[10]两种配气方法,其中静态配气法的基本原理是将所需气体按照不同组分分部分进行混合,而动态配气法则是让气体在流动过程中进行混合。

1.1 静态配气法

静态配气法通常是将已知体积的气态组分或蒸汽态组分直接添加到已知容积的稀释气体容器中,之后再加入稀释气并混合均匀。所得气体浓度可以通过加入的源气体、稀释气体的量或容器

的容积计算得到。将气态组分或蒸汽态组分直接添加到稀释气体容器中时,根据原理不同可以通过质量比或体积比的方式进行混合^[8-12]。

通过质量比进行混合的方式,即称量法。传统的称量法配气,通过物质的分子量、原料气体的组分浓度和气瓶中加入的原料气体质量计算配制得到的气体标准物质浓度,以物质的量浓度为单位。原料气体的加入质量可利用高精度天平(或质量比较仪)称量充气前后气瓶质量的增量、或注射液体前后注射器质量的损失、或转移气体前后小气瓶的质量损失来计算。该方法的优点是气体标准物质定值测量模型中的质量参数可以溯源至 SI 基本单位千克,所以对于稳定性气体和常规浓度气体标准物质的制备可以得到比较准确的定值结果。例如该方法制备的 380 $\mu\text{mol/mol}$ 的空气中二氧化碳气体标准物质,参加 CCQM-K120 的国际关键比对^[13]。基于称量法配气,中国计量科学研究院(NIM)、美国国家海洋和大气管理局(NOAA)、英国国家物理实验室(NPL)、荷兰国家计量院(VSL)、俄罗斯国家计量院(VNIIM)、日本国家计量院(NMIJ)都实现了($-0.037 \sim 0.02$) $\mu\text{mol/mol}$ 的比对偏差,远优于国际气象组织(WMO)提出的 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 数据质量目标。而通过体积比进行混合的方式,即体积法,在配气时,则通过气体方程计算每种原料气体的加入体积,再对多种原料气体混合制成气体标准物质。

常用的静态配气技术有气瓶配气法、注射器配气法、塑料袋配气法等^[9]。

由于静态配气法只能得到少量且固定体积的气体混合物。因此,为了得到多组不同浓度的气体标准物质,不仅需要较长的制备时间,更需要使用大批量的钢瓶分开存储,由此带来的时间成本与安全隐患不容忽视。此外,大量气瓶的采购、存储、管理和运输均会带来诸多不便。而在实际工作中,往往在拟合标定曲线时需要较多组不同浓度的气体标准物质来提高拟合的准确度,但实际上对每组气体标准物质的气体量要求反而不大。同时,静态配气法得到的气体标准物质也存在由于吸附和冷凝作用在室壁上损失的风险。除此以外,由于静态配气法需要将标气存储在气瓶中,不同性质的气体在使用中如果出现泄露的情况会带来不同类型的风险(惰性气体泄露导致窒息、易燃气体泄露带来爆炸风险,氧气泄露构成过氧化环境造成易燃物助燃等问题)。

在高浓度有机气体的配制上,传统的钢瓶加压的方法在高压条件下会使有机气体液化,造成浓度的不准确,有机气体由于自身性质也有腐蚀气瓶内部结构的风险;而在活泼气体标气的配制上,由于活泼气自身性质,易存在自身反应分解等导致无法长时间存储的问题而影响浓度。

1.2 动态配气法

相比静态配气法,动态配气法在生产气体标准物质中的势头越来越强劲。动态配气法的原理是将源气体连续注入已知流速的稀释气体流后注入气体混合器中,在混合器中混匀并连续不断地流出。通过准确测量源气体与稀释气两个气体的流量比(质量流量或体积流量),即稀释倍数,可计算得到混合后的气体浓度。在实际操作中,通过准确地调节二者流量比可以精准的得到所需浓度的气体标准物质^[10]。

根据 GB/T 5275.1—2014《气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第一部分:校准方法》^[10],常用的动态配气方法包括容积泵法、连续注射法、毛细管校准器法、临界锐孔法、热式质量流量控制器法、扩散法、饱和法、渗透法以及电化学发生法等。

与静态配气法相比,动态配气法能够在更宽的范围产生更大数量的标准混合气体。同时其动态特性也能较大幅度消除容器管壁吸附对混合物最终浓度的影响,从而减少混合物的损失。在这个过程中,源气体和稀释气体的流量稳定程度和测量精度会直接影响配气的精确度。动态法虽然在配气设备上要比静态法复杂得多,但是配气方法和设备一旦建立,就可以很方便地获得定量的恒定浓度的气体标准物质,且获得的气体标准物质涵盖浓度范围更广,可以实现更加广泛的应用场景。

