

## 다중 모세관을 이용한 교정용 표준가스의 제조: 불확도와 유효성 평가

이상윤\* · 황은진 · 정혜자 · 이광우 · 전기준<sup>1</sup>

(주)리가스 가스분석과학연구소, <sup>1</sup>한국표준과학연구원 삶의질표준부  
(2006. 7. 26. 접수, 2006. 8. 11. 승인)

## Generation of calibration standard gases using capillary gas divider: uncertainty measurement and method validation

Sangyun Lee\*, Eun-Jin Hwang, Hye-Ja Jung, Kwang-Woo Lee and Ki-Joon Chun<sup>1</sup>

Research Institute of Gas Analytical Science Co., 108-1 Moonpyeong-dong,  
Daedeok-Gu, Daejeon, 306-220, Korea

<sup>1</sup>Korea Research Institute of Standard and Science, 1 Doryong-dong,  
Yuseong-gu, Daejeon, 305-340, Korea

(Received July 26, 2006; Accepted August 11, 2006)

**요약:** ISO 6145-5에 의거한 동적 부피 측정법을 이용하여 교정용 혼합가스를 제조하고 그 불확도를 평가하였다. 내경 0.25 mm, 길이 50 cm 규격의 10개의 모세관을 병렬 배치하고, 성분 가스와 희석 가스가 흐르는 모세관 개수를 조절하는 방법으로 혼합 가스의 희석 비율을 결정하였다. 모세관은 각종 가스에 대하여 낮은 흡착 용량을 가진 PTFE 재질의 것을 사용하였으며, 유로의 설정은 열을 발생시키지 않는 mechanical valve를 사용하였다. ISO 6145-5의 요건을 구현하는 본 장치를 이용하여 제조된 희석 가스의 농도는 (주)리가스에서 제조한 마스터급 표준가스를 이용하여 비교 평가하였다. ISO 6143의 비교법을 이용한 교정 후 제조된 산소 표준가스의 농도 편차는 대부분의 희석 영역에서 상대비 0.2% 이내, 황화수소 표준가스의 농도 편차는 상대비 1% 이내임을 확인하였다. 이 결과는 본 장치를 통해 제조한 표준가스가 대기환경 측정용 등 저농도 표준가스를 이용한 교정 곡선 획득용으로 사용하는데 충분한 성능을 가지고 있음을 증명하는 것이다.

**Abstract:** Calibration gas mixtures were prepared using dynamic volumetric method according to ISO 6145-5 and the uncertainty was evaluated. Ten identical capillaries with 0.25 mm in inner diameter and 50 cm in length were applied in this system. Dilution ratio of parent gas was determined by the number of capillaries that passes parent gas and that passes balance gas through. Capillaries were made of Teflon which had good chemical stability against adsorption of gaseous substances. Mechanical valves were introduced in this system in order to minimize the thermal effect of solenoid valves. Concentration of prepared gases were compared with master grade standard gases in cylinders made by RiGAS Co. and calibration of the instrument were completed using comparison method according to ISO 6143. Experimental results showed that the coefficient

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)19-699-0898 Fax : +82-(0)42-935-8814

E-mail: membrane@rigas.co.kr

of variance of diluted oxygen standard gases showed less than 0.2% in most dilution range, that of diluted hydrogen sulfide standard gases showed less than 1.0%. Therefore, it is proven that the standard gases prepared by this system are appropriate to be used as a calibration standards in ambient monitoring, etc.

**Key words:** 가스분석, 모세관, 표준가스, 교정, 불확도

## 1. 서 론

가스 분석에 있어서 교정용 표준가스는 필수 불가결한 요소이다. 교정용 표준가스를 제조하는 방법으로는 중량법(gravimetric method)<sup>1</sup>에 의한 제조, 정적 부피법(static volumetric method)<sup>2</sup>에 의한 제조, 동적부피 측정법(dynamic volumetric method)<sup>3</sup>에 의한 제조법이 알려져 있다.

이 중 동적 부피 측정법은 질량 유량 또는 부피 유량이 측정된 두 종 이상의 가스를 연속적 또는 유사 연속적으로 혼합하고 투입된 유량비에 따라 개별 가스 성분의 농도를 결정하는 방법이다. 이 방법으로 생산된 교정용 표준가스는 분석기로 보내지게 되며 일반적으로 용기에 보관하는 것은 바람직하지 않다고 알려져 있다. 동적 부피 측정법에 사용되는 세부 기술로는 다음의 방법이 있다.

