



中华人民共和国国家标准

GB/T 38523—2020

混合气体的制备 压力法

Preparation of gas mixtures—Manometric method

2020-03-06 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本标准起草单位:大连大特气体有限公司、西南化工研究设计院有限公司、杭州新世纪混合气体有限公司、北京氮普北分气体工业有限公司、上海浦江特种气体有限公司、广东华特气体股份有限公司、福建久策气体集团有限公司。

本标准主要起草人:曲庆、周鹏云、张金波、赵俊秀、蔡体杰、廖恒易、李福芬、曹素英。

混合气体的制备 压力法

1 范围

本标准规定了用压力法制备混合气体的术语和定义、原理、策划、制备、检验、合格证、包装、充装、储运以及安全要求。

本标准适用于瓶装混合气体的批量制备及集束装混合气体的制备。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 5099.1 钢质无缝气瓶 第1部分:淬火后回火处理的抗拉强度小于1 100 MPa的钢瓶
- GB/T 7144 气瓶颜色标志
- GB/T 11640 铝合金无缝气瓶
- GB/T 14070—1993 气体分析 校准用混合气体的制备 压力法
- GB/T 14850 气体分析 词汇
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB 15383 气瓶阀出气口连接型式和尺寸
- GB 16804 气瓶警示标签
- GB/T 34525 气瓶搬运、装卸、储存和使用安全规定
- GB/T 34526 混合气体气瓶充装规定
- GB/T 34528 气瓶集束装置充装规定
- GB/T 38527 校准混合气体技术通则

3 术语和定义

GB/T 14850 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

制备系统 preparation system

由气体控制阀门、输送管线、密封件、压力测量设备和真空泵等构建而成的气体充装系统。

3.2

制备相对偏差 relative deviation of preparation

混合气体中某一组分含量的认定值与其目标值的差值占该目标值的百分比。

注:7.2中给出了制备相对偏差的计算公式。

3.3

制备允差 preparation tolerance

目标组分含量所允许的最大制备相对偏差。

注:制备允差通常由供需双方协商。

3.4

批 batch

制备混合气体时,一次充装过程制备的所有气体定义为一批。

4 原理

依次将纯气体或已知组分含量的混合气体充入气瓶,每次充气后,根据充入组分前后的压力之差获得充入组分的压力,按式(1)计算组分的压力比浓度。

$$x_i = \frac{p_i}{p_m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

x_i ——组分 i 的压力比浓度;

p_i ——充入组分 i 的压力,单位为兆帕(MPa);

p_m ——混合气体的压力,单位为兆帕(MPa)。

对于理想气体,组分的摩尔分数与压力比浓度相同,对于真实气体,混合气体中组分的摩尔分数按附录 A 给出的方法进行计算。

5 制备的策划

5.1 制备的可行性分析

5.1.1 安全考虑

对混合气体进行制备策划时应考虑如下安全因素:

- 防止混合气体发生潜在的危险反应;
- 混合气体在 20 °C 时的最终压力应低于目标气瓶的公称工作压力;
- 应有尾气处理措施。

5.1.2 混合气体组分的反应

制备混合气体之前应根据组分的化学性质,评价混合气体组分发生反应的可能性,并进行安全风险分析。

5.1.3 混合气体组分和制备系统及包装容器材料的反应、吸附

制备系统以及混合气体包装容器的材料应与混合气体中所有组分都不发生反应和吸附。应特别考虑腐蚀性气体与金属以及密封件的反应。

5.2 组分原料的要求

应保证所使用的组分原料的纯度和杂质含量能够满足最终混合气体的制备要求。

5.3 制备系统的要求

应保证一批所制备的每瓶混合气体组分含量的一致性。

所用的压力计量设备(如压力表、压力传感器等)的准确度应满足混合气体组分的制备相对偏差要求,瓶装混合气体制备时所用的压力计量设备还应符合 GB/T 34526 的相关规定,用于测量集束装混合气体压力的计量设备还应符合 GB/T 34528 的相关规定。

