



中华人民共和国国家标准

GB/T 43306—2023

气体分析 采样导则

Gas analysis—Sampling guidelines

(ISO 19230:2020, MOD)

2023-11-27 发布

2024-06-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 采样方案 5

5 采样类型 6

5.1 气体采样类型 6

5.2 液化气体采样方式 6

6 采样技术 7

6.1 概述 7

6.2 气体采样需要考虑的因素 7

6.2.1 采样系统的吸附、反应和渗透 7

6.2.2 采样系统的泄漏和空气扩散 7

6.2.3 采样系统的气密性测试 7

6.2.4 采样系统的置换 8

6.2.5 气体的均匀性 10

6.2.6 惰性气体吹扫 10

6.3 压缩气体采样中可能产生的冷凝 10

6.4 液化气体采样的主要技术 10

6.5 既不能装在容器中也不能直接采样的样品 11

7 采样安全警示 11

7.1 通则 11

7.2 一般规定 11

7.3 对某种气体采样的具体规定 11

8 采样设备 11

8.1 一般规定 11

8.2 采样容器 12

8.2.1 采样容器的材质 12

8.2.2 采样容器的结构 13

8.2.3 采样容器的容积 15

8.3 采样探头 15

8.4 减压器和流量控制器 16

8.5 采样泵 16

8.6 采样管线 16

8.6.1 采样管线的材质 16

8.6.2 采样管线的长度及内径 16

8.7 连接件及密封件	16
8.8 采样设备的清洗和干燥	17
8.9 采样设备的连接方式	17
9 采样	17
9.1 采样方法示意图	17
9.1.1 概述	17
9.1.2 压缩气体采样方法示意图	17
9.1.3 液化气体采样方法示意图	17
9.2 采样系统的质量评估	20
9.3 液化气体气相采样和汽化采样	20
9.4 直接采样	20
9.4.1 一般规定	20
9.4.2 容器包装气体的直接采样	20
9.4.3 管道输送气体的直接采样	20
9.5 间接采样	20
9.5.1 容器包装气体间接采样	20
9.5.2 管道输送气体间接采样	21
9.5.3 采样容器的泄漏测试	21
9.5.4 样品的保存	22
9.6 采样记录	22
附录 A (资料性) 采样系统置换时间和置换次数的估算示例	23
A.1 连续吹扫置换法采样系统的置换时间估算示例	23
A.2 充气-排空置换法数学模型置换次数估算示例	23
附录 B (资料性) 充气-排空采样法	24
附录 C (资料性) 容器包装气体直接采样	26
C.1 容器包装压缩气体直接采样	26
C.1.1 有真空泵的采样	26
C.1.2 无真空泵的采样	27
C.2 容器包装液化气体液态直接采样	27
附录 D (资料性) 管道输送气体直接采样	29
D.1 管道输送压缩气体直接采样	29
D.2 管道输送液化气体直接采样	30
附录 E (资料性) 抽空容器采样法	31
E.1 压缩气体抽空容器采样法	31
E.2 液化气体液态采样	32
E.3 少量液化气体汽化采样	32
附录 F (资料性) 采样系统抽真空采样法	35
F.1 压力等于或小于大气压力的气体和低压气体的采样	35
F.2 高压气体采样	35
附录 G (资料性) 采用浮动活塞气瓶间接采样	37
参考文献	39

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件修改采用 ISO 19230:2020《气体分析 采样导则》。

本文件与 ISO 19230:2020 相比做了下述结构调整：

- 附录 B 对应 ISO 19230:2020 中的附录 D；
- 附录 C 对应 ISO 19230:2020 中的附录 B；
- 附录 D 对应 ISO 19230:2020 中的附录 C。

本文件与 ISO 19230:2020 的技术差异及其原因如下：

- 更改了术语“采样点”的定义(见 3.28)。因为 ISO 10715:2022 代替了 ISO 10715:1997。
- 将“宜(should)”更改为“应”(见 5.2、6.2.2、6.2.3、6.2.4.1、6.2.5、6.2.6、6.3、6.4、7.1、7.2、8.1、8.2.1.1、8.2.1.2.2、8.2.1.2.3、8.2.2.1、8.2.3、8.3、8.4、8.6.1、8.7、8.8、8.9、9.2、9.3、9.4.1、9.5.1.2、9.5.3、9.5.4 和 9.6)，以适应我国技术条件，增加可操作性。

