



中华人民共和国国家标准

GB/T 38521—2020/ISO 19229:2015

气体分析 纯度分析和纯度数据的处理

Gas analysis—Purity analysis and the treatment of purity data

(ISO 19229:2015, IDT)

2020-03-06 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号	1
5 原理	1
6 杂质分析	3
7 纯度数据的使用	6

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 19229:2015《气体分析 纯度分析及纯度数据的处理》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 10628—2008 气体分析 校准混合气体组成的测定和校验 比较法(ISO 6143:2001, IDT)

——GB/T 14850—2020 气体分析 词汇(ISO 7504:2015, IDT)

——GB/T 27418—2017 测量不确定度评定和表示(ISO/IEC Guide 98-3:2008, MOD)

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本标准起草单位：西南化工研究设计院有限公司、大连大特气体有限公司、广东华特气体股份有限公司、天津联博化工股份有限公司、重庆市计量质量检测研究院、北京华宇同方化工科技发展有限公司、厦门市华测检测技术有限公司、国家煤层气产品质量监督检验中心、河南省计量科学研究院、福建省东南电化股份有限公司、甘肃省计量研究院、湖北和远气体股份有限公司、深圳供电局有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、湖北省标准化与质量研究院、西安鼎研科技股份有限公司。

本标准主要起草人：曲庆、施力予、张雯、李福芬、胡德龙、王少楠、陈雅丽、廖恒易、陈艳珊、彭秀娟、刘永刚、江罗、刘文秋、靳乃宁、王强、李佳、王连华、杜大艳、唐峰、方华、刘畅、汪兵、石兆奇、任磊、陈春玉、赵帅德、谭依玲。

引 言

利用纯度数据计算校准混合气的组成是建立有证气体组成计量溯源性的重要要素。纯度分析通常极富挑战性,因为通常情况下,需要测定原料气中的各种痕量组分,但现成可用的测量标准有限或者根本不存在。

在很多实际情况下,可获得某种形式的纯度数据。对于校准混合气的制备,尤为重要是将这些纯度信息以统一的方式进行阐述并应用于混合气组成的计算中。

气体分析 纯度分析和纯度数据的处理

1 范围

本标准规定了制备校准混合气体所用原料的纯度分析要求,以及纯度数据在所制备的混合气体组成计算中的应用。

2 规范性引用文件

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

ISO 6143 气体分析 校准混合气体组成的测定和校验 比较法(Gas analysis—Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

ISO 7504 气体分析 词汇(Gas analysis—Vocabulary)

ISO 14912 气体分析 混合气体组成数据的换算(Gas analysis—Conversion of gas mixture composition data)

ISO/IEC 导则 98-3 测量的不确定度 第3部分:测量不确定度表示指南(GUM:1995)[Uncertainty of measurement—Part 3:Guide to the expression of uncertainty in measurement(GUM:1995)]

3 术语和定义

ISO 7504 界定的术语和定义适用于本文件。

4 符号

下列符号适用于本文件。

- i 混合气体的组分
- j 原料气
- k 混合气体中的特定组分
- L_{ij} 原料气 j 中组分 i 的检出限
- u 标准不确定度
- w_{ij} 原料气 j 中组分 i 的质量分数
- x_{ij} 原料气 j 中组分 i 的物质的量分数
- ϕ_{ij} 原料气 j 中组分 i 的体积分数

5 原理

5.1 概述

混合气体制备过程中所用的所有原料(气体或液体)中杂质的确定,对组分浓度的不确定度均有一定影响。

可通过不同的方式评估并列出现原料中可能存在的所有杂质,包括:

- 公开的文献资料;
- 原料附带信息;
- 以往使用相同或相似原料的经验;
- 对原料生产过程的了解。

对成品混合气体而言,应指出原料中可能存在的杂质哪些是“关键”杂质,哪些是“重要”杂质,以确定需要进行纯度分析的程度。

5.2 关键杂质和重要杂质的评估

5.2.1 关键杂质

满足以下一种或多种条件的杂质称为关键杂质:

- 存在于混合气体所用气体或液体原料中的杂质,同时也是该混合气体中的一种低浓度微量组分;

示例 1:如果制备低含量的氮中氧混合气体,氮气中也可能存在氧气杂质。

- 对混合气体组分的分析检验结果可能产生影响的杂质;

示例 2:利用配备非选择性检测器的气相色谱仪对含有氩杂质的氮或氧进行检测时,由于杂质氩的存在,会影响氧含量测定结果。

- 存在于一个多组分混合气体所用原料气或原料液中的杂质,同时也是该混合气体中的一种微量组分;

