

前 言

GB/T 5832《气体湿度的测定》分为两部分：

- 第 1 部分：电解法；
- 第 2 部分：露点法。

本部分代替 GB/T 5832.1—1986《气体中微量水分的测定 电解法》。

本部分与 GB/T 5832.1—1986 相比主要差异如下：

- 将原标准中“微量水分”改称为“湿度”；
- 增加了规范性引用文件一章(见第 2 章)；
- 增加了术语和定义一章(见第 3 章)；
- 修改了对仪器检测限的要求(1986 年版的第 1 章；本版的第 5 章)；
- 增加了对采样的要求(见 6.1)；
- 删除与某一种型号的仪器相关的具体内容：测定、测定前的准备、电解池的性能检查及处理方法，改为“按仪器说明书进行”(1986 年版的第 3、4、5、6、7、8 章；本版的 6.2)；
- 修改了重复性限、再现性限和精密度(1986 年版的 3.5；本版的附录 A)。

本部分的附录 A 为规范性附录。

本部分由原国家石油和化学工业局提出。

本部分由原国家石油和化学工业局归口。

本部分起草单位：西南化工研究设计院、北京渴望仪器仪表技术开发公司、攀枝花钢铁股份有限公司氧气厂、国家标准物质研究中心、成都倍诚分析技术开发公司。

本部分主要起草人：陈雅丽、王少楠。

本部分所代替的历次版本发布情况为：

- GB/T 5832.1—1986。

气体湿度的测定 第1部分：电解法

1 范围

本部分规定了采用电解法测定气体湿度的术语和定义以及方法原理、仪器要求、试验方法及结果处理。

本部分适用于氮、氦、氖、氩、氪、氙、二氧化碳及其他不与五氧化二磷发生除吸湿以外的各种反应的气体湿度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 3723 工业用化学产品采样的安全通则(idt ISO 3165)

GB/T 6681 气体化工产品采样通则(neq ISO 6712)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

3.1

死体积 dead volume

气路系统中不能被气流所置换的体积。

3.2

检漏 leak detection

确定一个封闭系统在承压或真空状态下是否有泄漏的一项检验，一般有压力检漏、氮质谱检漏和卤素检漏等方法。

3.3

时间常数 time constant

当样品气湿度（以体积分数表示）大于 5×10^{-4} 时，仪器指示值上升（或下降）达到已知气体湿度的 63%（或 37%）所需的时间。

3.4

重复性条件 repeatability conditions

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内从同一被测对象取得相互独立测试结果的条件。

[ISO 5725-1]

3.5

重复性限 repeatability limit

一个数值，在重复性条件下，两次测试结果的绝对差值不超过此数的概率为 95%。

注：重复性限符号为 r 。

[ISO 5725-1]

3.6

再现性条件 reproducibility conditions

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，从同一被测对象取得测试

结果的条件。

[ISO 5725-1]

3.7

再现性限 reproducibility limit

一个数值,在再现性条件下,两次测试结果的绝对差值不超过此数的概率为 95%。

注:再现性限符号为 *R*。

[ISO 5725-1]

3.8

精密度 precision

在规定条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

[GB/T 3358.1]

4 方法原理

用涂敷了磷酸的两电极形成一个电解池,在两电极间施加一直流电压,气体中的水分被池内作为吸湿剂的五氧化二磷膜层连续吸收,生成磷酸,并被电解为氢和氧,同时五氧化二磷得以再生。当吸收和电解达到平衡后,进入电解池的水分全部被五氧化二磷膜层吸收,并全部被电解。若已知环境温度、环境压力和样气流量,根据法拉第电解定律和气体定律可推导出水的电解电流与样气湿度之间的关系为:

$$I = \frac{QPT_0FU \times 10^{-4}}{3P_0TV_0} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$T_0=273.15(K)$;

$F=96485(C)$;

$P_0=101325(Pa)$;

I——水的电解电流,单位为微安(μA);

Q——样气流量,单位为毫升每分钟(mL/min);

U——样气湿度的体积分数, $\times 10^{-6}$;

P——环境压力,单位为帕(Pa);

T——环境的绝对温度,单位为开(K);

V_0 ——标准状态下样气的摩尔体积。

由(1)式可见,电解电流的大小正比于气体湿度,因此可通过测量电解电流来测量样气的湿度。若在标准大气压和 20℃ 条件下,一理想气体以 100 mL/min 的流量流经电解池,当样气湿度的体积分数为 1×10^{-6} 时,由(1)式计算出水的电解电流为 13.4 μA 。

5 仪器要求

满足下列要求的任何电解湿度计都可以使用:

- 有调节测试流量、旁通气流量的装置;
- 仪器气路系统应无死体积或应尽量减小死体积;
- 仪器气路系统应进行严格试漏,以确保气路系统的气密性;
- 在通常情况下,仪器的检测限应比样气湿度低一个数量级,当样气湿度的体积分数小于 5×10^{-6} 时,仪器的检测限应至少小于样气湿度的 50%;
- 仪器时间常数:不大于 5 min;
- 全程式电解池的吸收效率应大于 98%;
- 仪器需经计量检定合格并在有效期内。

6 试验方法

6.1 采样

- 6.1.1 采样中的安全事项应符合 GB/T 3723 中的相关规定。
- 6.1.2 气态样品的采样应符合 GB/T 6681 中的相关规定。
- 6.1.3 瓶装气体的采样用耐压取样阀。用被测气体充分置换取样阀及采样管。
- 6.1.4 管道气体的采样应使用管道上的采样阀,并用尽可能短的采样管将样品气直接通入电解湿度计。

