

微机控制动态配气装置的研究*

周泽义 盖良京 梁建平

(国家标准物质研究中心,北京 100013)

摘要 按照 ISO 6145 标准,设计、研制了微机控制动态配气装置,实现了微机对动态配气装置主要动态参数的实时监控、存储和结果处理。将该动态配气装置与静态容量法配气装置进行了比较,两种方法配制的标准气体的量值一致。对动态法配气的量值不确定度进行了评定。

关键词 动态配气 微机控制 静态配气 装置

随着环境监测领域的不断拓宽,我国对 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/mol 含量范围的挥发性、腐蚀性、吸附性气体标准物质的需求量不断增加,但我国对这类气体标准物质的研究还很少。目前,我国用重量法配制的这类气体的钢瓶装标准气体的不确定度大,稳定性差,大多不能满足使用要求,严重制约了对这类气体的微、痕量组分的准确测量和量值溯源。

用动态配气扩散管法获得挥发性、腐蚀性、吸附性的低浓度(1×10^{-6} mol/mol)气体标准物质,1960年就有报道^[1]。1978年,美国分析仪器发展公司提供了扩散管气体标准物质的动态发生装置^[2]。1980年,国际标准化组织(ISO)推荐扩散管法作为一种标准方法。1981年原美国标准局(NBS)在 SP(Special Publication)上发表了类似的研究报告^[3]。20世纪80年代,日本也发表了相关的研究论文^[4]。我国在20世纪80年代初有这一方面的研究,但由于条件限制,没能进入实质性的应用阶段。笔者按照 ISO 6145^[5]的最新标准,研制了新型动态法气体标准物质配气装置,并用静态容量法配气装置进行了验证。

1 研制过程

1.1 动态法配气原理

动态配气扩散管(渗透管)法是建立在称量基础上的一种气体标准物质配制方法,它是利用装有欲配组分的扩散管(渗透管)在一定温度压力下,其组分扩散率(渗透率)保持不变的原理,通过稀释气体连续稳定地流过扩散(渗透)池,以得到不同浓度的气体标准物质。该方法配制的气体标准物质,吸附性小、准确度高、储存寿命长。

1.2 动态配气装置的设计

动态配气装置按照 ISO 6145 要求进行设计,同时引入计算机监控系统,微机监控系统软件采用美

国 NI 公司的 Lab Windows/CVI 编程平台来完成,实现了计算机和各参数控制器之间的数据通讯,使各主要参数的变化情况和瞬态值可在计算机上被显示和记录下来。结合动态配气的特点,所配制的气体标准物质的浓度和不确定度可在使用过程中即时计算,从而提高了定值的准确度。微机控制动态配气装置主要由气路部分、稳流稳压部分、纯化部分、流量计量部分、空气超级恒温槽、半导体温度控制及测量系统、混合及排空部分以及微机控制部分组成。图 1 为动态配气装置示意图,图 2 为微机监控程序方框图。



图 1 动态配气装置示意图

1.3 动态配气装置的主要性能指标

动态配气装置的主要性能指标见表 1。

表 1 动态配气装置的主要性能指标

项目	性能指标		
	测量误差/%	RSD/%	相对标准不确定度/%
恒温槽温度(t)	0.05	0.05	0.1
总流量(Q)	0.5	0.5	0.7
混合池压力(P)	0.5	0.5	0.7
混合池温度(T)	0.05	0.05	0.1

2 动态配气装置的应用

用本装置配制的标准气体与静态法配制的标准气体对钢瓶气体的定值进行了比较。表 2 为动态法与静态法对苯系物钢瓶气体的定值结果。

* 国家质量监督检验检疫总局资助项目(01-02-101)

