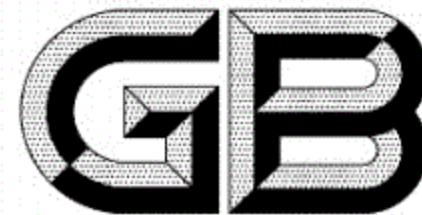


ICS 71.040.40
G 86



中华人民共和国国家标准

GB/T 37182—2018

气体分析 等离子发射气相色谱法

Gas analysis—Gas chromatograph with plasma emission detector

2018-12-28 发布

2019-11-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会气体分析分技术委员会(SAC/TC 206/SC 1)归口。

本标准起草单位:西南化工研究设计院有限公司、北京市华宇博泰科技发展有限公司、中国测试技术研究院化学研究所、中国计量科学研究院、四川中测标物科技有限公司、中国原子能科学研究院、四川大学、中国船舶重工集团公司第七一八研究所、河钢股份有限公司邯郸分公司气体厂、上海华爱色谱分析技术有限公司。

本标准主要起草人:王少楠、孙晓轩、赵帅德、潘义、王星、黎文字、胡树国、邓凡锋、肖永兵、张鹏辉、徐慕华、杨洪广、占勤、蒋小明、吴曦、李耀、李翔宇、杨毅坤、王建让、方华。

气体分析 等离子发射气相色谱法

1 范围

本标准规定了用配备等离子发射检测器的气相色谱仪测定气体中微量组分的方法。

本标准适用于高纯气、工业气、标准气等气体中氢、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、氖、氩、氪、氙以及甲烷、苯等碳氢化合物组分的测定。测定范围为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ (体积分数)。

2 规范性引用文件

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

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 4842 氩

GB/T 4844 纯氦、高纯氦和超纯氦

GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 30431 实验室气相色谱仪

JJG 700 气相色谱仪检定规程

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

等离子发射检测器 plasma emission detector

将待测气体组分形成等离子体后产生的特征光谱的光信号转换为电信号的器件。

4 原理

载气经色谱柱分离的气体组分在石英池内经电磁场的作用形成等离子体,待测气体组分的等离子体发出的光经过过滤选择后通过光电转换将光信号转变为电信号,而待测气体组分的含量与电信号强度具有正比关系,通过比较标准样品信号与待测组分信号计算出待测气体组分的含量。

5 仪器

5.1 概述

仪器的基本组成及要求应符合 GB/T 30431 的规定。

仪器的检出限应符合检测任务的要求。

5.2 仪器常用气路流程

5.2.1 基本流程

基本流程主要用于氦气中组分的测定,参见附录 A 中图 A.1。

5.2.2 切割(除)流程

切割(除)流程,主要用于除氮气以外的气体中组分的测定,参见图 A.2。

5.2.3 反吹流程

反吹气路流程,主要用于反吹不需要的组分,以缩短分析时间及保护色谱柱和检测器等,参见图 A.3。

5.2.4 柱切换流程

柱切换流程主要用于多根色谱柱切换,参见图 A.4。

5.2.5 仪器的特殊要求

当待测组分为硫化物、含氧有机化合物、腐蚀性气体或其他分子极性较强的化合物时,仪器气路系统中,进样管路内表面以及阀系统应当经过钝化处理。

仪器的色谱柱应优先采用内表面经过处理的不锈钢柱。

6 试验方法

6.1 采样设备

6.1.1 应使用无死体积或死体积小的采样阀。

6.1.2 采样设备,包括采样阀、管线、容器等与待测物接触部分材质都应不与待测物发生化学反应。

6.2 压缩气体采样

压缩气体采样应减压后采样。采样系统通常采用抽空置换法或者升降压置换法进行吹扫置换。

6.3 液化气体采样

对管道气体采样时,可在管道断面上不同采样点采样,但不宜在管道内的层流部位采样。采样探头设在距离管中心 1/3 半径的断面内,探头方向和流动气流平行。

液化气体的液体样品应经汽化后进样。

6.4 安全要求

采样中的安全要求应符合 GB/T 3723 中的规定。

6.5 测定条件

6.5.1 载气

高纯氮应符合 GB/T 4844 的技术要求;高纯氩应符合 GB/T 4842 的技术要求;高纯氦应符合 GB/T 8979 的要求,以上气体应净化后使用。载气类型和流量按说明书要求和实际应用的需求选择。载气中待测气体组分含量至少应比样品中待测气体组分含量低一个数量级。

