

Analisis gas — Pembuatan campuran gas untuk kalibrasi menggunakan metode dinamis — Bagian 1: Aspek umum

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods — Part 1: General aspects

(ISO 6145-1:2019,IDT)

Pengguna dari RSNI ini diminta untuk menginformasikan adanya hak paten dalam dokumen ini, bila diketahui, serta memberikan informasi pendukung lainnya (pemilik paten, bagian yang terkena paten, alamat pemberi paten dan lain-lain).

Daftar isi

| | |
|---|----|
| Daftar isi | i |
| Prakata | ii |
| 1 Ruang lingkup | 2 |
| 2 Acuan normatif | 2 |
| 3 Istilah dan definisi | 2 |
| 4 Simbol | 4 |
| 5 Prinsip | 6 |
| 6 Rekomendasi untuk menangani sistem dinamis | 16 |
| 7 Metode kalibrasi sistem dinamis | 20 |
| 8 Perhitungan komposisi dan ketidakpastiannya | 30 |
| 9 Sumber ketidakpastian dan ketidakpastian campuran akhir | 36 |
| 10 Verifikasi | 36 |
| Lampiran A (normatif) Detail perhitungan | 40 |
| Lampiran B (informatif) Berat atom dan massa molar | 50 |
| Bibliografi | 54 |

Prakata

SNI ISO 6145-1:2019, *Analisis gas — Pembuatan campuran gas untuk kalibrasi menggunakan metode dinamis — Bagian 1: Aspek umum*, merupakan standar yang disusun dengan jalur adopsi tingkat keselarasan identik dari ISO 6145-1:2019, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods — Part 1: General aspects*, dengan metode adopsi terjemahan dua bahasa dan ditetapkan oleh BSN Tahun 2024.

ISO 6145, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods* ini merupakan standar berseri yang terdiri dari bagian-bagian berikut:

- *Part 1: General aspects*
- *Part 2: Piston pumps*
- *Part 4: Continuous syringe injection method*
- *Part 5: Capillary calibration devices*
- *Part 6: Critical flow orifices*
- *Part 7: Thermal mass-flow controllers*
- *Part 8: Diffusion method*
- *Part 9: Saturation method*
- *Part 10: Permeation method*
- *Part 11: Electrochemical generation*

Terdapat standar yang dijadikan sebagai acuan normatif dalam Standar ini telah diadopsi menjadi SNI, yaitu:

- ISO 6143:2001, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*, telah diadopsi dengan tingkat keselarasan identik menjadi SNI ISO 6143:2001, Analisis gas - Perbandingan metode untuk menentukan dan memeriksa komposisi campuran gas untuk kalibrasi.
- ISO 7504:2015, *Gas analysis — Vocabulary*, telah diadopsi dengan tingkat keselarasan identik menjadi SNI ISO 7504:2015 Analisis gas - Kosakata.
- ISO 12963:2017, *Gas analysis — Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration*, telah diadopsi dengan tingkat keselarasan identik menjadi SNI ISO 12963:2017, Analisis gas - Perbandingan metode untuk menentukan dan memeriksa komposisi campuran gas berdasarkan kalibrasi satu dan dua titik.
- ISO 14912:2003, *Gas analysis — Conversion of gas mixture composition data*, telah diadopsi dengan tingkat keselarasan identik menjadi SNI ISO 14912:2003, Analisis gas-konversi data komposisi campuran gas.
- ISO 19229:2019, *Gas analysis — Purity analysis and the treatment of purity data*, telah diadopsi dengan tingkat keselarasan identik menjadi SNI ISO 19229:2019, Analisis gas-analisis kemurnian dan perlakuan terhadap data kemurnian.

Dalam Standar ini istilah “*this document*” pada standar ISO 6145-1:2019 yang diadopsi diganti dengan “*this Standard*” dan diterjemahkan menjadi “Standar ini”.

Standar ini disusun oleh Komite Teknis 71-06, Analisis gas. Standar ini telah dibahas melalui rapat teknis dan disepakati dalam rapat konsensus pada tanggal 27 Juni 2024 di Jakarta melalui gabungan rapat luring-daring, yang dihadiri oleh para pemangku kepentingan (*stakeholders*) terkait yaitu perwakilan dari pemerintah, pelaku usaha, konsumen, dan pakar. Standar ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal 11 Juli 2024 sampai dengan 26 Juli 2024 dengan hasil akhir disetujui menjadi SNI.

Apabila pengguna menemukan keraguan dalam Standar ini, maka disarankan untuk melihat standar aslinya, yaitu ISO 6145-1:2019, dan/atau dokumen terkait lain yang menyertainya.

Untuk menghindari kesalahan dalam penggunaan Standar ini, disarankan bagi pengguna standar menggunakan dokumen SNI yang dicetak dengan tinta berwarna.

Perlu diperhatikan bahwa kemungkinan beberapa unsur dari Standar ini dapat berupa hak kekayaan intelektual (HAKI). Namun selama proses perumusan SNI, Badan Standardisasi Nasional telah memperhatikan penyelesaian terhadap kemungkinan adanya HAKI terkait substansi SNI. Apabila setelah penetapan SNI masih terdapat permasalahan terkait HAKI, Badan Standardisasi Nasional tidak bertanggung jawab mengenai bukti, validitas, dan ruang lingkup dari HAKI tersebut.

Pendahuluan

Standar ini adalah salah satu dari seri standar yang menjelaskan berbagai metode dinamis untuk pembuatan campuran gas untuk kalibrasi.

Beberapa teknik tersedia dan pilihan diantaranya diputuskan berdasarkan kisaran komposisi gas yang diinginkan, konsistensi peralatan dengan aplikasi dan tingkat ketidakpastian yang diperlukan. Standar ini membantu membuat pilihan berdasarkan informasi dengan mencantumkan semua kelebihan dan kekurangan metode.

Teknik utama yang digunakan untuk pembuatan campuran gas adalah:

- a) pompa piston;
- b) injeksi kontinu;
- c) kapiler;
- d) *orifices* kritis;
- e) pengendali aliran-massa termal;
- f) difusi;
- g) saturasi;
- h) permeasi;
- i) pembangkit elektrokimia.

Dalam metode dinamis, gas A diperkenalkan pada volume konstan atau laju alir massa yang diketahui ke dalam laju alir konstan yang diketahui dari gas komplementer B. Gas A dan B dapat berupa gas murni atau campuran gas. Proses pembuatan dapat kontinu (seperti pengendali alir massa, tabung permeasi) atau kontinu-semu (seperti pompa piston).

Teknik preparasi dinamis menghasilkan aliran campuran gas untuk kalibrasi yang berkelanjutan ke dalam *analyser* tetapi umumnya tidak memungkinkan sebagai tempat penyimpanan yang bertekanan.

Introduction

This document is one of a series of standards which describes the various dynamic methods for the preparation of calibration gas mixtures.

Several techniques are available and the choice between them is decided based on the desired gas composition range, the consistency of equipment with the application and the required level of uncertainty. This document aids with making an informed choice by listing all the advantages and limitations of the methods.

The main techniques used for the preparation of gas mixtures are:

- a) piston pumps;
- b) continuous injection;
- c) capillary;
- d) critical orifices;
- e) thermal mass-flow controllers;
- f) diffusion;
- g) saturation;
- h) permeation;
- i) electrochemical generation.

In dynamic methods, a gas A is introduced at a known constant volume or mass flow rate into a known constant flow rate of a complementary gas B. Gases A and B can be either pure gases or gas mixtures. The preparation process can be continuous (such as mass flow controllers, permeation tube) or pseudo-continuous (such as piston pump).

The dynamic preparation techniques produce a continuous flow of calibration gas mixtures into the analyser but do not generally allow the build-up of a reserve by storage under pressure.

“Halaman ini sengaja dikosongkan untuk memastikan bahwa penyajian SNI dengan metode dua bahasa dapat menampilkan bahasa Indonesia pada halaman genap dan bahasa Inggris pada halaman ganjil.”

Analisis gas — Pembuatan campuran gas untuk kalibrasi menggunakan metode dinamis — Bagian 1: Aspek umum

1 Ruang lingkup

Standar ini memberikan gambaran singkat dari masing-masing teknik dinamis yang dijelaskan secara rinci di bagian selanjutnya dari ISO 6145. Standar ini memberikan informasi dasar untuk mendukung pilihan berdasarkan informasi untuk satu atau beberapa metode lain untuk pembuatan campuran gas untuk kalibrasi. Ini juga menjelaskan bagaimana metode ini dapat dikaitkan dengan standar pengukuran nasional untuk menetapkan ketertelusuran metrologi untuk komposisi campuran gas yang dibuat.

Karena semua teknik bersifat dinamis dan bergantung pada laju alir, standar ini menjelaskan proses kalibrasi dengan mengukur setiap laju alir individu yang dihasilkan oleh alat.

Metode juga disediakan untuk menilai komposisi campuran gas yang dihasilkan dengan membandingkan dengan campuran gas untuk kalibrasi yang sudah divalidasi.

Standar ini memberikan persyaratan umum untuk penggunaan dan pengoperasian metode dinamis untuk pembuatan campuran gas. Ini juga mencakup pernyataan yang diperlukan untuk menghitung komposisi gas untuk kalibrasi dan ketidakpastian yang terkait.

Campuran gas yang diperoleh dengan metode dinamis ini dapat digunakan untuk mengkalibrasi atau mengontrol *gas analysers*.

Penyimpanan campuran gas yang dibuat secara dinamis ke dalam kantong atau silinder berada di luar cakupan standar ini.

2 Acuan normatif

Dokumen acuan berikut diperlukan untuk persyaratan Standar ini. Untuk acuan bertanggal, hanya edisi yang disebutkan yang berlaku. Untuk acuan tidak bertanggal, berlaku edisi terakhir dari dokumen acuan tersebut (termasuk seluruh perubahan/amendemennya).

ISO 6143, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*

ISO 7504, *Gas analysis — Vocabulary*

ISO 12963, *Gas analysis — Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration*

ISO 14912, *Gas analysis — Conversion of gas mixture composition data*

ISO 19229, *Gas analysis — Purity analysis and the treatment of purity data*

3 Istilah dan definisi

Untuk keperluan standar ini, istilah dan definisi yang diberikan dalam ISO 7504 dan berikut ini berlaku.

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods — Part 1: General aspects

1 Scope

This Standard gives a brief overview of each of the dynamic techniques which are described in detail in the subsequent parts of ISO 6145. This Standard provides basic information to support an informed choice for one or another method for the preparation of calibration gas mixtures. It also describes how these methods can be linked to national measurement standards to establish metrological traceability for the composition of the prepared gas mixtures.

Since all techniques are dynamic and rely on flow rates, this Standard describes the calibration process by measurement of each individual flow rate generated by the device.

Methods are also provided for assessing the composition of the generated gas mixtures by comparison with an already validated calibration gas mixture.

This Standard provides general requirements for the use and operation of dynamic methods for gas mixture preparation. It also includes the necessary expressions for calculating the calibration gas composition and its associated uncertainty.

Gas mixtures obtained by these dynamic methods can be used to calibrate or control gas analysers.

The storage of dynamically prepared gas mixtures into bags or cylinders is beyond the scope of this Standard.

2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this Standard. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 6143, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*

ISO 7504, *Gas analysis — Vocabulary*

ISO 12963, *Gas analysis — Comparison methods for the determination of the composition of gas mixtures based on one- and two-point calibration*

ISO 14912, *Gas analysis — Conversion of gas mixture composition data*

ISO 19229, *Gas analysis — Purity analysis and the treatment of purity data*

3 Terms and definitions

For the purposes of this Standard, the terms and definitions given in ISO 7504 and the following apply.

RSNI3 ISO 6145-1:2019

ISO dan IEC memelihara pangkalan data terminologis untuk digunakan dalam standardisasi di alamat berikut:

- Platform penjelajahan ISO Online: tersedia di <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: tersedia di <http://www.electropedia.org/>

3.1

laju alir massa

q_m

massa gas per satuan waktu

3.2

laju alir volume

q_v

volume gas per satuan waktu

4 Simbol

| Simbol | Definisi |
|-----------|--|
| i, k | Indeks untuk komponen gas atau campuran gas |
| j | Indeks untuk gas induk |
| K | Faktor konversi antara dua gas |
| m | Massa komponen |
| M | Massa molar suatu komponen |
| p | Tekanan |
| q | Jumlah komponen dalam campuran gas |
| q_m | Laju alir massa |
| q_n | Jumlah laju alir zat |
| R | Konstanta gas ideal |
| r | Jumlah gas induk |
| T | Suhu |
| V | Volume |
| q_v | Laju alir volume |
| $u(x)$ | Ketidakpastian standar kuantitas x |
| v | Fraksi massa komponen dalam gas induk |
| w | Fraksi massa komponen dalam campuran gas |
| x | Fraksi jumlah zat suatu komponen dalam gas induk |
| y | Fraksi jumlah zat dari suatu komponen dalam campuran gas |
| Z | Faktor kompresibilitas |
| φ | Fraksi volume komponen dalam gas induk |
| ϕ | Fraksi volume komponen dalam campuran gas |

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- ISO Online browsing platform: available at <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>

3.1

mass flow rate

q_m

mass of gas per unit of time

3.2

volume flow rate

q_v

volume of gas per unit of time

4 Symbols

| Symbol | Definition |
|-----------|--|
| i, k | Indices for components in a gas or gas mixture |
| j | Index for a parent gas |
| K | Conversion factor between two gases |
| m | Mass of a component |
| M | Molar mass of a component |
| p | Pressure |
| q | Number of components in the gas mixture |
| q_m | Mass flow rate |
| q_n | Amount-of-substance flow rate |
| R | Ideal gas constant |
| r | Number of parent gases |
| T | Temperature |
| V | Volume |
| q_v | Volume flow rate |
| $u(x)$ | Standard uncertainty of a quantity x |
| v | Mass fraction of a component in a parent gas |
| w | Mass fraction of a component in a gas mixture |
| x | Amount-of-substance fraction of a component in a parent gas |
| y | Amount-of-substance fraction of a component in a gas mixture |
| Z | Compressibility factor |
| φ | Volume fraction of a component in a parent gas |
| ϕ | Volume fraction of a component in a gas mixture |

5 Prinsip

5.1 Umum

Semua teknik pembuatan yang dijelaskan dalam ISO 6145 (semua bagian) didasarkan pada kombinasi aliran gas. Laju alir ini dapat diukur berdasarkan volume atau massa. Komposisi dihitung dari data laju alir dan komposisi gas induk.

Ini hanya berlaku untuk

- gas murni,
- campuran gas, atau
- komponen yang benar-benar menguap pada tekanan sekitar, yang tidak bereaksi satu sama lain atau dengan permukaan alat pencampur.

Untuk perhitungan komposisi, penting untuk memperhitungkan komposisi gas induk yang digunakan untuk membuat campuran gas untuk kalibrasi. Bahkan jika gas tersebut dianggap "murni", kemurniannya harus diverifikasi sesuai dengan ISO 19229. Data komposisi yang sesuai dari gas induk ini harus digunakan dalam perhitungan komposisi, sebagaimana dijelaskan dalam Pasal 7.