2 动态配气法的应用现状

动态配气法作为一种成熟的配气方法,在国内外已有大量的实际运用。

2.1 扩散管法与渗透管法

在配制低浓度气体标准物质的方法中,应用最为广泛的两种方法为扩散管法和渗透管法。扩散管法^[14]基于在一定温度、压力下,组分扩散速率会保持不变的原理,通过稀释气体连续不断地流过扩散池(扩散瓶)以最终得到不同浓度的气体标准物质。采用扩散管法制备气体标准物质可

以现用现配,能最大程度地消除组分气体挥发、腐蚀、吸附等对气体标准物质发生浓度的影响。实际运用中通常使用扩散管法来配制气体组分在常温常压状态下为固体或者液体的气体标准物质;使用渗透管法^[15]来配制气体组分在常温常压时状态为气态的样品或者是挥发性较强的液体组分的气体标准物质。

2.1.1 扩散管法

郝守进等^[16]利用扩散管法,首先制备了环境中 10 种挥发性有机物(苯、甲苯、对二甲苯、乙基苯、氯代苯、苯乙烯、异丙苯、四氯乙烯、甲基环己烷和壬烷混合物)的混合气体标准物质,研发了低浓度挥发性有机化合物的动态配气装置。进一步的^[17],他们应用之前得到的动态配气系统,结合鼻式吸入染毒的方式,对雄性豚鼠在环境中 10 种挥发性有机物存在的情况下的吸入动力学进行了研究,结果为 VOCs 的代谢情况提供了参考。

宋瑞金等^[18]采用扩散管法制备了甲醛标准气动态配气系统,对便携式甲醛分析仪的各项性能指标包括零点漂移、标度漂移、响应时间、线性和准确度、相对湿度影响、干扰物影响、传感器失水问题以及同批次仪器间的性能比对进行了测试,通过各项测试结果对便携式甲醛分析仪进行了质量检定。

周泽义等^[19]以扩散管法作为基本原理,设计并研制了新型气体标准物质动态配气装置,可以实现 10^{-6} mol/mol 含量范围的氮中苯系物挥发性有机物气体标准物质的配制,且不确定度为 2%~3%。同时,与静态容量法配制的气体标准物质浓度相对比,相对偏差在 3% 以内,证明了基于扩散管法的新型气体标准物质动态配气装置的可行性和稳定性,以及扩散管法在解决常温下组分气体呈液态的微量气体标准物质配制方面的不可替代的优越性。

李伟等^[20]针对生化武器中的芥子气残留问题,使用扩散管法进行了芥子气标准气的发生,并使用带涂层的 QCM 传感器法对芥子气进行了定量检测。在标气发生稳定的情况下,通过对 QCM 传感器的检测结果进行线性校准,可实现低浓度芥子气的定量检测。该方法可对监测环境空气中的低浓度芥子气提供参考手段。

Huang 等^[21]通过考察扩散管法中影响毛细管中物质的扩散因素(尺寸、长度以及内径)、环境压力和扩散容器的顶部空间体积对气体输出能

力的影响,制备了气态卤素的标准品,为验证卤素在对流层中对臭氧的消耗水平提供了重要的标准浓度样品支撑。

Thorenz 等^[22]使用扩散管法尝试测试制备了多种有机气体的标准气,她们尝试通过对不同有机物的沸点以及分子式进行计算和预测,成功实现了基于扩散管法的有机气体的精确浓度制备,同时对输出速率的可预测性的极限进行了探索和观察。此外,他们还对扩散管中毛细管的直径对于气体发生浓度范围的影响进行了测试,并观察到基于毛细管的扩散管系统的气体发生浓度会受到环境压力变化的影响,尤其是在使用高挥发性化合物进行低浓度输出时会由于气压变化导致气体发生浓度不准确。后续他们又使用渗透管法进行了高挥发性化合物低浓度气体的发生实验。结果显示,此类气体(以碘甲烷、碘乙烷和溴为例)发生,原始液体在渗透膜上的渗透速率较为稳定,不易受环境压力变化的影响,因此建议在使用高挥发性化合物进行低浓度标气输出时使用渗透管法。

Brewer 等^[23]建立了一种基于扩散管法的气态甲醛动态参考标准。通过三聚甲醛的升华和热分解来实现甲醛的标准品配制。在结果验证中,通过重量法,将长期不断称量含有三聚甲醛的扩散管得到的质量损失换算成甲醛浓度与 CRDS 光腔衰荡光谱(Picarro G1107)的测量值相对照,确定两种方法的甲醛浓度换算一致,为甲醛浓度溯源提供了新的方法。

