



中华人民共和国国家标准

GB/T 18403.3—2014/IEC 61207-3:2002

气体分析器性能表示 第3部分：顺磁氧分析器

Expression of performance of gas analyzers—
Part 3: Paramagnetic oxygen analyzers

(IEC 61207-3:2002, IDT)

2014-09-03 发布

2015-02-01 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

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 程序说明 4

 4.1 基本辅助单元和设备的性能 4

 4.2 与性能指标相关的附加说明 5

 4.3 与性能指标相关的重要项目 5

5 合格试验程序 6

 5.1 引言 6

 5.2 试验程序 7

附录 A (资料性附录) 干扰气体 12

附录 B (资料性附录) 试验气体中水蒸气的处理方法 17

参考文献 19

前 言

GB/T 18403《气体分析器性能表示》已经或计划发布以下部分：

- 第1部分：总则；
- 第2部分：气体中氧(采用高温电化学传感器)；
- 第3部分：顺磁氧分析器；
- 第6部分：光度分析器。

本部分为 GB/T 18403 的第3部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20000.2—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 IEC 61207-3:2002《气体分析器 性能表示 第3部分：顺磁氧分析器》。

与本部分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 19001—2008 质量管理体系 要求(ISO 9001:2008, IDT)

为了方便使用,本部分做了下列编辑性修改：

- 补充 IEC 61207-3 勘误表 1 和勘误表 2 的内容。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由中国机械工业联合会提出。

本部分由全国工业过程测量和控制标准化技术委员会(SAC/TC 124)归口。

本部分起草单位：中国仪器仪表行业协会、南京分析仪器厂有限公司、聚光科技(杭州)股份有限公司、重庆川仪分析仪器有限公司、北京北分麦哈克分析仪器有限公司、北京市计量检测科学研究院、上海市计量测试技术研究院、华东理工大学、北京分析仪器研究所。

本部分主要起草人：马雅娟、徐淮明、王森、朱仲文、曲长虹、陈岚、沈正生、张维冰、娄兴军。

引 言

顺磁氧分析器只对分压有感应,而不对体积浓度有反应,被广泛用于工业、实验室和其他领域。在参比压力下,分析器的额定测量范围在 0%~1%和 0%~100%之间。

仅少数气体具有顺磁性(例如:氧、一氧化氮和二氧化氮等)。氧具有很强的顺磁磁化率(见附录 A),基于氧的这一特性,在大多数工业应用中,可设计成具有高特异性的分析器,例如测量高本底碳氢化合物中的氧含量。

关于氧顺磁性测量技术有许多不同的描述,但目前市售分析器主要采用以下三种方法:

- 自动零平衡(磁力机械式);
- 热磁或磁风;
- 压差(或 Quincke)法。

这些方法都要求样气清洁和干燥,通过升温等改进措施,使在低温情况下容易冷凝的样气能进行分析。

基于上述原因,在测量前应对样气进行适当处理。

气体分析器性能表示

第3部分：顺磁氧分析器

1 范围

GB/T 18403 的本部分适用于三种主要方法，这三种方法已在引言中介绍。本部分涉及基本辅助单元及用于室内外安装的分析器。

注：关键的安全要求需要系统补充说明，本部分分析器技术性能不包含这部分内容。

本部分的目的是：

- 规定了测量样气中氧的顺磁性气体分析器功能特性的术语和定义；
- 统一该类分析器功能特性及其验证方法；
- 规定了功能特性测定时应进行的试验内容和试验方法；
- 为 ISO 9001 质量管理标准的应用提供基础文件。

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 17214(所有部分) 工业过程测量和控制装置工作条件

GB/T 18403.1—2001 气体分析器性能表示 第1部分：总则 (IEC 61207-1:1994, IDT)

GB/T 19768—2005 过程分析器试样处理系统性能表示 (IEC 61115:1992, IDT)

ISO 9001 质量管理体系 要求 (Quality management systems—Requirements)

3 术语和定义

GB/T 18403.1—2001 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

磁化率 magnetic susceptibility

试验物质的磁场强度与真空条件下磁场强度的变化量的测量，见公式(1)。

$$X = \frac{H^1 - H}{H} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——磁化率，无量纲；

H ——真空状态下的磁场强度，单位为安培每米 ($A \cdot m^{-1}$)；

H^1 ——试验物质中的磁场强度，单位为安培每米 ($A \cdot m^{-1}$)。

3.1.1

顺磁性物质 paramagnetism

能增加磁场强度的物质 ($X > 0$)。

3.1.2

反(逆)磁性物质 diamagnetism

能衰减磁场强度的物质 (因 $H^1 < H$ ，所以 $X < 0$)。

3.1.3

磁化率系数 specific magnetic susceptibility

磁化率的比率,见公式(2)。

$$X_s = \frac{X}{D} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_s ——磁化率系数,单位为立方厘米每克($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

D ——在 273.15 K(0 °C)、101.3 kPa(1 bar)条件下,被测物质的密度,单位为克每立方厘米($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

3.1.4

摩尔磁化率 molar magnetic susceptibility

摩尔磁化率是磁化系数乘以被测物质的分子量,见公式(3)。

$$X_m = X_s \cdot M \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_m ——摩尔磁化率,单位为立方厘米每摩尔($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

M ——摩尔质量,单位为克每摩尔($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)(氧为 $M=32$)。

注 1: 电子以两种方式决定物质的磁性:

——可以把一个电子看作是带负电荷的小球,其自转产生一个磁矩;

——电子围绕原子核运动也将产生一个磁矩。

“自旋矩”和“轨道矩”组合在一起,造成单个原子或离子磁性的产生。

顺磁材料主要的磁矩来自于不成对电子。轨道电子的构型和它们的自旋方向决定了氧分子的顺磁性,并从大多数其他气体中区分出来。

注 2: 当顺磁性气体置于外部磁场内时,气体内部的磁通量远远大于其真空时的磁通量,这样,顺磁性气体就会被吸引到磁场最强区域。反之,含有磁性偶极子的反磁性物质抵消了一些外部磁场的磁力线,使得反磁性气体受到磁力线的排斥。