Secara praktis, semua sistem pembuatan selanjutnya sensitif terhadap perubahan atau fluktuasi dalam kondisi di mana campuran gas untuk kalibrasi dibuat. Kondisi ini biasanya mencakup, diantaranya, tekanan dan suhu gas, serta efek dinamis dari menggabungkan aliran dan homogenisasi campuran gas untuk kalibrasi. Pada bagian selanjutnya dari ISO 6145, perhatian diberikan pada efek ini, dan harus berhati-hati untuk mengikuti instruksi ini.

Beberapa teknik tersedia dan pilihan diantaranya sebaiknya diputuskan berdasarkan kisaran komposisi yang diinginkan, ketersediaan peralatan dan ketidakpastian yang diperlukan.

Prinsip-prinsip sistem pencampuran gas dijelaskan dalam setiap bagian ISO 6145.

Tergantung pada prinsipnya, setiap metode dinamis akan menghasilkan campuran komposisi gas berdasarkan fraksi volume, fraksi massa, fraksi jumlah zat atau konsentrasi massa. Prosedur kalibrasi juga akan memengaruhi pernyataan komposisi campuran gas (massa, volume atau fraksi jumlah zat). Fraksi akhir dan ketidakpastian yang terkait bergantung pada metode kalibrasi dan teknik pembuatan.

5.2 Kesesuaian metode dengan aplikasi

Sebelum membuat campuran gas, perlu untuk mempertimbangkan kesesuaian sistem dinamis dengan aplikasi. Tekanan dan laju alir sebaiknya konsisten dengan *analysers* yang akan dihubungkan dengan sistem dinamis.

Pengguna harus mematuhi rekomendasi pabrikan. Periksa apakah metode dinamis sensitif terhadap parameter eksternal, seperti suhu atau tekanan atmosfer, dan ikuti rekomendasi yang diberikan di setiap bagian ISO 6145.

Tergantung pada prinsip yang digunakan oleh sistem dinamis, kisaran konsentrasi yang dapat dicapai dalam campuran akhir akan berbeda. Untuk membandingkan kemampuan masing-masing metode, rasio pengenceran diperkirakan sebagai berikut:

5 Principle

5.1 General

All preparation techniques described in ISO 6145 (all parts) are based on the combination of gas flows. These flow rates can be measured on a volume or mass basis. The composition is calculated from the flow rate data and the composition of the parent gases.

It is applicable only to

- pure gases,
 - gas mixtures, or
 - totally vaporized components at ambient pressure,
- which do not react with each other or with any surfaces of the mixing device.

For the calculation of the composition, it is essential to appreciate the composition of the parent gases used for preparing the calibration gas mixture. Even if such gases are considered “pure”, their purity shall be verified in accordance with ISO 19229. The corresponding compositional data of these parent gases shall be used in the calculation of the composition, as described in Clause 7.

Practically, all preparation systems are furthermore sensitive to changes or fluctuations in the conditions under which the calibration gas mixture is prepared. These conditions typically include the pressure and temperature of the gases, as well as the dynamic effects of combining flows and homogenization of the calibration gas mixture, among others. In the subsequent parts of ISO 6145, attention is drawn to these effects, and care shall be taken to follow these instructions.

Several techniques are available and the choice between them should be decided based on the desired composition range, the availability of equipment and the required uncertainty.

The principles of gas mixing systems are described in each part of ISO 6145.

Depending on its principle, each dynamic method will generate gas mixtures of composition based on either volume fraction, mass fraction, amount-of-substance fraction or mass concentration. The calibration procedure will also affect the expression of gas mixture composition (mass, volume or amount-of-substance fraction). The final fraction and its associated uncertainty depend both on the calibration method and on the preparation technique.

5.2 Suitability of the method to the application

Before preparing a gas mixture, it is necessary to consider the suitability of the dynamic system to the application. Pressure and flow rates should be consistent with the analyser to which the dynamic system will be linked.

Users shall comply with the manufacturers' recommendations. Check if the dynamic method is sensitive to external parameters, such as temperature or atmospheric pressure, and follow the recommendations given in each part of ISO 6145.

Depending on the principle used by the dynamic system, the achievable range of concentration in the final mixture will differ. In order to compare the capabilities of each method, a dilution ratio is estimated as follows:

- penggunaan komponen murni sebagai komponen induk (misalnya: dalam silinder, atau tabung permeasi atau dengan injeksi jarum suntik);
- Hanya satu langkah pengenceran yang dipertimbangkan.

Rasio pengenceran ini dapat diperpanjang untuk beberapa sistem dinamis dengan pengenceran dua tahap.

Saat memilih jenis metode dinamis, pengguna harus mempertimbangkan kelebihan dan keterbatasan masing-masing metode.

5.3 Pompa piston

ISO 6145-2 menetapkan metode volumetrik untuk pembuatan dinamis campuran gas untuk kalibrasi menggunakan pompa piston. Dua atau lebih pompa piston, dikombinasikan dalam pompa pencampur gas, digerakkan dengan suatu penentuan rasio pergerakan. Volume pergerakan setiap pompa piston ditentukan secara individual oleh geometri (penampang) silinder dan ketinggian pergerakan piston. Komposisi dengan cepat berubah oleh perubahan mekanis dari rasio pergerakan. Periferal yang cocok untuk pengumpulan gas dan homogenisasi campuran akhir direkomendasikan.

Kalibrasi volume pergerakan dilakukan dengan pengukuran dimensi dalam satuan dasar SI panjang. Evaluasi ketidakpastian komposisi campuran gas dan penilaian sumber potensial dengan kuantifikasi sumber ketidakpastian yang signifikan diuraikan secara rinci dalam ISO 6145-2.

Kelebihan dari metode ini adalah bahwa komposisi dan ketidakpastian terkait campuran gas untuk kalibrasi dihitung dari volume pergerakan geometris dan rasio pergerakan pompa piston. Isi masing-masing komponen secara langsung dinyatakan dalam fraksi volume dan dalam fraksi jumlah zat.

Laju aliran campuran akhir dari 5 l/h hingga 500 l/h dapat dibuat tergantung pada peralatan yang digunakan.

Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1: 1 hingga 1: 10⁴ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal. Rasio pengenceran yang lebih tinggi dapat dibuat dengan pengenceran dua tahap.

5.4 Injeksi (jarum suntik) kontinu

ISO 6145-4 menetapkan metode untuk pembuatan campuran gas untuk kalibrasi menggunakan injeksi kontinu.

Komponen kalibrasi, baik dalam fase gas atau cair, dipindahkan dari reservoir melalui kapiler ke aliran komplementer gas *inert*. Sistem ini mungkin berisi jarum suntik, yang pendorongnya terus digerakkan oleh suatu motor dengan kecepatan variabel yang sesuai. Atau, komponen dapat dipaksa melalui kapiler dengan tekanan reservoir yang terkendali.

Metode ini berlaku juga untuk campuran multi-komponen dari komposisi yang diketahui. Dalam hal cairan, komponen kalibrasi diuapkan saat dicampur dengan gas komplementer.

Laju alir komponen kalibrasi ditentukan oleh geometri (penampang) jarum suntik dan kecepatan linier pendorong atau oleh penimbangan kontinu reservoir. Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1:10⁴ hingga 1:10⁷ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal.

- use of pure components as parent components (for example: in cylinders, or permeation tubes or by syringe injection);
- only one step dilution is considered.

This dilution ratio could be extended for some dynamic systems by two step dilution.

When choosing the type of the dynamic method, the user shall take into consideration the advantages and limitations of each method.

5.3 Piston pumps

ISO 6145-2 specifies a volumetric method for the dynamic preparation of calibration gas mixture using piston pumps. Two or more piston pumps, combined in a gas-mixing pump, are driven with a defined ratio of strokes. The stroke volume of each piston pump is individually determined by the geometry (cross-section) of the cylinder and the height of stroke of the piston. The composition is rapidly changed by the mechanical changing of the ratio of strokes. Suitable peripherals for gas feeding and homogenization of the final mixture are recommended.

The calibration of the stroke volume is made by dimensional measurements in the SI base unit of length. Uncertainty evaluation of the gas mixture composition and an assessment of potential sources with quantification of significant sources of uncertainty are outlined in detail in ISO 6145-2.

The merits of the method are that the composition and the associated uncertainty of the calibration gas mixture are calculated from the geometric stroke volume and the ratio of strokes of the piston pumps. The content of each component is directly expressed in volume fractions and in amount-of-substance fractions.

Final mixture flow rates from 5 l/h to 500 l/h can be prepared depending on the equipment used.

Using this method, dilution ratios from 1:1 up to $1:10^4$ can be prepared from initial amount-of-substance fraction. Higher dilution ratios can be prepared by a two-stage dilution.

5.4 Continuous (syringe) injection

ISO 6145-4 specifies a method for preparation of calibration gas mixtures using continuous injection.

The calibration component, either in the gaseous or liquid phase, is displaced from a reservoir through a capillary into a complementary inert gas stream. The system may contain a syringe, whose plunger is continuously driven by a suitable variable-speed motor. Alternatively, the component may be forced through the capillary by controlled pressurization of the reservoir.

This method applies also to multi-component mixtures of known composition. In the case of liquids, the calibration component is vaporized while mixing with the complementary gas.

The flow rate of the calibration component is determined by the geometry (cross-section) of the syringe and the linear velocity of the plunger or by the continuous weighing of the reservoir. Using this method, dilution ratios from $1:10^4$ up to $1:10^7$ can be prepared from initial amount-of-substance fraction.

5.5 Kapiler

ISO 6145-5 menetapkan metode untuk pembuatan berkelanjutan campuran gas untuk kalibrasi dari gas murni atau campuran gas menggunakan tabung kapiler dalam kombinasi tunggal atau multi.

Aliran gas yang konstan dari tabung kapiler dalam kondisi penurunan tekanan konstan ditambahkan ke aliran gas komplementer yang terkontrol. Gas komplementer dapat berasal dari tabung kapiler lain.

Aplikasi ini digunakan dalam panel pencampuran gas industri untuk memproduksi atmosfer gas tertentu. Pembagi gas dapat digunakan untuk membagi campuran gas yang dibuat dari gas murni atau campuran gas menjadi proporsi terkontrol berdasarkan volume.

Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1: 1 hingga 1: 10⁴ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal.

5.6 Orifice alir kritis

ISO 6145-6 menetapkan metode untuk pembuatan berkelanjutan campuran gas untuk kalibrasi dengan menggunakan sistem *orifice* alir kritis.

Ketika melewati *orifice* kritis pada peningkatan tekanan hulu P_{in} , laju alir volume gas yang melewati *orifice* akan meningkat. Ketika rasio tekanan gas P_{out} hilir dan P_{in} *orifice* hulu telah mencapai nilai kritis, laju aliran volume gas menjadi independen sehubungan dengan P_{out} dan sebanding dengan P_{in} .

Untuk membuat campuran gas untuk kalibrasi, alat pencampur gas mencampur gas komplementer yang mengalir pada nilai yang diketahui dari satu atau beberapa *orifice* alir kritis dan gas yang akan diencerkan mengalir keluar dari satu atau beberapa *orifice* alir kritis. Campuran yang dihasilkan umumnya dihomogenisasi dalam ruang pencampuran.

Meskipun lebih khusus berlaku untuk pembuatan campuran gas pada tekanan atmosfer, metode ini juga menawarkan kemungkinan membuat campuran gas untuk kalibrasi pada tekanan yang lebih besar dari atmosfer. Tekanan hulu sebaiknya setidaknya dua kali lebih tinggi dari tekanan hilir. Kisaran laju alir yang dicakup oleh Standar ini berkisar dari 1 ml/min hingga 10 l/min.

Ini memiliki manfaat memungkinkan campuran multi-komponen dibuat semudah campuran biner jika sejumlah *orifice* alir kritis yang sesuai digunakan.

Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1: 1 hingga 1: 10⁴ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal. Rasio pengenceran yang lebih tinggi dapat dibuat dengan pengenceran dua tahap.

5.7 Pengendali alir massa termal

ISO 6145-7 menetapkan metode untuk pembuatan berkelanjutan campuran gas untuk kalibrasi menggunakan pengendali alir massa termal. Dengan penyesuaian bagian titik pada pengendali alir, dimungkinkan untuk mengubah komposisi campuran gas dengan cepat dan secara kontinu yang bervariasi.

Kisaran laju alir yang dicakup oleh Standar ini berkisar dari 1 ml/min hingga 10 l/min.

5.5 Capillary

ISO 6145-5 specifies a method for the continuous preparation of calibration gas mixtures from pure gases or gas mixtures using capillary tubes in single or multiple combinations.

A constant flow of gas from a capillary tube under conditions of constant pressure drop is added to a controlled flow of complementary gas. The complementary gas may be derived from another capillary tube.

This application is used in industrial gas mixing panels for the production of specific gas atmospheres. Gas dividers can be used to divide gas mixtures prepared from pure gases or gas mixtures into controlled proportions by volume.

Using this method, dilution ratios from 1:1 up to $1:10^4$ can be prepared from initial amount-of-substance fraction.

5.6 Critical flow orifices

ISO 6145-6 specifies a method for the continuous preparation of calibration gas mixtures by use of critical flow orifice systems.

When passed through a critical orifice at increasing upstream pressure P_{in} , the volume flow rate of gas passing through the orifice will increase. When the ratio of the gas pressure downstream P_{out} and the gas pressure upstream P_{in} of the orifice has reached the critical value, the volume flow rate of the gas becomes independent with respect to P_{out} and is proportional to P_{in} .

To prepare calibration gas mixtures, the gas blender mixes the complementary gas flowing at a known rate out of one or several critical flow orifice(s) and the gas to be diluted flowing out of one or several critical flow orifice(s). The resulting mixture is generally homogenized in a mixing chamber.

Although it is more particularly applicable to the preparation of gas mixtures at atmospheric pressure, the method also offers the possibility of preparing calibration gas mixtures at pressures greater than atmospheric. The upstream pressure should be at least two times higher than the downstream pressure. The range of flow rates covered by this Standard extends from 1 ml/min to 10 l/min.

It has the merit of allowing multi-component mixtures to be prepared as readily as binary mixtures if an appropriate number of critical flow orifices are used.

Using this method, dilution ratios from 1:1 up to $1:10^4$ can be prepared from initial amount-of-substance fraction. Higher dilution ratios can be prepared by a two-stage dilution.

5.7 Thermal mass flow controller

ISO 6145-7 specifies a method for continuous preparation of calibration gas mixtures using thermal mass flow controllers. By adjustment of the set-points on the flow controllers, it is possible to change the composition of the gas mixture rapidly and in a continuously variable manner.

The range of flow rates covered by this Standard extends from 1 ml/min to 10 l/min.

Keuntungan dari metode ini adalah bahwa campuran gas dalam jumlah besar dapat dibuat secara kontinu dan bahwa campuran multi-komponen dapat dibuat semudah campuran biner jika jumlah pengendali alir-massa termal yang sesuai digunakan.

Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1: 1 hingga 1: 10⁴ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal. Rasio pengenceran yang lebih tinggi dapat dibuat dengan pengenceran dua tahap.

5.8 Difusi

ISO 6145-8 menjelaskan metode, yang berlaku untuk komponen yang merupakan cairan atau padatan yang dapat menghasilkan uap. Uap komponen murni bermigrasi melalui difusi melalui sel difusi dengan dimensi yang sesuai (panjang, diameter) menjadi aliran gas komplementer. Laju difusi sebaiknya tetap konstan, jika sistem dijaga pada suhu konstan dan komponen murni masih ada sebagai cairan atau padat.

Zat, dengan kemurnian tinggi yang diketahui, terkandung dalam reservoir yang bertindak sebagai sumber uap komponen. Reservoir dilengkapi dengan sel difusi yang ditempatkan secara vertikal. Rakitan ini (sel difusi) ditempatkan dalam wadah pelindung yang suhunya terkendali yang dibersihkan pada laju alir konstan oleh gas komplementer dengan kemurnian tinggi dan *inert*. Laju difusi diukur dengan penimbangan berkala sel difusi.

Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1:10 hingga 1:10³ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal.

5.9 Saturasi

ISO 6145-9 menetapkan metode untuk pembuatan dinamis campuran gas untuk kalibrasi berdasarkan tekanan saturasi uap zat cair dan padat. Aliran gas komplementer dilewatkan melalui alat penyaturasi yang suhunya terkendali di mana uap komponen kalibrasi dipertahankan dalam kesetimbangan dengan fase cair atau padatnya.

Fraksi jumlah zat dari komponen kalibrasi dalam aliran gas kira-kira sama dengan rasio tekanan uap komponen dan tekanan total campuran pada suhu tersebut. Nilai tekanan saturasi untuk komponen yang sangat banyak sebagai fungsi suhu diberikan dalam buku referensi.

Metode ini berlaku untuk semua komponen murni yang berada dalam kesetimbangan stabil dengan fase penguapan dan cairannya. Tekanan uap dalam kesetimbangan dengan fase kondensatnya hanya bergantung pada suhu. Variasi fraksi volume dicapai dengan variasi suhu dan tekanan dalam alat penyaturasi.

Dua prosedur dijelaskan untuk penerapan metode ini. Perhitungan komposisi dan evaluasi ketidakpastian diberikan berdasarkan data tekanan uap.

Kelebihan metode ini adalah gas kalibrasi dengan komponen yang dapat terkondensasi dapat dibuat secara dinamis dan digunakan pada kondisi lingkungan sekitar di dekat titik kondensasi masing-masing komponen. Dalam kombinasi dengan metode dinamis volumetrik lainnya, aliran kecil gas kalibrasi jenuh dapat dengan mudah diencerkan dengan aliran besar gas komplementer ke fraksi volume yang sangat kecil.

Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1:10³ hingga 1:10⁶ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal.

The advantages of the method are that a large quantity of the gas mixture can be prepared on a continuous basis and that multi-component mixtures can be prepared as readily as binary mixtures if the appropriate number of thermal mass-flow controllers is utilized.

Using this method, dilution ratios from 1:1 up to 1:10⁴ can be prepared from initial amount-of-substance fraction. Higher dilution ratio can be prepared by two stage dilution.

5.8 Diffusion

ISO 6145-8 describes a method, which applies to components that are liquids or solids that can produce a vapour. The vapour of the pure component migrates by diffusion through a diffusion cell of suitable dimensions (length, diameter) into a flow of a complementary gas. The rate of diffusion should remain constant, if the system is kept at constant temperature and the pure component is still present as liquid or solid.

The substance, of a known high purity, is contained in a reservoir that acts as the source of the component vapour. The reservoir is provided with a vertically placed diffusion cell. This assembly (the diffusion cell) is placed in a temperature-controlled enclosure that is purged at a constant flow rate by a high-purity and inert complementary gas. The diffusion rate is measured by periodic weighing of the diffusion cell.

Using this method, dilution ratios from 1:10 up to 1:10³ can be prepared from initial amount-of-substance fraction.

5.9 Saturation

ISO 6145-9 specifies a method for the dynamic preparation of calibration gas mixture based upon the vapour saturation pressure of liquid and solid substances. The complementary gas flow is passed through a temperature-controlled saturator in which the vapour of the calibration component is maintained in equilibrium with their liquid or solid phases.

The amount-of-substance fraction of the calibration component in the gas flow is approximately equal to the ratio of the vapour pressure of the component and the total pressure of the mixture at that temperature. The saturation pressure values for very many components as a function of temperature are given in reference books.

This method applies to all pure components that are in a stable equilibrium with their vaporized and liquid phase. The vapour pressure in equilibrium with its condensate phase depends only on temperature. Variation of volume fraction is achieved by variation of temperature and pressure in the saturator.

Two procedures are described for the application of this method. Calculation of composition and uncertainty evaluation are given based on vapour pressure data.

The merits of the method are that calibration gases with condensable components can be dynamically prepared and used at ambient conditions near the individual component condensation point. In combination with other volumetric dynamic methods a small flow of saturated calibration gas can be easily diluted by a large flow of complementary gas to very small volume fractions.

Using this method, dilution ratios from 1:10³ up to 1:10⁶ can be prepared from initial amount-of-substance fraction.

5.10 Metode permeasi

ISO 6145-10 menjelaskan metode di mana komponen kalibrasi terkandung dalam tabung atau wadah tertutup, yang terdiri dari seluruhnya atau sebagian polimer yang melaluinya komponen dapat berpermeasi. Komponen ini biasanya terkandung sebagai cairan atau padatan dalam kesetimbangan dengan uapnya sendiri tetapi dapat terkandung sebagai gas. Dalam hal sebelumnya, laju permeasi harus tetap konstan saat cairan masih ada. Dalam hal terakhir, laju meluruh dengan tekanan gas. Dalam kedua hal, laju permeasi tergantung pada suhu.

Wadah yang berisi komponen kalibrasi dimasukkan ke dalam wadah pelindung. Gas pengencer dilewatkan melalui wadah pelindung pada laju alir tetap. Seluruh rangkaian peralatan ditempatkan dalam ruang suhu terkontrol.

Tingkat permeasi dapat diukur dengan menimbang tabung secara berkala. Prosedur ini dijelaskan dalam ISO 6145-10.

Dengan menggunakan metode ini, campuran gas dengan rasio pengenceran dari 1:10 hingga 1:10³ dapat dibuat dari laju permeasi.

5.11 Pembangkit elektrokimia

ISO 6145-11 menjelaskan metode berdasarkan pembangkit elektrokimia dari satu komponen murni yang diencerkan dalam gas komplementer. Komposisi campuran gas dikendalikan oleh besarnya muatan listrik yang melewati elektrolit dalam sel dan oleh laju alir gas komplementer dan tergantung pada efisiensi sel.

Keuntungan dari metode ini adalah bahwa campuran gas yang stabil dapat dibuat dengan cepat dalam beberapa menit. Namun, dalam ISO 6145-11, daftar menunjukkan bahwa jumlah gas berbeda yang dapat diproduksi oleh pembangkit elektrokimia terbatas pada gas-gas berikut: oksigen, nitrogen, hidrogen, hidrogen sianida, hidrogen sulfida, klorin, bromin, klorin dioksida, amonia, fosfin, arsin, oksida nitrat, karbon dioksida dan ozon.

Dengan menggunakan metode ini, rasio pengenceran dari 1:10⁴ hingga 1:10⁷ dapat dibuat dari fraksi jumlah zat awal.

5.12 Ringkasan

Tabel 1 memberikan ringkasan teknik pembuatan.

Tabel 1 — Teknik pembuatan — Ringkasan

| Teknik pembuatan | Rentang rasio pengenceran dalam satu langkah | Keuntungan | Keterbatasan |
|--------------------------------|--|--|---|
| ISO 6145-2: Pompa piston | 1:1 hingga 1:10 ⁴ | Pengenceran dua tahap dimungkinkan, hingga 1:10 ⁸ | — Stabilitas aliran keluaran — Tekanan atmosfer |
| ISO 6145-4: Injeksi kontinu | 1:10 ⁴ hingga 1:10 ⁷ | Mulai dari cairan atau gas | Stabilitas aliran gas A dan batasan durasi karena volume jarum suntik |
| ISO 6145-5: Kapiler | 1:1 hingga 1:10 ⁴ | Pengenceran dua tahap dimungkinkan | — Sensitivitas tinggi terhadap tekanan dan suhu — Kalibrasi untuk setiap gas atau penggunaan faktor konversi |

5.10 Permeation method

ISO 6145-10 describes a method in which the calibration component is contained in a sealed tube or container, which consists either wholly or partly of a polymer through which the component can permeate. The component is usually contained as a liquid or solid in equilibrium with its own vapour but can be contained as a gas. In the former case, the rate of permeation should remain constant while the liquid is still present. In the latter case, the rate decays with the pressure of the gas. In either case, the rate of permeation is dependent on temperature.

The vessel containing the calibration component is put into an enclosure. The diluent gas is passed through the enclosure at a fixed flow rate. The entire housing is placed in a temperature-controlled chamber.

The permeation rate can be measured by weighing the tube periodically. This procedure is described in ISO 6145-10.

Using this method, gas mixtures of dilution ratios from 1:10 up to 1:10³ can be prepared from the permeation rate.

5.11 Electrochemical generation

ISO 6145-11 describes a method based on electrochemical generation of one pure component which is diluted in a complementary gas. The composition of the gas mixture is controlled by the magnitude of the electrical charge passed through the electrolyte in the cell and by the flowrate of the complementary gas and is dependent on the efficiency of the cell.

An advantage of the method is that a stable gas mixture can be established rapidly within a few minutes. However, in ISO 6145-11, a list indicates that the number of different gases that can be produced by electrochemical generation is limited to those which follow: oxygen, nitrogen, hydrogen, hydrogen cyanide, hydrogen sulphide, chlorine, bromine, chlorine dioxide, ammonia, phosphine, arsine, nitric oxide, carbon dioxide and ozone.

Using this method, dilution ratios from 1:10⁴ up to 1:10⁷ can be prepared from initial amount-of-substance fraction.

5.12 Summary

Table 1 gives a summary of the preparation techniques.

Table 1 — Preparation techniques — Summary

| Preparation technique | Range of dilution ratio in one-step | Advantages | Limitations |
|-------------------------------------|--|---|--|
| ISO 6145-2: Piston pumps | 1:1 to 1:10 ⁴ | Two-step dilution possible, down to 1:10 ⁸ | — Outlet flow stability — Atmospheric pressure |
| ISO 6145-4: Continuous injection | 1:10 ⁴ to 1:10 ⁷ | Starting from a liquid or a gas | Stability of the flow of gas A and duration limitation due to the syringe volume |
| ISO 6145-5: Capillary | 1:1 to 1:10 ⁴ | Two-step dilution possible | — High sensitivity to pressure and temperature — Calibration for each gas or use of conversion factor |

| Teknik pembuatan | Rentang rasio pengenceran dalam satu tahap | Keuntungan | Keterbatasan |
|---|--|--|---|
| ISO 6145-6: <i>Orifice</i> alir kritis | 1:1 hingga 1:10 ⁴ | Pengenceran dua tahap dimungkinkan, hingga 1:10 ⁸ | Kalibrasi untuk setiap gas atau penggunaan faktor konversi |
| ISO 6145-7: Pengendali alir massa termal | 1:1 hingga 1:10 ⁴ | Pengenceran dua tahap dimungkinkan, hingga 1:10 ⁸ | Kalibrasi MFC sesuai dengan masing-masing gas atau penggunaan faktor konversi |
| ISO 6145-8: Difusi | 1:10 hingga 1:10 ³ | Berbagai macam komponen yang tersedia (gas, cair atau padat) | Sensitivitas tinggi terhadap tekanan dan suhu |
| ISO 6145-9: Saturasi | 1:10 ³ hingga 1:10 ⁶ | Berbagai macam komponen yang tersedia (gas, cair atau padat) | Sensitivitas tinggi terhadap tekanan dan suhu |
| ISO 6145-10: Permeasi | 1:10 hingga 1:10 ³ | Berbagai macam komponen yang tersedia (gas, cair atau padat) | — Sensitivitas tinggi terhadap tekanan dan suhu — Tidak direkomendasikan di atas 10 µmol/mol |
| ISO 6145-11: Pembangkit elektrokimia | 1:10 ⁴ hingga 1:10 ⁷ | Campuran gas yang stabil dapat dibuat dalam beberapa menit | Terbatas pada 14 gas saat ini |

6 Rekomendasi untuk menangani sistem dinamis

6.1 Pertimbangan keamanan

6.1.1 Reaksi antara komponen campuran

Sebelum membuat suatu campuran gas, perlu untuk mempertimbangkan kemungkinan reaksi kimia antara komponen campuran. Metode ini tidak dapat digunakan untuk membuat campuran:

- mengandung zat yang berpotensi interaktif secara kimia (seperti asam klorida dan amonia);
- menghasilkan reaksi berbahaya lainnya yang mungkin termasuk ledakan (seperti campuran yang mengandung gas dan oksigen yang mudah terbakar);
- menghasilkan polimerisasi eksotermik yang kuat (seperti konsentrasi tinggi hidrogen sianida); dan
- mengandung gas yang dapat terurai (seperti asetilena).

Kompilasi kombinasi reaktif yang komprehensif tidak tersedia. Oleh karena itu, keahlian kimia diperlukan untuk menilai kemungkinan bahaya atau stabilitas campuran gas.

Untuk reaksi berbahaya dan kombinasi berbahaya, yang dikecualikan karena alasan keamanan, beberapa informasi dapat ditemukan dalam peraturan tentang barang berbahaya dan dalam buku panduan pemasok gas.

| Preparation technique | Range of dilution ratio in one-step | Advantages | Limitations |
|--|--|---|---|
| ISO 6145-6: Critical flow orifices | 1:1 to 1:10 ⁴ | Two-step dilution possible, down to 1:10 ⁸ | Calibration for each gas or use of conversion factor |
| ISO 6145-7: Thermal mass flow controllers | 1:1 to 1:10 ⁴ | Two-step dilution possible, down to 1:10 ⁸ | Calibration of MFC according to each gas or use of conversion factor |
| ISO 6145-8: Diffusion | 1:10 to 1:10 ³ | Large range of components available (gas, liquid or solid) | High sensitivity to pressure and temperature |
| ISO 6145-9: Saturation | 1:10 ³ to 1:10 ⁶ | Large range of components available (gas, liquid or solid) | High sensitivity to pressure and temperature |
| ISO 6145-10: Permeation | 1:10 to 1:10 ³ | Large range of components available (gas, liquid or solid) | — High sensitivity to pressure and temperature — Not recommended above 10 µmol/mol |
| ISO 6145-11: Electrochemical generation | 1:10 ⁴ to 1:10 ⁷ | Stable gas mixtures can be established within a few minutes | Restricted to 14 gases at present |

6 Recommendations for handling the dynamic system

6.1 Safety considerations

6.1.1 Reactions between mixture components

Before preparing a gas mixture, it is necessary to consider possible chemical reactions between the components of the mixture. The method cannot be used to prepare mixtures:

- containing potentially chemically interactive substances (such as hydrochloric acid and ammonia);
- producing other possible dangerous reactions including explosions (such as mixtures containing flammable gases and oxygen);
- producing strong exothermic polymerizations (such as high concentrations of hydrogen cyanide); and
- containing gases which can decompose (such as acetylene).

