



中华人民共和国国家标准

GB/T 6285—2016
代替 GB/T 6285—2003

气体中微量氧的测定 电化学法

Determination of trace oxygen in gases—
Electrochemical method

下载后请在24小时内删除
不做为商业用途，仅供技术参考
大湾检测专注压缩气体检测

2016-12-13 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
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。

本标准代替 GB/T 6285—2003《气体中微量氧的测定 电化学法》。本标准与 GB/T 6285—2003 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 修改了范围,增加了测定范围(见第 1 章,2003 年版的第 1 章);
- 修改了规范性引用文件(见第 2 章,2003 年版的第 2 章);
- 修改了方法原理(见第 3 章,2003 年版的第 3 章);
- 修改了仪器要求(见第 4 章,2003 年版的第 4 章);
- 修改了仪器校准(见第 5 章,2003 年版的第 5 章);
- 修改了试验步骤(见第 6 章,2003 年版的第 6 章);
- 修改了结果处理(见第 7 章,2003 年版的 6.2、6.3、6.4);
- 修改了试验报告(见第 8 章,2003 年版的第 7 章);
- 删除了原电池法测定气体中微量氧的示例(2003 年版的附录 A);
- 增加了检测限的测定方法(见附录 A)。

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、上海昶艾电子科技有限公司、天津联博化工股份有限公司、北京高麦克仪器科技有限公司、陕西省环境监测中心站、西安鼎研科技有限责任公司、上海英盛分析仪器有限公司、上海浦江特种气体有限公司、大连大特气体有限公司、苏州金宏气体股份有限公司、中昊光明化工研究设计院有限公司、四川中测标物科技有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、四川德胜集团钒钛有限公司。

本标准主要起草人:陈亚平、薛定、刘丽娜、任红萍、石兆奇、吴伟力、蔡体杰、曲庆、李福芬、金向华、孙猛、常侠、方正、潘义、方华、李兵、周鹏云。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6285—1986、GB/T 6285—2003。

下载后请在24小时内删除
不做为商业用途,仅供技术参考
大湾检测专注压缩气体检测

气体中微量氧的测定 电化学法

1 范围

本标准规定了采用电化学法测定气体中微量氧的方法,包括燃料电池法、赫兹电池法、氧化锆浓差电池法、离子流法、原电池法等,对仪器、校准、试验步骤、结果处理和试验报告等提出了要求。

本标准适用于不与化学电池发生化学反应且不干扰测定的气体。测定范围: 0.01×10^{-6} (体积分数)~ $1\ 000 \times 10^{-6}$ (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 5274 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

GB/T 5275.11 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第11部分:电化学发生法

GB/T 33360 气体分析 痕量分析用气体纯化技术导则

3 原理

3.1 概述

采用化学电池作为测定气体中微量氧的传感器。

将待测气体以适当形式通入化学电池,根据气体中的氧在化学电池中的电化学特性,通过测量与氧含量有确定函数关系的化学电池的电位、或电流、或电导等物理量,实现对待测气体中氧含量的分析测定。

3.2 燃料电池法

燃料电池法采用的传感器系由惰性金属电极(阴极)、铅电极(阳极)和电解液构成的封闭式化学电池。气体中的氧通过高分子薄膜扩散进入电池,在阴极氧被还原,在阳极铅被氧化。电池反应产生的电流即传感器输出信号大小与气体中的氧含量成正比。

该类仪器的电解液有酸性和碱性两种,碱性电解液不适用于酸性气体中微量氧含量的测定,酸性电解液不适用于碱性气体中微量氧含量的测定。

3.3 赫兹电池法

赫兹电池法采用的传感器系用碳合金(阴极)、铂金丝(阳极)和电解液构成的化学电池。对电池施加直流电压以提供电子转移的能量。电池反应产生的电流即传感器输出信号大小与气体中的氧含量成正比。

该类仪器适用于惰性和不活泼性气体中微量氧含量的测定,包括氢、氮、一氧化碳、氟利昂、碳氢化合物等。

3.4 氧化锆浓差电池法

氧化锆浓差电池法采用的传感器系由氧化锆固体电解质及其内外两侧的 Pt 电极(参比电极和测量电极)构成的化学电池,其核心构件是氧化锆固体电解质,它在高温下(650 ℃以上)是氧离子的良好导体。当电池内外两侧的氧气含量不同时,两电极间即产生电动势构成氧浓差电池。电动势与氧含量的关系符合能斯特方程。