注 3: 氧的摩尔磁化率与绝对温度成反比。氧的摩尔磁化率通过公式(4)计算。

$$X_m = (1\,010\,557/T) \times 10^{-6} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \text{ (仅限于氧)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

注 4: 从物理和无机化学教科书中可完全了解顺磁性和逆磁性。本部分中顺磁性氧分析器的说明只是给用户一个简单的对其物理性能应用的了解。

3.2

自动零平衡分析器 automatic null balance analyzer

这种类型分析器的工作遵循顺磁氧分子从非均匀磁场区域置换低压气体或逆磁性气体(见图 1)。

测量池中通常有两只充氮的玻璃球构成的哑铃,哑铃悬挂在位于磁极部位的扭力带上。测量池必须放置在磁路中。当氧分子进入测量池时,通过被磁场最强部位吸引的氧分子产生一个力加在哑铃上使哑铃偏转。利用光杠杆、反馈线圈和适当的电子线路,可完成与氧浓度成比例的输出。传感器通常保持在恒温下以防止磁化率随温度变化而引起测量误差。另外,高温传感器有助应用于不特别干燥的样气。一些分析器的传感器设计为可在超 373.15 K(100 °C)温度下工作,这一进步促进了低温下有冷凝物的样气的应用。

3.3

热磁(磁风)分析器 thermomagnetic(magnetic-wind) analyzers

此类分析器根据磁化率与温度的关系产生一股磁感应气流,其气体流量可通过流量传感器测量。样气进入分析室时在入口处被分成两路(见图 2)。

两股气流在出口处汇合。连接管位于两股气流的中央,流量传感器应绕在其上。连接管的一端置于强磁体的非均匀磁场中。流量传感器上缠绕两根金属线圈,第一线圈的一半由电流加热至大约 353.15 K(80 °C)。磁场吸引冷的氧分子使之进入中央连接管并被加热,氧分子的磁化率降低,更多冷

的氧分子被吸入继续进入连接管。含氧样气在第一个线圈(它位于磁场区域)的横向连接管中产生流动,而第二线圈的温度并不受横向流量的影响。这两个线圈是由热敏导线(例如:铂线)绕制的,并且构成惠斯通桥路(Wheatstone),电桥产生的不平衡电流与样气中氧的分压近似成正比例关系。

现在有更多的分析器使用更准确的测量元件,如采用环型电阻代替两个线圈的流量传感器,并增加温度控制以减小环境温度的影响。

由于这种方法依赖于热传导,背景气的热导率将影响氧的读数,因此背景气的组成必须已知。一些分析器利用进一步的补偿设备能够给出一级校正。

热磁分析器不能产生严格的线性输出,需要辅助信号处理过程才能变成线性输出。

3.4

压差分析器 differential pressure(Quincke) analyzers

这类分析器是利用参比气体(例如:氮气)建立的气动平衡系统。参比气体的气流在测量池的入口被分成两路,这些气流在参比气体出口处汇合,并在此导入样气。压差传感器(或微流传感器)安装在两路参比气流之间能够检测到任何不平衡状态。磁场被安装在接近参比气体出口处的支路上,使样气中的氧被吸入到支路内形成压差,并被压力传感器检测(见图3)。

压差分析器不依赖背景气的热传导率,传感器只和参比气接触,故样气对传感器的腐蚀性极小。一些仪器使用脉冲磁场来提高灵敏度,或用某种设计以补偿振动带来的影响。

3.5

危险区域 hazardous area

有可能放出可燃气体、蒸气或粉尘的区域,在此区域电子设备的使用受到限制。

3.6

必要辅助单元 essential ancillary units

必要的辅助单元是缺少它分析器无法工作的单元(例如:校准系统、标准气系统和取样系统)。

3.6.1

取样系统 sample systems

图4和图6为典型取样系统。取样系统的详细要求见GB/T 19768—2005。

取样系统是系统的组成部分,安装在面板或分析室内。以这种方式将样气从取样点输送到分析器的目的是使样气获得可靠的测量,取样系统组件包括:

- 压力调节器;
- 流量计;
- 过滤装置;
- 泵;
- 阀(手动和/或电动控制);
- 捕获器或分离器;
- 冷却器;
- 加热器;
- 干燥装置;
- 净化装置。

为使分析器满足技术规范中规定的额定工作范围要求,取样系统一般由制造商或用户设计。根据过程中样气条件设计系统,样气压力、温度、含尘量和其他气体及蒸气的压力变化将影响最终的取样系统的设计。

3.7

样气露点 sample dew point

样气的露点用K表示,温度在露点或其以下会发生冷凝。

分析器应在样气露点以上至少 5 K 的条件下运行,以防止冷凝发生。

注:分析器入口处出现冷凝通常会引起故障,水蒸气或其他蒸气冷凝的形成取决于样气的性质。

3.8

参比气 reference gas

压差(或 Quincke)法分析器需要已知恒定组分的参比气,通常采用纯氮气。参比气中可能含有氧,对抑零产生一定的影响,但是当测量高浓度氧气时是有益的,可以减少大气压的影响。

4 程序说明

GB/T 18403.1—2001 中详细描述了程序说明,包括:

- 工作和贮存要求;
- 测量和输出信号的范围的说明;
- 误差极限;
- 推荐的参比值和影响量的额定范围(见 GB/T 17214.1—1998)。

本部分规定了主要辅助单元和装置的要求。详细叙述了性能附加特性的说明和有关顺磁分析器性能的重要方面。

4.1 基本辅助单元和设备的性能

4.1.1 取样系统

规定取样系统提供的样气应在分析器影响量的额定范围内。

注 1:取样系统的简单组件可包含在分析器内。样气流量计、样气流量调节器、旁路流量计、旁路流量调节器和样气过滤器通常是分析器的一部分。

注 2:如果某一系统组件包含在分析器内,其影响量的额定范围要小于取样系统在外的分析器。

除分析器响应时间外,取样系统也会增加延迟,因此应规定取样系统的响应时间。

在系统说明书中应考虑到样气流的化学成分,特别需要采取措施的是易燃样气、有毒或腐蚀性样气。

一些材料具有渗透氧的特性(例如:硅酮)应避免使用。取样系统的部件应清洁,以防止氧气与杂质产生有害反应。

4.1.2 维护设备

顺磁氧分析器要求有安装后校准的设备,一般要求有瓶装校准气和压力调节设备。另外,对于压差(或 Quincke)法分析器来说,要求提供参比气的设备。

注:零点校准通常使用氮气。量程气是已知浓度的氮中氧,一般约为测量范围的 80%,由于相对湿度变化空气中氧气含量在 20.64%~20.95%之间。因此,含氧量 20.95%干燥空气或仪表空气可用于量程校准。如果样气的含氧量太高,通常用 100%的氧气作为量程气。

4.1.2.1 校准气和参比气压力的额定范围

对分析器来说校准气和参比气的压力应在样气压力的额定范围内,以防止顺磁传感器可能出现损坏。

4.1.2.2 校准气和参比气流量的额定范围

对分析器来说校准气和参比气流量应在样气流量的额定范围内,为了使误差最小,参比气体流量应设置成与样气流量相同。较高的校准气和参比气流量可能损坏顺磁传感器。

4.2 与性能指标相关的附加说明

下列条款补充了 GB/T 18403.1—2001 详细内容,明确规定了顺磁分析器的性能或其对特殊应用的适用性。根据分析器设计内容和应用,某些附加条款可以省略。

4.2.1 确定危险区域等级,通用的分析器不适合安装在危险区域。

4.2.2 如果样气含有易燃气体或蒸气,需通过特别设计的分析器取样,并以安全的方式排放。

4.2.3 如果样气有毒,应规定特殊的技术维护说明以保证在无泄漏情况下操作。同时安装分析器应考虑到样气的排放、回收处理或其他处理方法。

4.2.4 应考虑分析器的状态,在固定安装时,分析器应垂直放置,使任何由于倾斜造成的误差减至最小程度。对于移动的装置(例如:船)应规定倾斜的额定范围。

4.2.5 应考虑分析器对振动的敏感性。如果使用时振动幅度超出分析器额定范围,建议安装减振装置。

4.2.6 应考虑分析器和其取样系统的响应时间。通常分析器的响应时间小于取样系统响应时间,因此,响应时间应依据取样系统来设计。

注:一些顺磁分析器可设计有调节样气流量和旁路流量的取样系统。

4.3 与性能指标相关的重要项目

尽管已包括在 GB/T 18403.1—2001 中,下列条款是对顺磁氧分析器的特殊说明。

4.3.1 环境温度的额定范围

4.3.2 样气温度的额定范围

注:氧的磁化率与温度有关,且测量值会产生大的误差,除非分析器设计带有温度补偿的传感器。事实上,顺磁传感器的温度取决于环境温度和气体温度。分析器通常使用带有温度控制的传感器(除温度补偿以外),使样气温度变化和环境温度变化的影响减至最低程度。简单的分析器可能没有温度控制传感器,在这种情况下,应考虑环境温度和样气温度的影响,在测量前校准。

4.3.3 环境压力的额定范围

注:测量值取决于样气压力。如果分析器排气到大气中使在传感器内样气与外界压力相同时,气压大小的变化将导致测量值出现误差。对于测量值与样气压力成正比例的分析器(自动零平衡分析器)来说,误差(ΔO_m)以氧气读数表示,见公式(5)。

$$\Delta O_m = \frac{P_m - P_c}{P_c} \times O_m \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

O_m ——测量时氧的读数,%;

P_m ——测量时的绝对环境压力,单位为千帕(kPa);

P_c ——校准时的绝对环境压力,单位为千帕(kPa)。

通常制造商提供压力补偿单元以减小误差。

4.3.4 样气压力的额定范围

如果样气返回到工艺过程中(假设过程压力在样气压力的额定范围内),过程压力的变化会引起类似的误差。

通常过程分析仪器的制造商提供样气压力补偿单元以减小误差。

4.3.5 样气流量的额定范围

根据预期的样气流量调整校准流量,使样气流量造成的示值误差减至最低程度。

4.3.6 样气露点的额定范围

为增加性能的可靠性,样气应在样气露点的额定范围以内。在潮湿的情况下和干燥情况下测量,会出现示值上的差别。

注 1: 如果样气露点的额定范围相对于分析器是低的,那么取样系统不得不从样气中去除水蒸气。例如,通过取样系统去除样气中 10% 的水蒸气,则氧的示值将为潮湿情况下的 100/90 倍。

注 2: 一些氧分析器被设计控制传感器温度在(333.15~393.15)K(60℃~120℃)的范围之内。这就使潮湿的样气能够可靠的分析。例如,在 294.15 K(21℃)时样气水蒸气达到饱和状态,其含水蒸气大约为 2.5%。对于分析器其内部传感器被控制在 333.15 K(60℃)时,潮湿样气通常在样气露点的额定范围之内。然而,样气的含水量与测量前去除水分的干样气相比将在测量时产生体积误差。

4.3.7 样气颗粒物含量的额定范围

顺磁氧分析器通常要求样气相对清洁以确保能可靠工作。规定了每立方米的颗粒物含量的额定范围(mg/m^3)和最大尺寸不能超过微米级(μm)。

4.3.8 干扰误差的额定范围

注: 顺磁氧分析器是设计用来专门测量样气中磁性的。氧具有高的磁化率,因此这种测量具有鲜明的特点,附录 A 中给出了其他一些常用气体对分析器的干扰,尤其,氮氧化物具有很强的交叉干扰性。