A comprehensive compilation of reactive combinations is not available. Therefore, chemical expertise is required to assess the possible hazards or stability of a gas mixture.

For dangerous reactions and dangerous combinations, to be excluded for safety reasons, some information can be found in regulations on dangerous goods and in gas supplier handbooks.

6.1.2 Reaksi dengan bahan sistem dinamis

Sebelum membuat campuran gas, perlu untuk mempertimbangkan kemungkinan reaksi kimia dari komponen campuran dengan bahan-bahan dari sistem dinamis. Pertimbangan khusus harus diberikan untuk adsorpsi dan serangan oleh gas korosif dengan logam atau elastomer yang digunakan dalam sistem dinamis. Reaksi semacam itu harus dicegah dengan hanya menggunakan bahan yang *inert* terhadap semua komponen campuran. Jika hal ini tidak memungkinkan, tindakan harus diambil untuk meminimalkan serangan korosif pada bahan yang digunakan gas untuk melakukan kontak untuk mencegah efek signifikan pada komposisi campuran.

Informasi tentang kompatibilitas gas dengan bahan wadah diberikan dalam pedoman pengambilan sampel gas, dalam ISO 16664, ISO 11114-1 dan ISO 11114-2, tabel korosi dan buku panduan pemasok gas.

6.2 Pertimbangan kualitas

6.2.1 Kemurnian standar gas induk atau gas "zero"

Keakuratan konsentrasi akhir akan sangat bergantung pada kemurnian gas induk dan gas zero yang digunakan untuk pembuatan campuran gas untuk kalibrasi. Pengotor dalam gas induk sering menjadi salah satu kontributor paling kritis terhadap ketidakpastian komposisi campuran akhir. Kontribusi ketidakpastian tergantung pada jumlah pengotor yang ada dalam gas induk murni dan pada keakuratan pengukuran pengotor ini. Dalam banyak hal, kemurnian gas komplementer adalah yang paling penting. Hal ini terutama berlaku ketika fraksi jumlah zat dari komponen minor rendah, dan komponen ini cenderung menjadi pengotor dalam gas komplementer. Penting juga untuk mengevaluasi pengotor kritis yang dapat bereaksi dengan komponen minor (misalnya, oksigen yang ada dalam nitrogen murni akan bereaksi dengan NO untuk membentuk NO₂). Hasil analisis kemurnian gas induk harus dimasukkan ke dalam tabel kemurnian yang berisi jumlah (atau massa) fraksi dari semua komponen dengan ketidakpastian yang menyertainya yang berasal dari analisis.

Generator gas dapat digunakan sebagai sumber gas pelengkap. Generator gas mengacu pada alat yang menghasilkan gas murni dari pemurnian udara (N₂, O₂, atau udara) atau dengan elektrolisis air (H₂). Ketika generator gas digunakan, perhatian khusus sebaiknya diberikan pada kemurnian gas yang dikirim. Misalnya, generator nitrogen dapat memekatkan argon dan hidrokarbon ke jumlah yang signifikan.

ISO 19229 menjelaskan proses yang diikuti untuk melakukan analisis kemurnian.

6.2.2 Penanganan gas

Dalam semua hal, dan terutama jika campuran yang sangat encer menjadi perhatian, bahan yang digunakan untuk peralatan dipilih sebagai fungsi ketahanannya terhadap korosi dan kapasitas adsorpsi rendah.

Regulator tekanan dan pipa kerja harus dibersihkan sebelum digunakan.

Sebaiknya ditunjukkan bahwa fenomena adsorpsi permukaan memiliki dampak yang lebih rendah untuk metode dinamis daripada metode statis.

ISO 16664 memberikan rekomendasi untuk praktik yang baik dalam penanganan gas.

6.1.2 Reactions with dynamic system materials

Before preparing a gas mixture, it is necessary to consider possible chemical reactions of mixture components with materials of the dynamic system. Special consideration shall be given to adsorption and attack by corrosive gases with metals or elastomers used in the dynamic systems. Such reactions should be prevented by using only materials that are inert to all components of the mixture. If this is not possible, measures shall be taken to minimize corrosive attack on the materials with which the gases make contact to prevent any significant effect on mixture composition.

Information on the compatibility of gases with container materials is given in gas sampling guidelines, in ISO 16664, ISO 11114-1 and ISO 11114-2, corrosion tables and gas supplier handbooks.

6.2 Quality considerations

6.2.1 Purity of parent gas standards or "zero" gas

The accuracy of the final concentration will depend significantly on the purity of the parent gases and the zero gas used for the preparation of the calibration gas mixture. Impurities in the parent gases are often one of the most critical contributors to the uncertainty of the final mixture composition. The uncertainty contributions depend on the amount of impurities present in the pure, parent gases and upon the accuracy with which these impurities have been measured. In many cases, the purity of the complementary gas is of most importance. This is especially true when the amount-of-substance fraction of the minor component is low, and this component is likely to be an impurity in the complementary gas. It is also important to evaluate critical impurities that may react with the minor component (for example, oxygen present in pure nitrogen will react with NO to form NO₂). The result of purity analysis of parent gases shall be incorporated into a purity table containing the amount (or mass) fractions of all components with accompanying uncertainties derived from analysis.

A gas generator can be used as a source of a complementary gas. A gas generator refers to a device that produces pure gases from air purification (N₂, O₂, or air) or by water electrolysis (H₂). When a gas generator is used, special attention should be drawn to the purity of the gas delivered. For instance, a nitrogen generator can concentrate argon and hydrocarbons to a significant amount.

ISO 19229 describes the process to follow for performing a purity analysis.

6.2.2 Gas handling

In all cases, and most particularly if very dilute mixtures are concerned, the materials used for the apparatus are chosen as a function of their resistance to corrosion and low adsorption capacity.

The pressure regulators and the pipework shall be purged before use.

It should be pointed out that the surface adsorption phenomena have a lower impact for dynamic methods than for static methods.

ISO 16664 gives recommendations for good practice in gas handling.

7 Metode kalibrasi sistem dinamis

7.1 Umum pada kalibrasi

Setiap sistem dinamis sebaiknya dikalibrasi baik dengan laju alir atau konsentrasi sebelum penggunaan awal.

Ada dua pendekatan untuk kalibrasi sistem dinamis.

— Mempertimbangkan setiap elemen dari sistem dinamis dan kalibrasi masing-masing; dalam hal ini, laju alir setiap elemen dikalibrasi baik berdasarkan volume atau massa. Konsentrasi dalam campuran yang dihasilkan diperoleh dengan perhitungan, menggunakan laju alir.

— Mempertimbangkan sistem dinamis sebagai entitas global dan kalibrasi campuran gas yang dihasilkan dibandingkan dengan campuran gas acuan atau analisis kimia langsung. Kalibrasi akan valid untuk kondisi pengoperasian yang dipertimbangkan.

Karena metode kalibrasi bergantung pada prinsip yang berbeda dan peralatan yang digunakan untuk realisasi laju alir gas berbeda, unit yang berbeda dapat digunakan untuk menyatakan isinya.

7.2 Kalibrasi setiap elemen

7.2.1 Umum

Sistem dinamis harus dikalibrasi dengan peralatan yang tertelusur secara metrologi, misalnya meteran alir yang memiliki sertifikat kalibrasi dengan pernyataan ketertelusuran metrologi. Kalibrasi ini dapat dilakukan oleh pengguna, pabrikan atau oleh laboratorium kalibrasi eksternal.

Menggunakan teknik berdasarkan volume atau laju alir massa mengarah ke komposisi yang dinyatakan sebagai fraksi volume, fraksi massa atau konsentrasi massa. Perhitungan ulang data ini ke fraksi jumlah zat dimungkinkan (lihat ISO 14912) tetapi mengarah pada peningkatan ketidakpastian karena ketidakpastian data densitas dan volume molar.

Kalibrasi utama akan menjadi kalibrasi laju alir, tetapi untuk beberapa teknik pembuatan, parameter fisik lainnya juga dapat digunakan untuk kalibrasi. Dalam hal ini, sistem harus dikalibrasi oleh beberapa parameter fisik selain laju alir. Tabel 2 mencantumkan kalibrasi yang berlaku untuk teknik pembuatan.

Tabel 2 — Kalibrasi yang berlaku untuk teknik pembuatan

| Teknik pembuatan | Jumlah |
|---------------------------------------|--|
| ISO 6145-2 Pompa piston | Laju alir atau diameter silinder dan tinggi dari gerakan piston |
| ISO 6145-4 Injeksi kontinu | Laju alir dan diameter jarum suntik dan kecepatan motor jarum suntik jika jarum suntik digunakan |
| ISO 6145-5 Kapiler | Laju alir |
| ISO 6145-6 <i>Orifice</i> alir kritis | Laju alir |

7 Calibration methods of a dynamic system

7.1 Generalities on the calibration

Any dynamic system should be calibrated either by flow rate or by concentration before the first use.

There are two approaches to calibrate a dynamic system.

- Considering each element of the dynamic system and calibrating each of them; in that case, the flow rates of each element are calibrated either by volume or by mass. The concentration in the generated mixture is obtained by calculation, using flow rates.
- Considering the dynamic system as a global entity and calibrating the generated gas mixture by comparison with reference gas mixtures or direct chemical analysis. The calibration will be valid for the considered operating conditions.

Since the calibration methods rely upon different principles and the equipment used for the realization of the gas flow rates is different, different units can be used to express the contents.

7.2 Calibration of each element

7.2.1 General

The dynamic system shall be calibrated with metrologically traceable equipment, for example a flowmeter having a calibration certificate with stated metrological traceability. This calibration could be performed by the user, the manufacturer or by an external calibration laboratory.

Using techniques based on volume or mass flow rate leads to a composition expressed as volume fractions, mass fractions or mass concentrations. Recalculation of these data to amount-of-substance fractions is possible (see ISO 14912) but leads to an increase of the uncertainty due to the density and molar-volume data uncertainties.

The major calibration will be a flow rate calibration, but for some preparation techniques, other physical parameters can also be used for calibration. In these cases, the system shall be calibrated by some physical parameters in addition to flow rate. Table 2 lists calibrations applicable to the preparation techniques.

Table 2 — Calibrations applicable to the preparation techniques

| Preparation techniques | Quantities |
|-----------------------------------|---|
| ISO 6145-2 Piston pumps | Flow rate or diameter of cylinder and height of piston stroke |
| ISO 6145-4 Continuous injection | Flow rate and diameter of the syringe and velocity of the syringe driver if a syringe is used |
| ISO 6145-5 Capillary | Flow rate |
| ISO 6145-6 Critical flow orifices | Flow rate |

| Teknik pembuatan | Jumlah |
|---|---|
| ISO 6145-7 Pengendali alir massa termal | Laju alir |
| ISO 6145-8 Difusi | Laju alir dan kehilangan massa dari waktu ke waktu |
| ISO 6145-9 Saturasi | Suhu dan tekanan |
| ISO 6145-10 Permeasi | Laju alir dan suhu dan kehilangan massa dari waktu ke waktu |
| ISO 6145-11 Pembangkit elektrokimia | Laju alir dan arus listrik |

Kalibrasi peralatan yang mengukur kuantitas ini harus mengikuti persyaratan yang dijelaskan dalam berbagai bagian ISO 6145.

Kalibrasi laju alir biasanya dilakukan dengan menggunakan salah satu alat berikut:

- timbangan dan kronometer;
- pemeriksa piston;
- meteran alir massa termal;
- elemen alir laminar.

7.2.2 Alat kalibrasi untuk laju alir: Prinsip dan ketidakpastian

7.2.2.1 Umum

Alat kalibrasi harus tertelusur ke satuan SI. Ketidakpastian kalibrasi alat kalibrasi ini harus diperhitungkan dalam *budget* ketidakpastian akhir dari komposisi campuran yang dibuat secara dinamis.

Sebagian besar waktu, ketidakpastian disediakan oleh laboratorium kalibrasi eksternal atau pabrikan.

7.2.2.2 Timbangan dan kronometer

Gas dari silinder, berdiri di atas timbangan, mengalir pada laju alir konstan melalui alat yang dikalibrasi. Ini dilakukan untuk jangka waktu yang cukup lama untuk mengukur secara akurat hilangnya massa dari silinder dan waktu. Laju alir massa dapat dihitung dengan rasio hilangnya massa selama waktu pengamatan.

Laju alir massa sebaiknya cukup stabil. Jika laju alir massa tidak stabil, pengukuran tidak akan representatif.

Kalibrasi dengan metode gravimetri memberikan fraksi massa untuk isi komponen dalam campuran gas.

Sumber ketidakpastian berasal dari penimbangan dan pengukuran waktu.

Ketertelusuran ke satuan SI dapat dipastikan jika timbangan yang tertelusur (anak timbang) dan kronometer yang tertelusur digunakan.

| Preparation techniques | Quantities |
|--|---|
| ISO 6145-7 Thermal mass flow controllers | Flow rate |
| ISO 6145-8 Diffusion | Flow rate and mass loss over time |
| ISO 6145-9 Saturation | Temperature and pressure |
| ISO 6145-10 Permeation | Flow rate and temperature and mass loss over time |
| ISO 6145-11 Electrochemical generation | Flow rate and electric current |

The calibration of equipment measuring these quantities shall follow the requirements described in different parts of ISO 6145.

Flow rate calibration is normally carried out using one of the following devices:

- balance and chronometer;
- piston prover;
- thermal mass flowmeter;
- laminar flow element.

7.2.2 Calibration devices for flow rate: Principle and uncertainty

7.2.2.1 General

Calibration devices shall be traceable to SI units. The calibration uncertainties of these calibration devices shall be taken into account in the final uncertainty budget of the dynamically prepared mixtures composition.

Most of the time, the uncertainties are provided by external calibration laboratory or manufacturer.

7.2.2.2 Balance and chronometer

Gas from a cylinder, standing on a balance, flows at a constant flow rate through the device to be calibrated. This is performed for a sufficiently long period to measure accurately the loss of mass from the cylinder and the time. Mass flow rate can be calculated by the ratio of the loss of mass over the time of the observation.

Mass flow rates should be sufficiently stable. If the mass flow rates are unstable, the measurement will not be representative.

Calibration by the gravimetric method gives mass fractions for the contents of components in gas mixtures.

The sources of uncertainty are coming from the weighing and the time measurement.

The traceability to SI units is ensured if traceable balance (mass pieces) and traceable chronometer are used.