Bonvalot 等^[24]将二噁英固体物质在扩散管内升华,并通过氦气载带的方式,实现了二噁英气体标准物质的制备,得到了稳定,浓度可实时调节的二噁英污染流。通过使用扩散管的方式,结合整个系统的部件加热功能以及惰性材料的使用,解决了由于二噁英自身极低的挥发性以及二噁英易再次冷凝导致的标气制备难的问题。

王美霞等^[25]通过将液配气和气配气合二为一,研制了一种新型的动态配气仪,当原料气在常温下为液态时采用扩散管法,预先使用称量法通过测量扩散管的减重速率计算出物质在标准扩散管的扩散速率,之后计算所需气体标准物质浓度得到稀释气载气流量,最后在仪器中通过调节稀释气流量并均匀混合后得到所需浓度的气体标准物质;当原料气在常温下为气态时采用质量流量混合法,通过精确控制原料气和稀释气的流量,加

以混合后得到所需质量浓度的标准气。

熊华竞等^[26]以三聚甲醛标准物质为发生源,基于扩散管发生原理,通过对气体温度、压力以及流量的精确控制,发生稳定的三聚甲醛气体,并利用加热催化方式裂解产生甲醛分子,实现了甲醛气体标准物质的配制。并针对甲醛标准量值溯源难点,将发生气体质量浓度溯源至甲醛水溶液标准物质,结合分光光度法实现了甲醛标准气的溯源新方法。

扩散管法在国际比对中也有重要应用,在物质质量咨询委员会(CCQM)组织的甲醛^[27]国际比对中,国际计量局(BIPM)提供的比对参考值溯源至动态发生的甲醛气体标准物质,其通过三聚甲醛扩散管释放出来的三聚甲醛经过加热裂解和氮气稀释后制备得到。

2.1.2 渗透管法

桑丽霞等^[28]在创建连续流动气相光催化实验系统时,采用基于渗透管法的动态配气法生成了一定浓度的甲醛标准气,检验以 TiO_2 为催化剂的条件下光催化降解甲醛的能力。实验中使用渗透管法,通过甲醛水溶液在渗透管壁上渗透实现甲醛气体发生,并使用载气载带稀释。通过调节载气流量,能有效实现甲醛气浓度的实时快速控制,对研究介孔 TiO_2 的光催化降解甲醛的反应性能提供了极大帮助。

Aoki 等^[29]在研究渗透管法制备甲醛标准气的过程中,为了更加精确的得到甲醛标准气的浓度,评估了甲醛和水通过渗透管的渗透性。他们制作了基于渗透管法的甲醛连续生成系统,通过使用多聚甲醛作为甲醛气体的发生源来进行甲醛气体标准物质的发生。由于多聚甲醛分解产生甲醛的渗透过程中存在水分子干扰造成误差,因此需要对发生得到的甲醛气体标准物质进行定值。他们使用了重量法与光谱法比对的方式对甲醛气体标准物质进行了准确定值。重量法测量得到的渗透管质量损失作为甲醛与水的总质量,并使用 CRDS 光腔衰荡光谱法对发生的气体进行了水含量的检测,使用 FTIR 对发生气体中甲醛与水的总含量进行了检测,使用 DNPH 衍生法结合液相色谱对甲醛含量进行了检测。结果显示,重量法的结果能与 FTIR 结果以及 CRDS 和 DNPH 衍生法的结果很好的对应。因此,可以使用此种方法通过扣除水的方式得到甲醛发生气的准确浓度。此外,他们还提出了一种前处理老化渗透管的方

式,并可通过真空加热干燥的手段最大程度的除去三聚甲醛中的水分子。

Haerri 等^[30]基于渗透管法给出了用于环境空气测量的 NO、SO₂ 以及 NO₂ 的可溯源校准气体混合物制备方案,并将此方案于 5 个实验室中进行了计量性能的结果评估。测定比对的结果显示,在高浓度的气体标准物质制备时,大部分实验室能做到较小的相对不确定度(对于 NO 和 SO₂ 为 $\leq 2\%$,对于 NO₂ 为 $\leq 3\%$),但是在较低浓度的制备时,相对不确定度较大(NO 为 143%,SO₂ 为 88%,NO₂ 为 75%)。基于此他们指出,在不同条件下进行气体标准物质制备时,需要对发生方法进行优化,如考虑基质气体对渗透率的影响等。