本文件做了下列编辑性改动：

- 将“ISO 10286:1997”更改为“ISO 10286:2021”(见 3.2、3.3、3.4、3.5 和 3.6)，“ISO 10715:1997”更改为“ISO 10715:2022”(见 3.12、3.13、3.21、3.25 和 3.28)，术语与定义来源的章条号也做出了更改。因为 ISO 10286:2021 代替了 ISO 10286:1997，章条号也发生了变化。

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专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本文件起草单位：昊华气体有限公司西南分公司、大连大特气体有限公司、北京氮普北分气体工业有限公司、巨化集团有限公司、广东量化检测技术有限公司、广东华特气体股份有限公司、江西华特电子化学品有限公司、深圳市诺安智能股份有限公司、杭氧集团股份有限公司、中船(邯郸)派瑞特种气体股份有限公司、陕西液化天然气投资发展有限公司、上海伟创标准气体分析技术有限公司、西南化工研究设计院有限公司、中昊光明化工研究设计院有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、大连光明化学工业气体质量监测中心有限公司、安徽砺剑防务科技有限公司、中国计量科学研究院、浙江省化工研究设计院、捷贝通石油技术集团股份有限公司、上海市计量测试技术研究院、兰州实华分析技术有限公司、上海 ABB 工程有限公司、华能山东石岛湾核电有限公司、天津联博化工股份有限公司、深圳供电局有限公司、广东电网有限责任公司电力科学研究院、广东电网有限责任公司广州供电局。

本文件主要起草人：李福芬、陈雅丽、郭琼、胡迎、赵俊秀、刘向阳、温晓辉、傅铸红、陈艳珊、廖恒易、杨俊豪、熊志红、高飞、彭立培、刘跃旭、毛宗学、郭华轩、李扬、那钊宇、张健、边鲁宁、王懋、王伟、方华、胡树国、陶宇鹏、史婉君、张琦炎、陈鹰、魏王慧、陈爽、袁琴、唐霞梅、谭依玲、师小伟、杨旭辉、马明慧、杨伟锋、刘宝琨、南迪、彭秀娟、孙洪锁、唐峰、李丽、唐念、黄青丹。

引 言

气体的组成、杂质含量以及物性的测定,在很大程度上取决于采样技术。采用正确的采样技术是气体分析中安全和质量保证的关键一环。采样系统的设计、采样设备的选择与采样系统的构建,对采样误差的规避以及采样安全都是至关重要的,任何一点的疏忽、不严密或失误,都将对气体分析测定结果产生严重影响,甚至产生严重的安全危害。

气体产品通常在容器中以压缩气体、液化气体的形态储存、运输,或通过管道输送,不同的包装储运、输送方式,气体的组成不同,其采样方法亦不尽相同。

本文件将致力于为以分析为目的进行的容器包装气体和管道输送气体的采样提供技术指导。

气体分析 采样导则

警告：本文件使用中可能涉及多种危险，本文件未描述使用时可能带来的所有安全问题。本文件的使用者有责任制定确保气体采样安全的措施。

1 范围

本文件给出了气体分析用采样有关的基础术语定义和一般性规定，包括采样设备、采样方法、采样技术以及采样安全。

本文件适用于容器包装气体和管道输送气体的直接采样和间接采样，气体包括纯气体和混合气体，气体种类包括压缩气体和液化气体。

本文件适用于已经预处理气体的采样，不涉及气体的预处理过程。

本文件不适用于其他国际标准所指的特殊产品的采样，如液化石油气（见 ISO 4257）和气态天然气（见 ISO 10715）。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

ISO 3165 工业用化学产品采样 采样安全（Sampling of chemical products for industrial use—Safety in sampling）

注：GB/T 3723—1999 工业用化学产品采样安全通则（ISO 3165:1976，IDT）

ISO 16664 气体分析 校准用纯气体和混合气体的使用 指南（Gas analysis—Handling of calibration gases and gas mixtures—Guidelines）

注：GB/T 37180—2018 气体分析 校准用纯气体和混合气体的使用 指南（ISO 16664:2017，IDT）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

气体 gas

在0.101 3 MPa 的绝对压力下，于 20 °C 时完全以气态形式存在的物质。

注：这里的物质包括纯物质和混合物。

3.2

压缩气体 compressed gas

为方便运输而加压包装，在高于－50 °C 的所有温度下完全以气态形式存在的气体（3.1）。

注：该分类包括临界温度低于或等于－50 °C 的所有气体。

〔来源：ISO 10286:2021，3.5.3，有修改〕

3.3

液化气体 liquefied gas

为方便运输而加压包装，在高于－50 °C 的温度下部分以液态形式存在的气体（3.1）。

[来源:ISO 10286:2021,3.5.4,有修改]