该类仪器不适用于还原性气体中微量氧含量的测定。

3.5 离子流法

离子流法采用的传感器系由固体电解质氧化锆及其两侧的铂电极(阴极和阳极)构成的化学电池。在一定温度下,向电极两侧施加一定电压,氧分子在阴极获得电子形成氧离子,通过氧化锆的空位迁移到阳极形成离子电流。离子电流与氧的含量成正比。

该类仪器适用于惰性气体中微量氧含量的测定,不适用于还原性及酸性气体中微量氧含量的测定。

3.6 原电池法

原电池法采用的传感器系由惰性金属电极(阴极)、铅电极(阳极)和电解液构成的化学电池。气体样品直接进入电池。电池反应产生的电流即原电池输出信号大小与样气中的氧含量成正比。

该类仪器的电解液有酸性和碱性两种,碱性电解液不适用于酸性气体的微量氧含量测定,酸性电解液不适用于碱性气体中微量氧含量的测定。

4 仪器

4.1 根据被测气体的种类和待测氧含量范围,选择相适应的测氧仪器。

4.2 仪器的检测限应与待测氧含量相适应。

4.3 仪器检测限的测定方法参见附录 A。

4.4 在仪器的测量量程内,仪器的响应与氧含量之间应有确定的函数关系。

4.5 仪器应与环境防护(防火、防爆等)要求相适应。

4.6 仪器以氧含量(体积分数)标度。

5 校准

5.1 应定期对仪器进行校准。

5.2 当出现以下任何一种情况时,应对仪器进行校准:

——更换、维修传感器或传感器的膜、电极、电解液等关键元件后;

——误通入超过测量量程的氧含量的气体后;

——仪器变换使用地点;

——对仪器响应值作任何怀疑时;

——停机(停止通气和电)后重新开机时;

——环境温度变化超过 10 ℃时;

——仪器使用说明书中的特别规定等。

5.3 应按以下校准方法对仪器进行校准:

a) 校准用标准样品按照 GB/T 5274、GB/T 5275.11 制备。稀释气:应与被测气体相同或其他适宜的气体。

- b) 应在仪器使用量程内至少对仪器的零点和约 80% 量程的两点进行校准。校准操作按仪器说明书。
- c) 校准用零点气应符合 GB/T 33360 的要求,其氧含量应比仪器检测限至少低一个数量级。

6 试验步骤

6.1 采样

6.1.1 采样设备

6.1.1.1 应使用无死体积或死体积小的采样阀。

6.1.1.2 采样管线应采用金属导管,应尽可能短,管径应尽可能小。各接头应使用金属材质密封。测定低含量的氧含量时建议采用内抛光的不锈钢管。

6.1.1.3 采样管路连接完成后应确保采样系统无泄漏。并应用样品气体对采样管路进行充分吹扫置换。

6.1.2 液化气体采样

高压液化气体的采样可以根据标准、合同或协议从气相采样或从液相采样。液化气体应经完全气化后再进样测定。

6.1.3 压缩气体采样

压缩气体采样应经减压阀减压。分析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。

6.1.4 管道气体采样

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。采样探头通常设在距离管中心 1/3 半径的断面内,探头方向与流动气流平行。

6.1.5 安全要求

采样中的安全要求应符合 GB/T 3723 中的规定。

6.2 测定

6.2.1 按仪器说明书要求安装仪器及采样系统,开启仪器。

6.2.2 用待测气体或含痕量氧的吹扫气吹扫采样管路及分析系统,待仪器本底吹扫到与被测气体氧含量相近时,可进样测试。

6.2.3 按仪器说明书要求调节气体压力和流量。

6.2.4 当仪器示值稳定时,读取氧含量值。

7 结果处理

当仪器示值稳定时,读取氧含量。每隔 2 min 读数一次,至少连续读取两次读数,当连续读数不再呈现方向性变化趋势且相对偏差不超过表 1 规定时,取其算术平均值为最终分析结果。

注意:氧含量越低,仪器读数稳定需要的时间越长。

表 1 相对偏差要求

氧含量范围(体积分数)	相对偏差
$<1 \times 10^{-6}$	20%
$\geq 1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$	10%
$> 3 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$	5%
$> 10 \times 10^{-6} \sim 1\ 000 \times 10^{-6}$	3%

8 试验报告

报告至少应包括下列内容：

- 测定日期、环境温度、大气压力；
- 采样地点、样品编号；
- 样品名称；
- 测定依据；
- 测定结果；
- 测定时观察到的任何异常现象；
- 分析员和审核员姓名。