周泽义^[31]基于痕量气体配制中存在的难题,如多次稀释带来的大量的时间、人力、物力的浪费、钢瓶内部吸附和反应带来的较大的配气不确定度以及钢瓶气的使用周期短,新配气的误差等,基于渗透管法设计了一种高效、高精度、便捷的高压容器膜渗透法配气装置,并采用该装置进行了配气的实际应用。该装置可实现痕量无机和有机污染物的气体标准物质配制,且通过动态配气方式,解决了钢瓶内部的反应和吸附问题。通过渗透法,可实现长时间的使用周期,解决了气体标准物质的长期稳定性问题,不确定度低(1%左右)。

此外,在物质质量咨询委员会(CCQM)组织的甲醛^[27]及二氧化氮^[32,33]的国际比对中,国际计量局(BIPM)提供了使用渗透管法进行甲醛和二氧化氮气体标准物质的发生方法,其中甲醛气体标准物质通过多聚甲醛裂解后渗透得到。

综合看来,扩散管法和渗透管法是近年来应用较为广泛,技术也相对较为成熟的动态配气方法^[34]。在实际应用中,扩散管法和渗透管法多用于常温下气体发生样品呈液态或固态的情况。如前文中多次提到的,在甲醛气体标准物质发生时,常常采用扩散管法和渗透管法。其中,扩散管法多使用三聚甲醛固体作为发生源,而渗透管法多使用甲醛水溶液,且也可使用多聚甲醛。但是需要注意的是,多聚甲醛和甲醛水溶液在实际运用中均存在水的干扰,因此如何在气体标准物质发生时除水或在后续气体浓度计算时扣除水的量也是甲醛发生研究的重点与热点。

目前国际上测量渗透管、扩散管的质量损失通常通过称量法得到。称量法分为手动称量法和

磁悬浮天平称量法。其中,手动称量存在人为操作误差,对结果准确度影响大。而磁悬浮天平,通过磁悬浮的技术,将天平的载重端与测量端隔空分离,让待测扩散管或渗透管样品得以在特殊的高度隔离环境中进行称量,如高温、高压、气体填充的环境,并确保该隔离环境处于相对稳定的状态。通过使用磁悬浮天平,可以实现在长时段监测的条件下对天平上的待测装置进行质量变化的精细检测,从而达到连续称量的效果,避免了人为操作的随机效应影响,可以在线监测扩散管或渗透管的质量损失规律,对于气体发生装置的气体浓度和液体质量的变化有更精准的监测。

然而,扩散管法和渗透管法在实际应用中会由于扩散率和渗透率的自身限制,以及渗透膜的制作重复性等,仍然存在一定的应用限制。如需要大量的高浓度气体时,扩散管法和渗透管法就存在一定的局限性。在实际工作中,需要根据实际情况调整所需的气体标准物质发生方法。

2.2 质量流量控制器法

质量流量控制器法^[35]的原理简单,通过使用测量精度高、长期稳定性好以及响应时间快的部件进行严格的流量控制,并将混合气中的各个组分的物质的量比等效成流量比,通过低压下与稀释气混合的方式来实现动态配气。在配气的过程中,需要注意的是如何精确地控制各组分的气体流量,进而能实现配制标气浓度的精确调控。质量流量控制器的优势在于过程中调控的是气体实际的质量流量而非体积流量,因此所得标气浓度不受环境温度或压力的影响,仅与质量流量控制器的调控精度有关。

质量流量控制器法的应用较为悠久和成熟。早在 1994 年,王运永等^[36]就使用质量流量敏感器件和系统控制器为主要部件,建立了一套混合气配制系统,并用于核探测器中的混合气体配制。在核物理和高能物理实验中,需要大量不同配比且长期稳定的混合气体作为工作介质,而质量流量法动态配气的方式可以规避传统静态配气法带来的配气量少且钢瓶携带不方便的问题,又避免了浮子流量计自身不稳定性带来的测量误差问题,满足了实验中的需要,可以稳定地、大批量地制取高配比精度的混合气体,且操作步骤简单。

刘东红等^[37]采取质量流量控制器配气方式进行了气调储藏包装技术的优化。使用动态配气的方式,避免了传统静态配气方式占地面积大,且

难以实现连续配气的问题。质量流量控制器自身带来的温度压力自动补偿特性,减少了环境因素带来的影响,使系统的配气精度高,并可满足连续生产的需要。

赵建华等^[38]基于质量流量控制器制作了多组分的动态配气系统,实验中使用了 1% 的 CO 和 2% 的 CO₂ 作为原料气进行了配气系统的性能检测。结果显示,基于质量流量控制器原理的配气系统配制的标准气浓度可达 10⁻⁹ 级,并且浓度连续可调。标气稀释比达到 1/2 000,不确定度最小可达到 0.8%。系统不受环境温度与压力变化影响,对配制高、低浓度的标准气都适合,具有很好的应用价值。