收稿日期:2002-10-27



图2 动态配气微机监控程序方框图

表2 动态配气法和静态容量法一致性比较

气体名称	编号	动态配气扩散管法			静态容量配气法			t
		\bar{X}_1	$s_1^2(s_1)$	n_1	\bar{X}_2	$s_2^2(s_2)$	n_2	
氮中苯	024593	5.92	0.01(0.1)	6	6.17	1.21(1.1)	6	0.7
	024612	27.9	0.28(0.6)	6	28.2	0.50(0.8)	6	0.9
	025639	65.8	0.16(0.4)	6	66.6	0.37(0.7)	6	2.7
氮中甲苯	025324	4.49	0.02(0.2)	6	4.64	0.02(0.2)	6	1.8
	025324	4.50	0.25(0.5)	6	4.43	0.09(0.3)	6	0.3
	025642	21.6	0.12(0.4)	6	22.3	0.06(0.3)	6	4.1
	025342	53.9	0.24(0.5)	6	52.1	1.25(2.4)	6	3.6
氮中乙苯	025470	4.56	1.00(1.0)	6	4.76	0.01(0.1)	6	0.5
	025470	4.52	0.16(0.4)	6	4.81	1.21(1.1)	6	0.7
	025632	23.2	0.12(0.4)	6	22.9	0.17(0.4)	6	1.4
	025398	55.3	0.25(0.5)	6	54.0	1.17(1.1)	6	2.7
氮中邻甲苯	025306	5.35	0.01(0.1)	6	5.20	0.03(0.2)	6	1.8
	025306	5.25	1.00(1.0)	6	5.44	1.69(1.3)	6	0.3
	025595	24.4	0.46(0.5)	6	24.8	0.10(0.3)	6	1.8
	025459	51.0	1.07(1.1)	6	49.5	0.48(0.7)	6	2.9

注: \bar{X}_1, \bar{X}_2 为测量平均值, n_1, n_2 为测量次数, s_1, s_2 为标准偏差。

为了考察动态配气扩散管法与静态容量配气法对钢瓶装气体定值的一致性,利用统计学原理对表2中的比对试验结果按公式(1)进行统计量t的计算:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \times \frac{(n_1 + n_2)}{n_1 \times n_2}}} \quad (1)$$

在99%置信概率下,查得分布系数 $t_{0.01,6}$ 为3.71,从表2可以看出,15个t值中只有1个大于3.71,故可以认为两种方法的测定结果是一致的。

3 动态法配气的量值不确定度评定^[6]

综合考虑动态配气过程中各种可能影响结果的因素,动态配气量值相对合成标准不确定度 u_c 可由式(2)计算:

$$u_c = \sqrt{u_T^2 + u_p^2 + u_Q^2 + u_R^2 + u_x^2 + u_w^2} \quad (2)$$

- 式中: u_c ——动态配气量值的相对标准不确定度;
 u_T ——欲配组分温度测定相对标准不确定度;
 u_p ——混合池压力测定相对标准不确定度;
 u_Q ——稀释气体流量测定相对标准不确定度;
 u_R ——欲配组分扩散率测定相对标准不确定度;
 u_x ——欲配组分纯度测定相对标准不确定度;
 u_w ——扩散管称量相对标准不确定度。

4 结语

研制的微机监控动态配气装置填补了我国气体计量体系中没有扩散管动态配气的空白。将微机监控及高精度数字气体压力采集器引入动态配气装置中,可以实时监测扩散管管口大气压力变化对扩散管扩散速率的影响,从而可以科学地定量评价压力变化引起的扩散管不确定度。

由于扩散管方法是建立在称量基础上的一种方法,用动态配气扩散管法配制的气体标准物质准确度高、储存寿命长,可以作为挥发性、腐蚀性、吸附性气体标准物质的最高计量标准。

参考文献

- 1 Altshuller A P, Cohen I R. Application of diffusion cells to the application of known concentrations of production of known concentration of gaseous hydrocarbons. Analchen,1960,82:802
- 2 Frederick J D, Drew T D, Edgard M N. Diffusion tubes as a primary standard for OSHA - type calibration. NBS - SP,1979,519:796
- 3 James E B. Hydrocarbon vapor standards for perormane evaluation of combustible gas cesectors. NBS - SP,1981,480:48
- 4 酒井,三谷一,中田利一. 有机溶剂混合扩散发生器. 分析化学,1982,3(5):551
- 5 ISO 6145 - 1998 Gas analysis——preparation of calibration gas mixture——dynamic volumetric method.
- 6 ISO. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Geneve:1993.