示例 3:在天然气校准混合气体制备中,经常发现正戊烷和新戊烷中含有异戊烷杂质,而异戊烷本身也是天然气混合气体的一种微量组分。

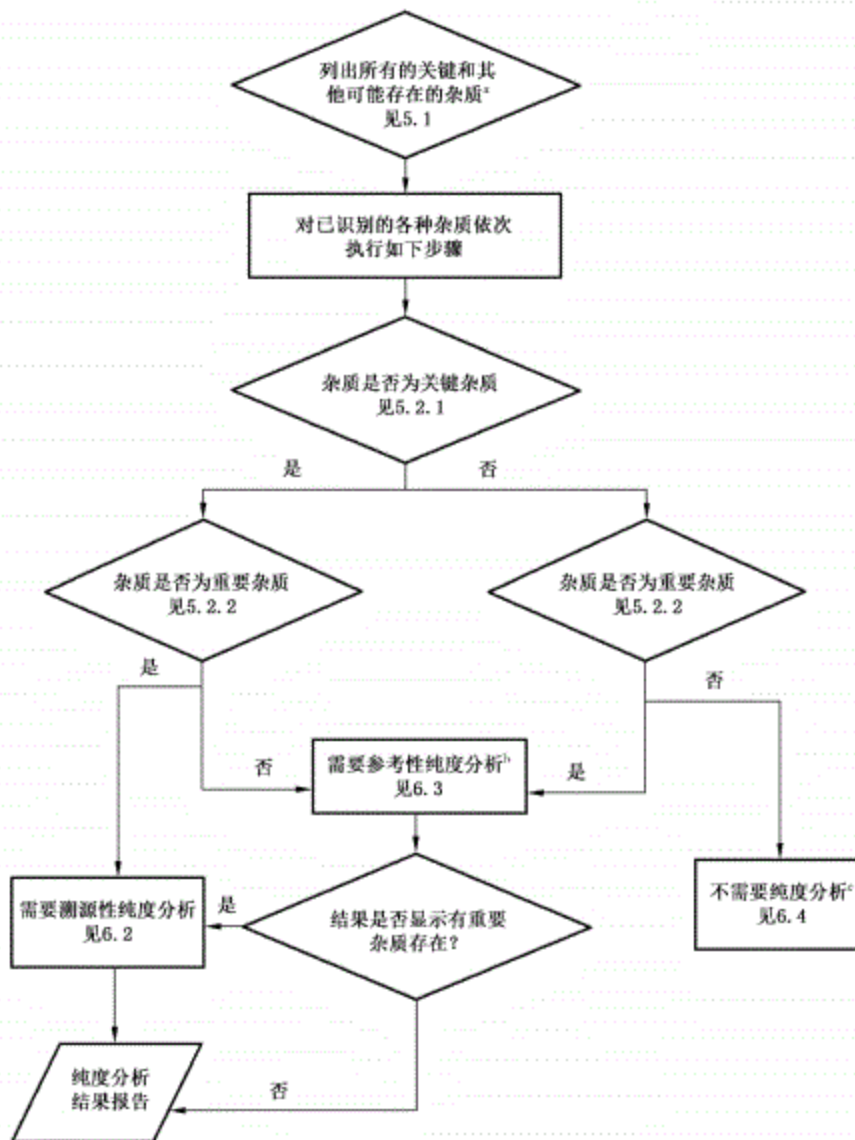
- 可能与混合气体中其他组分发生反应的杂质。

示例 4:如果配制氮中一氧化氮混合气体,氮气中存在的氧杂质可能会与一氧化氮反应生成二氧化氮。

5.2.2 重要杂质

对校准混合气体中的任一组分浓度的预期不确定度贡献预计超过 10% 的杂质称为重要杂质。重要杂质的判定需要对使用的制备方法(比如称量法、体积法、静态法或动态法)和所涉及的各个步骤相关的不确定度有所了解。

上述过程概括为一个流程图,如图 1 所示。后续章条对流程图的使用进行说明。



^a 如果在纯度分析过程中出现了预料之外的杂质或者未知杂质,返回流程图的起点。

^b 如果可能,首选结果具有溯源性的纯度分析而不是参考性纯度分析。

^c 如果可能,首选溯源性或参考性纯度分析。

图 1 纯度分析流程图

6 杂质分析

6.1 概述

纯度分析的程度取决于流程图 1 的分析结果。6.2~6.4 中对每一种程度进行了详述。

所列出的每一种可能存在的杂质均应按流程图 1 进行分析。纯度分析可以采用一种或多种合适的分析技术。在有些情况下,可能更需要多种分析技术。

例:在进行甲烷分析时,其中的烃类杂质可以使用配备火焰离子化检测器的气相色谱(GC-FID)进行更准确的测定,而其他杂质应使用配备热导检测器(GC-TCD)或放电离子化检测器(GC-DID)的气相色谱来检测。