6.5.2 仪器要求

成套仪器的气路系统(包括样品系统、色谱系统)应具有良好的整机气密性。仪器应配备满足使用要求的气体净化器,净化效果应优于 99.999 9%。净化器温度、色谱柱温度、检测器温度及其他附属设

备所使用的温度等条件按仪器说明书要求设定。

6.5.3 色谱柱

根据分析任务选择预分离柱和色谱分析柱。

6.5.4 标准气体

应采用与待测组分含量相近的标准气体。当待测组分含量低于 1×10^{-6} (体积分数)时,不宜采用对应组分含量超过 5×10^{-6} (体积分数)的标准气体。

6.6 测定步骤

6.6.1 开机

仪器各项操作参数按仪器说明书要求设定，确认仪器处于稳定的工作状态。

6.6.2 尾气排放与处理

载气、辅助气和样品气均应妥善排放至分析室外。如有必要，特殊样品气应经过处理后排放。

6.6.3 测量

在完全相同的条件下,先后将标准气体、待测样品进样,分别测定组分响应值。相邻两次进样的色谱响应值的相对偏差应符合要求。

7 定量重复性

定量重复性按 JJG 700 执行。对于微量组分的定量重复性偏差不大于 5%，对于痕量组分的定量重复性偏差不大于 10%。

8 结果处理

8.1 测定

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

气体标准样品的浓度应与样品气中含硫化合物的预期浓度相当。样品气与标准气体测量操作参数应一致，并且在短时间内进行标定和测量。

平行测定标准气体样品和样品气至少两次,记录色谱响应值,直至相邻两次测定的相对偏差满足定量重复性要求,取其平均值。

8.2 结果计算

组分 i 的含量按式(1)计算:

式中,

x_i ——样品气中组分 i 的含量,用体积分数表示;

\bar{A}_i ——样品气中组分 i 的响应(色谱峰面积或峰高)值的平均值;

\bar{A}_i ——标准气体中组分 i 的响应(色谱峰面积或峰高)值的平均值;

x_s —— 标准气体中组分 i 的含量,用体积分数表示。

取相邻两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,各次测定值与平均值的相对偏差应小于预期要求。

9 不确定度

测量结果的不确定度的评定按 JJF 1059.1 的规定执行,不确定度评定过程可参见附录 B。

10 报告

报告至少应包括下列内容:

- 有关样品气和标准样品的全部信息,例如样品的名称、编号、状态、采样点、采样时期和时间等;
- 注明采用的标准编号等;
- 分析条件:分析的操作参数,环境温度、气压等;
- 分析结果:各测定组分在样品气中的含量,测量或计算结果的压力和温度值(状态条件);
- 分析日期;
- 本标准中未包括的但要影响分析结果的其他内容;
- 分析员和审核员姓名;
- 测定条件及测定时观察到的异常及说明。