一些氧分析器的干扰来自气体本身性质,而不是磁化率。例如,高导热性的气体可导致磁风分析器示值的误差,即使先进的分析器具有部分补偿作用。

水蒸气含量应在样气露点的额定范围内(见 4.3.6),除了由于体积影响而造成的误差外,各种干扰误差都可能出现。

4.3.9 线性误差的额定范围

一些分析器本身固有很小的线性误差。

4.3.10 其他额定范围

在 GB/T 17214 系列标准中规定了气候条件、机械条件和电源条件的影响量的额定范围。另外,附近磁性物质的存在可能影响顺磁氧分析器。

5 合格试验程序

5.1 引言

本条款给出的试验适用于由制造商提供的整套分析器,包括保证其正常运行的主要辅助设备。在试验前,由制造商安装,或按照其说明书安装。

5.1.1 试验设备

用于验证顺磁氧分析器性能指标的试验设备如下:

- 制备所需试验气体的气体混合设备(可使用认证合格的校准气);
- 在要求的压力、流量和温度条件下,设备提供试验气体到分析器,该气体必须可控制以确保响

应时间的测量；

- c) 测定干扰误差的设备,包括可控制温度的鼓泡器,用于测量水蒸气的影响；
- d) 需要一个环境试验设备,测定相应影响量的误差,如温度、相对湿度等；
- e) 测定供电电压和供电频率变化以及电源中断等影响量的设备；
- f) 测定电磁对磁化率产生影响误差的设备,也具有测定辐射的设备；
- g) 测定振动下的影响误差的设备。

图 5 为干燥气体的常用试验配置。

5.2 试验程序

在 GB/T 18403.1—2001 中说明了以下相关的试验程序：

- 固有误差；
- 线性误差；
- 重复性误差；
- 输出波动；
- 漂移；
- 延迟时间、上升时间和下降时间；
- 预热时间；
- 偏差(影响误差)；
- 干扰误差。

用于校准分析器性能的所有辅助设备都应保持在参比条件下。

下面给出的是顺磁氧分析器要求的补充试验。

5.2.1 干扰误差

在试验前制造商和用户之间就试验值和干扰误差的描述达成一致意见。

制造商有义务指出组分(和其浓度)和根据经验预测的参数,以规定干扰不小于最低检测浓度。如果不带压力补偿,干扰将包含样气压力。

干扰误差的测定首先是向分析器输入校准气,接着输入含有最高预期浓度干扰组分的试验气体,然后输入其浓度一半的试验气体,其余组分与校准气相同。

如果预计干扰误差在测量范围内没有较大变化,可以使用零点气。

每项试验重复三次,记录并确定平均误差,换算成被测组分的相应浓度。

5.2.2 潮湿样气

如果需要在露点的额定范围内进行试验,或测量由于水蒸气造成的干扰误差,将涉及以下内容。

在稀释达到允许量后用在 5.2.1 中叙述的相同方法测定水蒸气的干扰。制备已知水蒸气浓度的气体需要专门的设备,见图 7 说明。

从水蒸气或其他可凝聚蒸气的加入点到分析器样气入口的所有管路系统温度都必须保持在露点以上。

参比条件针对干燥试验气体。

对于分析器在高露点条件下需要的试验,鼓泡器、样气管路和控温箱都应能在高温条件下工作。在 273.15 K~373.15 K(0℃~100℃)范围内按公式(B.1)可以计算出上述水蒸气的分压。