下载后请在24小时内删除
不做为商业用途，仅供技术参考
大湾检测专注压缩气体检测

附录 A
(资料性附录)
检测限的测定

A.1 方法概要

检测限是用特定的分析方法,由能够合理测量的最小响应信号求得的最低氧含量。

在仪器最小量程内配制一系列(至少 5 个)标样,通过对标样多次测定数据(至少 5 次)进行线性回归拟合得到校正曲线方程、曲线斜率、截距及截距的标准差,进而计算仪器检测限。

A.2 实例

A.2.1 仪器

赫兹电池微量氧分析仪。

在最小量程 1×10^{-6} (体积分数) $\sim 10 \times 10^{-6}$ (体积分数) 测定仪器检测限。

A.2.2 测定

在最小量程选择氧含量约为其满量程的 10%、20%、40%、60%、80% 的 5 组氮中氧标样,对标样进行测定,结果见表 A.1。

表 A.1 标样测定结果

标样值 x_i (体积分数)/ 10^{-6}	测量值 y_{ij} (体积分数)/ 10^{-6}					测量平均值 y_i (体积分数)/ 10^{-6}
8.28	8.31	8.30	8.29	8.28	8.28	8.29
5.23	5.26	5.25	5.24	5.23	5.23	5.24
3.22	3.21	3.22	3.24	3.24	3.25	3.23
1.98	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98
0.95	0.96	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95

A.2.3 计算

A.2.3.1 假定仪器的响应与氧含量之间的函数关系为线性函数,函数方程式见式(A.1):

$$y = ax + b \quad \text{……………(A.1)}$$

式中:

i —— 配制的标样数,本例中 $i=5$;

y_i —— 标样 i 的 n 次测量值的平均值,本例中 $n=5$;

x_i —— 第 i 个标样中的氧含量;

a —— 回归方程的斜率;

b —— 回归方程的截距。

A.2.3.2 由表 A.1 的测量数据,分别按式(A.2)和式(A.3)计算 a 、 b ;

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (A.2)$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

\bar{x} —— x_i 的平均值；

\bar{y} —— y_i 的平均值。

A.2.3.3 将 a 、 b 值带入式(A.1)计算仪器响应的拟合值($\hat{y}_i = b + a x_i$)和残差($y_i - \hat{y}_i$)。

A.2.3.4 由式(A.4)、式(A.5)计算回归方程截距的标准差 s_b ：

$$s_b = \left(s_y^2 \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \dots\dots\dots (A.5)$$

A.2.3.5 由式(A.6)计算仪器检测限：

$$x_L = (y_L - b) / a = t_{(\alpha, n)} s_b / a \dots\dots\dots (A.6)$$

式中：

x_L —— 仪器检测限；

y_L —— 仪器能够合理测量的最小响应信号；

a —— 回归方程的斜率；

b —— 回归方程的截距；

s_b —— 回归方程截距的标准差；

$t_{(\alpha, n)}$ —— t 分布表中自由度(r)= $n-2$ 时的 t 值(本例 $t=10$)。

A.2.3.6 计算结果见表 A.2、表 A.3。

表 A.2 平均值、拟合值和残差

标样值 x_i (体积分数)/ 10^{-5}	测量平均值 y_i (体积分数)/ 10^{-5}	拟合值 \hat{y}_i (体积分数)/ 10^{-5}	残差 $(y_i - \hat{y}_i)$ (体积分数)/ 10^{-5}
8.28	8.29	8.293 877 717	-0.001 877 717
5.23	5.24	5.240 315 81	0.001 684 16
3.22	3.23	3.227 968 505	0.004 031 495
1.98	1.98	1.986 520 397	-0.002 520 397
0.95	0.95	0.955 317 534	-0.001 317 534

表 A.3 斜率、截距和检测限

项目	结果
回归方程的斜率 a	1.001 167 829
回归方程的截距 b	0.004 280 96
仪器检测限 x_L (体积分数)/ 10^{-6}	0.03

下载后请在24小时内删除
不做为商业用途，仅供技术参考
大湾检测专注压缩气体检测

中华人民共和国
国家标准
气体中微量氧的测定 电化学法
GB/T 6285—2016

*

中国标准出版社出版发行
北京市西城区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址: www.spc.org.cn
服务热线: 400-168-0010
2016年12月第一版

*

书号: 155066 · 1-54226

版权专有 侵权必究



GB/T 6285-2016

下载后请在24小时内删除
不做为商业用途, 仅供技术参考
大湾检测专注压缩气体检测