

气体分析 标准混合气体
组成的测定 比较法

Gas analysis — Determination of composition
of calibration gas mixtures
— Comparison methods

本标准等同采用国际标准ISO 6143—1981《气体分析——标准混合气体组成的测定——比较法》。

比较法通常用于制备大量的、带压的标准混合气。这些标准混合气的制备方法的准确度不一定高，但是，从实用的观点出发，将混合气组分的浓度准确测定之后用于校准是很方便的。

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用比较法测定标准混合气的组成。

本标准适用于测定混合气中每一组分的浓度。但是，由于所使用的仪器的类型不同，每一浓度值的准确度可以在相当大的范围内变化。

比较法主要用于制备大量的标准混合气，以满足常规分析仪经常校准的需要。

2 原理

混合气可以用不同的方法制备。一般说来，大量使用的混合气常常采用快而不很精确的方法制备。所制备的具有一定稳定性和均匀性的混合气，其组成通过分析仪与一个或一个以上的、组成相近的标准混合气相比较而进行测定。

比较法的准确度取决于精心的分析操作，所用的分析仪器以及标准混合气的质量。

为了把分析仪的不确定度减至最小，必须进行多次测定并取统计分析结果。

3 步骤

3.1 用一个标准混合气的比较法

用一种适当的其他国家标准规定的方法，制备标准混合气E，其组成与待测混合气X相同且浓度相近，令 c_E 表示混合气E中某种组分的浓度， c_X 表示待测混合气X中相同组分的浓度。将待测混合气X和标准混合气E相继导入分析仪，由分析仪读取响应值 Y_X 和 Y_E ，计算其比率r。每一组分的浓度是r的函数，由式(1)计算：

$$c_X = c_E \cdot \frac{Y_X}{Y_E} = c_E \cdot r \dots\dots\dots (1)$$

由于实际上的限制，需要由误差计算求得最大误差。在计算误差 $\Delta c_X / c_X$ 时，应包括原标准混合气的误差和测量误差 ΔY 。 ΔY 为95%置信水平下，n次测量的平均值Y的置信区间。

在相同条件（温度、压力，如果适宜，还包括流速）下进样，且 $Y_X \approx Y_E \equiv Y$ ，则浓度 c_X 的最大相对误差由式(2)给出：

$$\frac{\Delta c_X}{c_X} < \frac{\Delta c_E}{c_E} + \frac{2\Delta Y}{Y} \dots\dots\dots (2)$$

上述计算假定分析仪响应曲线为线性且通过原点。如果分析仪不具线性响应，则比较必须使用多个标准混合气。

由于分析仪的不确定性产生的偶然误差由结果的统计分析求得。假定结果服从高斯分布，则：

$$\Delta Y = S_Y \frac{t}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots (3)$$

式中： ΔY ——为95%的置信水平时， n 次测量的平均值 Y 的置信区间；

S_Y ——测量偏差；

t ——Student - Fischer 系数。

随着测量次数的增加，结果将越逼近真值，误差影响将减至最小。

3.2 用两个标准混合气的比较法

使用两个标准混合气比较时，允许忽略分析仪响应曲线的形状。

标准混合气的组分必须与被分析混合气相同。

令 Y_i 为浓度 c_i 得到的响应值，给定 $c_1 < c_x < c_2$ ，且 c_1 和 c_2 非常接近 c_x ，则在该测量范围内，线段 AB 与分析仪响应曲线相吻合（见图1）。

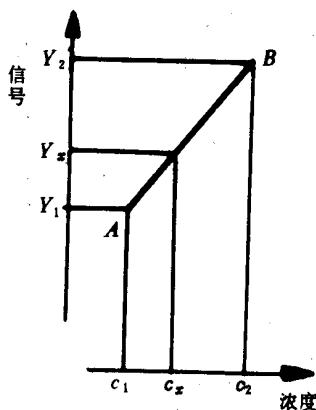


图1 信号与浓度关系图

在上述条件下，浓度 c_x 由式(4)或式(5)计算：

$$c_x = \frac{1}{S} (Y_x - Y_1) + c_1 \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{或 } c_x = c_1 + m (c_2 - c_1) \dots\dots\dots (5)$$