- 1) 용량형 펌프(volumetric pump)<sup>4</sup>
- 2) 연속 주입법(continuous injection)<sup>5</sup>
- 3) 모세관법(capillary device)<sup>6</sup>
- 4) 임계 오리피스법(sonic orifices)<sup>7</sup>
- 5) 열질량 유량 조절기(thermal mass flow controllers)<sup>8</sup>
- 6) 확산(diffusion)<sup>9</sup>
- 7) 포화(saturation)<sup>10</sup>
- 8) 투과(permeation)<sup>11</sup>

본 연구에서는 이 중 발생 가스 농도의 상대확장불확도가 1%수준으로 알려진 다중 모세관을 이용한 교정 가스 발생 방법을 구현하였다. 이 방법은 조성이 알려진 일정량의 가스를 모세관을 통과시켜 동일한 압력 조건에서 별개 모세관을 통과한 바탕 가스(또는 희석 가스)와 혼합하는 방법으로 교정용 표준가스를 제조한다.

이 방법을 통해 제조된 표준가스는 소급성에 대한 요건이 의무적인 분석기기의 성능을 평가하고 교정하는데 사용될 수 있다. 이를 위한 선결 요건으로 이 장치는 국가 또는 국제 표준에 소급 가능한 방법으로 교정되어야 한다. ISO 6145-1에서는 개별 모세관을 통과하는 가스의 유량 특성을 교정하거나 또는 최종

혼합물의 조성을 확인함으로써 교정할 것을 강조하고 있다. 교정 방법으로는 질량 유량 또는 부피 유량의 측정을 통한 교정, 비교법을 통한 교정, 직접적인 화학 분석을 통한 교정 방법 등이 있으며 본 연구에서는 ISO 6143<sup>12</sup>에 의거한 비교법을 통한 교정 방법을 수행하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 가스 조성의 결정

두 가지 성분종의 혼합 가스의 경우, 성분종 A의 분율( $\varphi_A$ )은 성분종 A의 유량  $q_A$ 와 성분종 B의 유량  $q_B$ 에 의해 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\varphi_A = \frac{q_A}{q_A + q_B} \quad (1)$$

본 연구에서는 규격이 동일한 10개의 모세관을 사용하였으며 성분 가스 및 바탕 가스가 흐르는 모세관의 수를 조절하는 방식으로 성분 가스가 흐르는 모세관의 수가 0부터 10까지 변화하는 11단계의 희석성분을 획득하였다. 이 경우 발생된 가스의 분율은 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\varphi_1 = \frac{n}{10} \times \varphi_0 \quad (2)$$

이 때  $\varphi_1$ 은 제조된 가스의 부피분율,  $n$ 은 성분가스가 통과한 모세관 수,  $\varphi_0$ 은 성분가스의 부피분율이다. 이 조건이 성립하기 위해서는 성분 가스와 바탕 가스의 모세관 저변의 압력이 동일하여야 하며 점도에 큰 차이가 없어야 한다.

### 2.2. 모세관 이론

모세관을 통과한 가스 A의 유량  $q_A$ 는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$q_A = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8\eta L} \quad (3)$$

이 때  $r$ 는 모세관의 반경,  $p_1$ 은 모세관의 전단 압력,

$p_2$ 는 모세관의 후단 압력,  $\eta$ 는 사용 온도에서의 가스의 동적 점도,  $L$ 은 모세관의 길이이다. 주어진 모세관의 경우 위 식은 다음과 같이 단순화할 수 있다.

$$q_A = K_A \cdot \Delta p \tag{4}$$

이 때  $K_A$ 는 가스 A에 대한 모세관의 개별인자로서 특정 모세관, 특정 가스종의 경우에 구해지는 인자이다. 이에 따라  $q_A$ 의 불확도는 다음의 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\frac{u(q_A)}{q_A} = \sqrt{\left[\frac{u(K_A)}{K_A}\right]^2 + \left[\frac{u(\Delta p)}{\Delta p}\right]^2} \tag{5}$$

본 연구에서는 제조된 혼합 가스의 최종 혼합물에 대한 교정을 실시하였으므로 개개 모세관에 대한 개별인자 불확도는 산출하지 않았다.