7.2.2.3 Pemeriksa piston

Tabung gelas ukur dengan diameter dan keseragaman yang diketahui diatur secara vertikal dalam kotak berinsulasi yang dilengkapi dengan kontrol suhu. Tabung pengukur dibagi menjadi beberapa bagian oleh sel optik yang berfungsi sebagai sensor.

Aliran konstan menggerakkan piston tanpa gesekan ke atas. Piston diizinkan untuk mencapai kecepatan konstan sebelum pengukuran waktu dimulai pada Sensor 1.

Urutan pengukuran dimulai dengan menutup katup 3 arah. Segera setelah piston melewati Sensor 1, kronometer dimulai; kronometer dihentikan ketika piston melewati sensor kedua. Pengukuran waktu tergantung pada laju alir dan ukuran tabung. Katup tiga arah mengatur ulang posisinya dan piston jatuh pada pegas. Meteran alir kemudian siap untuk dihidupkan ulang.

Laju alir dihitung dengan membagi volume antara dua sensor pada saat piston bergerak dari satu sensor ke sensor kedua.

Pilihan meteran alir harus disesuaikan dengan laju alir yang akan diukur.

Sistem komersial yang tersedia menyediakan pengukuran aliran dari 5 ml/min hingga 100 l/min.

Ketertelusuran dan ketidakpastian laju alir dinyatakan oleh sertifikat kalibrasi pemeriksa piston yang dikeluarkan oleh laboratorium yang kompeten.

Faktor pengaruh untuk sistem tersebut adalah suhu dan tekanan. Pemeriksa piston harus menyertakan sensor suhu dan sensor tekanan (sebaiknya dalam aliran gas) untuk memperhitungkan pengaruh kedua faktor ini.

7.2.2.4 Meteran alir massa termal (MFM)

Ada dua jenis meteran alir massa termal:

- Jenis tabung kapiler: sebagian kecil dari gas yang mengalir dialihkan dalam tabung kapiler, di mana sensor suhu dan elemen pemanas berada (lihat Gambar 1);
- Tipe CMOS: seluruh gas yang mengalir melewati langsung pada sensor suhu dan elemen pemanas (lihat Gambar 2).

Prinsip ini didasarkan pada konduktivitas termal gas. Kedua jenis menggunakan 2 sensor suhu dan elemen pemanas diatur/ditempatkan seperti dijelaskan di bawah ini.

7.2.2.3 Piston prover

A glass measuring tube of known diameter and uniformity is set vertically in an insulated box fitted with temperature control. The measuring tube is divided into a number of sections by optical cells serving as sensors.

A constant flow moves a frictionless piston upwards. The piston is allowed to attain a constant speed before time measurement is started at Sensor 1.

The measuring sequence starts by closing a 3-way valve. As soon as the piston passes Sensor 1, chronometer starts; the chronometer is stopped when the piston passes the second sensor. Time measurement depends on the flow rate and the tube size. The three-way valve resets its position and the piston falls down on the spring. The flowmeter is then ready to restart.

The flow rate is calculated by dividing the volume between the two sensors by the time the piston takes to move from one sensor to the second.

The choice of flowmeter shall be adapted to the flow rate to be measured.

Commercial systems available provide flow measurements from 5 ml/min to 100 l/min.

The traceability and the uncertainties of the flow rate are given by the calibration certificate of the piston prover issued by a competent laboratory.

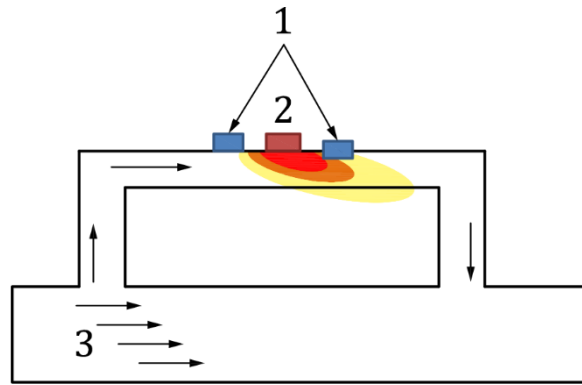
Influence factors for such system are temperature and pressure. The piston prover shall include a temperature sensor and a pressure sensor (preferably in the gas flow) in order to take into account the influence of these two factors.

7.2.2.4 Thermal mass flowmeter (MFM)

There are two types of thermal mass flowmeters:

- Capillary-tube type: a small fraction of the flowing gas is diverted in a capillary tube, in which the temperature sensors and the heating element are located (see Figure 1);
- CMOS type: the entire flowing gas passes directly on the temperature sensors and the heating element (see Figure 2).

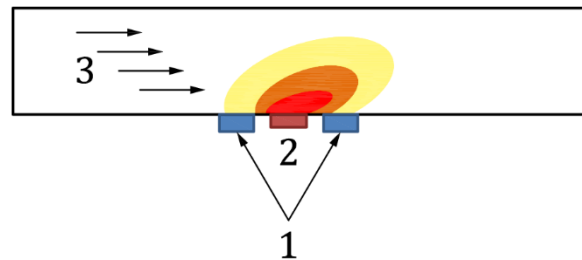
The principle is based on the thermal conductivity of the gas. Both types use 2 temperature sensors and a heating element arranged/placed such as described below.



Keterangan

- 1 sensor suhu
- 2 elemen pemanas
- 3 gas

Gambar 1 - MFM dengan tabung kapiler



Keterangan

- 1 sensor suhu
- 2 elemen pemanas
- 3 gas

Gambar 2 — MFM dengan CMOS

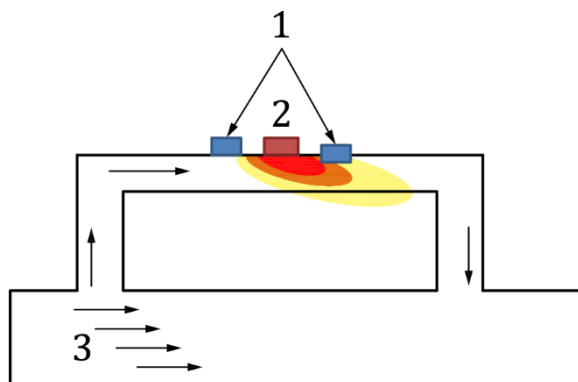
Gas melewati sensor suhu pertama, kemudian di atas elemen pemanas, dan kemudian mencapai sensor suhu kedua. Ketika gas mengalir, sensor hulu didinginkan oleh aliran gas, dan sensor hilir dipanaskan oleh lewatnya gas, yang menghasilkan perbedaan suhu. Perbedaan suhu berbanding lurus dengan aliran massa gas.

Tergantung pada jenis gas dan sifat fisiknya, respons sensor berubah.

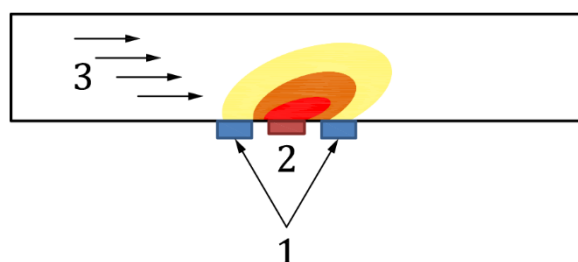
Ketertelusuran dan ketidakpastian diberikan dalam laju alir oleh sertifikat kalibrasi pabrikan MFM atau oleh laboratorium terakreditasi. Sumber ketidakpastian berasal dari variasi suhu, variasi tekanan dan variasi aliran panas.

7.2.2.5 Elemen aliran laminar (LFE)

Aliran laminar adalah persyaratan untuk fungsi LFE, yang beroperasi pada pengukuran tekanan diferensial, untuk mengkarakterisasi aliran fluida dalam pipa. Memang, dalam sistem laminar, meteran alir semacam ini memperkenalkan penyempitan pada pipa yang menciptakan penurunan tekanan. Ketika laju alir meningkat, penurunan tekanan yang lebih besar dibuat: penurunan tekanan linier relatif terhadap laju alir (hukum Poiseuille).

**Key**

- 1 temperature sensor
- 2 heating element
- 3 gas

Figure 1 — MFM with capillary tube**Key**

- 1 temperature sensor
- 2 heating element
- 3 gas

Figure 2 — MFM with CMOS

The gas passes over the first temperature sensor, then over a heating element, and then reaches a second temperature sensor. When the gas flows, the upstream sensor is cooled by the passage of the gas, and the downstream sensor is heated by the passage of the gas, which produces a temperature difference. The temperature difference is directly proportional to the mass flow of the gas.

Depending on the gas type and its physical properties, the response of the sensor changes.

The traceability and the uncertainties are given in flow rate by the calibration certificate of the MFM manufacturer or by an accredited laboratory. The sources of uncertainty are coming from the temperature variation, the pressure variation and the heat flow variation.

7.2.2.5 Laminar flow element (LFE)

Laminar flow is a requirement for the function of the LFE, which operates on differential pressure measurement, in order to characterize the flow of fluid in a pipe. Indeed, in a laminar regime, this kind of flowmeter introduces a constriction in the pipe that creates a pressure drop. When the flow rate increases, a greater pressure drop is created: the pressure drop is linear relative to the flow rate (Poiseuille law).

Aliran laminar membutuhkan bilangan Reynolds lebih rendah dari 2.300, yang tergantung pada viskositas, laju alir dan juga pada geometri pipa. Untuk mencapai aliran laminar di dalam LFE, aliran besar harus dibagi dalam sejumlah kapiler.

Laju alir ini adalah laju alir massa atau laju alir volume sesuai dengan protokol kalibrasinya sendiri.

LFE umumnya dikalibrasi dengan nitrogen. Jika gas lain digunakan, laju alir gas ini harus dikoreksi dengan faktor koreksi internal yang diterapkan dalam LFE. Untuk akurasi terbaik atau gas yang tidak memiliki faktor koreksi internal, perlu untuk kalibrasi LFE dengan gas spesifik tersebut.

Ketertelusuran dan ketidakpastian diberikan dalam laju alir oleh sertifikat kalibrasi pabrikan LFE atau oleh laboratorium eksternal. Sumber ketidakpastian berasal dari suhu, tekanan dan viskositas gas. Akurasi tekanan harus dikontrol secara teratur, dan tekanan harus disesuaikan jika diperlukan.

7.2.2.6 Desain pengukuran kalibrasi aliran

Setiap bagian dari sistem dinamis yang menangani laju alir harus dikalibrasi secara independen. Desain pengukuran kalibrasi harus mematuhi penggunaan sistem dinamis. Titik kalibrasi harus dipilih untuk menjangkau rentang laju alir yang relevan. Setiap laju alir harus diukur minimal 3 kali. Jumlah titik kalibrasi tergantung pada rentang kerja, model interpolasi dan ketidakpastian yang diharapkan.

Baik sistem dinamis maupun gas kalibrasi sebaiknya berada pada kondisi kerja (suhu dan tekanan) sebelum kalibrasi. Jika tidak memungkinkan, faktor koreksi harus diterapkan dengan ketidakpastian terkait.

Setelah memasukkan gas kalibrasi dalam sistem dinamis, stabilitas laju alir harus diperoleh sebelum pembacaan yang valid diambil dari sistem akuisisi data.

Data dapat diperiksa untuk pencilan dengan menggunakan uji pencilan yang sesuai. Jika pencilan ditemukan, data sebaiknya diselidiki; Pencilan sebaiknya ditolak hanya jika ada alasan teknis yang kuat untuk melakukannya.

Untuk mencapai ketidakpastian terbaik, sistem dinamis sebaiknya dikalibrasi dengan gas induk yang sama seperti yang digunakan untuk menghasilkan campuran.

Untuk penggunaan praktis, kalibrasi aliran alat dilakukan dengan gas acuan (biasanya nitrogen murni atau udara). Untuk penggunaan alat dengan gas G lain, perlu untuk menghitung rasio K , yang disebut faktor konversi atau faktor K , antara laju alir massa gas lain G , q_{mG} , dan laju alir massa gas acuan G_{ref} , q_{mGref} , berdasarkan Persamaan (1):

$$K = \frac{q_{mG}}{q_{mGref}} \quad (1)$$

Dalam hal ini, ketidakpastian campuran yang dihasilkan sebaiknya memperhitungkan ketidakpastian faktor konversi.

Pabrikan sistem dinamis umumnya membuat daftar faktor K untuk gas umum.

Laminar flow requires a Reynolds number lower than 2.300, which depends on viscosity, flow rate and also on the geometry of the pipe. To reach laminar flow inside the LFE, large flows shall be divided in a number of capillaries.

This flow rate is either a mass flow rate or a volume flow rate according to its own calibration protocol.

LFE is generally calibrated with nitrogen. If another gas is used, the flow rate of this gas shall be corrected with the internal correction factor implemented in the LFE. For best accuracy or gases not having an internal correction factor, it is necessary to calibrate LFE with that specific gas.

The traceability and the uncertainties are given in flow rate by the calibration certificate of the LFE manufacturer or by an external laboratory. The sources of uncertainty are coming from the temperature, the pressure and the viscosity of the gas. Pressure accuracy shall be controlled regularly, and the pressure shall be adjusted if required.

7.2.2.6 Flow calibration measurement designs

Each part of a dynamic system that handles flow rate shall be calibrated independently. The calibration measurement design shall comply with the use of the dynamic system. The calibration points shall be chosen to span the relevant range of flow rates. Each flow rate shall be measured at least 3 times. The number of calibration points depends on the working range, the interpolation model and the expected uncertainty.

Both the dynamic system and calibration gases should be at working conditions (temperature and pressure) before calibration. If it is not possible, correction factors shall be applied with their related uncertainty.

After introducing calibration gases in the dynamic system, the stability of the flow rate shall be obtained before any valid readings are taken from the data acquisition system.

The data may be inspected for outliers by using a suitable outlier test. If outliers are found, the data should be investigated; outliers should be rejected only if there are sound technical reasons for doing so.

To achieve the best uncertainty, the dynamic system should be calibrated with the same parent gases as those used for generating the mixture.

For practical use, the flow calibration of the device is done with a reference gas (usually pure nitrogen or air). For the use of the devices with another gas G, it is necessary to calculate a ratio K, called conversion factor or K factor, between the mass flow rate of the other gas G, q_{mG} , and the mass flow rate of the reference gas G_{ref} , q_{mGref} , according to Formula (1):

$$K = \frac{q_{mG}}{q_{mGref}} \quad (1)$$

In this case, the uncertainty of the generated mixture should take into account the uncertainty of the conversion factor.

The manufacturers of dynamic systems generally establish a list of K factors for common gases.

7.3 Kalibrasi satu titik pada sistem dinamis dibandingkan dengan campuran gas acuan

Metode perbandingan selalu berlaku untuk semua teknik pembuatan dinamis.