5.2.3 滞后时间、上升时间和下降时间

在测定这些响应时间时,考虑样气管路和组分的影响是最重要的,应确定分析器样气入口处的额定

流量,通常额定响应值要求样气流速达到其额定流速的最大值,如果这种功能适用于分析器,同样适用于旁路流量。

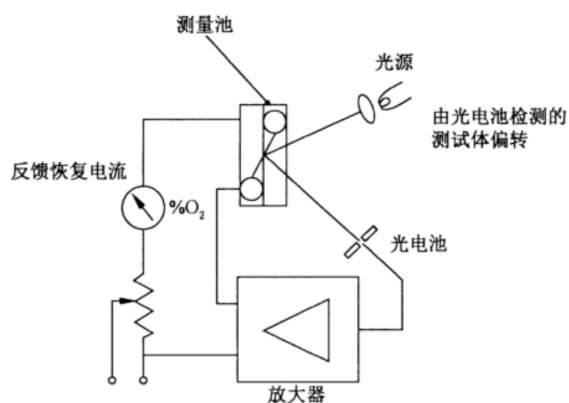


图 1 电流反馈的磁力自动平衡系统

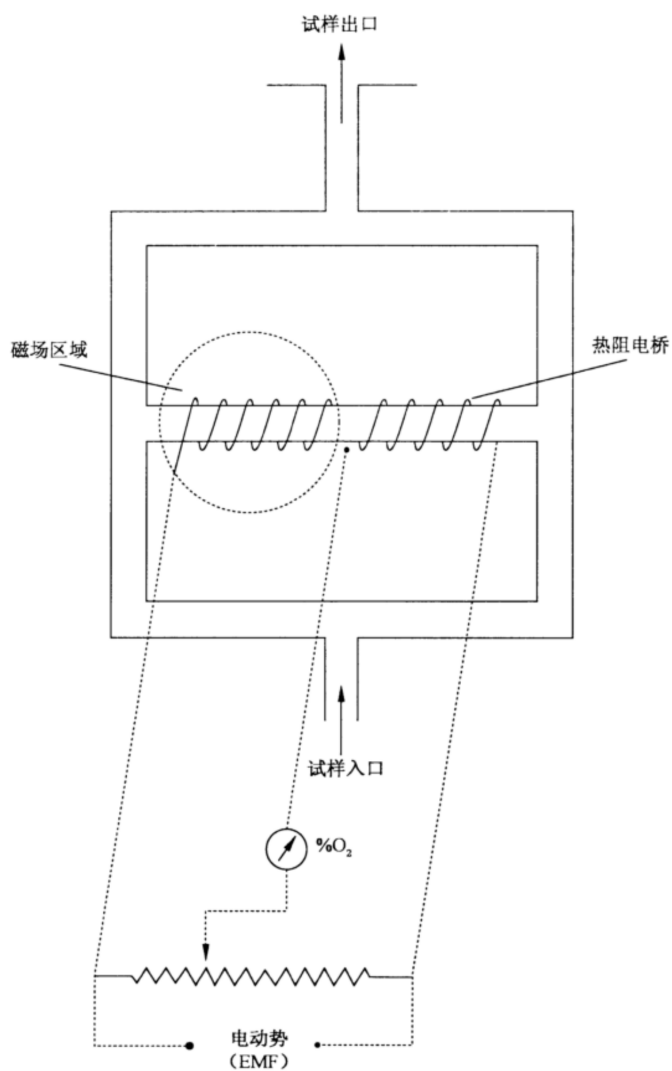


图 2 热磁氧传感器

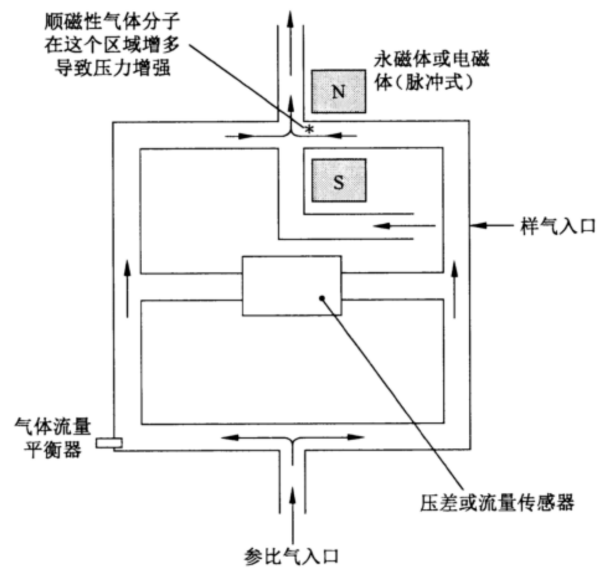


图3 压差式氧传感器

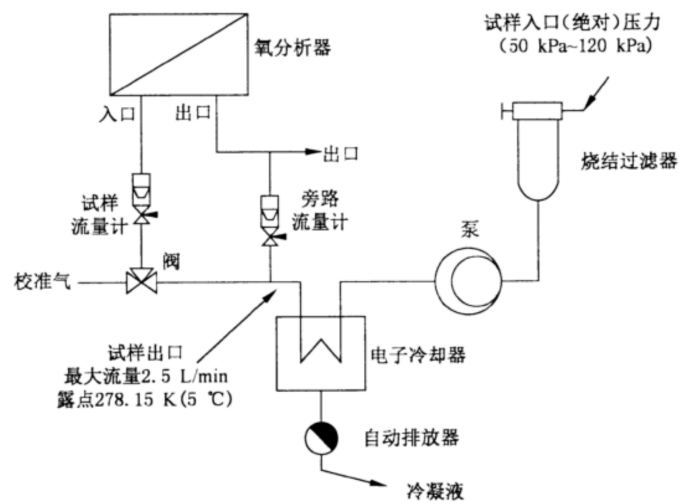
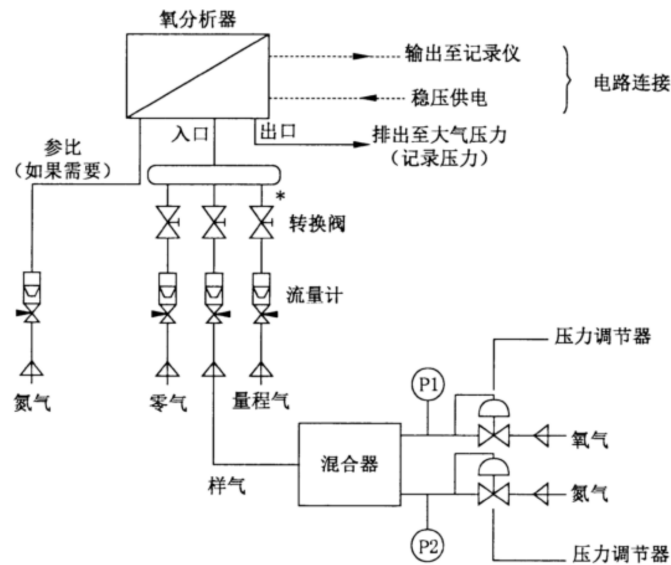