对于某些原料(如液体或腐蚀性气体),分析其“纯”物质可能是不可行的。在这种情况下,可以采用

其他方法,比如,筛选纯度已知的高纯度气体作为底气,使用称量法制备较低浓度的混合气体进行纯度分析。但是,该方法对原料的最小检出浓度有不利影响,因此,在计算目标组分的纯度时,应注意考虑底气的纯度。

当使用液体或液化气体制备混合气体时,应分析液相而不是气相的纯度。如使用的是气相部分,则应对气相进行分析。由于气相与液相的组成不同,其组成可能会随气体或液体的使用而发生变化。应采取适当的措施,确保所得的原料纯度分析结果在规定的不确定度范围内。

当进行纯度分析时,应注意检查任何“意外”杂质(按 5.2 中的评定步骤,未被识别为可能存在的杂质)。比如,使用气相色谱分析时,色谱峰中可以看到意外的杂质峰。如果观测到一个或多个意外杂质,应按流程图 1 评估每一杂质是否是“关键”和/或“重要”杂质,并进行相应的杂质分析。

6.2 结果可溯源的纯度分析

为了使纯度分析结果具有溯源性,使用不确定度已知的校准混合气体校准分析仪,通过与校准混合气体直接比较(如 ISO 6143 中描述的方法)对杂质进行定量。

如果可计量溯源的纯度数据可通过其他渠道(如分析报告)获得,该数据可直接使用。如果所提供的证书或报告没有明确阐明该数据的溯源性,那么应对其进行评估,这些评估应包括但不限于:是否使用了有证标准物质或者其他的测量标准,是否对形成测量结果的所有步骤严格进行了不确定度评定。

注 1: 标准混合气体具有良好的计量特性,其组分浓度可通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链溯源到国家或国际测量标准。例如经 ISO/IEC 17025 认可的校准实验室检验的混合气体。

注 2: 当无法获得可溯源的气体测量标准时,也可使用纯度经认证的液体有证标准物质/标准样品。

注 3: 当合适的测量标准或有证标准物质/标准样品均无法获得时,就需要重新设计制备方案,避开溯源性分析,例如使用纯度更高的原料。

注 4: 当可溯源的测量标准或有证标准物质/标准样品均无法获得时,有时可以通过使用标准加入法来推算原料的纯度。制备一系列包含不同浓度“纯”原料的标准物质,将分析曲线延长至坐标轴推算原料的纯度。

6.3 参考性纯度分析

在气体分析领域,参考性纯度分析是所提供的数据未进行计量溯源性的分析。这种情况可能源于以下原因:

- 使用了组成未建立计量溯源性的混合气体进行的分析;
- 部分数据使用了理论响应因子;
- 采用了未建立计量溯源性的数据库提供的谱线强度;
- 由未阐明计量溯源性的分析证书中获得的数据。

所有未建立计量溯源性的数据均可视为“参考性数据”,这些数据可用于参考性纯度分析。

表述参考性纯度分析结果时,应对数据任何可能的偏倚进行处理,或者给出一个合适的不确定度组成以对可能的偏倚进行说明,或者对偏倚进行修正。

气体生产商通常用一些指标来量化纯气的纯度(见表 1 中高纯氮气的例子)。这些指标可能源于用于纯度分析的分析能力,或者源于对生产过程的监控。

表 1 生产商给出的氮气纯度指标实例

杂质	指标/($\mu\text{mol/mol}$)
CO	≤ 1.0
CO ₂	≤ 1.0
C _x H _y	≤ 0.5
NO	≤ 0.1

表 1 (续)

杂质	指标/($\mu\text{mol/mol}$)
NO_x	≤ 0.1
SO_2	≤ 0.1
Ar	≤ 50
H_2O	≤ 1.0

如果纯原料气中可能存在的某杂质含量,低于用于纯度分析的分析方法的检出限,则生产商给出的指标中通常会引用检出限数据。

在这种情况下,预期杂质的物质的量分数 x_{ij} 应设置为分析方法检出限 L_{ij} 的一半,如式(1)所示。

$$x_{ij} = \frac{L_{ij}}{2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

x_{ij} 的不确定度使用矩形分布进行评估, L_{ij} 为矩形的上限值,0 为下限值。杂质的物质的量分数 x_{ij} 的标准不确定度用式(2)进行计算。表 2 中列出了由表 1 中的纯度指标计算得到的物质的量分数及其标准不确定度。

$$u(x_{ij}) = \frac{L_{ij}}{2 \times \sqrt{3}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