### 2.3. 장치의 교정(비교법) 이론

장치의 교정은 ISO 6143에 의거하여 제조된 가스의 물분율을 측정된 결과를 토대로 수행하고 그 불확도를 평가하였다. 실험적으로 구해진 결과를 이용하여 제조된 가스의 분석을 반복하여 얻은 반복성 불확도, 다수의 표준가스를 이용하여 획득한 검량선의 불확도를 산출하였다.

장치의 반복성은 불확도  $u_r(x)$ 식 (6)에 의하여 측정된 물분율의 표준편차  $s(x)$ 를 측정 회수  $n$ 의 제곱근으로 나누어 구하였다.

$$u_r(x) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \tag{6}$$

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x - \bar{x})^2} \tag{7}$$

검량선 불확도는 (주)리가스에서 제조한 마스터급 표준가스를 사용하여 1차 검정식을 계산하여 계산하였다. 검량선의 불확도  $u_c(x)$ 는 다음의 식 (8)을 통하여 산출하였다.

$$u(x_0) = \frac{s}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{m} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}}} \tag{8}$$

이 때  $s$ 는 잔차의 표준편차,  $p$ 는 최종 결과값을 얻기 위한 반복측정의 횟수,  $m$ 은 표준물질의 총 측정 횟수,  $S_{xx}$ 는 표준물질의 입력량의 변동값,  $x$ 는 최종 결과값이며  $S_{xx}$ 와  $s$ 는 각각 다음과 같이 표현된다.

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \tag{9}$$

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (b_0 + b_1 \times x_i)]^2}{n - 2} \tag{10}$$

이때  $b_0$ 는 검량선의 y 절편,  $b_1$ 은 검량선의 기울기이다. 위에서 계산된 불확도 요소와 함께 표준가스의 알려진 물분율 값에 대한 불확도는 추후 제조된 표준가스의 농도 특성과 비교하여 장치의 교정에 활용하였다.

## 3. 실험

### 3.1. 가스 제조 장치의 제작

모세관은 PTFE(Poly(tetrafluoroethylene), 테플론) 재질로 0.25 mm 내경의 것을 사용하였다. 10개의 모세관을 50.0 cm로 절단하여 병렬 연결하였으며 각각의 모세관 사이는 밸브를 이용하여 유로가 차단될 수 있도록 하였다. 모세관 가스분배기의 개념도는 Fig. 1과 같다.

이러한 종류의 장치에 일반적으로 사용되는 솔레노이드 밸브의 경우 열이 발생하며 이는 가스의 점도에 변화를 초래하여 불확도를 확산시키는 요인이 된다. 본 연구에서는 열이 발생하지 않는 기계식 밸브만을 이용하였으며 성분 가스와 바탕 가스의 압력을 동일하게 유지하기 위하여 고정밀도의 압력조정기를 사용하였다.

### 3.2. 가스 제조 장치의 교정

이 장치를 통해 제조된 가스의 교정을 위하여 성분 가스종을 포함하고 사용된 바탕 가스와 동일한 매트릭스를 갖는 각기 다양한 농도의 실린더형 인증표준 가스가 사용되었다. 표준가스는 (주)리가스에서 중량

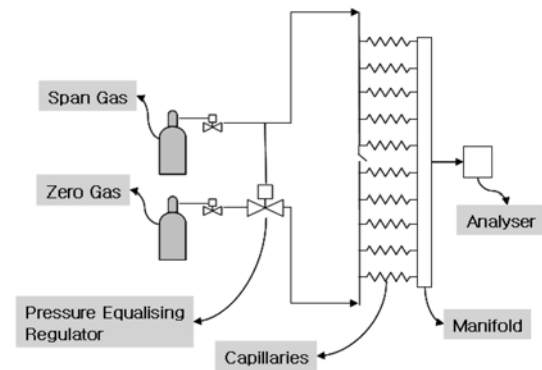


Fig. 1. Setup for a capillary gas divider

법으로 제조하고 국제적 소급성이 확보된 마스터급 표준가스를 이용하였다. 본 장치를 통해 제조된 가스의 기대농도(Expected value)는 식 (2)를 이용하여 계산하였으며 분석기를 통해 측정된 값을 실린더형 인증표준가스의 값과 비교 교정하였다. 비교법에 의한 교정은 ISO 6143에 의거하여 실시하였으며 그 불확도는 ISO Guide 35<sup>13</sup>에 제시된 통계적 방법을 이용하여 계산하였다.