11 注意事项

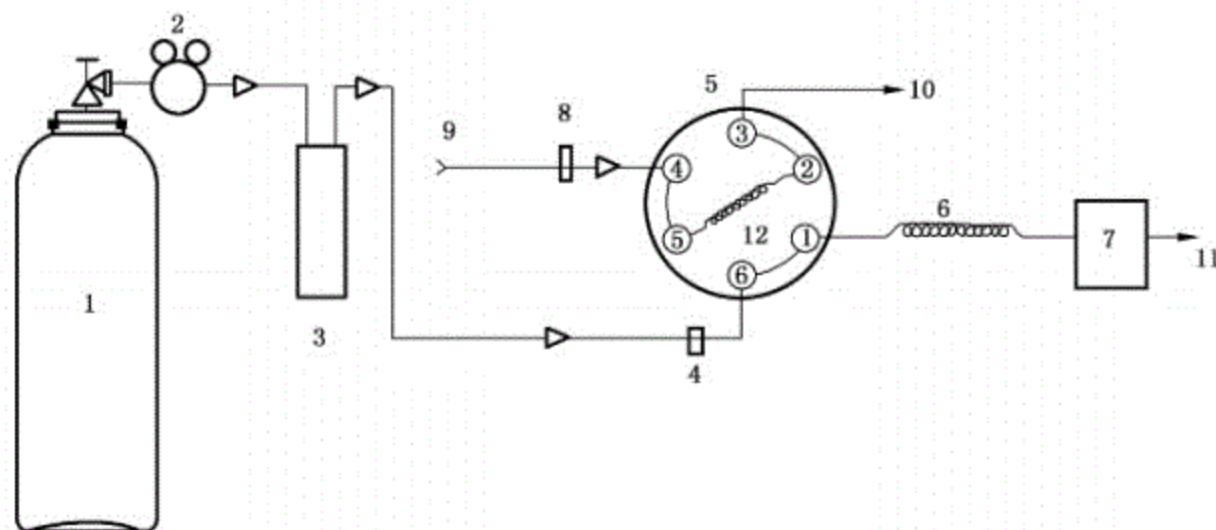
11.1 应保证取样的真实性和代表性。

11.2 应根据样品气体中氧、氩组分的体积比,选用长度及性能匹配的氧、氩分离柱。流程参见附录 C 中图 C.1。

附录 A
(资料性附录)
参考色谱气路流程示意图

A.1 基本气路流程示意图

基本气路流程示意图参见图 A.1。



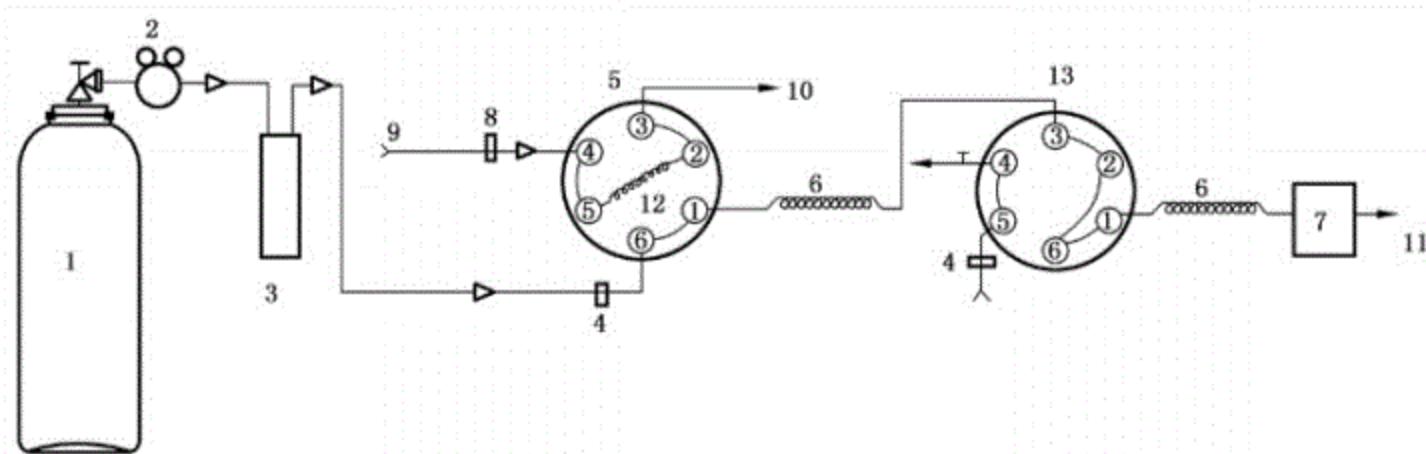
说明：

- 1——高纯氮/高纯氩气/高纯氦气钢瓶(根据实际应用);
- 2——气体减压器;
- 3——净化器(根据载气选择);
- 4——载气电子流量控制;
- 5——进样阀;
- 6——色谱柱;
- 7——等离子发射检测器;
- 8——样品流量控制电磁比例阀;
- 9——样品气/标准气体入口;
- 10——样品气/标准气体出口;
- 11——检测器出口;
- 12——定量环。

