



中华人民共和国国家标准

GB/T 38386—2019

气体分析 气体中氮氧化物的测定 光腔衰荡光谱法

Gas analysis—Determination of oxynitride in gases—
The method of Cavity Ring-Down Spectroscopy

2019-12-31 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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(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、天津联博化工股份有限公司、广东华特气体股份有限公司、天津长芦华信化工股份有限公司、河南省计量科学研究院、苏州金宏气体股份有限公司、铠爱分析仪器(上海)有限公司、湖北省标准化与质量研究院、内蒙古光能科技有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、深圳供电局有限公司、四川天一科技股份有限公司武汉供气分公司。

本标准主要起草人:成雪清、王少楠、周鹏云、薛定、王绍洋、傅铸红、陈艳珊、崔学文、李于教、宋笑明、金向华、孙猛、朱玮郁、杨剑、张竞、阎文斌、方华、唐峰、沈翠平、赖晓峰、马昌宁。

气体分析 气体中氮氧化物的测定 光腔衰荡光谱法

1 范围

本标准规定了采用光腔衰荡光谱法测定气体中氮氧化物的方法原理、仪器一般要求、仪器校准要求、试验步骤、结果处理和报告。

本标准适用于气体中一氧化氮和二氧化氮含量的测定,一氧化氮含量的测定范围: $(1\sim 1\,000)\times 10^{-6}$ (体积分数)、二氧化氮含量的测定范围: $(0.1\sim 1\,000)\times 10^{-6}$ (体积分数)。本标准不适用于对吸收光谱有干扰的气体。

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 5274.1 气体分析 校准用混合气体的制备 第1部分:称量法制备一级混合气体

GB/T 5275.10 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第10部分:渗透法

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 5832.3 气体中微量水分的测定 第3部分:光腔衰荡光谱法

GB/T 18403.1 气体分析器性能表示 第1部分:总则

GB/T 33360 气体分析 痕量分析用气体纯化技术导则

3 术语和定义

GB/T 5832.3 界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

一束单波长激光进入光腔后,光束在腔镜之间来回反射振荡。当切断光源后,其能量就会随时间而衰减,衰减的速度与光腔自身的损耗(包括透射、散射)和腔内被测组分(介质)的吸收有关。对于给定的光腔,其自身的损耗为常量。光能量衰减的速度与被测组分的含量有关。被测组分的含量与其分子在光腔内的密度成正比,分子的密度由衰荡时间按式(1)确定:

$$D = \frac{1}{c \times \sigma(\nu)} \times \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_{\text{empty}}} \right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

D ——被测分子密度,与含量成正比,单位为个每立方米(个/ m^3);

c ——光速,299 792 458 m/s;

$\sigma(\nu)$ ——分子在激光频率 ν 的吸收横截面,单位为平方米(m^2);

$\tau(\nu)$ ——有吸收介质的衰荡时间,单位为秒(s);

τ_{empty} ——无吸收介质的衰荡时间,单位为秒(s)。

被测组分的含量根据式(2)确定:

$$x = \frac{D \times V}{D_0 \times V} = \frac{D}{D_0} = \frac{D}{\frac{N_A \times p \times V}{R \times T}} = \frac{R \cdot T}{N_A \times p \times V \times c \times \sigma(\nu)} \times \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_{\text{empty}}} \right) \quad \dots\dots(2)$$

式中:

x ——被测组分含量;

D_0 ——气体分子总密度,单位为个每立方米(个/ m^3);

V ——光腔池的体积,单位为立方米(m^3);

N_A ——阿伏加德罗常数, $6.022\,140\,7 \times 10^{23}$ 个/mol;

p ——光腔池中的压力,单位为帕(Pa);

R ——气体常数, $8.314\,510\, \text{Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——光腔池中的温度,单位为开(K)。

5 仪器一般要求

5.1 仪器的基本性能应符合 GB/T 18403.1 的规定。

5.2 仪器的检测限应满足待测氮氧化物含量要求。对一氧化氮的检测限为: 0.1×10^{-6} (体积分数),对二氧化氮的检测限为: 0.05×10^{-6} (体积分数)。

5.3 仪器应有调节压力和流量的装置。

5.4 仪器及配套设备应能满足环境保护(防火、防爆等)的要求。

6 仪器校准要求

6.1 应定期对仪器进行校准,建议至少两年校准一次。

6.2 当出现以下任何一种情况时,应对仪器进行校准:

- 更换、维修传感器或聚焦镜,衰荡腔和分光镜等关键元件后;
- 仪器变换使用地点;
- 对仪器响应值有任何怀疑时;
- 停机(停止通气和电)后重新开机时;
- 环境温度变化超过 $5\,^{\circ}\text{C}$ 时;
- 仪器使用说明书中的特别规定等。

6.3 校准方法:

- 应按照 GB/T 5274.1、GB/T 5275.10、GB/T 5275.11 的规定制备校准混合气体。稀释气应为与被测气体相同或其他适宜的气体;
- 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的要求进行;
- 校准用零点气应符合 GB/T 33360 的要求,其氮氧化物的含量应比仪器检测限至少低一个数量级。

7 试验步骤

7.1 采样

7.1.1 试样预处理

7.1.1.1 在向采样容器或分析仪器采样前,应对试样进行预处理,以确保采集的试样气体是清洁、干

燥的。

7.1.1.2 预处理的原则是应确保不改变试样的组成、不改变待测组分的含量。

7.1.1.3 预处理通常包括：过滤、油水分离、干燥、调节试样气体温度等。

7.1.2 采样设备

7.1.2.1 应使用无死体积或死体积小的采样阀。

7.1.2.2 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。测定低含量的氮氧化物氧含量时建议采用内抛光的不锈钢管。

7.1.2.3 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。

7.1.3 液化气体采样

高压液化气体的采样可以根据需要从气相采样或从液相采样。液化气体应经完全气化后再进行测定。

7.1.4 压缩气体采样

压缩气体采样应经减压阀减压。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。

7.1.5 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。

7.1.6 安全要求

采样中的安全要求应符合 GB/T 3723 中的规定。

7.2 测定

7.2.1 按仪器说明书开启仪器，根据气体的种类进行测定。

7.2.2 用待测气体吹扫气路系统。

7.2.3 选择待测气体的种类。

7.2.4 将仪器设定为测量状态，按仪器说明书调节气体压力和流量，测定待测气体。

7.2.5 当仪器稳定时，读取被测组分含量值。

8 结果处理

当仪器稳定时，读取气体中氮氧化物含量的体积分数。连续读两次，直到当两次读数的相对偏差满足表 1 的要求时，取两次读数的算术平均值为最终分析结果。

表 1 相对偏差要求

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

9 试验报告

试验报告至少应包括下列内容：

- 被测样品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；
 - 注明采用本标准编号等；
 - 测定条件：分析的操作参数，环境温度、气压等；
 - 测定结果：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）；
 - 测定日期；
 - 本标准中未包括的但要影响分析结果的其他内容；
 - 测定人员和审核员姓名；
 - 测定时观察到的异常及说明。
-