3.3. 방법의 유효성 평가

장치의 유효성은 제조된 가스의 성분을 측정된 결과를 기초로 제조 반복성, 직선성, 응답 속도를 측정된 결과를 통해 평가하였다. 정량적인 평가를 위해 ISO 6143의 비교법에 의해 산출된 불확도, 제조 농도와 분석 농도의 편차를 계산하여 활용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 산소 혼합 가스의 발생과 교정

질소를 바탕 가스로 하는 산소농도 20.84%mol/mol의 표준가스를 성분 가스로 이용하여 다양한 희석 비율의 표준가스를 제조하였다. 그 결과는 다양한 농도 수준의 마스터급 표준가스와 동시 분석하였으며 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 산소 농도 측정은 HORIBA MEXA-554JK를 이용하였고 유효성이 검증된 분석 방법을 사용하였다.

Fig. 2에서 x축은 희석 제조된 가스의 기대농도이며

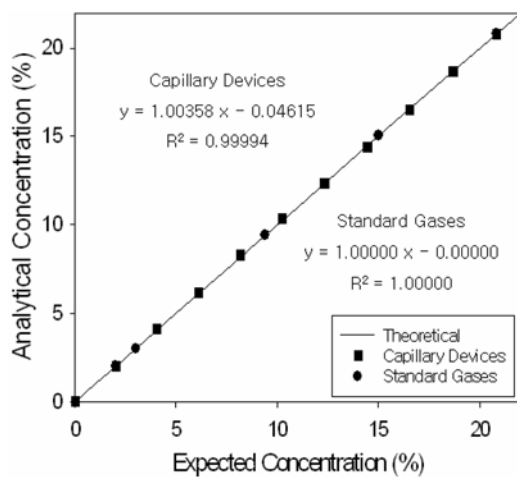


Fig. 2. Concentration results of standard gas CRMs in cylinders and generated standard gases.

Table 1. Repeatability of oxygen standard gas generation (Unit:%mol/mol)

희석전	20% 희석시	80% 희석시
20.84	4.03	16.39
	4.05	16.38
	4.05	16.38
	4.05	16.40
	4.06	16.39
	4.06	16.40
	4.06	16.40
평균	4.05	16.39
표준편차	0.008	0.006
반복성 불확도	0.003	0.002
변동계수 (%)	0.079	0.015

y축은 측정 농도이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 제조된 표준가스의 농도는 우수한 직선성을 보이고 있다.

제조 반복성의 평가는 희석비 20%와 80%의 두 가지 농도 조작 범위에서 각기 7번씩 교대로 반복 측정하여 얻은 결과를 통하여 평가하였다. 그 결과는 Table 1에 요약되었다. 반복성에 관련한 A형 불확도는 0.003%와 0.002%로 상당히 낮은 것을 확인하였다. 이때의 변동계수(coefficient of variation, CV)는 각각 0.079, 0.015였다.

전체 모세관에 바탕 가스가 흐르는 상태에서 일시에 전체 모세관에 성분 가스가 흐르도록 변환 조작하였다. 이 때 성분 가스의 농도가 변화하는 속도를 이용하여 기기의 응답 속도를 평가하였다. 실린더로부터 표준가스를 분석기로 도입하는 경우와 비교하여 모세