图4 典型取样系统——带有抽气泵的样气过滤和干燥系统



• 管路系统尽可能减少死体积以避免响应时间测量误差。

图 5 常规检测配置图——干燥气

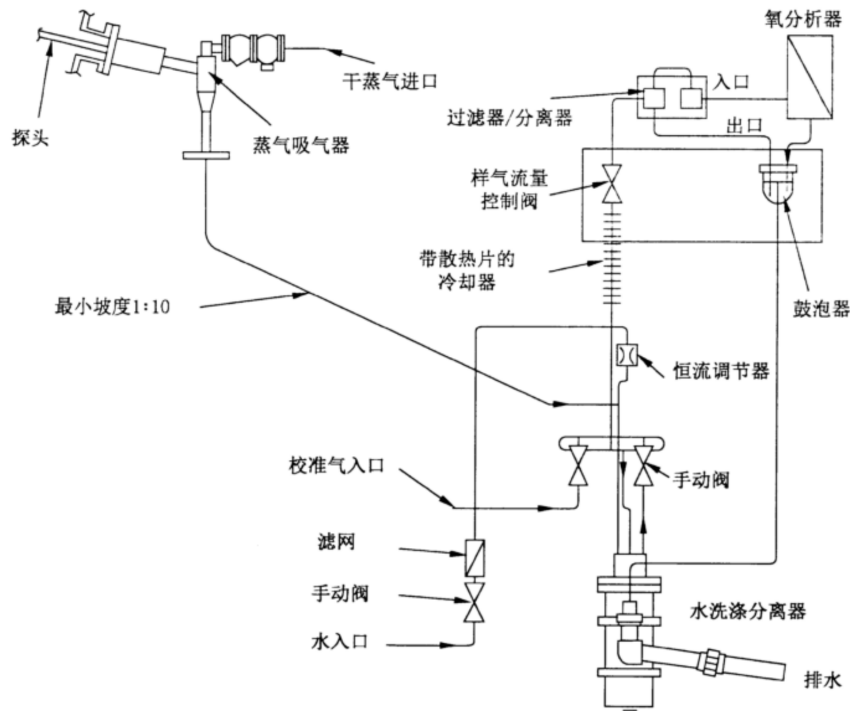
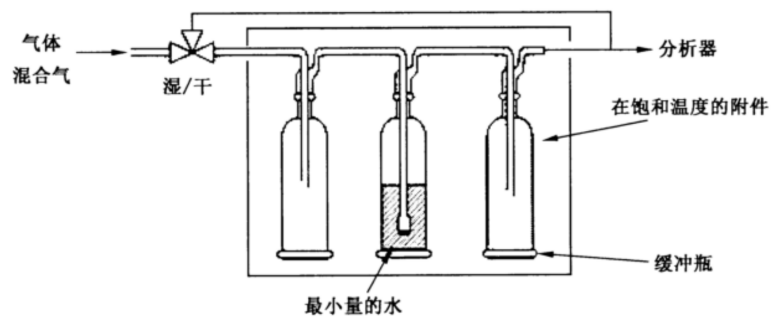


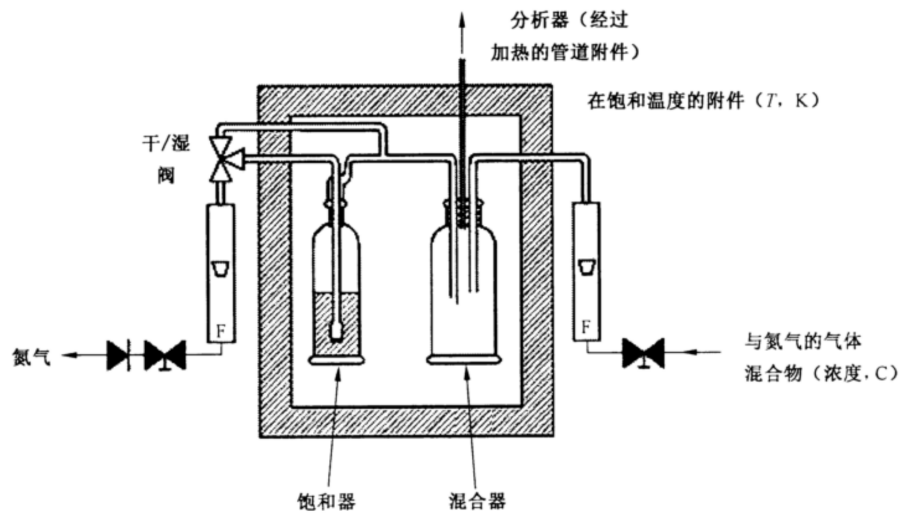
图 6 典型取样系统——用水洗涤湿样气的蒸气抽吸系统



注 1: 仅当温度在 273 K 以下时放入缓冲瓶;

注 2: 需要长平衡时间。

a) 提供水蒸气到取样系统的简易鼓泡器



注: 管道结构/组件使用不锈钢、玻璃或 PTFE。

b) 提供高浓度水蒸气或避免平衡时间过长的装置

图 7 提供样气和水蒸气到分析系统的试验装置

附 录 A
(资料性附录)
干扰气体

氧气是一种顺磁性气体,可被磁场吸引;实际上其他绝大多数气体都是逆磁性的,被磁场排斥。通常顺磁氧分析器用氮气校准零点的和用氧气校准满度,要想得到高准确度测量值应用背景气来校准补偿零点偏移,下表给出了许多常用气体的校正系数。所给定的一些值是经过其他测量方法计算出来,因此这些值应作为相对值来考虑,而不是绝对值。

例 1:分析器用氮气作为零点和氧气作为量程气来校准,当 100%CO₂ 通过时,显示读数为-0.30% O₂,如果要测定二氧化碳中的氧气含量,那么此时存在一个误差。可用两种方法补偿这种误差。

- a) 用二氧化碳作为零气;
- b) 用氮气作为零气,但是设置零点偏移量使它等于并相反于背景气(即,+0.30%O₂)。

例 2:

如果背景气为混合物,则用零点误差各个比例的总和计算零点偏移。假设用氮气做零气,背景气用 12%CO₂、5%CO、5% n-C₈H₁₈、78%N₂,则零点偏移为:

$$12\%CO_2 = (-0.30) \times 12\% = -0.04$$
$$5\%CO = 0.07 \times 5\% = +0.00$$
$$5\%n-C_8H_{18} = (-2.78) \times 5\% = -0.14$$
$$78\%N_2 = 0.00 \times 78\% = +0.00$$
$$\text{总计} = -0.04 + 0.00 - 0.14 + 0.00 = -0.18$$

在这个例子中,零点调整到+0.18。

作为选择,参照例 1,可将实际背景气作为零气。

注 1: 二氧化氮与四氧化二氮平衡共存。在 253.15 K(-20 ℃)到 403.15 K(130 ℃)之间,随温度变化它们相对比例变大。因为二氧化氮是顺磁性的,四氧化二氮是逆磁性的,所以平衡气体的相对摩尔磁化率也是变化的。下列表格是在温度为 408.15 K(135 ℃)时二氧化氮的摩尔磁化率。所估算的在 333.15 K(60 ℃)时的零点偏移很大程度上依据在 333.15 K(60 ℃)时二氧化氮和四氧化二氮的平衡比。