表 2 中列出了由表 1 中的纯度指标计算得到的物质的量分数及其标准不确定度。

表 2 表 1 中纯度指标使用式(2)计算得到的物质的量分数及其标准不确定度

杂质	$x_{ij}/(\mu\text{mol/mol})$	$u(x_{ij})/(\mu\text{mol/mol})$
CO	0.5	0.3
CO_2	0.5	0.3
C_xH_y	0.25	0.15
NO	0.05	0.03
NO_2	0.05	0.03
SO_2	0.05	0.03
Ar	25	15
H_2O	0.5	0.3

6.4 不进行纯度分析

对于既不关键也不重要的杂质,则不需要进行分析。

6.5 未检出(但预期可能存在)杂质的物质的量分数的估算

有时,某种杂质可能预期存在于原料中(通过经验知识或由第三方,如原料的生产商,提供的信息),但当进行溯源性或参考性分析时,该杂质不能由所用分析方法检出,或其含量低于分析方法的检出限。

在这种情况下,如果没有一种更合适和/或更灵敏的分析方法,预期可能存在杂质的物质的量分数可设定为分析方法检出限的一半。

使用该方法得到的未检出杂质的不确定度在从零到分析方法检出限区间内服从矩形分布,也就是说,假定原料中该杂质含量出现在零到检出限之间的概率是相等的。因此,未检出杂质服从矩形概率分布,由式(2)确定其标准不确定度。

7 纯度数据的使用

7.1 主组分的物质的量分数的计算

所分析原料中主组分的物质的量分数由式(3)进行计算:

$$x_{kj} = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^n x_{ij} \quad \dots\dots\dots (3)$$

以物质的量分数表示的“纯”物质的标准不确定度使用 ISO/IEC 导则 98-3(GUM)中规定的不确定度传递规则进行计算,如式(4)所示:

$$u^2(x_{kj}) = \sum_{i=1, i \neq k}^n u^2(x_{ij}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

每种杂质的物质的量分数的不确定度评定均应考虑所有的相关因素。这些因素可能包括,但不限于,校准标准的不确定度,分析的重复性和复现性,所使用的相对响应因子。

7.2 主组分质量分数的计算

由纯度分析中使用的测量标准或有证标准物质,得到的纯度数据可能以质量分数表示,主组分的质量比分数 w_{kj} 由式(5)进行计算:

$$w_{kj} = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^n w_{ij} \quad \dots\dots\dots (5)$$

其相关的标准不确定度由式(6)计算:

$$u^2(w_{kj}) = \sum_{i=1, i \neq k}^n u^2(w_{ij}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

如果需要给出基于摩尔的纯度数据(物质的量分数),则应已知所有关键和重要杂质的质量分数及其相关的标准不确定度,按照 ISO 14912 的规定进行数据换算和不确定度评估。

7.3 主组分体积分数的计算

对于气体,纯度数据通常以体积分数 ϕ 给出。在某些情况下,给出的组分含量小于一个特定的值,可用 6.3 中的方法估算组分的体积分数及其相关的标准不确定度。此时, L_{ij} 表示目标组分的上限值。主组分的体积分数 ϕ_{kj} 用式(7)进行计算:

$$\phi_{kj} = 1 - \sum_{i=1, i \neq k}^n \phi_{ij} \quad \dots\dots\dots (7)$$

其相关的标准不确定度用式(8)进行计算:

$$u^2(\phi_{kj}) = \sum_{i=1, i \neq k}^n u^2(\phi_{ij}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

如果纯度需要以质量比分数、物质的量分数或其他的量给出,应按照 ISO 14912 的规定进行数据换算和不确定度评估。

7.4 其他形式的纯度数据

如果已有的纯度数据未给出明确值,这些数据不能用来计算组分的含量。

注: 这些数据常以%(百分比)、ppm(百万分之几)或 ppb(十亿分之几)表示,没有给出相应的数值。

如果给出的纯度数据的量不同于预期的量,应按照 ISO 14912 的规定对其进行换算,并进行后续的计算过程中测量不确定度的评估。

参 考 文 献

- [1] ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
-