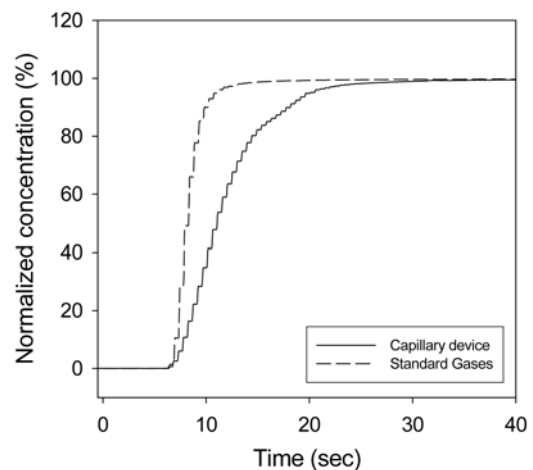


Fig. 3. Response rate when concentration of span gas sets from 0% to 100%

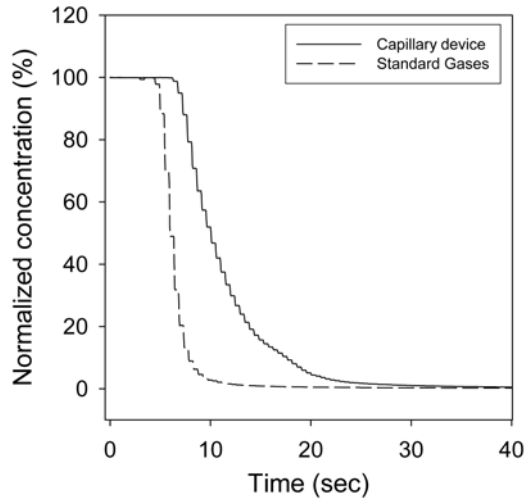


Fig. 4. Response rate when concentration of span gas sets from 100% to 0%.

관을 통과한 가스의 농도 변화가 다소간 완만하게 증가하는 현상을 확인하였다. 최고농도의 90%에 도달하는 시간은 표준가스의 경우 4초, 모세관 장치의 경우 12초로 확인되었다. 이 시간은 장치를 통과한 혼합 가스를 실제 분석기에 도입하여 이용하기에 적절한 수준으로 여겨진다. 한편 전체 모세관에 성분 가스가 흐르는 상태에서 일시에 전체 모세관에 희석 가스가 흐르도록 변환 조작한 실험 결과도 유사한 결과를 보였다. 이 결과는 Fig. 3과 4에 각각 도시된 바와 같다.

각기 다른 농도의 산소 표준가스를 이용하여 비교법으로 교정을 실시한 결과 확인된 불확도 인자와 그 크기는 Table 2에 요약된 바와 같다.

Table 2. Uncertainty of oxygen standard gas generation (Unit:%mol/mol)

	불확도 요소	Type	표준 불확도	기여도 (%)
20% 희석시	반복성 불확도	A	0.003	3.5
	검량선 불확도	A	0.0021	24.6
	CRM 불확도	B	0.0015	1.8
	개별인자 편차	-	0.06	70.2
80% 희석시	반복성 불확도	A	0.002	1.2
	검량선 불확도	A	0.021	13.0
	CRM 불확도	B	0.019	11.7
	개별인자 편차	-	0.12	74.1

4.2. 개별 인자의 산출과 보정

교정 결과를 이용하여 개별 모세관이 가지는 개별 인자(K)를 각기 구하였으며, 개별 인자의 크기 차이로 인하여 발생하는 가스 조성 불확도를 상쇄하기 위한 보상 계수를 산출하였다. 식 (5)의 K는 특정 가스종에 대한 개별 인자를 표현한 것으로, 희석을 위해 사용된 가스의 성분이 다른 경우, 특히 점도가 상이한 경우 이전에 구한 K를 더 이상 사용할 수 없다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 가스의 점도 변화에 따른 1차적 보정을 실시하고, 가스종과는 무관하게 모세관의 물리적 규격(길이와 내경의 미세한 차이)에 따라 달라지는 개별 인자에 대한 2차적 보정을 실시하였다. 1차 보정에서는 성분 가스와 보상가스의 점도를 각기 문헌을 통해 확인 또는 계산하여 각각을 식 (3)을 이용하여 기대 유량을 재계산하는 방식으로 수행되었다. 2차 보정 방법으로 안정된 가스 제조 조건에서 기대 농도와 측정 농도의 반복적 측정을 통해 그 차를 이용하여 모세관이 가지는 개별인자(K)를 산출, 보정하

Table 3. Calibration results of hydrogen sulfide standard gases (Parent Gas: Oxygen 15.01%mol/mol 이용)