5.4 充装压力的计算

5.4.1 含有液化气体组分的混合气体充装压力要求

5.4.1.1 含有单一液化气体组分的混合气体充装压力要求

为了保证液化气体组分在充装和使用过程完全气化,液化气体组分的充装压力不应超过最低使用温度下饱和蒸汽压的 70%。

5.4.1.2 含有多个液化气体组分的混合气体的压力要求

含有多个液化气体组分时,可按式(2)估算混合气体的最高充装压力。

$$p_F \leq \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left[\frac{X_{i,y}}{p_i(T_L)} \right]} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- p_F ——混合气体的最高充装压力,单位为兆帕 (MPa);
 - n ——混合气体中组分的数量;
 - $X_{i,y}$ ——组分 i 预期的摩尔分数;
 - $p_i(T_L)$ ——温度 T_L 时组分 i 的饱和蒸汽压,单位为兆帕 (MPa);
 - T_L ——最高充装压力计算选用的蒸汽压对应的温度,单位为开(K)。
- 为了避免组分在充装和使用过程中液化, T_L 应不高于最低使用温度。

5.4.2 初次制备之前组分充装压力的计算

在混合气体初次制备之前,用附录 A 规定的计算方法计算混合气体中组分的理论充装压力 p_i ,并设计试验,验证采用计算的压力所制备的混合气体组分含量是否能够满足预期要求,过程如下:

- 组分的充装压力采用 p_i ,用压力法同时制备至少两瓶混合气体;
- 采用满足要求的分析方法和满足 7.5 相关要求的校准混合气体,对组分含量进行检验;
- 将所制备的所有混合气体中组分含量检验值的平均值近似为其实际的摩尔分数,按式(3)计算修正因子 e 。

$$e = \frac{X_{i,x}}{X_i} = \frac{\overline{X_i'}}{X_i} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $X_{i,x}$ ——验证试验中制备的组分 i 的摩尔分数;
- X_i ——用式(A.4)计算的组分 i 的摩尔分数;
- $\overline{X_i'}$ ——组分 i 检验的平均摩尔分数。

如果上述验证试验所制备的所有混合气体中各组分的制备相对偏差均落在要求制备允差以内,则无需对制备压力进行修正,否则需要按式(4)对组分的充装压力 p_i' 进行修正:

$$p_i' = \frac{p_i}{e} \dots\dots\dots (4)$$

注 1: 也可采用其他准确有效的方法对组分的充装压力进行修正计算。
注 2: 当充装环境温度变化较大时,应获得不同充装温度下的修正因子用于对应温度下混合气体的制备。

6 制备

6.1 制备过程

将预先清理和抽空的待充装气瓶与制备系统相连,抽空制备系统,按照 5.4.2 中计算的各组分充装

压力,以及与 5.4.2 中相同的环境温度,混合气体充装压力,各组分充装速度、充装顺序和充装完成至读取压力之间的时间间隔,依次将各组分和平衡气充入气瓶,每次充气后,测量充入组分的压力,所有组分充装完成后测量混合气体的压力。

附录 B 中给出了压力法制备混合气体的实例。

6.2 组分含量的计算

压力法制备的混合气体中组分含量按式(5)计算:

$$X_i = \frac{e \times p_i}{p_m} \times \frac{Z_m}{Z_i} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X_i ——组分 i 的摩尔分数;

p_i ——组分 i 的充装压力,单位为兆帕 (MPa);

p_m ——混合气体的充装压力,单位为兆帕 (MPa);

Z_m ——混合气体的压缩因子;

Z_i ——充入的各组分 i 的压缩因子。

摩尔分数与其他含量之间的换算关系参考 ISO 14912。

注:对于不需要进行压力修正的混合气体的制备, $e=1$ 。

7 检验

7.1 概述

混合气体制备完成后应进行检验。检验之前应将混合气体混合均匀,采用外标法单点校准定量。

7.2 制备相对偏差的计算

制备相对偏差按式(6)计算:

$$\Delta = \frac{X_{i,r} - X_{i,m}}{X_{i,m}} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中:

Δ ——制备相对偏差,%;

$X_{i,r}$ ——组分 i 抽样检验的摩尔分数(认定值);

$X_{i,m}$ ——组分 i 预期制备的摩尔分数(目标值)。

注: $X_{i,r}$ 通过混合气体的抽样检验获得。

7.3 抽样

对于瓶装混合气体,首次制备的第一批混合气体,应逐瓶进行检验。首次制备之后的每批混合气体均应进行抽检,至少应随机抽检 2 瓶。

集束装混合气体应逐束进行检验。

7.4 判定及复验

混合气体中所有组分的制备相对偏差均应低于预期要求的制备允差。

当任一组分的制备相对偏差高于预期要求的制备允差时,则应自该批产品中重新加倍抽样检验,若仍不符合要求,则该批产品为不合格。

7.5 校准混合气体的要求

检验所用的校准混合气体至少应满足以下要求：

- 按照 GB/T 38527 规定的方法制备；
- 与待测样品具有相近或相同的气体组成。

8 合格证

混合气体出厂时应附有产品质量合格证,其内容至少应包括：

- 生产商名称；
- 产品名称；
- 生产日期；
- 产品批号；
- 组分含量及制备相对偏差；
- 充装压力(MPa)；
- 最低使用压力(MPa)；
- 储存和使用温度(℃)；
- 本标准编号、检验员编号。