胡红红等^[39]基于质量流量控制器进行了新型动态配气仪的设计,并以 SF₆-CO 以及 SF₆-SO₂ 气体作为组分气体,高纯 SF₆ 作为稀释气体,进行了动态配气实验,结果显示配气系统具有高精度,可以用于配备多组分的气体标准物质,在可燃气体报警器、气体检漏仪以及其他分析仪器的标定测试等领域具有较好的实用价值。

王成鑫等^[40]基于质量流量计设计了动态配气的新控制系统,使用质量流量计对加入的大工作气流与小工作气流进行配合调节,利用衍生出的多路工作气流共同配合工作完成快速配气,所得气体标准物质气流输出量较传统方式更为稳定,对气体快速精确配制全自动设备的制造工作有一定的意义。

许萍^[41]基于 PID 控制策略,通过质量流量计精确控制流量比的方式,设计了一种动态双气路配气控制系统。该系统通过在传统的质量流量控制器配气系统的基础上引入 PID 控制,大幅的提升了配气系统的控制精度。后续使用 Matlab Simulink 软件对此配气系统进行了仿真模拟,结果表明该系统能够完成对 2 种气体流量的随动精确调节,能同步提升质量流量控制器法的速度和稳定性,具有良好的应用前景。

胡子珩等^[42]针对电气设备绝缘故障中高温电弧催化 SF₆ 分解产生的低氟硫化物及有毒气体(以 SF₆ 为底气的 SO₂、H₂S 和 CO)进行了智能检定系统的设计,系统中使用质量流量混合法产生 3 种有毒气体的混合物,不同有毒气体的发生装置均由单独的高精度质量流量控制器控制得到。将质量流量控制器法结合各项单独的高灵敏度传感器,实现了高效的自动检测的目标,通过此系统

对 SF₆ 分解产物测试仪进行检定校准,降低了测试人员接触有毒有害气体的机率,具有一定的市场应用价值。

陈燕等^[43]针对国内现场配制标气的开环控制导致控制精度较差的现状,结合了气体质量流量控制器原理、红外气体检测原理和 PID 控制原理等,设计了一种动态智能配气仪。该仪器通过在质量流量控制器精准控制的基础上,预混合后使用红外对气体浓度进行二次检测的方式,对所得低浓度标气进行校准,并实时反馈倒前一步的质量流量控制中。通过结合质量流量控制与后端检测的方式,可以在现场连续配制任意低浓度的标气,为气体浓度检测设备的现场检定校准提供了极大的便利。

韩一学等^[44]针对城镇燃气多气源供应格局中不同气源之间互换带来的问题,在燃气互换性综合实验系统中设计并构筑了基于质量流量计控制的四通道智能配气系统,该配气系统基于能同时发生并混匀氢气、氮气、丙烷以及管道气,能成功实现多气源之间的互换性测试,响应速度快,燃气即配即用,可为后续的灶具等设备的性能测试提供前端的有力支撑。

李银华等^[45]针对气敏元件批量测试系统的高精度、高效率、易操作的要求,结合质量流量控制器设计了适用于大批量气敏元件测试的配气控制系统。该系统采取高精度质量流量控制器与 PID 闭环控制方法结合的方式,实现了混合气体浓度的动态调节,并减小了配气滞后的现象。使用 Matlab 软件对此系统进行仿真模拟,结果显示该系统具有良好的随动性和稳定性,响应速度快,在气敏元件的批量测试方面具有很好的应用价值。

刘筠筠等^[46]运用了单片机、热式质量流量计以及红外检测传感器,综合配气技术和模糊控制算法等原理,设计了闭环配气的控制系统。在此配气系统中,以 CH₄/N₂ 和纯氮气作为原料气,使用了高精度的质量流量控制器实现了气体流量的精确控制,并结合红外传感器对浓度进行了实时的监测。在系统搭建完成后,他们将其小型化,设计成为便携式全自动动态配气仪。该仪器可以发生稳定性好,测量精度高的气体。

桑孟祥等^[47]基于质量流量控制器配气原理,对仿生嗅觉检测系统的性能进行了设计与优化。在仿生嗅觉检测系统实验中,选取乙烯作为待测

样本,氮气作为载气,在高精度质量流量控制器的控制下,利用该检测系统对影响系统性能的气体体积分数、传感器加热电压以及气体湿度等控制参数进行了分析。优化后的仿生嗅觉系统不仅灵敏度有所提高,样本的测试周期也有所缩短。基于质量流量控制器配气原理的优化方法可以为仿生嗅觉检测系统的优化应用提供技术支撑。