희석비 (%)	기대농도 (%mol/mol)	점도 교정 후기대농도 (%mol/mol)	교정 전 측정값 (%mol/mol)	보상계수	교정된 측정값 (%mol/mol)	편차(%) (교정 전)	편차(%) (교정 후)
10	1.50	1.46	1.42	1.023	1.45	5.82	0.454
20	3.00	2.92	2.89	1.015	2.93	3.98	-0.143
30	4.50	4.40	4.39	1.004	4.41	2.54	-0.152
40	6.00	5.89	5.82	1.012	5.89	3.08	-0.099
50	7.51	7.38	7.25	1.016	7.37	3.51	0.193
60	9.01	8.89	18.79	1.016	8.90	2.86	-0.087
70	10.51	10.40	10.31	1.009	10.40	1.88	0.003
80	12.01	11.93	11.83	1.007	11.91	1.53	0.126
90	13.51	13.46	13.44	1.002	13.46	0.53	0.013
100	15.01	15.01	15.00	1.001	15.02	0.06	-0.039

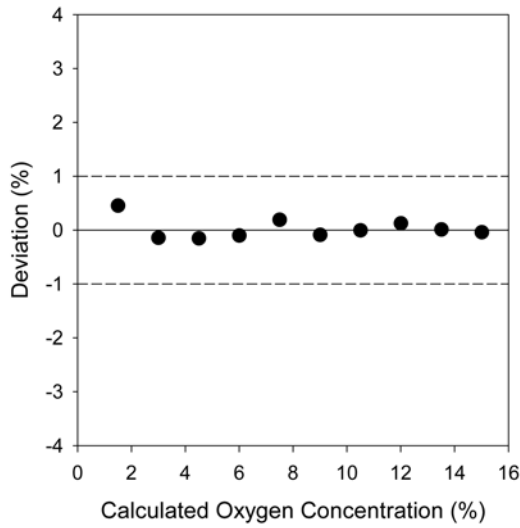


Fig. 5. Deviation of generated oxygen standard gases from various concentration setting.

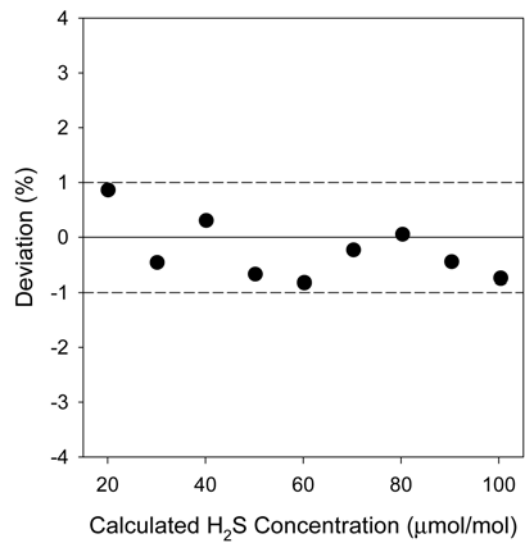


Fig. 6. Deviation of generated hydrogen sulfide standard gases from various concentration setting.

였다. 이 방법은 가스의 점도가 알려진 경우라면 모든 단일 성분중 또는 혼합 성분 가스의 교정이 가능해진다는 장점을 갖는다. 이 결과를 바탕으로 교정가스 제조 장치의 보상 계수를 확정하여 교정 작업을 완료하였다.

4.3. 산소 표준가스의 제조와 농도 평가

교정 과정을 마친 장치를 이용하여 산소 교정 가스를 제조하였다. 위의 방법을 이용하여 획득한 보상 계수를 활용하여 희석 제조된 산소 표준가스의 농도를 산출하였으며 그 과정을 Table 3에, 제조된 가스의 산소 농도의 편차(deviation)를 Fig. 5에 도시하였다.

농도 편차(%)는 (표시농도-측정값)/측정값\*100의 공식으로 계산되었다. 확인된 농도의 최대 편차는 대부

분 0.2%였으며 가장 큰 경우에도 0.5%를 넘지 않았다. 이 결과를 통해 장치의 교정 상태가 비교적 우수함을 확인할 수 있다.

