团体标准《气体分析 氧含量的测定 离子流法》(征求意见稿)

编制说明

《气体分析 氧含量的测定 离子流法》标准起草小组 2023年6月

目 录

一、工作概况	1
(一) 任务来源	1
(二) 主要工作过程	
1、成立标准编制组,确定实验方案	1
2、研究建立标准方法,进行标准方法论证试验	1
3、方法验证工作	2
4、编写标准征求意见稿和编制说明	2
(三) 主要参加单位和工作组成员	2
二、标准编制的主要原则和依据	4
(一) 国外依据	4
(二) 国内依据	4
三、标准的主要内容	5
(一) 标准制定的必要性	
(二)指标项目	
(三) 指标参数的确定	
1. 应用领域	
2. 测定范围	8
3. 测定范围分段	错误!未定义书签。
4. 检出限	错误!未定义书签。
(四) 术语	
(四) 术语(五) 主要试验验证情况	8
(四) 术语(五) 主要试验验证情况	
(四) 术语(五) 主要试验验证情况1、测量原理2、气体标准物质	
(四) 术语(五) 主要试验验证情况1、测量原理2、气体标准物质3、仪器与设备	
 (四) 术语 (五) 主要试验验证情况 1、测量原理 2、气体标准物质 3、仪器与设备 4、采样 	
 (四) 术语 (五) 主要试验验证情况 1、测量原理 2、气体标准物质 3、仪器与设备 4、采样 5、分析步骤 	
 (四) 术语 (五) 主要试验验证情况 1、测量原理 2、气体标准物质 3、仪器与设备 4、采样 5、分析步骤 6、典型分析条件 	
 (四) 术语 (五) 主要试验验证情况 1、测量原理 2、气体标准物质 3、仪器与设备 4、采样 5、分析步骤 	
 (四) 术语 (五) 主要试验验证情况 1、测量原理 2、气体标准物质 3、仪器与设备 4、采样 5、分析步骤 6、典型分析条件 	
 (四) 术语 (五) 主要试验验证情况 1、测量原理 2、气体标准物质 3、仪器与设备 4、采样 5、分析步骤 6、典型分析条件 四、标准中涉及的专利	
(四) 术语	8
(四) 术语	88 88 11 11 11 12 12 12 16 16 16 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17 17
(四) 术语	8 8 11 11 12 12 16 16 16 17 17
(四) 术语	8 8 11 11 12 12 16 16 16 17 17 18
(四) 术语	8 8 11 11 12 12 16 16 16 17 17 18 18

《气体分析 氧含量的测定 离子流法》石化联合会团体标准编制说明

一、工作概况

(一) 任务来源

根据中国石油和化学工业联合会《关于印发2020年第三批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》(中石化联质发(2021)27号)要求,《气体分析 氧含量的测定 离子流法》标准制定项目列入2020年第三批团体标准制定计划。本标准由中国石油和化学工业联合会提出,由成都视艾电子科技有限公司牵头。编制工作期限为2021年~2023年。

(二) 主要工作过程

1、成立标准编制组,确定实验方案

2021年3月收到中石化联质发(2021)27号文件《关于印发2020年第三批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》后,由成都视艾电子科技有限公司组织成立了标准编制工作小组。工作小组积极着手标准制定的前期准备工作,查阅收集国内外相关文献、标准等相关资料,进行调研,编写工作方案,开展针对工业氧、医用及航空呼吸用氧、环境空气、高原供氧的氧含量测定——离子流法的开发和优化研究工作。

2、研究建立标准方法,进行标准方法论证试验

2017年2月-2020年10月,标准牵头单位成都昶艾电子科技

有限公司在上海成立三极离子流氧传感器研究实验室,完成三极离子流氧传感器的研制和测试工作,确定离子流法满足气体中氧含量的测定要求。

2021年5月-6月,标准牵头单位成都昶艾电子科技有限公司 完成验证实施细则,包括:实验时间安排、试验用气体、每次试验 次数、试验操作及结果处理表等。

2021年7月以网络会议形式召开团体标准制定启动会,该会议由成都视艾电子科技有限公司对团体标准制定计划进行介绍,由参会的8家起草单位对标准草案稿、验证实验方案、标准验证试验任务安排等进行讨论。

3、方法验证工作

2021年7月开始进行标准验证相关测试试验。

组织了7家实验室,分别为成都昶艾电子科技有限公司、中国 测试技术研究院化学研究所、西南化工研究设计院有限公司、成都 吉莱瑞科技有限公司、上海艾瓷传感器科技有限公司、朗析仪器 (上海)有限公司、飞思仪表(深圳)有限公司开展标准的试验验 证。

4、编写标准征求意见稿和编制说明

2022年9月-2023年6月根据试验结果,编制小组编制完成标准 征求意见稿、标准编制说明等材料。

(三) 主要参加单位和工作组成员

本标准主要参加单位:成都视艾电子科技有限公司、中国测试 技术研究院化学研究所、西南化工研究设计院有限公司、成都吉莱 瑞科技有限公司、上海艾瓷传感器科技有限公司、朗析仪器(上海)有限公司、四川中测标物科技有限公司、液化空气(中国)投资有限公司、飞思仪表(深圳)有限公司。

各起草单位的具体分工见表1。

表1 起草单位分工

序号	单位名称	主要工作
1	成都昶艾电子科技有限公司	负责完成工作组草案稿和编制 说明,组织各起草单位开展验 证试验及标准编写工作
2	中国测试技术研究院化学研究所、成都吉莱瑞科技有限公司	协助牵头单位编写标准草案稿, 整理征求意见稿,承担验证试验 工作
3	西南化工研究设计院有限公司、上海艾	承担验证试验工作
4	四川中测标物科技有限公司	标准气体制备
5	液化空气(中国)投资有限公司	协助牵头单位编写标准草案稿