质量流量控制器法的应用广泛,可以在一定程度上解决静态配气带来的场地占用大,无法气体浓度实时变化等问题。但由于质量流量控制器前端仍需要稳定的气源,所以无法从根本上解决脱离钢瓶气的情况,或是需要前端结合其他气体发生装置来实现气体标准物质的连续稳定发生。

2.3 连续注射法

连续注射法^[48]的原理是将一种或多种混合的校准组分加入注射器中,之后通过注射器推入毛细管再进入平衡气流中,毛细管可以是注射装置的针管,注射器活塞由适当的变速电机驱动,校准组分连续注入稀释气中,从而连续制备含两种或多种组分的校准用混合气体。连续注射法在连续制备大量混合气体的应用中具有独特优势,通过调整注射器数目或内含混合组分比例,可有效降低多组分混合气体的配气难度,并快速调节校准组分在混合气体中的体积分数。通过连续注射法,可以快速实现气体配气过程中样品标气从低浓度到高浓度的准确调控。

Abdelkhalik 等^[49]根据 EN1839 的方法,通过体积计量泵进行麻醉剂液体的连续注射,并使用螺旋形的蒸发器管道进行麻醉剂的蒸发,成功实现了基于连续注射法的七氟醚-空气、七氟醚-O₂以及异氟烷-O₂的混合标气的配制,并实现了基于注射体积的多个浓度梯度的精确调控。发生得到的麻醉气体不仅可以用于校准麻醉气体监测仪,也可作为不同配比的麻醉气体的发生源。

Satore 等^[50]将连续注射法引入 VOCs 标气制备中,实现了基于连续注射法的 13 种 VOCs 标气的发生。实验中发生标气所采用的液体需要满足两点要求:液体自身的挥发性较好;分子稳定性较好不易分解。实验装置最低发生浓度可达 5 $\mu\text{mol/mol}$,未来期望可通过串联稀释等方法将标气浓度降低至 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 以下。

基于连续注射法自身的特性,目前多应用于挥发性液体的标气配制。需要注意的是,目前连续注射法以液体体积流量及密度作为气体浓度溯

源依据,溯源链条长、不确定因素多,极大影响了测定结果准确性,限制了该方法的广泛应用,这也是目前连续注射法配气的相关研究相对较少的原因之一。

因此,寻找连续注射法的新的溯源手段,如采取将体积流量溯源到质量流量等方式,可以为缩短溯源链条,改善连续注射法的配气精度和配气稳定性提供帮助。

2.4 其他动态配气方法

除了上述的常见动态配气方法,国标 GB/T 5275.1—2014^[10]中还提及了如毛细管法、临界锐孔法、饱和法、容积泵法以及电化学发生法等标准气体发生方法。此类方法在实际生产中运用相对较少,相对来说方法开发程度不高,在未来可基于配气方法优化进行深入研究。

3 总结与展望

气体标准物质作为气体计量工作中的“砝码”,在各类实际科研及生产工作中应用广泛,具有不可或缺的地位。因此,针对不同类型的气体标准物质制备方法的研究也不尽相同。从原理上看,气体标准物质制备方法分为静态法和动态法。静态法通过各组分体积比例或质量比例进行制备。而动态配气法经过多年的研究,已经具备独特的技术优势。

动态配气法的适用范围广且具有自身的独特优势。不仅能规避静态配气法带来的钢瓶存储、运输、管理及制备成本等问题,还可以实现标气浓度的实时变化,解决活泼气有机气的现配现用问题。

但目前各种动态配气法仍普遍存在应用限制,如容积泵法只能制备与容积泵各部分组件不反应的气体、扩散法与渗透法则分别受到扩散率和渗透率的限制质量流量控制器法目前制备气体标准物质时仍常用钢瓶气、连续注射法的体积流量溯源链条长、电解法只适用于可电解产生的气体等。因此,如何应对不同类型的动态配气法的缺点进行针对性的研究仍然是配气技术革新发展路上的重点和难点。基于不同原理的动态配气方法的交叉改进可能是未来的可行方向之一,例如将连续注射法与质量流量控制器法组合使用获得更低浓度的气体标准物质。此外,动态配气方法作为一种气体标准物质的发生技术,根据发生制备的过程可以建立测量模型,对气体标准物质浓

度进行定值,但是该定值结果的准确性需要验证,所以研究另外一种溯源途径的定值路线,与动态配气方法实现相互的比对验证亦是未来研究的一个热点。

综上所述,动态配气技术目前在气体标准物质的配制、仪器检定、测试方法优化以及浓度溯源等领域发挥着重要作用,动态配气自身的技术革新和方法交叉也有较大的发展空间和应用潜能。动态配气技术与后续多种不同检测手段联用,可以为多个领域提供技术支撑。本文从配气方法的原理和近年来的配气技术切入,主要就气体标准物质研制中的动态配气法的发展和应用现状做了总结,并指出了目前研究现状中的不足之处和未来发展动态配气技术在气体标准物质研制中的发展方向,以期为不同领域的研究工作者更好的使用动态配气技术提供参考意见。