Dimungkinkan untuk kalibrasi konsentrasi spesifik dari teknik dinamis dengan membandingkan konsentrasi campuran yang dihasilkan dengan campuran gas acuan yang diperoleh dengan metode lain: campuran gas yang tertelusur dalam silinder atau campuran yang dibuat secara dinamis (lihat seri ISO 6145). Ekstrapolasi atau interpolasi sebaiknya dilakukan dengan sangat hati-hati, berdasarkan teknologi yang digunakan. Penting untuk memperhitungkan ketidakpastian campuran gas yang tertelusur yang digunakan untuk menghitung ketidakpastian gabungan dari konsentrasi spesifik.

Untuk kalibrasi dengan metode perbandingan, isinya dinyatakan sebagai fraksi jumlah zat karena sebagian besar campuran gas untuk kalibrasi yang digunakan untuk perbandingan disertifikasi dengan cara ini.

Jika tidak ada campuran gas untuk kalibrasi dengan komponen yang benar dan komposisi yang diperlukan tersedia, rasio pengenceran dapat dikalibrasi dengan campuran gas lain atau teknik dinamis. Dalam hal ini, ketidakpastian campuran yang dihasilkan harus memperhitungkan ketidakpastian kalibrasi ini. Ketidakpastian ini bisa lebih tinggi daripada yang diperoleh dengan kalibrasi aliran.

Campuran gas acuan yang digunakan untuk kalibrasi harus tertelusur ke unit SI dan dalam periode stabilitas tersertifikasi.

Kalibrasi sistem dinamis dengan perbandingan harus mengacu pada ISO 6143 atau ISO 12963.

7.4 Sertifikat kalibrasi

Sertifikat kalibrasi memberikan hasil kalibrasi sistem dinamis. Sebaiknya, sekurang-kurangnya, meliputi:

- hasil;
- ketidakpastian;
- metode dan peralatan yang digunakan;
- tanggal kalibrasi;
- standar primer atau transfer standar yang digunakan (jika ada).

8 Perhitungan komposisi dan ketidakpastiannya

8.1 Umum

Pernyataan yang diberikan dalam pasal ini diberikan dalam bentuk sedemikian rupa sehingga valid untuk penggunaan gas murni serta campuran gas dan gas induk. Dalam hal gas murni, kemurnian harus dievaluasi sesuai dengan ISO 19229. Tergantung pada perhitungan selanjutnya, akan lebih mudah untuk menyatakan komposisi gas induk dalam fraksi jumlah zat, fraksi massa, atau fraksi volume.

Ketika komposisi campuran gas yang dibuat diperlukan dalam jumlah selain yang tercakup dalam pasal ini, salah satu metode perhitungan yang ditentukan harus digunakan, diikuti dengan mengubah komposisi ke jumlah yang diinginkan menggunakan ISO 14912.

7.3 Single point calibration of a dynamic system by comparison with reference gas mixtures

A comparison method is always applicable for all dynamic preparation techniques.

It is possible to calibrate a specific concentration of a dynamic technique by comparing the concentration of the generated mixture with a reference gas mixture obtained by other methods: traceable gas mixtures in cylinders or dynamically prepared mixtures (see ISO 6145 series). Extrapolations or interpolations should be carried out with extreme care, based on the technology used. It is necessary to take into account the uncertainties of the traceable gas mixtures used in order to calculate the combined uncertainty of the specific concentration.

For calibrations by the comparison method, the content is expressed as an amount-of-substance fraction because most of the calibration gas mixtures used for the comparison are certified in this way.

If there is no calibration gas mixture with the correct components and necessary composition available, the dilution ratio may be calibrated with other gas mixtures or dynamic techniques. In this case, the uncertainty of the generated mixture should take into account the uncertainty of this calibration. This uncertainty could be higher than the one obtained by flow calibration.

The reference gas mixture used for calibration shall be traceable to SI units and within its certified stability period.

The calibration of the dynamic system by comparison shall refer to ISO 6143 or ISO 12963.

7.4 Calibration certificate

The calibration certificate provides the results of the calibration of the dynamic system. It should, at least, contain:

- the results;
- the uncertainties;
- the methods and equipment used;
- the date of calibration;
- the calibration primary or transfer standards used (if applicable).

8 Calculation of the composition and its uncertainty

8.1 General

The expressions given in this clause are given in a form such that they are valid for the use of pure gases as well as gas mixtures and parent gases. In the case of pure gases, the purity shall be evaluated in accordance with ISO 19229. Depending on the subsequent calculations, it can be convenient to express the composition of the parent gases in amount-of-substance fractions, mass fractions, or volume fractions.

When the composition of the prepared gas mixture is required in quantities other than the ones covered in this clause, one of the specified calculation methods shall be used, followed by converting the composition to the desired quantity using ISO 14912.

Jika berlaku, faktor kompresibilitas gas induk harus dihitung sesuai dengan ISO 14912, atau dengan metode lain yang sesuai. Metode tersebut meliputi, antara lain, penggunaan data tabulasi, persamaan keadaan, atau korelasi empiris dari faktor kompresibilitas sebagai fungsi dari suhu, tekanan, dan komposisi gas.

Untuk penggunaan sebagian besar metode perhitungan, komposisi gas induk sebaiknya tersedia dalam fraksi jumlah zat.

Massa molar komponen dan ketidakpastiannya diperlukan untuk konversi fraksi massa menjadi fraksi jumlah zat. Nilai berat atom yang digunakan untuk menghitung massa molar harus diambil dari publikasi terbaru komisi berat atom dan kelimpahan isotop dari *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*. Pendekatan praktis untuk interpretasi berat atom standar diberikan dalam Lampiran B.

Ini adalah perhitungan umum. Perhitungan yang lebih rinci dapat ditemukan di setiap bagian ISO 6145.

8.2 Perhitungan untuk metode volumetrik

8.2.1 Umum

Teknik yang berbeda menggunakan metode volumetrik tercantum di bawah ini:

- pompa piston;
- injeksi kontinu;
- kapiler;
- saturasi.

Persamaan terperinci yang terkait dengan teknik ini dapat ditemukan di berbagai bagian seri ISO 6145.

8.2.2 Persamaan

Hampir semua metode yang dikutip sebelumnya didasarkan pada penambahan beberapa laju alir q_{vj} , yang mengandung fraksi volume komponen k , ϕ_{jk} , dengan fraksi volume yang dihasilkan ϕ_k , didefinisikan sebagai persamaan (2):

$$\phi_k = \frac{\sum_{j=1}^r q_{vj} \phi_{j,k}}{\sum_{j=1}^r q_{vj}} \quad (2)$$

Ketidaktepastian dihitung dengan menerapkan hukum propagasi ditunjukkan dalam Persamaan (3).

$$u^2(\phi_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial \phi_{j,k}} \right)^2 u^2(\phi_{j,k}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial q_{v,j}} \right)^2 u^2(q_{v,j}) \quad (3)$$

Perhitungan terperinci dapat ditemukan di Lampiran A.

Where applicable, the compressibility factor of a parent gas shall be computed in accordance with ISO 14912, or by another suitable method. Such methods include, among others, the use of tabulated data, an equation-of-state, or some empirical correlation of the compressibility factor as a function of the temperature, pressure, and gas composition.

For the use of most calculation methods, the composition of the parent gas should be available in amount-of-substance fractions.

The molar masses of the components and their uncertainties are required for the conversion of mass fraction to amount-of-substance fraction. The values of the atomic weights used to calculate molar masses shall be taken from the most recent publication of the commission on atomic weights and isotopic abundances of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). A practical approach for the interpretation of the standard atomic weights is given in Annex B.

These are general calculations. More detailed calculations can be found in each part of ISO 6145.

8.2 Calculations for volumetric methods

8.2.1 General

The different techniques using volumetric methods are listed below:

- piston pumps;
- continuous injection;
- capillary;
- saturation.

The detailed formula related to these techniques can be found in the different parts of ISO 6145 series.

8.2.2 Formula

Almost all the previous quoted methods are based on addition of several flow rates q_{vj} , containing volume fractions of component k , φ_{jk} , with the resultant volume fraction ϕ_k , defined as Formula (2):

$$\phi_k = \frac{\sum_{j=1}^r q_{vj} \varphi_{j,k}}{\sum_{j=1}^r q_{vj}} \quad (2)$$

The uncertainty is calculated by applying the propagation law as shown in Formula (3).

$$u^2(\phi_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi_{j,k}} \right)^2 u^2(\varphi_{j,k}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial q_{v,j}} \right)^2 u^2(q_{v,j}) \quad (3)$$

The detailed calculations can be found in Annex A.

8.2.2.1 Contoh untuk 2 gas

Ketika diterapkan pada 2 gas murni yang mengandung komponen k (gas 1 dan gas 2), persamaan sebelumnya adalah seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (4):

$$\Phi_k = \frac{q_{v,1} \cdot \varphi_{1,k} + q_{v,2} \cdot \varphi_{2,k}}{q_{v1} + q_{v2}} \quad (4)$$

8.3 Perhitungan untuk metode gravimetri

8.3.1 Umum

Bagian yang berbeda menggunakan metode gravimetri tercantum di bawah ini:

- orifice alir kritis;
- pengendali alir massa termal;
- permeasi;
- difusi.

8.3.2 Persamaan

Metode sebelumnya didasarkan pada penambahan beberapa laju alir massa $q_{m,j}$, yang mengandung fraksi massa komponen k , $v_{j,k}$, dengan fraksi massa yang dihasilkan w_k , didefinisikan dalam Persamaan (5):

$$w_k = \frac{\sum_{j=1}^r q_{m,j} v_{j,k}}{\sum_{j=1}^r q_{m,j}} \quad (5)$$

Ketidaktepastian dihitung dengan menerapkan hukum propagasi, ditunjukkan dalam Persamaan (6):

$$u^2(w_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial v_{j,k}} \right)^2 u^2(v_{j,k}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial q_{m,j}} \right)^2 u^2(q_{m,j}) \quad (6)$$

Detail lebih lanjut untuk perhitungan ini dapat ditemukan di Lampiran A.

Sebagian besar waktu, laju permeasi/difusi komponen kalibrasi dinyatakan sebagai laju alir massa, sedangkan laju alir total gas komplementer ditambah laju alir komponen kalibrasi dinyatakan sebagai laju alir volume. Kemudian memberikan hasil akhir sebagai konsentrasi massa yang tergantung pada kondisi tekanan dan suhu.

CONTOH untuk dua gas

Ketika diterapkan pada dua gas murni (gas 1 dan gas 2), persamaan sebelumnya ditunjukkan dalam Persamaan (7):

$$w_k = \frac{q_{m,1} \cdot v_{1,k} + q_{m,2} \cdot v_{2,k}}{q_{m1} + q_{m2}} \quad (7)$$

8.2.2.1 Example for 2 gases

When applied to 2 pure gases containing a component k (gas 1 and gas 2), the previous formula is as shown in Formula (4):

$$\Phi_k = \frac{q_{v,1} \cdot \varphi_{1,k} + q_{v,2} \cdot \varphi_{2,k}}{q_{v1} + q_{v2}} \quad (4)$$

8.3 Calculations for gravimetric methods

8.3.1 General

The different parts using gravimetric methods are listed below:

- critical flow orifices;
- thermal mass flow controllers;
- permeation;
- diffusion.

8.3.2 Formula

The previous methods are based on addition of several mass flow rates $q_{m,j}$, containing mass fractions of component k, $v_{j,k}$, with the resultant mass fraction w_k , defined in Formula (5):

$$w_k = \frac{\sum_{j=1}^r q_{m,j} v_{j,k}}{\sum_{j=1}^r q_{m,j}} \quad (5)$$

The uncertainty is calculated by applying the propagation law, as shown in Formula (6):

$$u^2(w_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial v_{j,k}} \right)^2 u^2(v_{j,k}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial q_{m,j}} \right)^2 u^2(q_{m,j}) \quad (6)$$

More details for these calculations can be found in Annex A.

Most of the time, the permeation/diffusion rate of the calibration component is expressed as a mass flow rate, while the total flow rate of the complementary gas plus the flow rate of the calibration component is expressed as a volume flow rate. It then gives the final result as mass concentration which is dependent on the pressure and temperature conditions.

EXAMPLE for two gases

When applied to two pure gases (gas 1 and gas 2), the previous formula is as shown in Formula (7):

$$w_k = \frac{q_{m,1} \cdot v_{1,k} + q_{m,2} \cdot v_{2,k}}{q_{m1} + q_{m2}} \quad (7)$$

9 Sumber ketidakpastian dan ketidakpastian campuran akhir

Konsentrasi dalam campuran yang dihasilkan diperoleh dengan perhitungan, menggunakan laju alir.

Ketidakpastian dalam kandungan komponen campuran kalibrasi tergantung setiap saat pada:

- a) ketidakpastian kalibrasi sistem dinamis;
- b) ketidakpastian komposisi gas induk (campuran gas silinder, gas atau cairan dalam tabung permeasi dan difusi).

Tergantung pada dua pendekatan untuk kalibrasi sistem dinamis, sumber-sumber ketidakpastiannya berbeda.

Mempertimbangkan setiap elemen dari sistem dinamis dan kalibrasi masing-masing, sumbernya adalah laju alir dan jumlah lain yang tercantum dalam Tabel 2.

Mempertimbangkan sistem dinamis sebagai entitas global dan kalibrasi campuran gas yang dihasilkan dengan membandingkan dengan campuran gas acuan, sumbernya berasal dari ketidakpastian metode perbandingan.

10 Verifikasi

10.1 Prinsip

Bila memungkinkan, komposisi campuran gas yang dibuat harus diverifikasi dengan membandingkan dengan standar pengukuran (misalnya, bahan acuan tersertifikasi atau *analysers* yang dikalibrasi). Gunakan salah satu metode perbandingan yang dijelaskan dalam ISO 6143 dan ISO 12963.

Dalam beberapa hal, tergantung pada komponennya, ada metode analisis kimia langsung, seperti titrasi, untuk menentukan fraksi jumlah zat komponen k dalam campuran akhir dengan atau tanpa mengacu pada campuran gas untuk kalibrasi lainnya. Berikan perhatian khusus pada perangkat gas ke dalam cairan.

10.2 Kriteria verifikasi

Verifikasi berkala harus dilakukan untuk mengukur *drift* dan untuk memastikan keakuratan campuran yang disediakan oleh sistem dinamis.

Untuk verifikasi reguler sistem pencampuran antara dua kalibrasi, dimungkinkan untuk membandingkan fraksi jumlah zat yang ditetapkan untuk campuran yang dihasilkan sesuai dengan prosedur pembuatan, y_0 , dengan fraksi jumlah zat y_1 yang ditentukan dengan perbandingan campuran yang dihasilkan dengan campuran gas acuan, yaitu campuran gas yang tertelusur dalam silinder atau campuran yang dibuat secara dinamis yang diperoleh dengan metode lain, menggunakan *analysers*. Perbedaannya, D , antara nilai-nilai ini dihitung dengan Persamaan (8), dengan mempertimbangkan ketidakpastian masing-masing. Dalam hal penggunaan silinder gas, campuran gas acuan sebaiknya sebelum masa kedaluwarsanya.

$$D = \frac{|y_0 - y_1|}{\sqrt{u^2(y_0) + u^2(y_1)}} \quad (8)$$

9 Sources of uncertainty and uncertainty of the final mixture

The concentration in the generated mixture is obtained by calculation, using flow rates.