4.4. 황화수소 표준가스의 발생과 교정

위 절차를 통하여 교정이 완료된 장치를 이용하여 황화수소(hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S) 표준가스의 제조를 실시하였다. 이 때 성분 가스는 황화수소 농도 100.4 mmol/mol(상대확장불확도 2%, 질소 balance)을 사용하였다. 제조된 혼합가스의 농도는 모세관에 대한 보상 계수를 이용하여 교정, 산출하였다. 그리고 그 결과는 다수의 황화수소 표준가스들로부터 얻어진 교정 곡선으로부터 계산된 값과 비교하였으며 Fig. 6과 Table 4에 요약하였다. 황화수소의 농도는 UV 흡광분

Table 4. Calibration results of hydrogen sulfide standard gases (Parent Gas: Hydrogen sulfide 100.2 µmol/mol)

희석비(%)	기대농도 (mmol/mol)	측정값 (mmol/mol)	factor	교정된 값 (mmol/mol)	편차(%) (교정 전)	편차(%) (교정 후)
20	20.04	19.58	1.015	19.87	2.33	0.861
30	30.06	30.08	1.004	30.20	-0.082	0.305
40	40.08	39.47	1.012	39.96	1.55	-0.675
50	50.1	49.63	1.016	50.44	0.95	-0.950
60	60.12	59.66	1.016	60.62	0.77	-0.827
70	70.14	69.69	1.009	70.30	0.65	-0.231
80	80.16	79.53	1.007	80.12	0.79	0.0531
90	90.18	90.42	1.002	90.59	-0.26	-0.448
100	100.2	100.85	1.001	100.95	-0.65	-0.744

석기를 이용하여 200 nm 파장에서 유효성이 검증된 분석 방법을 사용하여 측정하였다.

황화수소 표준가스를 성분 가스로 이용한 경우, 황화수소의 농도가 충분히 낮기 때문에(0.01% 정도), 가스의 점도 차에 의한 불확도 요소는 무시하였다. 따라서 점도에 대한 별도의 보정은 실시하지 않았으며 모세관의 규격 특성에 해당하는 보상계수만을 교정시에 반영하였다. 이 장치를 통해 제조된 가스의 농도 또한 ISO 6143의 비교법에 의하여 검정을 실시하였으며 모든 회석 범위에서 1% 미만의 편차만을 보였다. 황화수소 가스의 경우 그 성분 고유의 특성상 장치 내부에서의 흡착으로 인한 농도의 불안정성이 우려되었음에도 불구하고 비교적 우수한 특성을 보였다. 이는 저농도 황화수소 표준가스 실린더를 대체하는 회석 가스 발생의 제조에 실제로 응용할 수 있는 결과이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 10개의 모세관을 이용한 가스 회석 장치의 제작과 다양한 조건에서의 회석 표준가스의 제조를 실시하였고 비교법에 의한 교정을 통해 불확도를 산출하였다. 그 결과 개별 모세관의 규격의 차이에 따라 발생하는 불확도 요인이 가장 중요한 인자임을 확인하였고, 개별 모세관에 대한 보상 계수를 산출하여 교정을 실시하였다. 교정된 장치를 이용하여 제조된 산소 표준가스, 황화수소 표준가스의 회석 결과를 비교법에 의해 분석한 결과 제조된 검량선 작성용 표준가스의 제조 편차가 모든 경우에서 1% 미만임을 확인하였다. 결론적으로 실험 결과는 다중 모세관을 이용한 회석 가스 제조 장치는 화합물의 불안정성 등으로 인하여 실린더 형태로 공급되기 어려운 성분 또는 극저농도 등 실린더에 장기 보관이 불가능한 종류의 교정용 표준가스의 연속 실시간 제조에 실제로 활용할 수 있음을 확인하였다.

## 사 사

본 연구는 산업자원부 공통핵심기술개발사업의 지원을 통해 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. ISO 6142 Gas Analysis-Preparation of calibration gas mixtures-Gravimetric method.
2. ISO 6144 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-Static volumetric method.
3. ISO 6145 Gas Analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods.
4. ISO 6145-2 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 2: Volumetric pumps.
5. ISO 6145-4 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 4: Continuous syringe injection method.
6. ISO 6145-5 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 5: Capillary calibration devices
7. ISO 6145-6 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 6: Critical orifices.
8. ISO 6145-7 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 7: Thermal mass-flow controllers.
9. ISO 6145-8 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 8: Diffusion method.
10. ISO 6145-9 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 9: Saturation method.
11. ISO 6145-10 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 10: Permeation method.
12. ISO 6143 Gas Analysis-Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures.
13. ISO Guide 35 Certification of reference materials-General and statistical principles.