参考文献:

- [1] 国家质量监督检验检疫总局计量司.通用计量术语及定义:JJF 1001—2011[S].北京:中国质检出版社,2011-11-30.
- [2] 中国计量科学院研究院,国家质量监督检验检疫总局.标准物质通用术语及定义:JJF 1005—2016[S].北京:中国质检出版社,2016-11-30.
- [3] 中国计量科学院研究院,国家质量监督检验检疫总局.气体标准物质研制(生产)通用技术要求:JJF 1344—2012[S].北京:中国质检出版社,2012-04-17.
- [4] 周泽义,盖良京,梁建平.标准气体静态容量法配气方法研究[J].计量学报,2003,3(24):236-239.
- [5] 沈学静,王海舟.体积流量法配制多组分气体混合物[J].理化检验-化学分册,2004,11(40):643-647.
- [6] 梁佐兴,余愚,王成鑫,等.一种新型混流器的动态配气系统设计[J].机床与液压,2015,4(43):81-82;100.
- [7] 逢锦伦.基于煤矿瓦斯工业化利用的混(配)气装置应用现状及前景展望[J].矿业安全与环保,2020,4(47):112-115.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.气体分析 校准用混合气体的制备 静态体积法:GB/T 10248—2005[S].北京:中国标准出版社,2005-05-18.
- [9] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.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:GB/T 5274.1—2018[S].北京:中国标准出版社,2018-09-17.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第一部分:校准方法:GB/T 5275.1—2014[S].北京:中国标准出版社,2014-07-08.
- [11] 张体强,胡树国,周枫然,等.机动车排放监测用四元气体标准物质的研制[J].化学试剂,2023,45(1):150-156.
- [12] 高冰,王帅斌,杨静,等.纳摩尔级一氧化氮标准气体的制备技术研究[J].化学试剂,2023,45(2):155-160.
- [13] FLORES E, VIALLO J, CHOTEAU T, et al. CCQM-K120 (Carbon dioxide at background and urban level) [J].Metrologia,2012,56(1A):08 001.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第8部分:扩散法:GB/T 5275.8—2014[S].北京:中国标准出版社,2014-07-08.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第10部分:渗透法:GB/T 5275.10—2014[S].北京:中国标准出版社,2014-07-08.
- [16] 郝守进,尹松年,李桂兰,等.环境中低浓度挥发性有机化合物的吸收及其代谢动力学评估方法[J].卫生研究,2000,2(29):99-101.
- [17] 郝守进,崔九思,戚其平,等.扩散管法配制十种挥发性有机化合物标准染毒混合气体的研究[J].环境与健康杂志,2001,1(18):38-40.
- [18] 宋瑞金,张爱军.用甲醛扩散管评价甲醛分析仪的性能[J].卫生研究,2001,2(30):117-119.
- [19] 周泽义,梁建平,盖良京.扩散管标准气体及其动态配气方法的研究[J].计量学报,2004,1(25):81-84.
- [20] 李伟,左伯莉,张天,等.QCM 传感器法定量检测空气中芥子气[J].环境污染与防治,2006,10(28):796-798.
- [21] HUANG R J, HOFFMANN T. Diffusion technique for the generation of gaseous halogen standards [J]. J. Chromatogr. A, 2010, 1 217: 2 065-2 069.
- [22] THORENZ U R, KUNDEL M, MULLER L. Generation of standard gas mixtures of halogenated, aliphatic, and aromatic compounds and prediction of the individual output rates based on molecular formula and boiling point [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2012, 404: 2 177-2 183.
- [23] BREWER P J, MEANE E A, VARGHA G M, et al. Gaseous reference standards of formaldehyde from trioxane [J]. Talanta, 2013, 108: 83-87.
- [24] BONVALOT L, MERCURY M, ZEREGA Y. Experimental device for dioxin vapour generation: A steady and adjustable source of gaseous 2,3-DCDD [J]. Chemosphere, 2014, 102: 48-54.