图 A.1 基本气路流程示意图

A.2 切割气路流程示意图

切割气路流程示意图参见图 A.2。



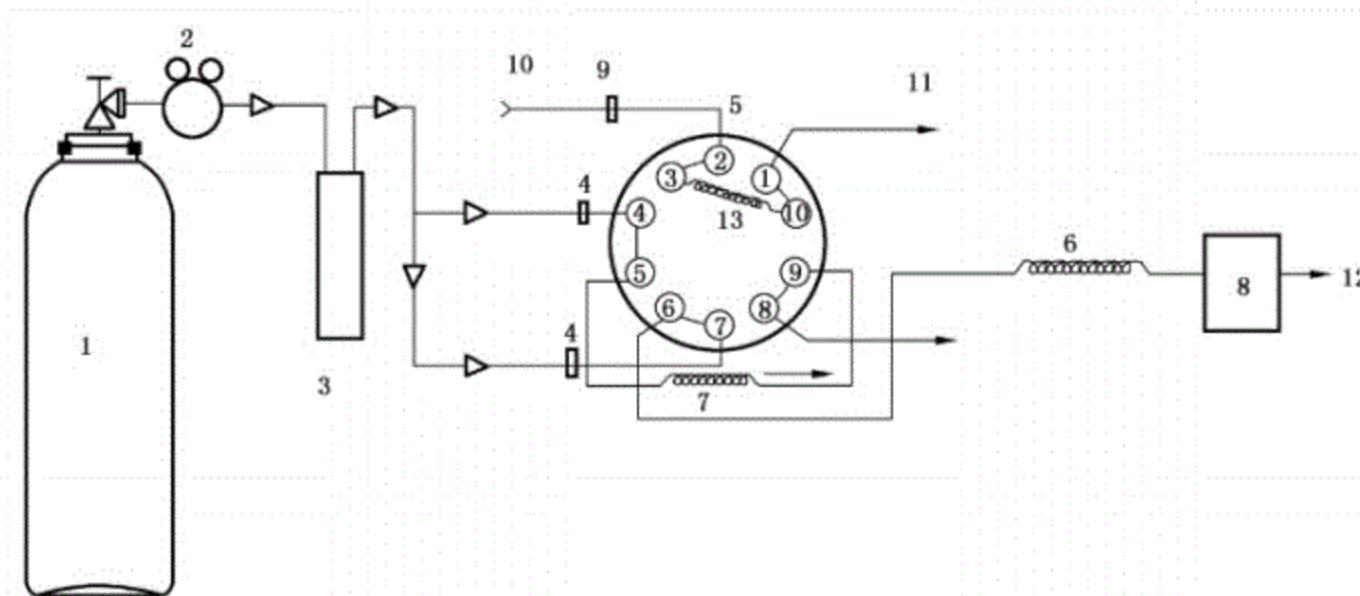
说明：

- 1——高纯氮/高纯氩/高纯氦钢瓶(根据实际应用);
- 2——气体减压器;
- 3——纯化器(根据载气选择);
- 4——载气电子流量控制;
- 5——进样阀;
- 6——色谱柱;
- 7——等离子发射检测器;
- 8——样品流量控制电磁比例阀;
- 9——样品气/标准气体入口;
- 10——样品气/标准气体出口;
- 11——检测器出口;
- 12——定量环;
- 13——切割阀。