The uncertainty in the content of a component of a calibration mixture depends at any time on:

- a) the uncertainty of calibration of the dynamic system;
- b) the uncertainty of the parent gases composition (cylinder gas mixture, gas or liquid in permeation and diffusion tubes).

Depending on the two approaches to calibrate a dynamic system, the sources of uncertainty are different.

Considering each element of the dynamic system and calibrating each of them, the sources are flow rates and other quantities listed in Table 2.

Considering the dynamic system as a global entity and calibrating the generated gas mixture by comparison with reference gas mixtures, the sources come from the uncertainty of the comparison method.

10 Verification

10.1 Principle

Whenever possible, the composition of the prepared gas mixture shall be verified by comparison with a measurement standard (for example, a certified reference material or a calibrated analyser). Use one of the comparison methods described in ISO 6143 and ISO 12963.

In some cases, depending on the component, a direct chemical analysis method exists, such as titration, to determine the amount-of-substance fraction of component k in the final mixture with or without reference to other calibration gas mixtures. Pay special attention to gas trapping into liquid.

10.2 Verification criteria

A periodical verification should be carried out in order to quantify drifts and to ensure the accuracy of the mixture provided by the dynamic system.

For regular verification of mixing systems between two calibrations, it is possible to compare the amount-of-substance fraction assigned to the generated mixture according to preparation procedure, y_0 , with the amount-of-substance fraction y_1 determined by comparison of the generated mixture with the reference gas mixture(s), i.e. traceable gas mixtures in cylinders or dynamically prepared mixtures obtained by other methods, using an analyser. The difference, D , between these values is calculated with Formula (8), taking in account their respective uncertainties. In case of use of gas cylinders, the reference gas mixture should be within its expiry date.

$$D = \frac{|y_0 - y_1|}{\sqrt{u^2(y_0) + u^2(y_1)}} \quad (8)$$

Jika $D \leq 2$ tidak ada perbedaan yang signifikan antara nilai yang diperoleh sesuai prosedur pembuatan dan yang diperoleh dengan membandingkan dengan campuran gas acuan. Sistem dinamis tidak men-*drift* dan sesuai dengan persyaratannya.

Jika $D > 2$, ada perbedaan yang signifikan antara nilai yang diperoleh sesuai dengan prosedur pembuatan dan yang diperoleh dengan membandingkan dengan campuran gas acuan. Sistem dinamis mungkin men-*drift* dan dengan demikian mungkin tidak sesuai dengan persyaratannya. Investigasi sebaiknya dilakukan untuk memahami alasan perbedaan ini. Ini dapat berasal dari campuran gas acuan, atau dari kompatibilitas material antara sistem dinamis dan gas yang digunakan, atau dari *analysers* (efek matriks dalam hal gas matriks yang berbeda).

Tindakan kuratif dan korektif sebaiknya dilakukan untuk menghindari ketidaksesuaian ini di masa depan.

10.3 Kriteria kalibrasi ulang

Sistem dinamis harus dikalibrasi ulang setelah tindakan korektif (seperti pembersihan atau perbaikan, dll.) yang dapat mengubah atau memengaruhi parameter kalibrasi awal atau jika kriteria penerimaan verifikasi berkala belum terpenuhi.

If $D \leq 2$ there is no significant difference between the value obtained according to preparation procedure and that obtained by comparison with the reference gas mixture. The dynamic system does not drift and complies with its requirements.

If $D > 2$, there is a significant difference between the value obtained according to preparation procedure and that obtained by comparison with the reference gas mixture. The dynamic system probably drifts and thus may not comply with its requirements. An investigation should be undertaken in order to understand the reasons for this difference. It can come from the reference gas mixture, or from the material compatibility between the dynamic system and the gas used, or from the analyser (matrix effect in case of different balance gases).

Curative and corrective actions should be undertaken in order to avoid this non-conformity in the future.

10.3 Recalibration criteria

The dynamic system shall be recalibrated following corrective action (such as cleaning or repair, etc.) which may change or affect the initial calibration parameters or if the periodic verification acceptance criteria have not been met.

Lampiran A
(normatif)
Detail perhitungan

A.1 Metode volumetrik**A.1.1 Fraksi volume dan ketidakpastian terkait**

Fraksi volume komponen k pada p_{ref} dan T_{ref} dihitung sebagai Persamaan (A.1):

$$\phi_k = \frac{\sum_{j=1}^r V_j p_j T_j^{-1} Z_{\text{ref},j} Z_j^{-1} \varphi_{j,k}}{\sum_{j=1}^r V_j p_j T_j^{-1} Z_{\text{ref},j} Z_j^{-1}} \quad (\text{A.1})$$

Dasar untuk evaluasi ketidakpastian adalah Persamaan (A.1). Ketidakpastian standar yang terkait dengan fraksi volume komponen k harus dihitung menggunakan Persamaan (A.2)

$$u^2(\phi_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi_{j,k}} \right)^2 u^2(\varphi_{j,k}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial T_j} \right)^2 u^2(T_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial p_j} \right)^2 u^2(p_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial V_j} \right)^2 u^2(V_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_j} \right)^2 u^2(Z_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{\text{ref},j}} \right)^2 u^2(Z_{\text{ref},j}) \quad (\text{A.2})$$

Pernyataan untuk koefisien sensitivitas dalam Persamaan (2) dibaca sebagai berikut [lihat Persamaan (A.3) hingga (A.8)]:

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi_{j,k}} = \frac{p_j V_j Z_{\text{ref},j}}{T_j Z_j} \frac{1}{W^*} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial T_j} = - \frac{p_j V_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} + \phi_k V_j p_j Z_{\text{ref},j}}{T_j^2 Z_j W^*} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial p_j} = \frac{V_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} - \phi_k V_j Z_{\text{ref},j}}{T_j Z_j W^*} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial V_j} = \frac{p_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} - \phi_k p_j Z_{\text{ref},j}}{T_j Z_j W^*} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_j} = \frac{p_j V_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} + \phi_k V_j p_j Z_{\text{ref},j}}{Z_j^2 T_j W^*} \quad (\text{A.7})$$

Annex A
(normative)
Calculation details

A.1 Volumetric methods**A.1.1 Volume fractions and associated uncertainty**

The volume fraction of component k at p_{ref} and T_{ref} is computed as Formula (A.1):

$$\phi_k = \frac{\sum_{j=1}^r V_j p_j T_j^{-1} Z_{\text{ref},j} Z_j^{-1} \varphi_{j,k}}{\sum_{j=1}^r V_j p_j T_j^{-1} Z_{\text{ref},j} Z_j^{-1}} \quad (\text{A.1})$$

The basis for the uncertainty evaluation is Formula (A.1). The standard uncertainty associated with the volume fraction of component k shall be computed using Formula (A.2)

$$u^2(\phi_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi_{j,k}} \right)^2 u^2(\varphi_{j,k}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial T_j} \right)^2 u^2(T_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial p_j} \right)^2 u^2(p_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial V_j} \right)^2 u^2(V_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_j} \right)^2 u^2(Z_j) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{\text{ref},j}} \right)^2 u^2(Z_{\text{ref},j}) \quad (\text{A.2})$$

The expressions for the sensitivity coefficients in Formula (2) read as follows [see Formulae (A.3) to (A.8)]:

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial \varphi_{j,k}} = \frac{p_j V_j Z_{\text{ref},j}}{T_j Z_j} \frac{1}{W^*} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial T_j} = - \frac{p_j V_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} + \phi_k V_j p_j Z_{\text{ref},j}}{T_j^2 Z_j W^*} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial p_j} = \frac{V_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} - \phi_k V_j Z_{\text{ref},j}}{T_j Z_j W^*} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial V_j} = \frac{p_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} - \phi_k p_j Z_{\text{ref},j}}{T_j Z_j W^*} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_j} = \frac{p_j V_j Z_{\text{ref},j} \varphi_{j,k} + \phi_k V_j p_j Z_{\text{ref},j}}{Z_j^2 T_j W^*} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{\text{ref},j}} = \frac{p_j V_j \phi_{j,k} - \phi_k p_j V_j}{T_j Z_j W^*} \quad (\text{A.8})$$

dimana

$$W^* = \sum_{l=1}^r V_l p_l T_l^{-1} Z_{\text{ref},l} Z_l^{-1}$$

A.1.2 Fraksi jumlah zat dan ketidakpastian terkait

Fraksi jumlah zat dari komponen k dalam campuran gas harus dihitung sebagai berikut. Pertama, hitung jumlah laju alir zat seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (A.9)

$$q_{nj} = \frac{p_j q_{Vj}}{RT_j Z_j} \quad (\text{A.9})$$

langsung dari volume, laju alir, dan tekanan dan suhu.

Untuk campuran gas yang dibuat, pernyataan untuk fraksi jumlah-zat komponen k diberikan oleh Persamaan (A.10)

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r q_{nj} x_{k,j}}{\sum_{j=1}^r q_{nj}} \quad (\text{A.10})$$

Evaluasi ketidakpastian dapat dilakukan sebagai berikut. Menerapkan hukum propagasi ketidakpastian ke Persamaan (A.10) mengarah ke Persamaan (A.11)

$$u^2(y_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial y_k}{\partial q_{nj}} \right)^2 u^2(q_{nj}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_{k,j}} \right)^2 u^2(x_{k,j}) \quad (\text{A.11})$$

Pernyataan untuk koefisien sensitivitas dibaca sebagai Persamaan (A.12) dan (13):

$$\frac{\partial y_k}{\partial q_{nj}} = \frac{x_{jk}}{q_{n,\text{mix}}} - \frac{y_k}{q_{n,\text{mix}}} \quad (\text{A.12})$$

dan

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{j,k}} = \frac{q_{nj}}{q_{n,\text{mix}}} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial Z_{\text{ref},j}} = \frac{p_j V_j \phi_{j,k} - \phi_k p_j V_j}{T_j Z_j W^*} \quad (\text{A.8})$$

where

$$W^* = \sum_{l=1}^r V_l p_l T_l^{-1} Z_{\text{ref},l} Z_l^{-1}$$

A.1.2 Amount-of-substance fractions and associated uncertainty

The amount-of-substance fraction of a component k in a gas mixture shall be computed as follows. First, calculate the amount-of-substance flow rate as shown in Formula (A.9)

$$q_{nj} = \frac{p_j q_{Vj}}{RT_j Z_j} \quad (\text{A.9})$$

directly from the volume flow rate, and pressure and temperature.

For the prepared gas mixture, the expression for the amount-of-substance fraction of component k is given by Formula (A.10)

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r q_{nj} x_{k,j}}{\sum_{j=1}^r q_{nj}} \quad (\text{A.10})$$

The uncertainty evaluation can be carried out as follows. Applying the law of propagation of uncertainty to Formula (A.10) leads to Formula (A.11)

$$u^2(y_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial y_k}{\partial q_{nj}} \right)^2 u^2(q_{nj}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_{k,j}} \right)^2 u^2(x_{k,j}) \quad (\text{A.11})$$

The expressions for the sensitivity coefficients read as Formula (A.12) and (13):

$$\frac{\partial y_k}{\partial q_{nj}} = \frac{x_{jk}}{q_{n,\text{mix}}} - \frac{y_k}{q_{n,\text{mix}}} \quad (\text{A.12})$$

and

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{j,k}} = \frac{q_{nj}}{q_{n,\text{mix}}} \quad (\text{A.13})$$

dimana

$$q_{n,mix} = \sum_{j=1}^r q_{nj}$$

Ketidakpastian standar yang terkait dengan q_{nk} dihitung menggunakan Persamaan (A.14)

$$u^2(q_{nj}) = \left(\frac{q_{nj}}{p_j}\right)^2 u^2(p_j) + \left(\frac{q_{nj}}{T_j}\right)^2 u^2(T_j) + \left(\frac{q_{nj}}{V_j}\right)^2 u^2(V_j) + \left(\frac{q_{nj}}{Z_j}\right)^2 u^2(Z_j) \quad (A.14)$$

A.2 Metode gravimetri

A.2.1 Fraksi jumlah zat dan ketidakpastian terkait

Fraksi jumlah zat dari komponen dalam campuran akhir dihitung menggunakan Persamaan (A.15):

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r \left(\frac{x_{j,k} m_j}{\sum_{i=1}^q x_{j,i} M_i} \right)}{\sum_{j=1}^r \left(\frac{m_j}{\sum_{i=1}^q x_{j,i} M_i} \right)} \quad (A.15)$$

Ketidakpastian standar kuadrat yang terkait dengan fraksi jumlah zat yang dihitung dari gravimetri ($u(y_k)$) dihitung dengan penerapan hukum propagasi ketidakpastian pada Persamaan (A.16):

$$u^2(y_k) = \sum_{i=1}^q \left(\frac{\partial y_k}{\partial M_i} \right)^2 u^2(M_i) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial y_k}{\partial m_j} \right)^2 u^2(m_j) + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^q \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_{j,i}} \right)^2 u^2(x_{j,i}) \quad (A.16)$$

Pernyataan untuk koefisien sensitivitas yang muncul dalam persamaan ini diberikan [lihat nomor Persamaan di bawah]. Pernyataan-pernyataan ini disediakan dalam bentuk analitis. Untuk tujuan Standar ini, dapat diterima untuk menggunakan pernyataan atau sarana alternatif untuk mengevaluasi koefisien sensitivitas, misalnya dengan diferensiasi numerik.

Pernyataan analitik untuk koefisien sensitivitas dirinci dalam Persamaan (A.17) hingga (A.20)

$$\frac{\partial y_k}{\partial m_j} = \frac{1}{n_{mix}} \frac{x_{k,j}}{\bar{M}_j} - \frac{n_k}{n_{mix}^2} \frac{1}{\bar{M}_j} \quad (A.17)$$

where

$$q_{n,mix} = \sum_{j=1}^r q_{nj}$$

The standard uncertainty associated with q_{nk} is calculated using Formula (A.14)

$$u^2(q_{nj}) = \left(\frac{q_{nj}}{p_j}\right)^2 u^2(p_j) + \left(\frac{q_{nj}}{T_j}\right)^2 u^2(T_j) + \left(\frac{q_{nj}}{V_j}\right)^2 u^2(V_j) + \left(\frac{q_{nj}}{Z_j}\right)^2 u^2(Z_j) \quad (\text{A.14})$$

A.2 Gravimetric methods

A.2.1 Amount-of-substance fractions and associated uncertainty

The amount-of-substance fractions of the components in the final mixture are calculated using the Formula (A.15):

$$y_k = \frac{\sum_{j=1}^r \left(\frac{x_{j,k} m_j}{\sum_{i=1}^q x_{j,i} M_i} \right)}{\sum_{j=1}^r \left(\frac{m_j}{\sum_{i=1}^q x_{j,i} M_i} \right)} \quad (\text{A.15})$$

The squared standard uncertainty associated with the amount-of-substance fraction computed from gravimetry ($u(y_k)$) is calculated by the application of the law of propagation of uncertainty to Formula (A.16):

$$u^2(y_k) = \sum_{i=1}^q \left(\frac{\partial y_k}{\partial M_i} \right)^2 u^2(M_i) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial y_k}{\partial m_j} \right)^2 u^2(m_j) + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^q \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_{j,i}} \right)^2 u^2(x_{j,i}) \quad (\text{A.16})$$

Expressions for the sensitivity coefficients appearing in this formula are given [refer to Formula numbers below]. These expressions are provided in analytical form. For the purpose of this Standard, it is acceptable to use alternative expressions or means to evaluate the sensitivity coefficients, for example by numerical differentiation.