- [25] 王美霞, 苏晓舟, 戎伟丰, 等. 一种新型动态配气仪研究[J]. 中国职业医学, 2014, **4**(41): 420-423.
- [26] 熊华亮, 王维康, 王瑞雪, 等. 基于分光光度法的甲醛动态配气装置量值溯源研究[J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2022, **5**(47): 113-119.
- [27] VIALLO L, FLORES E, IDREES F, et al. International comparison CCQM-K90, Formaldehyde in nitrogen, 2 $\mu\text{mol/mol}$ Final report[J]. *Metrologia*, 2017, **54**(1A): 08 029.
- [28] 桑丽霞, 王峰, 常梦媛, 等. 基于空气净化的介孔纳米 TiO_2 的应用研究[J]. 工程热物理学报, 2006, **6**(27): 1 011-1 013.
- [29] AOKI N, KATO K, AOYAGI R, et al. Evaluation of the permeability of formaldehyde and water through a permeation tube for the preparation of an accurate formaldehyde reference gas mixture[J]. *Analyst*, 2013, **138**: 6 930-6 937.
- [30] HAERRI H P, MACE T, WALDEN J, et al. Dilution and permeation standards for the generation of NO , NO_2 and SO_2 calibration gas mixtures[J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2017, **28**: 1-17.
- [31] 周泽义. 高压容器膜渗透法配气装置及方法: CN201811 476 414.6[P]. 2019-02-26.
- [32] FLORES E, IDREES F, MOUSSAY P, et al. International comparison CCQM-K74, Nitrogen dioxide, 10 $\mu\text{mol/mol}$ Final report[J]. *Metrologia*, 2012, **49**(1A): 08 005.
- [33] FLORES E, VIALLO J, IDREES F, et al. International comparison CCQM-K74. 2018: Nitrogen dioxide, 10 $\mu\text{mol/mol}$ [J]. *Metrologia*, 2021, **58**(1A): 08 018.
- [34] SLOMINSKA M, KONIECZKA P, NAMIESNIK J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures[J]. *TrAC*, 2014, **7**: 1-16.
- [35] 国家质量监督检验检疫总局. 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 7 部分: 热式质量流量控制器: GB/T 5275.7—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014-07-08.
- [36] 王运永, 王临洲, 孙汉生, 等. 核探测器中混合气配制新方法[J]. 高能物理与核物理, 1994, **1**(18): 1-5.
- [37] 刘东红, 应铁进, 王小寒. 气调包装微机控制动态配气系统的研制[J]. 农业工程学报, 2002, **3**(18): 5-7.
- [38] 赵建华, 兰华永, 陈滋健, 等. 基于质量流量控制器的多组分动态配气系统研究[J]. 自动化仪表, 2008, **2**(29): 44-48.
- [39] 胡红红, 师树恒, 陈富强. 基于质量流量控制器的动态配气系统设计[J]. 仪器仪表装置, 2013, **4**: 14-16; 25.
- [40] 王成鑫, 余愚, 梁佐兴, 等. 动态可调配气控制系统的设计[J]. 液压与气动, 2013, **10**: 50-53.
- [41] 许萍. 动态双气路配气控制系统研究[J]. 煤矿机械, 2014, **11**(35): 107-109.
- [42] 胡子珩, 胡红红, 师树恒, 等. SF_6 分解产物测试仪智能检定系统的设计[J]. 仪表技术与传感器, 2014, **7**: 85-87.
- [43] 陈燕, 王晓荣, 张进明, 等. 基于 DSP 的动态智能配气仪的设计[J]. 仪表技术与传感器, 2015, **4**: 17-20.
- [44] 韩一学, 李汉勇. 燃气互换性综合实验系统的设计[J]. 石油与天然气化工, 2016, **3**(45): 32-35.
- [45] 李银华, 朱志鹏, 郜松海. 基于 MFC 自动配气系统设计及仿真[J]. 仪表技术与传感器, 2016, **5**: 76-78; 94.
- [46] 刘筠筠, 陈世雷, 张军. 基于 DSP 的便携式全自动动态配气仪的设计[J]. 仪表技术与传感器, 2018, **10**: 39-42.
- [47] 桑孟祥, 文韬, 郑立章, 等. 基于动态配气的仿生嗅觉检测系统设计与优化[J]. 仪表技术与传感器, 2020, **5**: 72-76; 106.
- [48] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 4 部分: 连续注射法: GB/T 5275.4—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014-07-08.
- [49] ABDELKHALIK A, MAKHLOUF G, HASSAN M A. A new implementation of EN1839 method T mixture preparation to prepare calibration gas mixtures for anesthetic gas monitors[J]. *J. Clin. Monit. Comput.*, 2021, **35**: 1 069-1 076.
- [50] SATORE L, POLVARA E, INVERNIZZI M, et al. Determination of air pollutants: Application of a low-cost method for preparation of VOC mixtures at known concentration[J]. *Sustainability*, 2022, **14**: 9 149.