注 2: 下列表格是温度在 333.15 K(60 ℃)时,且假设通过 100%干扰气体时的零点误差。分析器制造商或许可提供其他温度下或表中没有列入气体的数据。

摩尔磁化率基本上与逆磁性物质的温度无关,而且是负值。在这个表中只有三种气体是顺磁性的,且摩尔磁化率为正值,他们是氧气、二氧化氮和一氧化氮。在这些气体存在的情况下,摩尔磁化率的值取决于温度[见公式(4)],而且所给出的这些值除了二氧化氮温度是 408.15 K(135 ℃)外,其他均是 293.15 K(20 ℃)时的值(见上述注 1)。

表 A.1 通用气体零点校正系数

气体	分子式	摩尔磁化率 $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	零点误差(在 60 ℃时)
乙醛	CH ₃ CHO	-22.70	-0.35
乙酸	CH ₃ CO ₂ H	-31.50	-0.64
丙酮	CH ₃ COCH ₃	-33.70	-0.71
乙炔	HCCH	-20.80	-0.29
丙烯腈	CH ₂ =CHCN	-24.10	-0.40

表 A.1 (续)

气体	分子式	摩尔磁化率 $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	零点误差(在 60 °C 时)
氨气	NH_3	-18.00	-0.20
氩	Ar	-19.60	-0.25
苯	C_6H_6	-54.84	-1.41
氯化硼	BCl_3	-59.90	-1.57
溴	Br_2	-73.50	-2.02
正丁烷	C_4H_{10}	-50.30	-1.26
异丁烷	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	-51.70	-1.30
丁烯-1(乙炔基)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-41.10	-0.96
异丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-44.40	-1.06
丁炔-1	$\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_2$	-43.50	-1.03
二氧化碳	CO_2	-21.00	-0.30
二硫化碳	CS_2	-42.20	-0.99
一氧化碳	CO	-9.80	0.07
四氯化碳	CCl_4	-66.60	-1.79
四氟化碳	CF_4	-31.20	-0.63
氯气	Cl_2	-40.50	-0.94
三氯甲烷	CHCl_3	-59.30	-1.55
环己烷	C_6H_{12}	-68.13	-1.84
环戊烷	C_5H_{10}	-59.18	-1.55
环丙烷	C_3H_6	-39.90	-0.92
异丙基苯	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$	-89.53	-2.55
丁二炔	C_4H_2	-37.50	-0.84
二氯乙烯	$(\text{CHCl})_2$	-49.20	-1.22
2,2-二氟-1-氯乙烷	$\text{CClH}_2\text{-CHF}_2$	-52.40	-1.33
1,2-二氟-1,2-二氯乙烯	$\text{CFCl}=\text{CFCl}$	-60.00	-1.58
二氟二氯甲烷(制冷剂 12)	CCl_2F_2	-52.20	-1.32
二甲氧基甲烷	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	-47.30	1.16
二甲基氨	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3$	-39.90	-0.92
二甲基醚	CH_3OCH_3	-26.30	0.47
二甲基乙胺	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$	-63.60	-1.69
乙烷	CH_3CH_3	-26.80	-0.49
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-33.60	-0.71
乙胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-39.90	-0.92

表 A.1 (续)

气体	分子式	摩尔磁化率 $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	零点误差(在 60 ℃时)
苯乙烷	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	-77.20	-2.14
溴乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	-54.70	-1.40
氯乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	46.00	-1.12
乙烯	CH_2CH_2	-18.80	-0.22
乙二醇	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	-38.80	-0.88
环氧乙烷	$(\text{CH}_2)_2\text{O}$	-30.70	-0.61
乙基硫酸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$	-47.00	-1.15
氟氯溴甲烷	CFClBrH	-58.00	-1.51
氟二氯甲烷(制冷剂 21)	Cl_2CHF	-48.80	-1.21
呋喃	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	-43.09	-1.02
卤代乙烷	$\text{C}_2\text{HBrClF}_3$	-78.80	-2.19
氦	He	-1.88	0.33
正庚烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-85.24	-2.40
正己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-73.60	-2.02
氢气	H_2	-3.098	0.26
溴化氢	HBr	-35.30	-0.76
氯化氢	HCl	-22.60	-0.35
碘化氢	HI	-48.20	-1.19
硒化氢	H_2Se	-39.20	-0.89
硫化氢	H_2S	-25.50	-0.44
2-甲基丁二烯	C_5H_8	-44.80	-1.08
异丙醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-47.60	-1.17
乙烯酮	CH_2CO	-15.70	-0.12
氪	Kr	-28.80	-0.55
甲烷	CH_4	-17.40	-0.18
甲基乙酸	CH_3COCH_3	-42.60	-1.00
甲醇	CH_3OH	-21.40	-0.31
甲基-环戊烷	C_6H_{12}	-70.20	-1.91
亚甲基氯	CH_2Cl_2	-46.60	-1.14
甲基乙基酮	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	-45.50	-1.10
氟甲烷	CH_3F	-25.50	-0.44
甲基甲酸	HCOOCH_3	-32.00	-0.66
碘甲烷	CH_3I	-57.20	-1.48

表 A.1 (续)