3.4

高压液化气体 high pressure liquefied gas

临界温度高于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,且低于或等于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的气体(3.1)。

[来源:ISO 10286:2021,3.5.6]

3.5

低压液化气体 low pressure liquefied gas

临界温度高于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的气体(3.1)。

[来源:ISO 10286:2021,3.5.5]

3.6

有毒有害气体 toxic gas

已知对人类有毒或有腐蚀而对健康造成危害的气体(3.1),或由其半致死浓度 LC_{50} (3.38)的值(即急性毒性值)等于或低于 $5\,000\text{ mL/m}^3$ 而推断对人类有毒或有腐蚀性的气体(3.1)。

[来源:ISO 10286:2021,3.5.13]

3.7

容器包装气体 gas in pressure receptacles

储存于气瓶、管束、储罐和其他压力容器内的气体。

3.8

管道输送气体 gas in pipelines

在生产过程中以管道形式输送的气体。

3.9

采样设备 sampling device

组成采样系统(3.10)的部件,主要包括采样管线(3.26)、减压器、流量控制器、连接件和采样容器。

3.10

采样系统 sampling system

由气体储存容器或管道输送气体(3.8)的采样点与各采样设备(3.9)组成的气体传输与控制系统。

3.11

代表性样品 representative sample

一种与被采物料(该物料被认为是完全均匀的)有相同组成的物料。

[来源:ISO 6206:1979,3.3]

3.12

直接采样 direct sampling

待采气体与分析单元直接连接情况下的采样。

[来源:ISO 10715:2022,3.5,有修改]

3.13

间接采样 indirect sampling

待采气体与分析单元未直接相连情况下的采样。

[来源:ISO 10715:2022,3.11,有修改]

3.14

采样方案 sampling plan

为了获得待采样品的特性,以对该批样品作出决定,从一批样品中选取并制备一份或几份样品的预定程序。

[来源:ISO 6206:1979,3.1.5]

3.15

点采样 spot sampling

在规定时间内从物料流的规定部位采集一定量样品的间接采样(3.13)过程。

3.16

累积采样 incremental sampling

将一系列的点采样采集的样品组合成一个样品的间接采样(3.13)。

3.17

连续采样 continuous sampling

在一定的时间内,以恒定的流量连续不断地从物料流中直接采样(3.12)的过程。

3.18

间断采样 intermittent sampling

以设定的时间间隔,从物料流中直接采样(3.12)的过程。

3.19

预留体积 ullage; outage

在容器中不被物料占据的空间,或是物料面与容器顶部某固定参比点之间的空间。

注:该体积为膨胀用的空间。

[来源:ISO 6206:1979,3.3.14]

3.20

采样误差 sampling error

由采样方案(3.14)中已知的和可接受的缺陷引起的某一特性总误差的一部分。

[来源:ISO 6206:1979,3.4.10]

3.21

累积采样器 incremental sampler

将一系列点采样采集的样品组合成一个样品的设备。

[来源:ISO 10715:2022,3.10]

3.22

低压气体 low-pressure gas

在采样温度下,压力在 0 MPa~0.2 MPa 之间的气体。

注:除特殊规定外,本文件中涉及的所有压力均为表压。

3.23

高压气体 high-pressure gas

在采样温度下,压力高于 0.2 MPa 的气体。

3.24

滞后时间 lag time

代表性样品(3.11)到达分析仪所用的时间。

[来源:ISO 11042-2:1996,3.5.1.1]

3.25

采样容器 sample container

在间接采样(3.13)时,用来收集气体样品的容器。

[来源:ISO 10715:2022,3.17]

3.26

采样管线 sample line

用来将气体样品从样品所在地输送到分析仪或采样容器(3.25)的导管。

注：采样管线的另一种表述是输送管线。

[来源：ISO 14532:2014, 2.3.2.5]

3.27

采样探头 **sample probe**

插入待采样的气体管道,以从流动的气体中取得代表性样品(3.11)的设备。

注：采样探头有一个导管,将样品从管道内流动的气体输送到管道之外的某一处。

[来源：ISO 14532:2014, 2.3.2.6, 有修改]

3.28

采样点 **sampling point**

气流中能够采集到代表性样品(3.11)的点。

[来源：ISO 10715:2022, 3.19]

3.29

充装系数 **filling ratio**

15℃时,所用的压力容器能盛装的最大气体质量与水的质量之比。

注：也称为充装因子、充装度,通常用 kg/L 或类似的量表示。

[来源：ISO 10286:2021, 3.5.39]