本标准的主要起草人及其承担的工作见表2。

表2 标准起草人及其承担的工作情况列表

序号	联系人	单位	分工
1	颜怀智	成都视艾电子科技有限公司	总体负责项目方案的制定、组 织协调与草案的统稿
2	陈雅丽	西南化工研究设计院有限公司	负责配合完成起草任务
3	张婷	中国测试技术研究院化学研究所	负责草案稿的校对审核
4	邓凡锋	中国测试技术研究院化学研究所	负责配合完成起草任务
5	陈亚平	成都昶艾电子科技有限公司	负责研究思路的把关与组织协 调与实施推进
6	蒲友强	成都昶艾电子科技有限公司	负责研究方案的制定与组织协 调
7	唐烜东	成都视艾电子科技有限公司	负责试验数据分析
8	陈行柱	飞思仪表 (深圳) 有限公司	负责配合完成起草任务
9	潘义	中国测试技术研究院化学研究所	负责研究思路的把关与组织协 调与实施推进
10	曹文广	四川中测标物科技有限公司	负责配合完成起草任务
11	刘立	成都吉莱瑞科技有限公司	负责配合完成起草任务
12	李军良	上海艾瓷传感器科技有限公司	负责配合完成起草任务

13	李建浩	朗析仪器(上海)有限公司	负责配合完成起草任务
14	王维康	中国测试技术研究院化学研究所	负责草案稿的校对审核
15	周小琴	液化空气(中国)投资有限公司	负责草案稿的校对审核
16	般昊	液化空气(中国)投资有限公司	负责草案稿的校对审核

二、标准编制的主要原则和依据

本标准严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分:标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分:试验方法标准》和中国石油和化学工业联合会团体标准的编制要求进行编制。

本标准制定本着"先进性、科学性和适用性"原则,制定过程做到统一、协调、优化、规范,同时确保方法的准确性、适用性、可行性,既符合国内外发展的需要,也满足国内目前的实际情况,应有利于离子流法在工业氧、医用及航空呼吸用氧、环境空气、高原供氧的氧含量分析中的市场推广。

(一) 国外依据

该标准项目前没有对应的国际标准或国外先进标准。

(二) 国内依据

GB/T 3863-2008《工业氧》提到"允许采用离子流法等仪器分析方法测定氧含量",指出了离子流法可以用于高含量氧的测定,但 GB/T 3863 标准并未给出具体的分析方法。GB/T 6285-2016《气体中微量氧的测定 电化学法》给出 0.01×10-6(体积分数)~1000×10-6(体积分数)范围内的离子流法测定氧含量的方法标准。目前国内没有有关氧含量在>1000×10-6(体积分数)~99.999×10-2(体积分数)之间的离子流测定方法。因此,本标准填补了高浓

度氧含量测量方法的空白,可以作为 GB/T 6285-2016 的有效补充,可以有效支撑 GB/T 3863-2008《工业氧》产品标准。

标准项目牵头单位成都视艾电子科技有限公司气体分析中拥有大量的关于离子流法的研究和应用经验,相关产品有高含量氧分析仪、高原氧监控仪、氧变送器。这些产品已经广泛应用在工业氧、医用及航空呼吸用氧、环境空气、高原供氧的氧含量测定,本标准的建立为离子流法的应用提供了标准支撑。

三、标准的主要内容

(一) 标准制定的必要性

目前,测量氧含量的方法主要有铜氨溶液目视比色法和电化学法,其中,电化学法又可以分为燃料电池法、赫兹电池法、氧化锆浓差电池法、原电池法和离子流法。

不是所有方法都可以用来测定高含量氧。

对于铜氨溶液目视比色法,在实验过程中,可通过改变铜丝的消耗程度、环境温度、环境压力和气体组分进行实验,当用铜氨溶液法测量混合气体中的氧气体积百分比,与所处环境的温度、压力无关,对应相同的气体组分,在不同大气环境下测得的数值应相等。但当气体中含有其他氧化性气体时,测量结果将受到较大的干扰。

电化学传感器的寿命与所测氧的浓度有关,浓度越大,阳极消耗越多,传感器寿命越短。对于燃料电池法传感器,其内部的化学反应是不可逆的,阳极(铅或石墨)在反应中不断被氧化(变成氧

化铅或 CO2), 直到阳极耗尽为止。

对于氧化锆宽域型传感器,当氧浓度在 80%左右时,便达到了传感器最大承受电流,若氧浓度继续升高将导致传感器损坏,而且该类型传感器需要将氧化锆管处的温度加热到 600-1400°C才能准确测量;氧化锆浓差电池法无法测量含量的氧。

磁力机械式方法测量氧气是一种成熟的技术, 其基本上不受混合气体中非测量组分变化的影响, 反应速度快, 稳定性好; 但该方法对样品气体的要求较高, 压力、粉尘、焦油、水汽等都很容易影响测量精度, 甚至损坏传感器; 易受工作环境影响, 如水平度、振动、环境磁场。

离子流法不仅可以测量低浓度氧气含量,还可以用于高浓度氧气含量的测定。当用离子流法测量高含量氧气浓度时,只有氧气才能在固体电解质阴极带电并穿过固体电解质,而且其极限电流值与氧的摩尔分数成正比关系,所以该传感器测量精度高,测量范围广——理论上可以达到 0-100%,且不受杂质、压力、环境温度的影响,具有很好的稳定性,功耗低。

目前国内外已有多个厂家生产测量高含量氧的离子流氧分析仪,国外有英国的仕富梅公司,德国的比乐公司等。该类仪器在国内开始价格比较昂贵,并没有在很多领域得到广泛的使用。随着离子流技术的日趋成熟,国内也突破了粒子流的技术壁垒,涌现出多家离子流氧分析仪厂家,如成都视艾等。目前在我国,在空气分离、半导体生产制造、化工及冶炼等领域已经采用离子流技术测量高