9 包装、充装、储运及安全

9.1 混合气体的包装、标志应符合 GB 190 的相关规定,标签应符合 GB 16804 和 GB 15258 的相关规定。

9.2 混合气体的充装气瓶应符合 GB/T 5099.1 或 GB/T 11640 的相关规定,瓶阀出气口连接型式应符合 GB 15383 的相关规定,气瓶颜色标志应符合 GB/T 7144 的相关规定。

9.3 瓶装混合气体的充装及储运应符合 GB/T 34526 的相关规定,集束装混合气体的充装及储运应符合 GB/T 34528 的相关规定。

9.4 气瓶搬运、装卸、储存及使用的安全要求应符合 GB/T 34525 的相关规定。

附 录 A (规范性附录)

压力法制备的混合气体组分含量的计算

A.1 气体的状态方程

气体的状态方程为：

$$p \times V = Z \times n \times R \times T \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

p ——气体压力，单位为帕(Pa)；

V —— n 个摩尔气体的体积，单位为立方米(m^3)；

Z ——压缩因子；

n ——气体的摩尔数，单位为摩尔(mol)；

R ——气体常数， $R = 8.315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；

T ——气体温度，单位为开尔文(K)。

对于理想气体， $Z = 1$ ，真实气体的压缩因子用于表述其与理想气体的偏离程度。

A.2 真实气体的压缩因子

A.2.1 对应状态原理

根据范德华方程，任何气体的临界压缩因子 Z_c 是一个常数，即临界点时不同气体存在一定的共性，这时它们对理想气体的偏差大致相同，如以临界点作为基准，将 p 、 T 、 V 表达为 p_c 、 T_c 、 V_c 的倍数，即引入一种无量纲的对比参数，如下：

$$p_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p}{p_c} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

$$V_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V}{V_c} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

$$T_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{T}{T_c} \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

p_r ——气体的对比压力；

p_c ——气体的临界压力，单位为帕(Pa)；

V_r ——气体的对比体积；

V_c ——气体的临界体积，单位为立方米(m^3)；

T_r ——气体的对比温度；

T_c ——气体的临界温度，单位为开(K)。

不同气体如果有相同的对比压力和对比温度，就称这些气体具有相同的对比状态，即它们处于对应状态。

A.2.2 普遍化的压缩因子规律

不同的气体处于对应状态时，具有大致相同的压缩因子，也就是说它们对理想气体的偏差大致相

同, Z 可以表达为 T_r 与 p_r 的普遍化函数, 即:

$$Z = f(T_r, p_r, Z_c) \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

Z_c ——处于临界条件下的压缩因子。

上述普遍化函数关系对任何气体都适用, 一定温度 T 、压力 p 下的任何气体, 计算相应的 T_r 与 p_r 后, 代入式(A.5), 即可求得 Z 值。

GB/T 14070—1993 中 Lyderson 表给出了 Z_c 在 0.23~0.29 范围内的压缩因子 Z 值, 该范围的 Z_c 可以满足绝大部分应用。当真实气体的临界压力 p_c 和临界温度 T_c 的数据为已知, 可将某态下的压力 p 和温度 T 换算成相应的对比压力 p_r 和对比温度 T_r , 从表中找出该对比态下的压缩因子 Z 。

对于混合气体, 以上原理同样适用。

A.2.3 混合气体的压缩因子

将混合气体看成纯流体, 利用凯氏法混合规则, 即混合气体的假想临界常数等于每个组分临界常数的加权平均值, 可得到它的假想临界常数:

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n (X_i \times T_c) \dots\dots\dots (A.6)$$

$$p_{cm} = \sum_{i=1}^n (X_i \times p_c) \dots\dots\dots (A.7)$$

$$Z_{cm} = \sum_{i=1}^n (X_i \times Z_c) \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

T_{cm} ——混合气体的假想临界温度, 单位为开(K);

n ——混合气体组分数;

X_i ——组分的摩尔分数, 作为近似, 可用压力比浓度表示;

p_{cm} ——混合气体的假想临界压力, 单位为帕(Pa);