(下转第48页)

4 系统定值

定值方法是以 A 级铂热电阻为标准,应用标准交直流数字表在测温范围内对温度校准装置的每个设定值进行标定,得出该温度校准装置的各点修正值。

5 测量不确定度分析

5.1 A 类不确定度

选取 8 个温度设定值(60、100、150、200、250、300、350、380℃),对恒温场的 4 个传感器插入孔逐一进行校准,每个温度点读 4 次数,得 4 个测量值。

对测量结果进行统计分析,A 类不确定度用极差法公式计算:

$$s = (X_{\max} - X_{\min}) / d_n \quad (1)$$

$$s_{\sigma} = C_n s \quad (2)$$

式中: s ——标准偏差;

s_{σ} ——估算 σ 的标准偏差;

C_n, d_n ——极差法系数,查表可得 $C_4 = 0.43$,

$$d_4 = 2.06;$$

X_{\max} ——最大测量值;

X_{\min} ——最小测量值。

温度校准装置不同温度点的 A 类不确定度计算结果见表 1,选取 60~380℃ 范围内不确定度的最大值,由表 1 知,此值为 350℃ 对应的不确定度 0.104℃。以 0.104℃ 作为温度校准装置的 A 类不

确定度,即 $u_A = 0.104^\circ\text{C}$ 。

表 1 A 类不确定度计算结果

温度/℃	60	100	150	200	250	300	350	380
不确定度/℃	0.021	0.063	0.021	0.042	0.021	0.042	0.104	0.083

5.2 B 类不确定度

A 级铂热电阻的不确定度 $u_{B1} = 0.183^\circ\text{C}$;

铂热电阻插入恒温场中的深度引起的不确定度 $u_{B2} = 0.288^\circ\text{C}$ 。

5.3 合成不确定度 u_c

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_{B1}^2 + u_{B2}^2} = 0.356^\circ\text{C}$$

取 $k=2$,则扩展不确定度 $U = ku_c = 2 \times 0.356 = 0.71^\circ\text{C}$

6 应用

便携式温度校准装置的研制,克服了测温系统检定时拆卸不便的困难,其技术水平达到校准工作测量器具的要求,提高了生产效率。该温度校准装置已在中国兵器工业集团第五三研究所使用,每日可完成 12 套测温系统的校准,使用方便,提高了科研、生产效率。

参考文献

- 1 沙定国.实用误差理论与数据处理.北京:北京理工大学出版社,1993.5
- 2 李光泉.自动控制原理.北京:机械工业出版社,1989.6

DEVELOPMENT OF THE PORTABLE TEMPERATURE CALIBRATION INSTRUMENT

Zhang Xia, Xin Quanyou, An Baoshan, Lin Ping

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The development and application of a portable temperature calibration instrument are introduced including the structure, characteristic, performance index and the principle of this instrument. The measuring range of this instrument is 50~400℃, uncertainty is 0.71℃. It solves the problem of the difficulty disassembling the temperature control system from the equipment.

KEYWORDS portable type, temperature calibration instrument, temperature control system

(上接第 46 页)

STUDY OF INSTRUMENT OF COMPUTER-CONTROLLED DYNAMIC VOLUMETRIC METHOD

Zhou Zeyi, Gai Liangjing, Liang Jianping

(National Research Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013, China)

ABSTRACT A new type instrument of dynamic volumetric method was designed and made in correspondence with ISO 6145. The main parameters of the instrument of dynamic volumetric method can be monitored, recorded and calculated by a personal computer. The instrument of dynamic volumetric method was compared with that of static volumetric method. And the uncertainty of dynamic volumetric method was evaluated.

KEYWORDS dynamic volumetric method, computer control, static volumetric method, instrument

我国食品分析标准物质与工业发达国家的差距

我国食品分析标准物质与国外发达国家的差距表现在:

(1)品种少,不能满足需要;(2)定值多以单元素为主,造成使用不便;(3)稳定性比较差,影响发展。

(倪晓丽)