浓度氧气含量但国内外还一直没有制定出相关的分析方法国家标准。

(二) 指标项目

本文件规定了用离子流法测定气体中氧含量的方法,适用于工业氧、医用及航空呼吸用氧、环境空气、高原供氧的氧含量测定。测定范围: 1000×10⁻⁶ (摩尔分数) ~99.9×10⁻² (摩尔分数)。

(三) 指标参数的确定

1. 应用领域

工业氧是用于工业生产及产品加工的气体,它对含量的要求标准为99.2%,工业氧执行的是国家推荐标准GB/T3863《工业氧》,该标准指出了离子流法可以用于高含量氧的测定,但GB/T3863标准并未给出具体方法。

医用及航空呼吸用氧执行的是GB/T 8982 《医用及航空呼吸用氧》,其要求的氧含量在99.5%以上,其规定氧含量测定按照GB/T 3863的规定执行。

近年来,我国政府高度重视高原地区生活和医疗保障工作,高原供氧是有效支撑,根据GB/T35414-2017《高原地区室内空间弥散供氧(氧调)要求》,要求氧含量在25.7%以上,且应具有氧气浓度监测及显示功能,但目前我国尚未建立起完整的国家标准体系。

标准小组在充分调研各领域氧含量测定的需求现状后,选择了上述应用领域。

2. 测定范围

GB/T 6285-2016《气体中微量氧的测定 电化学法》的测定范围是0.01×10-6(体积分数)~1000×10-6(体积分数)。在实际使用过程中,存在很多氧含量高于1000×10-6(体积分数)的气体,比如工业氧、医用及航空呼吸用氧、环境空气、高原供氧等,目前国内没有氧含量在>1000×10-6(摩尔分数)~99.999×10-2(摩尔分数)之间的分析方法标准,本标准项目作为常量及高含量氧的离子流法分析方法标准,可填补此项空白,同时也为离子流法测量氧气含量技术的规范发展提供有力支撑。

GB/T 6285-2016《气体中微量氧的测定 电化学法》规定了燃料电池法、赫兹电池法、氧化锆浓差电池法、离子流法、原电池法等低含量的氧气测定方法,本标准的测定范围是>1000×10-6(摩尔分数),可以作为GB/T 6285-2016的补充方法。

根据离子流法应用经验,在99.9×10⁻²(摩尔分数)~99.999×10⁻²(摩尔分数)之间,由于传感器本身的再现性、重复性难以得到保证,因此本标准测量范围不包含此范围。

(四) 术语

本文件没有需要界定的术语和定义。

(五) 主要试验验证情况

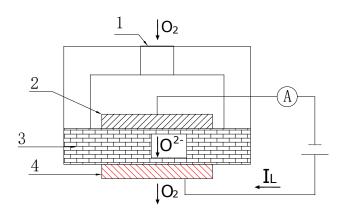
1、 测量原理

离子流法的原理分为两极离子流法和三极离子流法, GB/T 6285-2016中规定的离子流法既是两极离子流法, 其原理如下:

测量原理如图1(两极离子流氧传感器原理图)所示,在已稳定化的氧化锆(即掺杂一定比例的低价金属如氧化钇作为稳定剂)两侧覆铂(Pt)电极,阴极侧用有气体扩散小孔的罩接合,形成阴极空腔,氧分子从扩散小孔进入空腔。一定温度下,氧分子在阴极处铂电极的催化作用下获得电子形成氧离子(O²-),同时在氧化锆电极两侧施加一定电压时,O²-在外加电场作用下通过氧化锆的氧离子空位迁移到阳极产生氧化反应,释放电子结合成氧分子气体释放出来,这种现象被称为电化学泵。在电化学泵的作用下,阴极的氧气被氧化锆电解质源源不断地泵到阳极,氧离子在回路中形成电流,此电流与氧浓度成特殊的函数关系。在传感器阴极和阳极间的反应如下:

阴极: O₂+4e → 2O²-

阳极: 2O²⁻ → O₂+4e



说明:

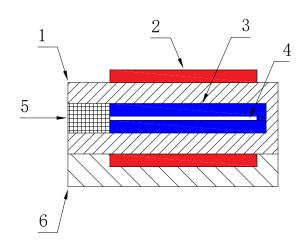
1——扩散小孔; 2——阴极; 3——ZrO2-Y2O2固体电解质; 4——阳极。

图1 两极离子流氧传感器原理图

两极离子流法阴极空腔体积大,当氧含量超过96×10⁻²(摩尔分数)以后,传感器信号输出过大,稳定性和寿命直线下降,因此不能用于测定高浓度氧。

三极离子流法是在两极离子流法的基础上发展而来,通过材料和生产工艺的改进,以及采用双腔的结构,降低单个"泵氧元"上的电流实现高浓度氧的测定,其原理如下:

如图2 (三极离子流氧传感器原理图) 所示, 三极离子流氧传感器由固体电解质、共阴极、两个独立的阳极和扩散障碍层组成。固体电解质为掺杂(3~10)% mol氧化钇的氧化锆陶瓷制成的基体; 阴极和阳极为高温共烧后在氧化锆陶瓷基体上的多孔金属铂; 扩散障碍层为多孔陶瓷材料。将流延陶瓷生坯固体电解质层、石墨层、扩散障碍层和加热器层共压后进行高温共烧, 形成整体陶瓷基体结构。石墨层在高温下被氧化去除, 形成离子化内空腔。氧分子从扩散障碍层进入空腔, 被共阴极离子化, 形成氧离子 (O²-)。 氧离子 (O²-) 在外加电场作用下定向移动形成电流, 此电流与氧含量成正比关系。



说明:

- 1——固体电解质: 2——阳极: 3——共阴极:
- 4——空腔;5——扩散障碍层;6——加热层。

图2 三极离子流氧传感器原理图

三极离子流氧传感器的空腔是石墨层在高温下被氧化去除后 形成的细微空腔,降低空腔内氧分子数量,减小高纯氧下的传感器 信号;同时采用共阴极和两个独立的阳极形成两个"泵氧元",降 低单个"泵氧元"上的电流,使得三极离子流法既适用于常量氧的 测定,又适用于高纯氧的测定。

2、气体标准物质

气体标准物质的氧含量在1000×10⁻⁶(摩尔分数)~99.9×10⁻² (摩尔分数)之间,推荐采用GB/T 5274.1制备。

3、仪器与设备

(1) 离子流氧分析仪

离子流氧分析仪由检测室、气路系统、电路模块等组成,检测室内包括离子流氧传感器。

(2) 响应

采用离子流氧分析仪的测定范围存在差异,但在仪器的测定 范围内,仪器的响应与氧含量之间应有确定的函数关系。

(3) 气路系统

使用的气体阀门、管线、连接件、密封件等和待测样品接触部分都应避免与硫化物和样品气发生物理和化学反应。例如管线可采用不锈钢材质,并经硫钝化处理后使用。

4、采样

(1) 采样设备

氧气分子通过塑胶管、尼龙管等材质的气管时,氧分子很容易渗透,导致测定结果失真。另外,采样阀、管线、容器等取样设备存在大量死区时,气体置换的时间很长,因此采样设备,包括采样阀、管线、容器等与待测样品接触部分材质都应不与待测物发生物理和化学反应,应严格保证采样设备的气密性,而且尽可能的减少死区。

(2) 气体样品采样

气体样品的采样原则及一般规定应符合GB/T 6681规定。

(3) 安全要求

采样中的安全要求应符合GB/T 3723中的规定。

5、分析步骤

5.1 气体标准物质的选择

根据标准适用浓度范围, 划分为四段(1000~10000)×10⁻⁶(摩尔分数), (>1~25)×10⁻²(摩尔分数), (>25~90)×10⁻²(摩尔分数), (>90~99.9)×10⁻²(摩尔分数)进行分析。

标准物质名称	浓度(摩尔分数)	浓度范围 (摩尔分数)
	1000×10^{-6}	(>1000~10000) ×10 ⁻⁶
	10000×10^{-6}	(>1000~10000) ×10 ⁻⁶
	10×10^{-2}	(>1~25) ×10 ⁻²
氮中氧气体标	20×10^{-2}	(>1~25) ×10 ⁻²
准物质	50×10^{-2}	(>25~90) ×10 ⁻²
	90×10^{-2}	(>25~90) ×10 ⁻²
	99×10^{-2}	(>90~99.9) ×10 ⁻²
	99.9×10^{-2}	(>90~99.9) ×10 ⁻²

表3 分析用的气体标准物质

5.2 校准

应在仪器测定范围内至少对仪器的零点和约80%量程的两点 进行校准:

仪器通电,待仪器预热完成,按照仪器规定的压力和流量要求通入零点校准气体(通常为高纯氮气),当仪器显示值稳定后,按仪器说明书进行零点校准操作。按照仪器规定的压力和流量要求通入量程点校准气体,当仪器显示值稳定后,按仪器说明书进行量程点校准操作。

5.3 测定

仪器在完成校准后才能进行测定。仪器上电,待仪器预热完成,按照仪器规定的压力和流量要求通入待测样品,当仪器显示值稳定后,读取并记录氧含量值。

线性范围:选择线性范围的下限为1000×10⁻⁶(摩尔分数); 选择线性范围的上限为99.9×10⁻²(摩尔分数)。

5.4 方法正确度的验证

采用已知浓度 C_2 的气体标准物质作为样品,按照相对偏差评估方法的正确度,按公式(1)进行计算,其中 C_1 为离子流氧分析仪对氧气气体标准物质的测定浓度。依据GB/T 27404-2008附录F,参考F.5内准确度的判断方法,浓度在>1000 μ mol/mol范围,正确度须满足<5%的要求。

$$R = (C_1 - C_2) \div C_2 \times 100\%...$$
 (1)

式中: C_1 ——氧气气体标准物质的测定浓度;

 C_2 ——氧气气体标准物质的标示浓度(制备值);

R----正确度。

5.5 方法的实验室间验证

根据标准起草的要求,需对方法正确度指标进行实验室间验证。标准起草小组共组织了7家验证实验室,选择1000 umol/mol、 1×10^{-2} mol/mol、 10×10^{-2} mol/mol、 20×10^{-2} mol/mol、 50×10^{-2} mol/mol、 90×10^{-2} mol/mol、 99.01×10^{-2} mol/mol 8个浓度点,使用本标准规定的方法进行正确度验证试验,具体数据结果见附件1~附件7。

5.6 方法精密度的验证

5.6.1 方法重复性

方法重复性可通过同一样品,然后在较短的时间间隔内由同一个分析人员进行分析测定,并计算平均值、标准偏差和相对标准偏差,得到的标准偏差S除以平均值后的百分率即得到重复性标准差Sr。

重复性标准差Sr也就是测量结果的变异系数(CV值),依据GB/T27417-2017附录B,计算得到的CV值小于表5内的列表值,就可说明方法的重复性好。

被测组分含量	实验室内变异系数/%
0.1 nmol/mol	43
1 nmol/mol	30
10 nmol/mol	21
100 nmol/mol	15
1 μmol/mol	11
10 μmol/mol	7.5
100 μmol/mol	5.3
1000 μmol/mol	3.8
1%	2.7

表5 各浓度范围的重复性限

10%	2.0
100%	1.3

在标准的验证试验中,方法重复性依据方法正确度的验证中进行计算,得出的实验室内变异系数。结果表明,各气体组分浓度的CV值均在允许范围内,表明本方法具有良好的重复性,试验结果满足GB/T 27417-2017的要求。