The analytical expressions for the sensitivity coefficients are detailed in Formulae (A.17) to (A.20)

$$\frac{\partial y_k}{\partial m_j} = \frac{1}{n_{mix}} \frac{x_{k,j}}{M_j} - \frac{n_k}{n_{mix}^2} \frac{1}{M_j} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial y_k}{\partial M_i} = -\frac{1}{n_{\text{mix}}} \sum_{j=1}^r \frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j^2} x_{i,j} + \frac{n_k}{n_{\text{mix}}^2} \sum_{j=1}^r \frac{m_j}{\bar{M}_j^2} x_{i,j} \quad (\text{A.18})$$

dan

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{ij}} = -\frac{1}{n_{\text{mix}}} \frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j^2} M_i + \frac{n_k}{n_{\text{mix}}^2} \frac{m_j}{\bar{M}_j^2} M_i \quad (\text{untuk } i \neq k) \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{kj}} = \frac{1}{n_{\text{mix}}} \left(-\frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j^2} M_k + \frac{m_j}{\bar{M}_j} \right) + \frac{n_k}{n_{\text{mix}}^2} \frac{m_j}{\bar{M}_j^2} M_i \quad (\text{A.20})$$

dimana

$$n_k = \sum_{j=1}^r \frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j}$$

$$n_{\text{mix}} = \sum_{j=1}^r \frac{m_j}{\bar{M}_j}$$

dan

$$\bar{M}_j = \sum_{i=1}^q x_{i,j} M_i$$

Nilai-nilai berat atom yang digunakan untuk menghitung massa molar harus diambil dari publikasi terbaru komisi berat atom dan kelimpahan isotop IUPAC.

A.2.2 Fraksi massa dan ketidakpastian terkait

Fraksi massa komponen k dalam campuran gas dihitung dari Persamaan (A.21)

$$w_k = \frac{\sum_{j=1}^r v_{k,j} q_{mj}}{\sum_{j=1}^r q_{mj}} \quad (\text{A.21})$$

Ketidakpastian standar kuadrat yang terkait dengan w_k dihitung dari Persamaan (A.22)

$$u^2(w_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial q_{mj}} \right)^2 u^2(q_{mj}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial v_{k,j}} \right)^2 u^2(v_{k,j}) \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{\partial y_k}{\partial M_i} = -\frac{1}{n_{\text{mix}}} \sum_{j=1}^r \frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j^2} x_{i,j} + \frac{n_k}{n_{\text{mix}}^2} \sum_{j=1}^r \frac{m_j}{\bar{M}_j^2} x_{i,j} \quad (\text{A.18})$$

and

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{ij}} = -\frac{1}{n_{\text{mix}}} \frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j^2} M_i + \frac{n_k}{n_{\text{mix}}^2} \frac{m_j}{\bar{M}_j^2} M_i \quad (\text{for } i \neq k) \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_{kj}} = \frac{1}{n_{\text{mix}}} \left(-\frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j^2} M_k + \frac{m_j}{\bar{M}_j} \right) + \frac{n_k}{n_{\text{mix}}^2} \frac{m_j}{\bar{M}_j^2} M_i \quad (\text{A.20})$$

where

$$n_k = \sum_{j=1}^r \frac{x_{k,j} m_j}{\bar{M}_j}$$

$$n_{\text{mix}} = \sum_{j=1}^r \frac{m_j}{\bar{M}_j}$$

and

$$\bar{M}_j = \sum_{i=1}^q x_{i,j} M_i$$

The values of the atomic weights used to calculate molar masses shall be taken from the most recent publication of the commission on atomic weights and isotopic abundances of the IUPAC.

A.2.2 Mass fractions and associated uncertainty

The mass fraction of component k in a gas mixture is computed from Formula (A.21)

$$w_k = \frac{\sum_{j=1}^r v_{k,j} q_{mj}}{\sum_{j=1}^r q_{mj}} \quad (\text{A.21})$$

The squared standard uncertainty associated with w_k is computed from Formula (A.22)

$$u^2(w_k) = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial q_{mj}} \right)^2 u^2(q_{mj}) + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial w_k}{\partial v_{k,j}} \right)^2 u^2(v_{k,j}) \quad (\text{A.22})$$

dimana

$$\left(\frac{\partial w_k}{\partial q_{mj}} \right) = \frac{v_{k,j} - w_k}{\sum_{l=1}^r q_{m,l}}$$

dan

$$\left(\frac{\partial w_k}{\partial v_{k,j}} \right) = \frac{q_{mj}}{\sum_{l=1}^r q_{m,l}}$$

where

$$\left(\frac{\partial w_k}{\partial q_{mj}} \right) = \frac{v_{k,j} - w_k}{\sum_{l=1}^r q_{m,l}}$$

and

$$\left(\frac{\partial w_k}{\partial v_{k,j}} \right) = \frac{q_{mj}}{\sum_{l=1}^r q_{m,l}}$$

Lampiran B
(informatif)
Berat atom dan massa molar

B.1 Umum

Berat atom dan massa molar adalah fungsi dari komposisi isotop dan massa isotop unsur yang bersangkutan yang ada dalam material. Nilai aktual dan ketidakpastian untuk massa nuklida dan berat atom diterbitkan oleh *International Union of Pure and Applied Chemistry dan International Union of Pure and Applied Physics (IUPAC)*. Selanjutnya, IUPAC menerbitkan berat atom standar untuk unsur-unsur bahan terestrial yang terjadi secara normal, termasuk bahan kimia dan reagen laboratorium yang belum mengalami modifikasi buatan komposisi isotop.

Saat menghitung berat atom dan massa molar, ada dua masalah penting yang perlu dipertimbangkan sehubungan dengan komposisi isotop:

- a) apakah komposisi isotop suatu unsur dalam bahan tertentu dapat diukur;
- b) jika data literatur tersedia tentang komposisi isotop unsur dalam bahan tertentu.

Jika salah satu kriteria di atas terpenuhi, data ini harus digunakan untuk menentukan berat atom atau massa molar dalam hubungannya dengan massa nuklida yang terbaru diterbitkan oleh IUPAC.

Jika tidak satu pun dari kriteria di atas terpenuhi, berat atom standar IUPAC sebaiknya digunakan.

B.2 Berat atom standar

Berat atom standar dilaporkan dalam dua format berbeda:

- a) nilai yang disertai dengan pernyataan ketidakpastian;
- b) interval berat atom.

Dalam hal nilai disertai dengan pernyataan ketidakpastian, nilai tersebut sebaiknya diambil sebagai perkiraan berat atom. Ketidakpastian yang dinyatakan oleh IUPAC mewakili rentang nilai berat atom di sekitar nilai standar yang diberikan yang mungkin berlaku untuk nilai berat atom dari sumber alami yang berbeda dan oleh karena itu sebaiknya diubah menjadi ketidakpastian standar menggunakan distribusi persegi panjang.

CONTOH Berat atom standar fluorin dilaporkan 18,9984032 (5). Oleh karena itu, nilai berat atom standar adalah 18,9984032 Da, dan lebar setengah persegi panjang adalah 0,0000005 Da. Ketidakpastian standar diberikan oleh $0,0000005/\sqrt{3} = 0,00000029$ Da.

Interval berat atom ditandai dengan batas bawah *a* dan batas atas *b*. Untuk mendapatkan ketidakpastian standar berat atom, fungsi densitas probabilitas idealnya harus digunakan. Namun, jika ini tidak memungkinkan, dan tidak ada informasi lain yang tersedia selain bahwa bahan yang dimaksud memiliki komposisi isotop yang termasuk dalam kisaran bahan terestrial normal, maka distribusi ketidakpastian persegi panjang sebaiknya ditetapkan untuk tujuan ini, dengan *a* dan *b* menjadi titik akhir distribusi.

Annex B (informative) Atomic weights and molar masses

B.1 General

Atomic weights and molar masses are a function of both the isotopic composition and the masses of the isotopes of the element in question present in the material(s). Actual values and uncertainties for the masses of the nuclides and atomic weights are published by International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Pure and Applied Physics (IUPAC). Furthermore, IUPAC publishes standard atomic weights for the elements of normally occurring terrestrial materials, including chemicals and laboratory reagents that have not been subject to artificial modification of the isotopic composition.

When calculating atomic weights and molar masses, there are two important issues to consider with respect to isotopic composition:

- a) whether the isotopic composition of an element in a specific material can be measured;
- b) if literature data are available on the isotopic composition of the element in the specific material(s).

If either of the above criteria are met, these data should be used to determine the atomic weight or molar mass in conjunction with the most recently published masses of the nuclides published by IUPAC.

If neither of the above criteria are met, the IUPAC standard atomic weights should be used.

B.2 Standard atomic weights

Standard atomic weights are reported in two different formats:

- a) a value accompanied by an uncertainty statement;
- b) an atomic weight interval.

In the case of a value accompanied by an uncertainty statement, the value should be taken as the estimate of the atomic weight. The stated uncertainty by IUPAC represents the span of atomic weight values around the given standard value that may apply to the atomic weight values from different natural sources and therefore should be converted into a standard uncertainty using the rectangular distribution.

EXAMPLE The standard atomic weight of fluorine is reported to be 18,998 403 2(5). Hence, the value of the standard atomic weight is 18,998 403 2 Da, and the half-width of rectangle is 0,000 000 5 Da. The standard uncertainty is given by $0,000\ 000\ 5/\sqrt{3} = 0,000\ 000\ 29$ Da.

An atomic weight interval is characterized by a lower limit *a* and an upper limit *b*. To obtain a standard uncertainty of an atomic weight, a probability density function should ideally be used. However, if this is not possible, and no other information is available than that the material of interest has an isotopic composition falling within the range of normal terrestrial materials, then a rectangular uncertainty distribution should be assigned for these purposes, with *a* and *b* being the end points of the distribution.

CATATAN 1 Pilihan distribusi ini menggambarkan sedikit pengetahuan mengenai komposisi isotop. Itu tidak mencerminkan distribusi aktual komposisi isotop dalam material, atau di alam.

Nilai untuk berat atom standar kemudian dihitung seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (B.1)

$$A_z = \frac{a+b}{2} \quad (\text{B.1})$$

di mana A_z menunjukkan berat atom unsur z. Ketidakpastian standar yang terkait dengan A_z dihitung seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (B.2)

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

CATATAN 2 Memilih fungsi densitas probabilitas lain yang menggambarkan pengetahuan tentang berat atom standar menyebabkan pernyataan yang berbeda untuk nilai dan ketidakpastian standar berat atom.

B.3 Massa molar

Untuk molekul apa pun, massa molar kemudian dapat dinyatakan seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (B.3)

$$M_i = \sum_{z=1}^Z v_{zi} A_z \quad (\text{B.3})$$

di mana v_{zi} adalah jumlah atom unsur z dalam molekul dan Z menunjukkan dalam pernyataan ini jumlah unsur yang ada dalam molekul.

CATATAN Secara formal, ada konversi yang diperlukan antara berat molekul dan massa molar berdasarkan satuan massa atom (Dalton) dan konstanta Avogadro. Dalam edisi ke-8 Sistem Satuan Internasional (SI)^[6] Faktor konversi ini adalah $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Untuk tujuan Standar ini, ketidakpastiannya dapat diabaikan.

Ketidakpastian standar kuadrat terkait dihitung seperti yang ditunjukkan dalam Persamaan (B.4)

$$u^2(M_i) = \sum_{z=1}^Z v_{zi}^2 \cdot u^2(A_z) \quad (\text{B.4})$$

NOTE 1 This choice of the distribution depicts the little knowledge concerning the isotopic composition. It does not reflect the actual distribution of the isotopic composition in the material, nor in nature.

The value for the standard atomic weight is then computed as shown in Formula (B.1)

$$A_z = \frac{a+b}{2} \quad (\text{B.1})$$

where A_z denotes the atomic weight of element z . The standard uncertainty associated with A_z is calculated as shown in Formula (B.2)

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

NOTE 2 Choosing another probability density function depicting the knowledge about the standard atomic weight led to different expressions for the value and the standard uncertainty of the atomic weight.

B.3 Molar masses

For any molecule, the molar mass can then be expressed as shown in Formula (B.3)

$$M_i = \sum_{z=1}^Z v_{zi} A_z \quad (\text{B.3})$$

where v_{zi} is the number of atoms of element z in the molecule and Z denotes in this expression the number of elements present in the molecule.

NOTE Formally, there is a conversion needed between the molecular weight and the molar mass based on the atomic mass unit (Dalton) and Avogadro's constant. In the 8th edition of the International System of Units (SI)^[6] this conversion factor is $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. For the purpose of this Standard, its uncertainty is negligible.

The associated squared standard uncertainty is calculated as shown in Formula (B.4)

$$u^2(M_i) = \sum_{z=1}^Z v_{zi}^2 \cdot u^2(A_z) \quad (\text{B.4})$$

Bibliografi

- [1] ISO 6142-1, *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures*
- [2] ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions*
- [3] ISO 11114-1, *Gas cylinders — Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents — Part 1: Metallic materials*
- [4] ISO 11114-2, *Gas cylinders — Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents — Part 2: Non-metallic materials*
- [5] ISO 16664:2017, *Gas analysis — Handling of calibration gases and gas mixtures — Guidelines*
- [6] The International System of Units (SI). BIPM, 8th edition, 2006, updated in 2014

Informasi perumus SNI

[1] Komite Teknis perumus SNI

Komite Teknis 71-06 Analisis gas

[2] Susunan keanggotaan Komite Teknis perumus SNI

Ketua : Oman Zuas
Sekretaris : Indah Mugi Lestari
Anggota : Tri Ligayanti
Wisnu Eka Yulianto
Arika Indri Dyah Utami
Harry Budiman
Yayun Andriani
Ramos Mangisi
Hadrianus Listya Prabowo
Annisa Lestari
Rokhmaturrokhman
Aloysius Dimas
Desie Khoerotunnisya
Arif Luqman
Ahmad Fatah
Tirtana Prasetia

[3] Konseptor Rancangan SNI

Ramos Mangisi

[4] Sekretariat pengelola Komite Teknis perumus SNI

Direktorat Pengembangan Standar Agro, Kimia, Kesehatan dan Penilaian Kesesuaian –
Badan Standardisasi Nasional BSN