式中： $S = \frac{Y_2 - Y_1}{c_2 - c_1}$ ，为在所研究范围内的响应曲线的斜率；

$$m = \frac{Y_x - Y_1}{Y_2 - Y_1}, \quad 0 < m < 1.$$

浓度 c_x 的最大绝对误差由式(6)给出：

$$\Delta c_X < (1-m) \Delta c_1 + m \Delta c_2 + \frac{1}{S} [(1-m) \Delta Y_1 + m \Delta Y_2 + \Delta Y_X] \dots\dots\dots (6)$$

式中: Δc_1 、 Δc_2 、 ΔY_1 、 ΔY_2 和 ΔY_X 分别为浓度和响应的绝对误差。

考虑到
$$\frac{\Delta c_1}{c_1} = \frac{\Delta c_2}{c_2} = \frac{\Delta c}{c}$$

以及
$$\frac{\Delta Y_1}{Y_1} = \frac{\Delta Y_2}{Y_2} = \frac{\Delta Y_X}{Y_X} = \frac{\Delta Y}{Y}$$

而且
$$Y_X \approx Y_1 \approx Y_2$$

则最大相对误差由式 (7) 表示:

$$\frac{\Delta c_X}{c_X} < \frac{\Delta c}{c} + \frac{2Y_X \Delta Y}{S c_X Y} \dots\dots\dots (7)$$

式中: $\frac{\Delta Y}{Y}$ —— 分析仪响应值的测量重复性。

3.3 多点校准比较法

用多个标准混合气可以测定分析仪的响应曲线(线性或非线性),该校准方法允许在分析仪整个有效的响应范围内进行比较。为了消除对分析仪响应可能的干扰,标准混合气,以及那些被比较的混合气必须具有相同的组分,除非已知所存在的其他组分不影响分析仪响应。

校准时,需要用一定数目的混合气。由每一已知混合气测量的分析仪的响应值,统计确定响应曲线。所用标准混合气的数目,取决于分析仪的响应类型,但最少应有三个。在校准之后,当未知混合物的响应不超过(或不低于)由最高(或最低)已知浓度得到的响应值时,被比较的混合气即可按已知的分析仪响应曲线进行分析。多点校准必须的重复次数,取决于所用分析仪的工作状况。为了获得分析仪真实的代表性响应所必须的测量次数,由统计分析确定,且事前应考虑到分析仪的精密度和所要求的准确度。

附录A 给出了多点校准的实例。

附 录 A
多点校准实例
(参考件)

本例用比较法和多点校准,测定二氧化碳浓度为0~14%范围的一组标准混合气。采用非色散红外分析仪,用一组浓度已知并经核实的二氧化碳标准混合气测定仪器响应。

已知二氧化碳标准混合气的准确度为±1%,要求对未知混合气测定的总不确定度不超过二氧化碳含量的±5%。

在分析仪有效量程为0、10%、30%、50%、75%和95%处,用标准混合气测定非色散红外分析仪的响应。选择这些点是为了准确地测定分析仪的响应,得到要求的±5%的总不确定度。在经回归计算之后,绘制分析仪响应曲线,示于图A 1。仪器的响应会发生小的变化,这种变化可用标准混合气进行校正,该标准混合气的浓度与未知混合气非常接近,这些变化在任一点均须小于±2%。如果超过2%,或响应的稳定性未知,整个校准曲线每次使用时均必须重新确定。

重复三次测定标准混合气和未知样的响应值。

在本例中,标准混合气中二氧化碳的浓度为7.20%,测定结果见表A 1,未知样品的浓度 c_X 由式(A1)计算:

$$c_X = c_X^0 \cdot \frac{c_E}{c_E^0} = c_X^0 \cdot K \dots\dots\dots (A1)$$

式中: c_X^0 ——由分析仪响应曲线读取的未知样 X 的初读浓度;

c_E^0 ——由分析仪响应曲线读取的标准混合气 E 的初读浓度;

c_E ——标准混合气 E 的浓度真值;

K ——校正系数。

由表A 1,未知样品浓度的平均值为8.89%,相对于平均值的最大偏差为:

$$\frac{8.97 - 8.89}{8.89} \times 100 = 0.9\%$$

表 A1

试验号	标准混合气			校正系数	未知混合气		
	真值 %	响应值 %	初读浓度 %		响应值 %	初读浓度 %	校正值 %
1	7.20	65.6	7.20	1.000	74.7	8.86	8.86
2	7.20	65.3	7.17	1.004	74.2	8.81	8.85
3	7.20	65.0	7.13	1.010	74.8	8.88	8.97
						平均值	8.89