图 A.2 切割气路流程示意图

A.3 反吹气路流程示意图

反吹气路流程示意图参见图 A.3。



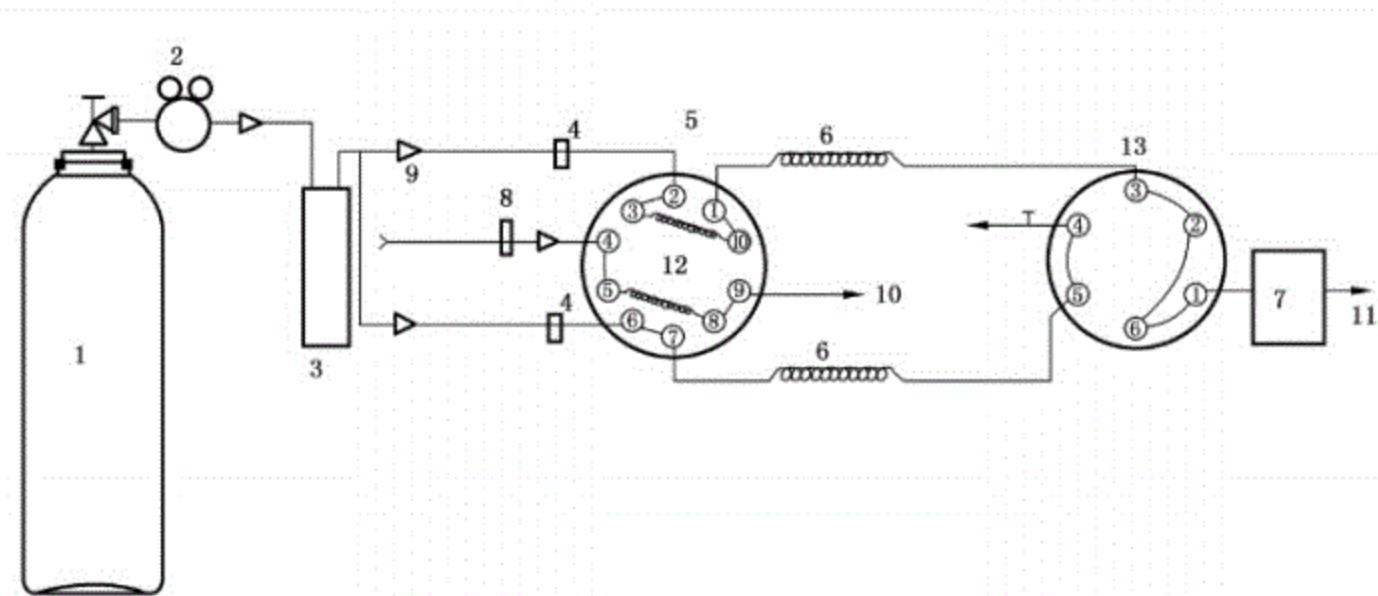
说明：

- 1 ——高纯氮/高纯氩/高纯氦钢瓶(根据实际应用);
- 2 ——气体减压器;
- 3 ——纯化器(根据载气选择);
- 4 ——载气电子流量控制;
- 5 ——进样/反吹阀;
- 6 ——色谱柱;
- 7 ——预柱;
- 8 ——等离子发射检测器;
- 9 ——样品流量控制电磁比例阀;
- 10——样品气/标准气体入口;
- 11——样品气/标准气体出口;
- 12——检测器出口;
- 13——定量环。

图 A.3 反吹气路流程示意图

A.4 柱切换气路流程

柱切换气路流程示意图请见图 A.4。



说明：

- 1——高纯氮/高纯氩/高纯氦钢瓶(根据实际应用);
- 2——气体减压器;
- 3——纯化器(根据载气选择);
- 4——载气电子流量控制;
- 5——进样阀;
- 6——色谱柱;
- 7——等离子发射检测器;
- 8——样品流量控制电磁比例阀;
- 9——样品气/标准气体入口;
- 10——样品气/标准气体出口;
- 11——检测器出口;
- 12——定量环;
- 13——柱切换阀。

图 A.4 柱切换气路流程示意图

附录 B

(资料性附录)

测得值的测量不确定度评定

B.1 说明

本附录并没有全面考虑分析测量的所有影响因素,仅考虑了色谱分析中标准样品、仪器校准、仪器分析测量的因素。

B.2 测量模型

测量模型按式(B.1)：

式中：

x_i ——试样中组分 i 的含量;

\bar{A}_i ——试样中组分 i 的响应(色谱峰面积或峰高)值的平均值;

\bar{A}_i ——标准样品中组分 i 的响应（色谱峰面积或峰高）值的平均值。

x_s ——标准样品中组分 i 的含量。

B.3 标准不确定度分量

B.3.1 标准样品浓度的相对标准不确定度 u_1

根据标准样品证书,标准样品相对扩展不确定度为 U_0 ,包含因子 k 。则标准样品浓度的相对标准不确定度按式(B.2)计算:

式中：

u_1 ——标准样品浓度的相对标准不确定度；

U_0 ——标准样品浓度的相对扩展不确定度；

k ——包含因子。

B.3.2 试样分析的相对标准不确定度

测得值为 p 次测量的平均值, 测得值的单次测量相对实验标准偏差 s , 测量重复性引入的相对标准不确定度 u_2 按式(B.3)计算:

式中,

u_i —试样中组分 i 浓度测量重复性引入的相对标准不确定度;

s ——试样中组分 i 浓度测得值的单次测量相对实验标准偏差。

B.3.3 标准样品分析的相对标准不确定度

测得值为 m 次测量的平均值, 测得值的单次测量相对标准偏差 s_0 , 测量重复性引入测得值平均值的相对标准不确定度 u_3 , 按式(B.4)计算:

式中：

u_3 ——标准样品浓度测量重复性引入的相对标准不确定度；

s_0 ——标准样品浓度值的单次测量相对实验标准偏差；

m——标准样品测量次数。

B.4 合成相对标准不确定度

合成相对标准不确定度 u_c 按式(B.5)计算：

式中,

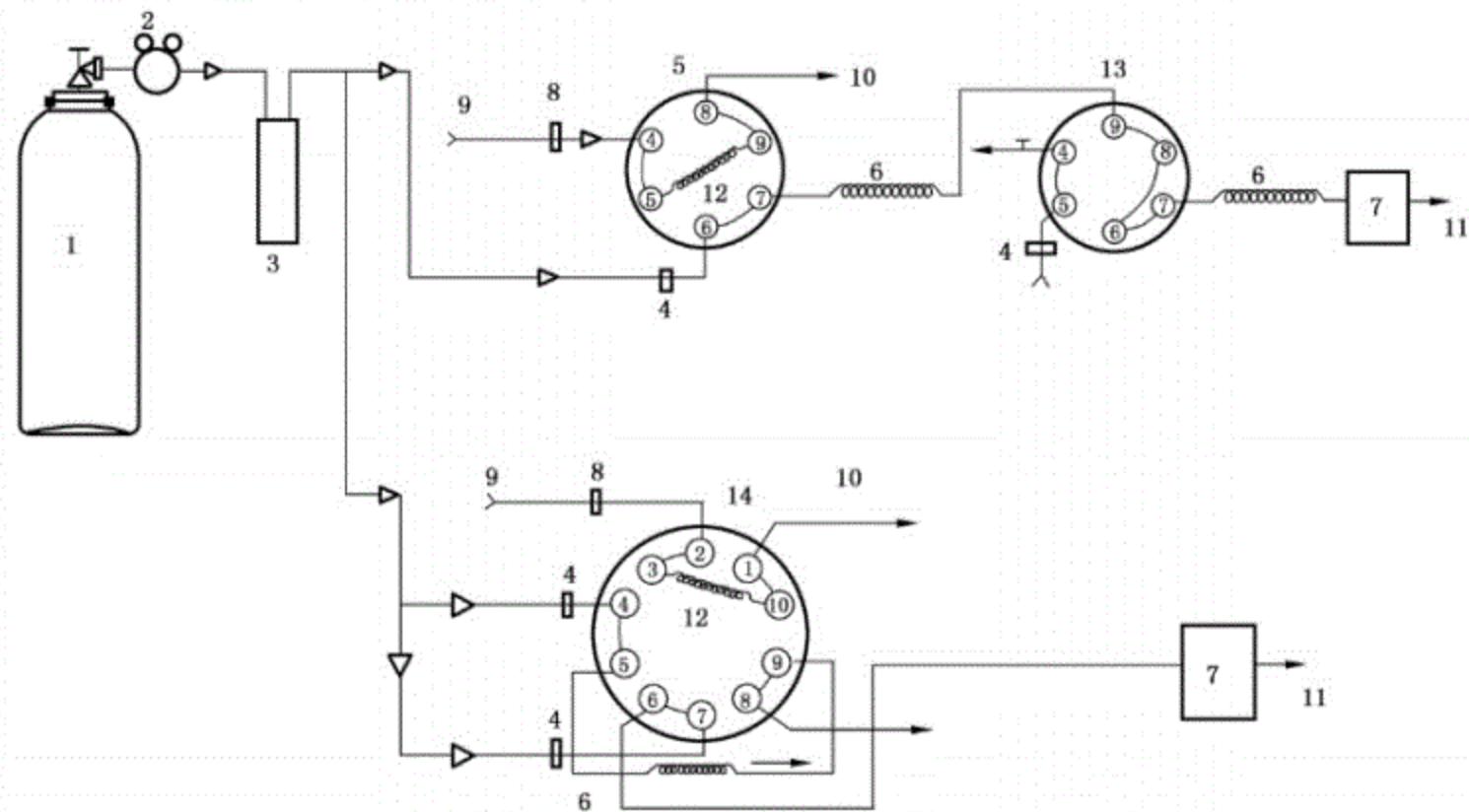
u_e ——测量结果的合成相对标准不确定度。

B.5 扩展不确定度

选择包含因子 $k=2$, 扩展不确定度用 U 表示, $U=2 \times u_c$ 。包含概率约为 95%。

附录 C
(资料性附录)
氧、氩分离流程

C.1 氧、氩分离气路流程示意图见图 C.1。



说明：

- 1 ——高纯氮/高纯氩/高纯氦钢瓶(根据实际应用);
- 2 ——气体减压器;
- 3 ——纯化器(根据载气选择);
- 4 ——载气电子流量控制;
- 5 ——进样阀;
- 6 ——氧氩分离专用色谱柱;
- 7 ——等离子发射检测器;
- 8 ——样品流量控制电磁比例阀;
- 9 ——样品气/标准气体入口;
- 10 ——样品气/标准气体出口;
- 11 ——检测器出口;
- 12 ——定量环;
- 13 ——切割阀;
- 14 ——进样/反吹阀。