5.6.2 方法再现性

依据 GB/T 6379.2 中的公式(1), 方法的再现性方差的估计值计算如下:

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$
 (1)

式中:

s_R²——再现性方差的估计值;

s_L²——实验室间方差的估计值(各实验室对应组分平均值的 RSD);

s²——所有实验室方差估计值的算术平均值(各实验室对应组分RSD的算术平均值)。

在本验证试验中,方法的再现性方差SR依据方法正确度的验证中测试数据进行计算,实验室间方差的估计值及所有实验室方差估计值的算术平均值。具体数据结果见附件8。

依据GB/T 20001.4, 方法的重复性限(r) 按照2.8倍的重复性 计算, 方法的再现性限(R) 按照2.8倍的再现性计算, 结果见表6。

表6 方法重复性和方法再现性试验数据汇总表

组分名称	含量范围(10 ⁻² mol/mol)	重复性限(10 ⁻² mol/mol)	再现性限(10 ⁻² mol/mol)
O ₂	0.1~99.9	0.77%	2.06%

6、典型分析条件

环境温度: (0-45)℃

环境湿度: 小于80%RH

样品的进气压力:常压±10%

仪器出气口压力:排空

大气压力: (96-106) Kpa

四、标准中涉及的专利

本标准不涉及任何专利。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

氧气是气体分析领域中最常见的分析组分之一,离子流法传感器根据其测氧原理,通常作为气体分析仪器的检测单元,用于分析、监测样气中的氧气含量,或者根据氧气含量换算出氮气含量。典型的氧气分析仪有波峰焊/回流焊氧分析仪、高含量氧气分析仪、氮氧分析仪、手套箱变送器氧分析仪、高原室内氧监控仪、便携式氧分析仪等等。这些产品覆盖了微量氧、常量氧、高含量氧、高纯氧,产品广泛应用在工业生产、环保监测、军事、科研、医疗等领域,比如:

- 空分行业,如深冷空分、PSA制氮/制氧行业中的氧气/氮气浓度检测;
- 手套箱中氧气浓度监测;

- 气体生产制造过程中气体浓度的检测;
- SMT行业,如波峰焊/回流焊炉中保护性气体的氧气浓度监测和控制;
- 医疗设备中氧气浓度的检测,如高压氧仓、婴儿培育箱、 呼吸机、麻醉机等;
- 实验室、家庭、舰艇、隧道、深井、人防工程、城市坑道 环境氧浓度的监测;
- 烟道中残氧浓度的监测;
- 动植物培养,蔬菜、食品加工贮藏过程中氧浓度的监测。

本标准作为常量氧及高含量氧的离子流法分析方法标准, 弥补了离子流法在具体试验方法方面的空白, 同时也为离子流法技术的规范发展提供有力支撑。该方法标准的制定和实施, 有利于推动离子流法的应用, 为空气分离、石油化工、金属冶炼、半导体等行业提供更优质的产品。

六、采用国际标准或国外先进标准的,说明采标程度,以及国内外同类标准水平的对比情况

本标准未采用国际标准或国外先进标准。本标准是国内唯一的采用离子流法分析气体中氧含量的团体标准,方法可满足离线和在线的使用。实施后,将在国内处于先进水平。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准,特别是强制性标准的协调性

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准无矛盾或冲突。

本标准积极响应现行相关法律规章,对于促进离子流氧分析仪产业化发展非常必要。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准无重大分歧意见。

九、标准性质的建议说明

本标准属性定义为团体标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议(包括组织措施、技术措施、过度方法、实施日期等)

无

十一、废止现行相关标准的建议

无

十二、其它应予说明的事项

无

(如需提交实验报告,应一并附上)

附件1 成都昶艾电子科技有限公司实验数据

表1-1 方法精密度实验数据

标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)					测定结	果(10 ⁻² n	平均值 \overline{x}_i (10-2mol/mol)	标准偏差 <i>Si</i> (10 ⁻² mo1/mo1)	标准不确定度 (10 ⁻² mol/mol)				
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0. 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.00500
1.0	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0. 99	0.99	0.00111	0.00500
10.00	9.99	10	10	10	10.01	10	9.99	10	9.99	10	10.00	0.00222	0.00500
20.00	20.01	20.01	20	20.01	20.01	20.01	20	20	20.01	20. 01	20. 01	0. 00192	0.00500
样机型号		GNL-2100-40											
环境条件	条件 温度: 28℃ ; 相对湿度: 68 ; 大 ^を								; 大气压	E: 94.5kpa			

标准值 (10 ⁻² mol/mol)				狈		平均值x̄ _i (10 ⁻ ²mol/mol)	标准偏差 <i>si</i> (10 ⁻² mol/mol)	标准不确定 度 (10 ⁻ ² mo1/mo1)					
20.00	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20. 04	0	0.00500
50.00	50.44	50. 43	50.44	50. 45	50.45	50.46	50.46	50.45	50.46	50.44	50. 45	0.01009	0.00500
90.01	90.11	90.12	90.12	90. 12	90.12	90.13	90. 13	90.13	90.13	90.11	90. 12	0.00811	0.00500
99.00	98. 73	98. 74	98.73	98. 73	98.75	98. 73	98. 74	98. 73	98. 73	98. 73	98. 73	0.00691	0.00500
99. 9	99.91	99.91 99.91 99.91 99.91 99.91 99.91 99.91 99.91 99.91 99.91										0. 00275	99.91
样机型号	GNL-2100L										•	•	
环境条件	‡	温度: 28℃ ; 相对湿度: 68 ; 大气压: 94								气压: 94.	5kpa		