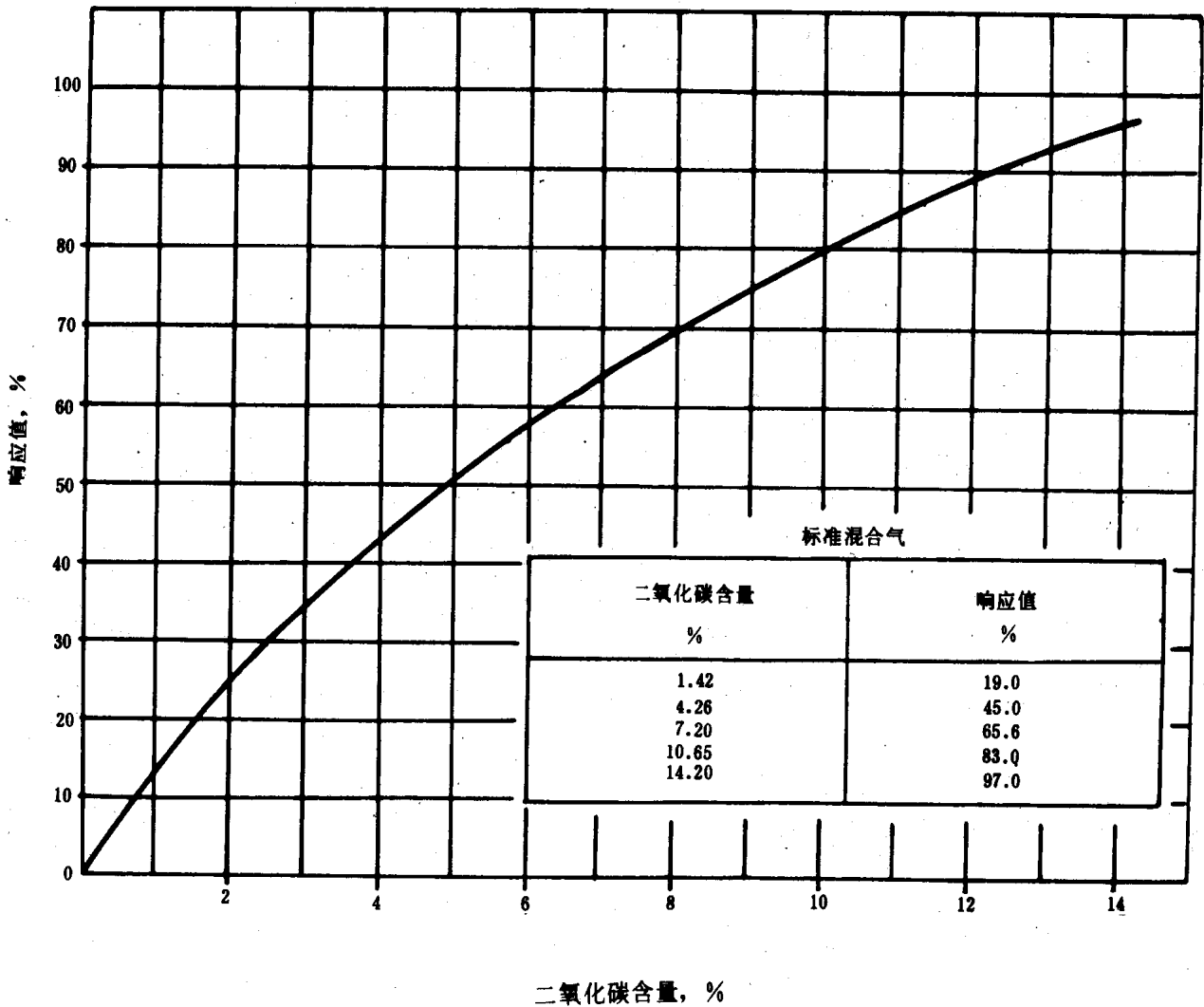


图 A1 标准混合气的响应曲线

对每一待测混合气均需重复上述步骤，必需的测定次数取决于所得重复性和再现性。在本例中，要求总不确定度不大于 $\pm 5\%$ ，故三次测定已满足要求。

附加说明：

本标准由化学工业部西南化工研究院归口。

本标准由化学工业部西南化工研究院负责起草。

本标准主要起草人何道善。