Z_{cm} ——混合气体的假想临界压缩因子。

混合气体的对比参数:

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}} \dots\dots\dots (A.9)$$

$$p_{rm} = \frac{p}{p_{cm}} \dots\dots\dots (A.10)$$

式中:

T_{rm} ——混合气体的对比温度;

T_{cm} ——混合气体的假想临界温度, 单位为开(K);

p_{rm} ——混合气体的对比压力;

p_{cm} ——混合气体的假想临界压力, 单位为帕(Pa)。

A.3 混合气体组分摩尔分数的计算

根据计算的对比参数值, 利用 Lyderson 表, 确定混合气体的压缩因子 Z_m , 用式(A.11)计算混合气体中各组分的摩尔分数:

$$X_i = \frac{p_i/Z_i}{p_m/Z_m} = \frac{p_i}{p_m} \times \frac{Z_m}{Z_i} \dots\dots\dots (A.11)$$

式中：

p_i ——充入的各组分 i 的压力，单位为帕(Pa)；

Z_i ——充入的各组分 i 的压缩因子；

p_m ——混合气体的总压力，单位为帕(Pa)；

Z_m ——混合气体的压缩因子。

注 1：当 $0.2 < T_{ci}/T_{cj} < 0.5$ 和 $p_{ci} \approx p_{cj}$ 时，该法计算的准确度较高(误差约在 2%~5%)，式中 i 和 j 是指任何两种气体，超过上述限制，误差较大，最大误差出现在混合气体的临界温度和临界压力时，其值可能高达 100%。

注 2：对于 He、H₂、Ne，其对比参数由式(A.12)和式(A.13)计算：

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \quad \dots\dots\dots (A.12)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c + 8} \quad \dots\dots\dots (A.13)$$

附 录 B
(资料性附录)
压力法制备混合气体的实例

B.1 概述

对于初次制备混合气体之前,参考本附录确定是否需要修正,并获取相应修正因子。

本例制备要求为:用压力法制备摩尔分数为 18.1%的氩中二氧化碳混合气体、混合气体的制备压力为 13 MPa、二氧化碳含量的制备允差为±2%。

B.2 组分充装压力的计算

查阅相关资料得到各组分的临界压力 p_r ,临界温度 T_r ,临界压缩因子 Z_c 见表 B.1。

表 B.1 各组分的临界压力、临界温度和临界压缩因子

项目	参数	
	二氧化碳	氩气
组分的临界温度 T_r /K	304.25	150.8
组分的临界压力 p_r /MPa	7.38	4.86
临界压缩因子 Z_c	0.274	0.291

根据凯式规则计算混合气体的临界参数:

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n (X_i \times T_c)$$
$$p_{cm} = \sum_{i=1}^n (X_i \times p_c)$$
$$Z_{cm} = \sum_{i=1}^n (X_i \times Z_c)$$

计算过程及结果如下:

$$T_{cm} = 0.181 \times 304.25 + 0.819 \times 150.8 = 178.574\ 45\ \text{K}$$

$$p_{cm} = 0.181 \times 7.38 + 0.819 \times 4.86 = 5.316\ 12\ \text{MPa}$$

由此临界参数计算对比参数:

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}}$$
$$p_{rm} = \frac{p}{p_{cm}}$$

计算过程及结果如下:

$$T_{rm} = \frac{273.15 + 20}{178.574\ 45} = 1.64$$

$$p_{rm} = \frac{13}{5.316\ 12} = 2.445$$

查得当温度为 20 ℃, 二氧化碳 p_i 为 2.34 MPa(近似按 $p_i = p_m \cdot x_i$ 计算)时 Z_i 为 0.865。
查 Lyderson 表, 以 p_{rm} 为横坐标, Z_m 为纵坐标制作线性曲线确定 Z_m 的值(如图 B.1 所示)。