气体	分子式	摩尔磁化率 $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	零点误差(在 60 °C 时)
甲基-异丁基-甲酸(MIBK)	$\text{C}_4 \text{H}_9 \text{COCH}_3$	-69.30	-1.88
甲基硫醇	$\text{CH}_3 \text{SH}$	-35.30	-0.76
六氟化钼	MoF_6	-26.00	-0.46
氖	Ne	-6.70	0.17
一氧化氮	NO	1 461.00	42.94
一氧化二氮	$\text{N}_2 \text{O}$	-18.90	-0.23
氮气	N_2	-12.00	0.00
二氧化氮	NO_2	150.00	20.00
正壬烷	$\text{C}_9 \text{H}_{20}$	-108.13	-3.16
正辛烷	$\text{C}_8 \text{H}_{18}$	-96.63	-2.78
氧气	O_2	3 449.00	100.00
正戊烷	$\text{C}_5 \text{H}_{12}$	-63.10	-1.68
苯酚	$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{OH}$	-60.21	-1.58
磷化氢	PH_3	-26.00	-0.46
丙烷	$\text{C}_3 \text{H}_8$	-38.60	-0.87
丙烯	$\text{CH}_3 \text{CH}=\text{CH}_2$	-31.50	-0.64
丙基胺	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{NH}_2$	-52.40	-1.33
丙基氯	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{Cl}$	-56.10	-1.45
丙烯	$\text{C}_3 \text{H}_6$	-31.50	-0.64
丙烯氧	$\text{OCH}_2 \text{CHCH}_3$	-42.50	-1.00
丙基氟	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{F}$	-52.20	-1.32
硅烷	SiH_4	-20.50	-0.28
苯乙烯	$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CH}=\text{CH}_2$	-68.20	-1.85
二氧化硫	SO_2	-18.20	-0.20
六氟化硫	SF_6	-44.00	-1.05
四氯乙烯	$\text{Cl}_2 \text{C}=\text{CCl}_2$	-81.60	-2.28
四氢呋喃	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}$	-52.00	-1.31
甲苯	$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CH}_3$	-66.11	-1.78
三氯乙烯	$\text{Cl}_2 \text{C}=\text{Cl}$	-65.80	-1.77
三氟氯乙烯	$\text{C}_2 \text{F}_3 \text{Cl}$	-49.10	-1.22
1,1,2-三氯乙烷 (制冷剂 113)	$\text{CHCl}_2-\text{CH}_2 \text{Cl}$	-66.20	-1.78
三甲基胺	$(\text{CH}_3)_3 \text{N}$	-51.70	1.30

表 A.1 (续)

气体	分子式	摩尔磁化率 $\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	零点误差(在 60 ℃时)
氟化钨	WF_6	-40.00	-0.92
氨基甲酸乙酯(尿烷)	$\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$	-57.00	-1.48
溴乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	-44.80	-1.08
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-35.60	-0.77
氟乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	-23.80	-0.55
水	H_2O	-13.00	-0.03
氙	Xe	-43.90	-1.05
二甲苯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	-77.78	-2.16
注：表中摩尔磁化率数值为示值而不是绝对值。			

附录 B

(资料性附录)

试验气体中水蒸气的处理方法

水蒸气分压计算见公式(B.1):

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{t - 280.106\ 6}{33.449 + 0.139\ 07(t - 280.106\ 6)} \quad \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

式中:

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ —— 水蒸气分压,单位千帕(kPa);

t —— 露点温度,单位开尔文(K)。

管路系统温度在 373.15 K(100 °C)以上的混合干燥气体和水蒸气来说,见图 7。

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.455MT}{(f + 0.004\ 55MT)} \quad \dots\dots\dots(\text{B.2})$$

$$C_x = \frac{Cl_x}{100}(100 - C_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \dots\dots\dots(\text{B.3})$$

式中:

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ —— 在 101.3 kPa 下最终混合气体中水蒸气的浓度,用百分数表示;

Cl_x —— 与水混合前干燥气体中组分 x 的浓度,可以使用任何单位;

C_x —— 最终混合气体中 x 的浓度,单位与 Cl_x 相同;

M —— 液体水的添加速率,用千克每单位时间表示;

f —— 干燥气体在混合点的流量,用立方分米每单位时间表示;

T —— 参照 f 时的测量温度,用开尔文(K)表示。

以图 7a)为例:

如果通过添加硫酸使水的 pH 小于 2,则酸性气体的溶解性就会降低。硫酸摩尔浓度在 0.01~0.1 范围内蒸气压的影响不超过 1%。

在饱和温度=288.15 K(15 °C)时,水蒸气的分压是:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{288.15 - 280.106\ 6}{33.449 + 0.139\ 07 \times (288.15 - 280.106\ 6)} = 1.71(\text{kPa})$$

在 103.3 kPa 压力条件下,气体穿过鼓泡器:

$$\text{浓度} = 1.71/103.3 \times 100 = 1.69\%$$

$$\text{稀释率} = 1 - 0.016\ 9 = 0.983$$

以图 7b)为例:

在饱和温度=333.15 K(60 °C)时,水蒸气的分压是 19.9 kPa。

对于干气流量为 $0.45\ \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 和流入的鼓泡器的气体流量为 $0.05\ \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,水蒸气对总压力的贡献使得后者流量在常压条件下变大:

最终气体体积流量:

$$0.05 \times \frac{101.3}{101.3 - 19.9} + 0.45 = 0.512(\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$$

稀释率:

$$\frac{0.45}{0.512} = 0.879$$

混合气中水蒸气分压:

$$\frac{19.9 \times 0.05 \times [101.3 / (101.3 - 19.9)]}{0.512} = 2.42 \text{ (kPa)}$$

混合气露点:

$$280.106 \text{ 6} + \frac{(33.449 - 0.139 \text{ 07} \times 280.106 \text{ 6}) \lg 2.42}{1 - 0.139 \text{ 07} \lg 2.42} = 293.66 \text{ (K)}$$

参 考 文 献

- [1] Van Vleck JH. Theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford University Press, 1965.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

气体分析器性能表示

第3部分:顺磁氧分析器

GB/T 18403.3—2014/IEC 61207-3:2002

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 35 千字
2015年1月第一版 2015年1月第一次印刷

*

书号:155066·1-50753 定价 24.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 18403.3-2014