6.2 测定

测定方法及测定前的准备按仪器说明书进行。

7 精密度

7.1 重复性限

重复性限的计算遵照附录 A 中 A.1 的规定。

7.2 再现性限

再现性限的计算遵照附录 A 中 A.2 的规定。

7.3 精密度要求

重复性限和再现性限是衡量相应条件下测定方法的精密度的定量指标。当其被确定之后,就用来衡量在相应条件下测定精密度是否达到要求。精密度要求遵照附录 A 中 A.3 的规定。

8 注意事项

- 8.1 由于温度、压力影响湿度测定,因此应在接近仪器生产厂标明的温度、压力下取样。
- 8.2 样品气进入仪器前应平衡至环境温度,电解池内样品气的压力应接近大气压。
- 8.3 本底值降得越低越好,否则会增加分析结果的误差。

9 电解池的性能检查及处理

电解池的性能检查及相应的处理方法按仪器说明书进行。

10 试验报告

报告应包括下列内容:

- 测定日期、时间、环境温度、大气压;
- 样品名称;
- 采样地点、样品编号、容器内压力;
- 测定结果;
- 测定时观察到的任何异常现象;
- 本部分中未包括而与本方法相关的其他内容;
- 分析员和审核员的姓名;
- 依据的标准编号。

附 录 A
(规范性附录)
精密度要求

A.1 重复性限的计算

假定 m 个实验室对同一样品气用同一湿度计测定得 m 组湿度:

$U_{11}, U_{12}, \dots, U_{1n}$, 单次测定的标准差为 s_1 , 平均值为 \overline{U}_1 ;

$U_{21}, U_{22}, \dots, U_{2n}$, 单次测定的标准差为 s_2 , 平均值为 \overline{U}_2 ;

.....

$U_{m1}, U_{m2}, \dots, U_{mn}$, 单次测定的标准差为 s_m , 平均值为 \overline{U}_m 。

则

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (U_{ij} - \overline{U}_i)^2}{m(n-1)}} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

m ——实验室个数;

n ——每个实验室测定的次数;

s_r ——重复性限标准差。

$$r = 2.83 s_r \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

r ——重复性限。

A.2 再现性限的计算

$$s_I^2 = \frac{m \sum_{i=1}^m \overline{U}_i^2 - (\sum_{i=1}^m \overline{U}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{s_r^2}{n} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

s_I ——室间标准差。

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_I^2} \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

s_R ——再现性标准差。

$$R = 2.83 s_R \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

R ——再现性限。

A.3 精密度

A.3.1 衡量室内精密度是否达到要求

A.3.1.1 两个重复测定值的比较

其允许差为重复性限“ r ”,若二者之差的绝对值小于允许差,则测定精密度合格,取平均值为最终值;否则,测定精密度不合格,要查原因重做。

A.3.1.2 一组重复测定值的最大值和最小值的比较

其允许差为 $r \times \frac{K_n}{2.83}$ (K_n 值与测定值个数 n 有关, 见表 A. 1), 若二者之差的绝对值小于允许差, 则测定精密度合格, 取该组的平均值为最终值; 否则, 测定精密度不合格, 其中至少有一个测定值可疑, 经检查, 去掉可疑值后, 重新衡量。

表 A. 1 K_n 值

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
K_n	2.83	3.40	3.74	3.98	4.16	4.31	4.44	4.55	4.65	5.00	5.24

A. 3.2 衡量室间精密度是否达到要求

A. 3.2.1 两个实验室各测定一次的测定值比较

其允许差为再现性限“ R ”, 若二者之差的绝对值小于允许差, 则测定精密度合格, 取二者的平均值为最终值; 否则, 测定精密度不合格, 要查原因重做。

A. 3.2.2 两个实验室各重复测定两次, 按 A. 3.1.1 规定得到平均值 \bar{U}_1 与 \bar{U}_2 比较

其允许差为 $\sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$, 若二者之差的绝对值小于允许差, 则测定精密度合格, 取 \bar{U}_1 与 \bar{U}_2 的平均值为最终值; 否则, 测定精密度不合格, 要查原因重做。

A. 3.2.3 两个实验室各自重复测定 n_1, n_2 次, 按 A. 3.1.2 规定得到平均值 \bar{U}_1 与 \bar{U}_2 比较

其允许差为 $\sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$, 若二者之差的绝对值小于允许差, 则测定精密度合格, 取 \bar{U}_1 与 \bar{U}_2 的平均值为最终值; 否则, 测定精密度不合格, 要查原因重做。

A. 3.3 用气体标准物质衡量实验室测定结果是否符合要求

同一实验室对气体标准物质重复测定 n 次, 按 A. 3.1.2 规定, 得到平均值 \bar{U} 与标准值比较; 其允许差为 $\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)}$, 若二者之差的绝对值小于允许差, 则认为该室测定结果符合要求; 否则, 认为该室测定结果不符合要求, 要查原因改进。

A. 3.4 用气体标准物质衡量多个实验室测定结果是否符合要求

p 个实验室分别对气体标准物质重复测定 n_i (n_i 为某一实验室重复测定次数) 次, 按 A. 3.1.2 规定得到平均值 \bar{U}_i , 取各平均值的平均值 \bar{U} 与标准值比较; 其允许差为 $\frac{1}{\sqrt{2p}} \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{p} \sum \frac{1}{n_i}\right)}$, 若二者之差的绝对值小于允许差, 则认为各室测定结果符合要求; 否则, 其中至少有一个 \bar{U} 值不符合要求, 经检验, 去掉不符合要求的 \bar{U} 值后, 重新衡量。

参 考 文 献

- [1] GB/T 3358.1 统计学术语 第一部分 一般统计术语
 - [2] ISO 5725-1~5725-6 测试方法与结果(正确度与精密度)
-