表1-2 方法正确度实验数据

被测组分: O2

序 号	标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)			测定结果	(10 ⁻² mol/mol)			平均值 (10 ⁻² mo1/mo1)	标准偏差 (10 ⁻² mo1/mo1)	正确度	RSD		
1	0. 1	0.1	0.1	0. 1	0.1	0. 1	0.1	0.1	0	0%	О%		
2	1.00	0.99	0.99	0. 99	0.99	0. 99	0.99	0. 99	0.00111	0.1%	0.112%		
3	10.00	10	10	10.01	10	9. 99	10	10	0.00222	0%	0.022%		
4	20.00	20	20.01	20.01	20.01	20	20	20	0.00192	О%	0.009%		
	样机型号		GNL-2100-40										
	环境条件	温度:											

序 号	标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)			测定结果	(10 ⁻² mol/mol)		平均值 (10 ⁻² mol/mol)	标准偏差 (10 ⁻² mo1/mo1)	正确度	RSD			
1	20.00	20	20. 01	20.01	20. 01	20	20	20	0.00192	0%	0.009%		
2	50.00	50. 45	50.46	50.46	50. 45	50.46	50. 44	50.45	0.01009	0.9%	0.02%		
3	90.01	90. 12	90. 13	90.13	90. 13	90.13	90.11	90.12	0.00811	0. 12%	0. 009%		
4	99.00	98. 75	98. 73	98. 74	98. 73	98. 73	98. 73	98.73	0.00691	-0. 27%	0. 007%		
5	99.90	99. 91	99. 91	99.91	99. 91	99.91	99. 91	99.91	0.00275	0.01%	0. 003%		
	样机型号		GNL-2100L										
	环境条件	温度:	温度: 28℃ ; 相对湿度: 68 ; 大气压: 94.5kpa										

附件2 成都吉莱瑞科技有限公司实验数据

表2-1 方法精密度实验数据

被测组分: O2

标准值 (10 ⁻ ² mol/mol)				测	定结果(10) ⁻² mol/mol)				平均值 \overline{x}_i (10 ⁻ mo1/mo1)	标准偏差s; (10 ⁻ ² mol/mol)	标准不确定度 (10 ⁻ ²mo1/mo1)
0. 1	0.01	0.01	0. 01	0.01	0. 01	0.01	0.01	0.01	0. 01	0.01	0. 01	0	0.00500
1.0	0. 01	0.01	0.01	0. 01	0	0.00500							
10.00	9. 63	9.61	9. 64	9.66	9. 61	9.62	9. 57	9.61	9. 58	9.62	9. 62	0. 00895	0.00500
20.00	20.14	20.12	20. 12	20.13	20. 15	20. 14	20.13	0.00598	0.00500				
样机型号			•				I	PT6688					
环境条件	温度:	26℃		;相	对湿度:	66		; 大气压	: 94.5kpa				

表2-2 方法正确度实验数据

序 号	标准值 (10 ⁻ ² mo1/mo1)			测定结果	(10 ⁻² mol/mol)			平均值 (10 ⁻² mol/mol)	标准偏差 (10 ⁻² mol/mol)	正确度	RSD
1	0.1	0.01	0. 01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	-90%	0%
2	1.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	-99%	0%
3	10.00	9.63	9. 61	9. 64	9. 66	9.61	9.62	9. 62	0.00895	-3.8%	0.093%
4	20.00	20.14	20.12	20.12	20.13	20. 15	20.11	20.12	0.00598	0.6%	0. 029%
	样机型号		•	•	•	•	PT66	588			
	环境条件	温度: 2	6°C	: 相求	†湿度: 66		: 大气压:	94. 50kpa			

附件3 飞思仪表 (深圳) 有限公司实验数据

表3-1 方法精密度实验数据

被测组分: O2

标准值 (10 ⁻ ² mol/mol)					测定结	果(10-21	mol/mol)				平均值 \overline{x}_i (10 ⁻² mo1/mo1)	标准偏差 <i>Si</i> (10 ⁻² mol/mol)	标准不确定度 (10 ⁻² mo1/mo1)
20.00	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	0	0.00500
50.00	50.44	50.43	50.44	50.45	50.45	50.46	50.46	50. 45	50.46	50. 44	50. 45	0.00351	0.00500
90.01										90.11	90.12	0.00272	0.00500
99.00	98.73	98. 74	98. 73	98. 73	98.75	98.73	98.74	98.73	98. 73	98. 73	98.73	0.00272	0.00500
样机型						•	•		831				
环境条件	牛	温度:	2	9℃		; 相	对湿度:	78		; 大气压:	101kpa		

表3-2 方法正确度实验数据

100 4 10 14	-11/4 - 02														
序 号	标准值 (10 ⁻² mol/mol)			测定结果	(10 ⁻² mol/mol	.)		平均值 (10 ⁻² mol/mol)	标准偏差 (10 ⁻² mol/mol)	正确度	RSD				
1	20.00	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	0	0%	O%				
2	50.00	50. 44	50. 45	50.45	50. 46	50.46	50. 45	50.45	0.00351	0. 9%	0.007%				
3	90.01	90. 12	90. 12	90.12	90.13	90. 13	90. 13	90.12	0.00272	0. 13%	0.003%				
4	99.00	98. 73	98. 73	98.75	98. 73	98. 74	98. 73	98.73	0.00272	-0. 27%	0.003%				
	样机型号		FEI-831												
	环境条件	温度:	29℃		; 相对湿质	度: 78		; 大气压: 101kp	a						