图 C.1 氧、氩分离气路流程示意图

C.2 氧中微量氩组分分析典型色谱图见图 C.2。

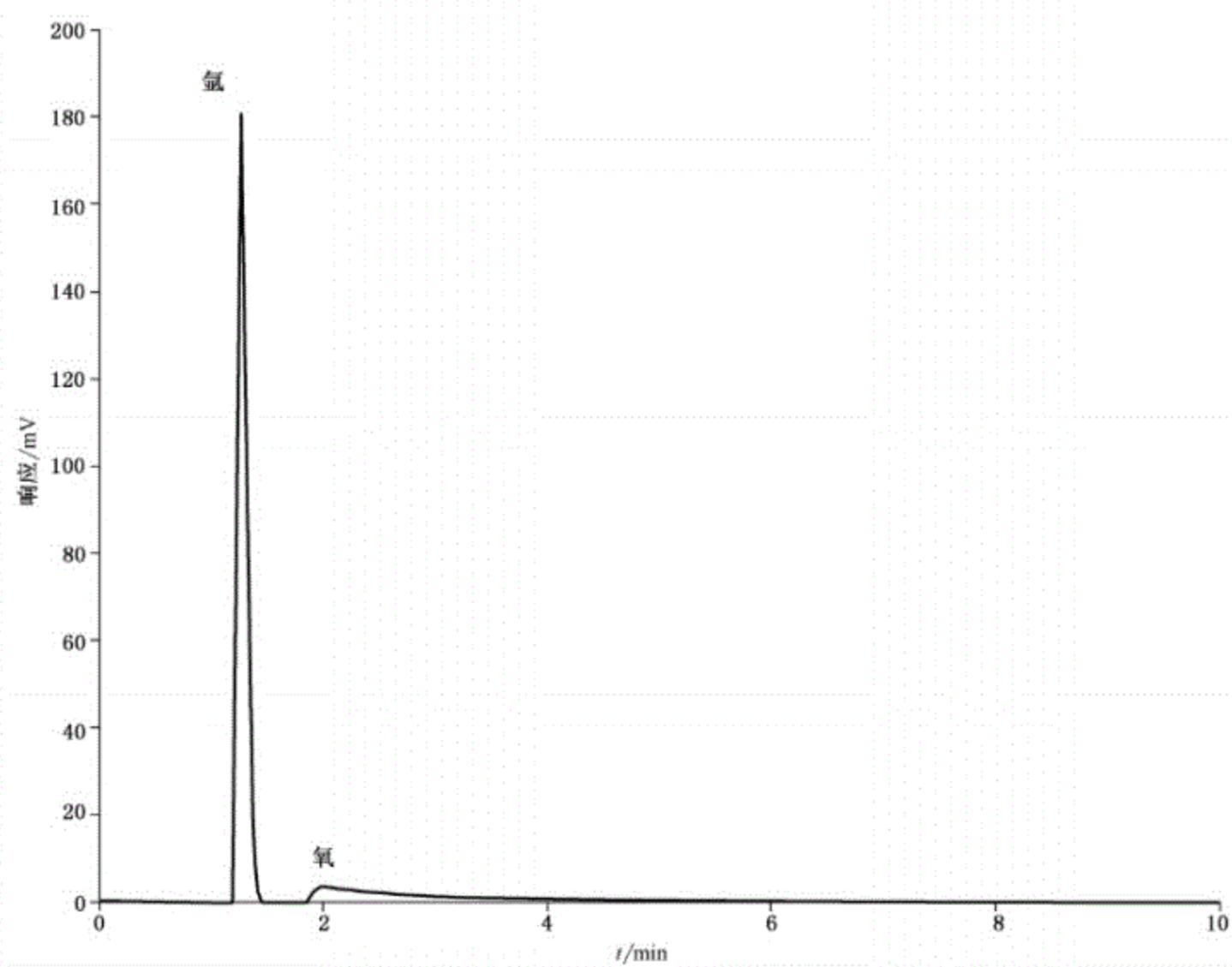


图 C.2 氧中微量氩组分分析典型色谱图