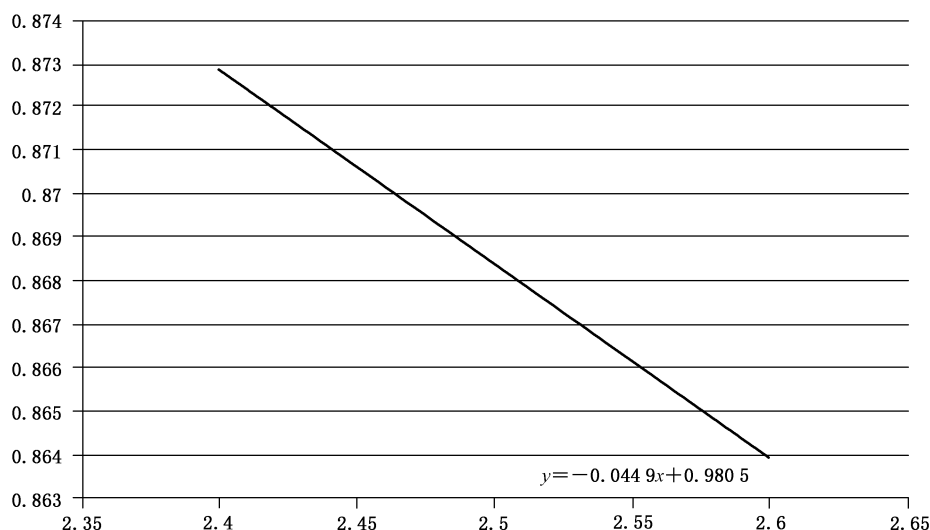


图 B.1 混合气体的 Z_m 获得曲线

根据以上绘制的线性曲线得到 p_{rm} 和 Z_m 的线性关系为 $y = -0.0449x + 0.9805$, 当 p_{rm} 为 2.445 时 Z_m 为 0.871。

用下式计算混合气中二氧化碳的充装压力:

$$p_i = \frac{X_i \times p_m \times Z_i}{Z_m} = \frac{0.181 \times 13 \times 0.865}{0.871} = 2.34 \text{ MPa}$$

用计算得到的压力制备两瓶压力修正用混合气体。

B.3 压力修正用混合气体的检验

实际制备中, 二氧化碳的充装压力为 2.34 MPa, 混合气体的压力为 12.82 MPa, 则压力法制备值用式(A.4)计算如下:

$$X_i = \frac{p_i \times Z_m}{p_m \times Z_i} = \frac{2.34 \times 0.871}{12.82 \times 0.865} = 18.38\%$$

所制备的两瓶气体中二氧化碳检验的摩尔分数分别为 18.87% 和 19.11%, 则实际制备的二氧化碳的摩尔分数 $X_{i,x} = (18.87 + 19.11)/2 = 18.99\%$ 。

B.4 制备偏差的计算

上述两瓶混合气体二氧化碳制备相对偏差分别为:

$$\Delta = \frac{X_{i,r} - X_{i,m}}{X_{i,m}} = \frac{18.87\% - 18.10\%}{18.10\%} \times 100\% = 4.26\%$$

$$\Delta = \frac{X_{i,r} - X_{i,m}}{X_{i,m}} = \frac{19.11\% - 18.10\%}{18.10\%} \times 100\% = 5.59\%$$

均大于要求的制备允差 $\pm 2\%$, 因此需要对制备压力进行修正。

B.5 压力修正计算

利用式(3),计算二氧化碳的修正因子:

$$e = \frac{X_{i,x}}{X_i} = \frac{18.99\%}{18.38\%} = 1.03。$$

利用标准中式(4),计算预制备摩尔分数为 18.1% 的氩中二氧化碳的充装压力:

$$p_i' = \frac{p_i}{e} = \frac{2.34 \text{ MPa}}{1.03} = 2.27 \text{ MPa}$$

混合气体的制备压力保持 13 MPa 不变。

B.6 混合气体的制备及检验

修正后的压力用于混合气体成品的制备,实际制备时,二氧化碳的充装压力为 2.26 MPa,混合气体的压力为 13.0 MPa,按式(5)计算制备的二氧化碳的摩尔分数:

$$X_i = \frac{e \times p_i}{p_m} \times \frac{Z_m}{Z_i} = \frac{1.03 \times 2.26}{13.0} \times \frac{0.871}{0.865} = 18.03\%$$

所制备的两瓶混合气体实际检验值分别 18.00% 和 17.91%,用式(6)计算出制备偏差:

$$\Delta = \frac{X_{i,r} - X_{i,m}}{X_{i,m}} = \frac{18.00\% - 18.10\%}{18.10\%} \times 100\% = -0.56\%$$

$$\Delta = \frac{X_{i,r} - X_{i,m}}{X_{i,m}} = \frac{17.91\% - 18.10\%}{18.10\%} \times 100\% = -1.05\%$$

制备相对偏差在预期要求的制备允差 $\pm 2\%$ 范围内,因此压力修正后所制备的混合气体合格。

参 考 文 献

- [1] ISO 14912 Gas analysis—Conversion of gas mixture composition data
-