附件4 郎析仪器(上海)有限公司实验数据

表4-1 方法精密度实验数据

被测组分: O2

标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)				ř	则定结果(10 ⁻² mo1/mo	1)				平均值 \overline{x}_i (10 ⁻ ²mol/mol)	标准偏差s _i (10 ⁻² mol/mol)	标准不确定度 (10 ⁻ ² mol/mol)			
0.1	0.1															
1.0	0.99	0.99 0.99 0.99 0.99 1.00 1.00 1.00 1.00														
10.00	10.01	10.01	10.01	10.02	10.02	10.01	10.01	10.02	10.02	10.02	10.02	0. 00248	0.00500			
20.00	19.99	19.99	19.99	19.99	20.01	20	19.99	0. 00272	0. 00500							
样机型号		•						LX841	.0							
环境条件	温度:	26	$^{\circ}\mathbb{C}$;	相对湿度	: 76		; ;	大气压: 10	1kpa						

标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)				ř	则定结果(10 ⁻² mo1/mo	o1)				平均值 \overline{x}_i (10 ⁻ ² mol/mol)	标准偏差s _i (10 ⁻² mol/mol)	标准不确定度 (10 ⁻ ² mol/mol)		
20.00	20.04														
50.00	50.29	.29 50.31 50.33 50.32 50.33 50.33 50.34 50.32 50.33 50.34 50.32 50.33 50.32													
90.01	90.11	90.11	90. 12	90.11	90.11	90.13	90.11	90. 1	90. 13	90.12	90. 12	0.00368	0.00500		
99.00	99	99 99 98.99 99 98.99 99 98.99 99									99. 00	0. 00192	0.00500		
样机型号		LX8400													
环境条件		温度: 26℃ ; 相对湿度: 76 ; 大气压: 101kpa													

表4-2 方法正确度实验数据

序号	标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)			测定结果(]	10 ⁻² mo1/mo1)			平均值 (10 ⁻² mol/mol)	标准偏差 (10 ⁻² mo1/mo1)	正确度	RSD				
1	0.1	0.1	0. 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0%	О%				
2	1.00	0.99	0. 99	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.00272	-1%	0. 274%				
3	10.00	10.01	10.02	10.02	10.01	10.01	10.02	10.02	0.00248	0. 2%	0. 024%				
4	20.00	19.99	19.99	20.01	19.99	19.99	19.99	19.99	0.00272	-0.05%	0. 013%				
	样机型号		LX8410												
	环境条件	温度:	26℃		; 相对湿度:	76		; 大气压: 100kp	a						

序 号	样品浓度 (10 ⁻² mo1/mo1)		测	定结果(10 ⁻² 11	nol/mol)			平均值 (10 ⁻² mol/mol)	标准偏差 (10 ⁻² mol/mol)	正确度	RSD				
1	20.00	20.05	20.05	20.06	20.06	20.05	20.05	20.05	0.00222	0. 25%	0.011%				
2	50.00	50. 33	50.33	50.34	50.32	50. 33	50. 32	50.32	0.00471	0.64%	0.009%				
3	90.01	90. 11	90.13	90.11	90.1	90.13	90. 12	90.12	0.00368	0. 122%	0.004%				
4	99.00	99	98.99	99	98.99	99	99	98. 99	0.00192	-0.01%	0.002%				
	样机型号		LX8400												
	环境条件	温度:	26℃	; 7	相对湿度:	76		; 大气压: 100kp	a						

附件5 上海艾瓷传感器科技有限公司实验数据

表5-1 方法精密度实验数据

被测组分: O2

标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)				测	定结果(10	0 ⁻² mo1/mo1))				平均值 \overline{x}_i (10 ⁻ amol/mol)	标准偏差Si (10 ⁻² mo1/mo1)	标准不确定度 (10 ⁻ ²mol/mol)		
0.1	0.1	0.1	0.1	0. 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.10	0	0.00500		
1.0	0. 99	99 1.00 1.00 0.99 0.99 1.00 0.99 1.00 1.00													
10.00	10.19														
20.00	20	19.99	20	19.98	19.99	19.99	19.99	19.98	19.99	19.99	19.99	0. 00222	0.00500		
样机型号		•	•	•	•	•		AS-860-0 ₂	•						
环境条件	温度:	25℃		; 相对	湿度:	76	; 7	大气压: 10	0kpa						

样品瓶号				测	定结果(10	0 ⁻² mo1/mo1)				平均值 \overline{x}_i (10 ⁻ ² mol/mol)	标准偏差S ₁ (10 ⁻² mol/mol)	标准不确定度 (10 ⁻ ² mo1/mo1)		
L213305018	20.04	20.04													
L213305133	50.44	50. 43	50. 43 50. 44 50. 45 50. 45 50. 46 50. 46 50. 45 50. 46 50. 46 50. 46 50. 46 50. 46 50. 46 50. 46												
NZ04136	90.11	90.12	90.12	90.12	90.12	90.13	90.13	90. 13	90.13	90.11	90. 12	0. 00272	0.00500		
L213305050	98.73									98. 73	98. 73	0. 00272	0.00500		
样机2	型号		•	•			•	•		-					
环境统	条件	温度:	25℃		; 7	相对湿度:	76	•	; 大气压:	100kpa					

表5-2 方法正确度实验数据

序号	标准值 (10 ⁻² mol/mol)			测定结果	果(10 ⁻² mo1/mo	o1)		平均值 (10 ⁻ ² mol/mol)	标准偏差 (10 ⁻ ² mol/mol)	正确度	RSD
1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.10	0	0%	0%
2	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00	0. 99	0.99	0.00272	-1.00%	0. 274%
3	10.00	10.2	10.19	10.21	10. 21	10. 19	10.19	10.20	0.00333	2. 00%	0.032%
4	20.00	19.99	20	19.98	19.99	19.99	19.99	19.99	0.00222	-0.05%	0.011%
	样机型号						AS-860-0	2			
	环境条件	温度:	25℃		; 相对湿度:	: 75	;	大气压: 100kpa			
序号	标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)			测定结	果(10 ⁻² mo1/mo	1)		平均值 (10 ⁻ ² mol/mol)	标准偏差 (10 ⁻ ² mol/mol)	正确度	RSD
1	20.00	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	20.04	0	0. 2%	0%
2	50.00	50.45	50.45	50.46	50. 46	50. 45	50.46	50.45	0.00351	0.9%	0.007%
3	90.10	90.12	90.12	90.13	90. 13	90. 13	90.13	90.12	0.00272	0. 022%	0.003%
4	99.00	98. 73	98.75	98.73	98. 74	98. 73	98.73	98.73	0.00272	-0. 272%	0.003%
	样机型号		'	•		•	AS-950-0	2			

附件6 西南化工研究设计院有限公司实验数

表6-1 方法精密度实验数据

被测组分: O2

标准值 (10 ⁻ ² mol/mol)				测兌	2结果(1	.0 ⁻² mo1/m	o1)				平均值 \overline{x}_i (10°2mo1/mo1)	标准偏差 <i>Si</i> (10 ⁻² mo1/mo1)	标准不确定度 度 (10 ⁻² mol/mol)
99.00	98. 97	98.96	98.95	98.95	98.97	98.95	98.95	98.97	98.96	98.96	98.959	0.00876	0.00500
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.00000	0.00500
10.00	9.66	9.66	9.66	9.67	9.66	9.66	9.66	9.67	9.66	9.66	9. 662	0.00422	0.00500
20.00	19.95	19.96	19.95	19.96	19.95	19.94	19.94	19.94	19.94	19.95	19. 948	0.00789	0.00500
50.00	50.48	50.49	50.47	50.49	50.49	50.49	50.49	50.48	50.47	50.49	50. 484	0.00843	0.00500
样机型号	<u>1</u>									E950	00		
环境条件	ŧ	温度:	6	28℃		; 相	对湿度:	66			; 大气压: 94.5kpa		

表6-2 方法正确度实验数据

序号	标准值 (10 ⁻² mo1/mo1)		测负	È结果(10 ⁻² m	ol/mol)		平均值 (10 ⁻² mo1/mo1)	标准偏差 (10 ⁻² mo1/mo1)	正确度	RSD	
1	0.100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.00000	0	0
2	10.0	9. 67	9.66	9.66	9.67	9.66	9.66	9. 66	0.00516	-3.40%	0.053%
3	20.0	19.95	19.95	19.94	19.94	19.95	19.94	19. 95	0.00548	-0.25%	0. 027%
4	50. 1	50. 48	50.49	50.49	50.47	50.48	50.49	50.48	0.00816	0.75%	0.016%
5	99.0	98. 97	98. 95	98. 97	98.96	98.97	98.95	98. 96	0.00983	-0.04%	0.009%
	样机型号	E9500									
	环境条件	温度: 28℃ ; 相对湿度: 66 ; 大气压: 94.5kpa									

附件7 中国测试技术研究院化学研究所实验数据

表7-1 方法精密度实验数据

被测组分: O2

标准值 (10 ⁻² mol/mol)	测定结果(10 ⁻² mol/mol)										平均值 \overline{x}_i (10-2mo1/mo1)	标准偏差 <i>si</i> (10 ⁻² mo1/mo1)	标准不确定度 (10 ⁻² mo1/mo1)	
99.00	98.97	98.96	98.95	98.95	98. 97	98.95	98.95	98.97	98.96	98.96	98. 959	0.00876	0.00500	
0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.00000	0.00500	
10.00	9.66	9.66	9.66	9.67	9.66	9.66	9.66	9.67	9.66	9.66	9.662	0.00422	0.00500	
20.00	19.95	19.96	19.95	19.96	19.95	19.94	19.94	19.94	19.94	19.95	19. 948	0.00789	0.00500	
50.00	50.48	50.49	50.47	50.49	50.49	50.49	50.49	50.48	50.47	50.49	50. 484	0.00843	0.00500	
样机型号		E950									00			
环境条件		温度:	2	28℃	; 相对湿度: 66 ;					;	大气压: 94.5kpa			

表7-2 方法正确度实验数据

序号	标准值 (10 ² mol/mol)			测定结果()	10 ⁻² mol/mol)		平均值 (10 ⁻² mo1/mo1)	标准偏差 (10 ⁻² mo1/mo1)	正确度	RSD	
1	0.100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0. 1	0.1	0.00000	0	0
2	10.0	9.67	9.66	9.66	9.67	9.66	9.66	9.66	0.00516	-3.40%	0.053%
3	20.0	19.95	19.95	19.94	19.94	19.95	19.94	19. 95	0.00548	-0.25%	0.027%
4	50. 1	50.48	50.49	50.49	50. 47	50.48	50.49	50.48	0.00816	0. 75%	0.016%
5	99.0	98. 97	98.95	98.97	98. 96	98.97	98. 95	98. 96	0.00983	-0.04%	0.009%
	样机型号						500				
	环境条件	温度: 28℃ ; 相对湿度: 66 ; 大气压: 94.5kpa									

附件8方法精密度实验数据

序号	测量范围 /10 ⁻² mol/mol	浓度 /10 ⁻² mol/mol	${\sf S_r}^2$	S_L^2	$S_R^{\ 2}$	S_{r}	S_R	重复性限	再现性限
1		0.1	0	18.65%	0	0	0.431	0%	2.06%
2		1.0	2.01%	43.25%	0.452	0.142	0.6727	0.767%	1.88%
3		10.00	0.21%	0.06%	0.047	0.046	0.219	0.2604%	0.61%
4	0.1-99.9	20.00	0.03%	0%	0.0002	0.016	0.017	0.081%	0.04%
5		50.10	0.02%	0%	0.0001	0.013	0.014	0.056%	0.03%
6		90.01	0.002%	0%	0	0.004	0.004	0.0252%	0.01%
9		99.00	0.004%	0%	0.0004	0.006	0.02	0.0252%	0.05%
10		99.90	0.001	0%	0.0001	0.003	0.01	0.0252%	0.02%