3.30

连续吹扫置换法 **continuous purging method**

用样品气体不间断地清洗采样系统(3.10)的方法。

3.31

充气-排空置换法 **fill-empty cycle purging method**

通过对采样系统(3.10)依次进行充气-排空反复清洗的方法。

3.32

抽真空置换法 **evacuation-gas purging cycles**

对采样系统(3.10)依次抽真空-充气反复进行清洗的方法。

3.33

气相采样 **sampling from the gaseous phase**

从液化气体(3.3)的气相部分中进行的采样。

3.34

液相采样 **sampling from the liquid phase**

从液化气体(3.3)的液相部分中进行的采样。

3.35

液态采样 **sampling in liquid form**

以液态形式直接采集液化气体(3.3)液相部分的样品的过程。

3.36

汽化采样 **sampling after evaporation**

将液化气体(3.3)液相部分的样品汽化后采集气体样品的过程。

3.37

液体阀 **liquid valve**

一种自身带有样品环,配备在分析仪上,能保持所要采集的液化气体完全处于液态的液化气体(3.3)液态直接采样(3.12)装置。

3.38

半致死浓度 lethal concentration 50
LC₅₀

在空气中使规定的受试动物连续吸入一段时间,在规定的时间内,能引起受试动物死亡一半的气体浓度。

[来源:ISO 10298:2018,3.1]

3.39

腐蚀性气体 corrosive gas

溶于水或其他液体中时,导致所接触的材料腐蚀的气体(3.1)。

[来源:ISO 13703:2000,3.1.4]

3.40

浮动活塞气瓶 floating piston cylinder

配备可移动的活塞,将样品与推动气分开的采样容器(3.25)。

注:采样后活塞的两端压力平衡。

[来源:ISO 14532:2014,2.3.2.1,有修改]

4 采样方案

在进行气体样品采样之前,宜按图 1 所示设计一套切实可行的、完整的采样方案。

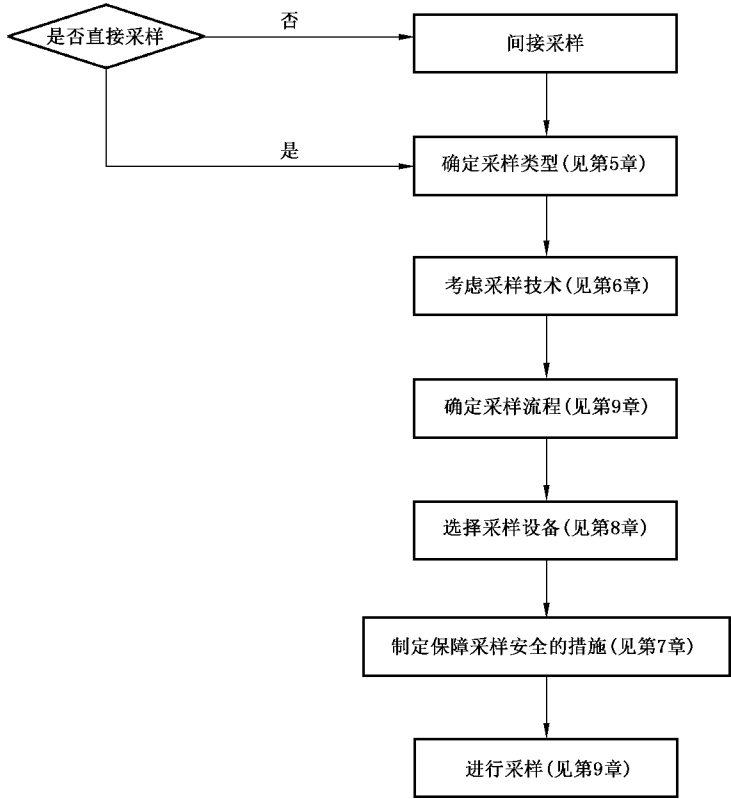


图 1 采样方案设计流程图

5 采样类型

5.1 气体采样类型

基于样品是否与分析仪直接相连对采样进行分类。另外,气体的包装或存储方式以及采样目的不同,采样方法也不尽相同。

如果可能,尽量采用直接采样。在进行间接采样时,在采样和分析过程中,宜对可能产生的目标组分的损失进行研究并考虑其对不确定度的贡献。

对于容器包装气体,其组成在一般情况下是相对固定不变且均匀的。

对于管道输送气体采样,采样的目的和要求决定采样的类型,采样方案的设计宜考虑采样是想达到以下何种目的:

- 测定气体的实时组成;
- 测定气体特定时间段内的平均组成;
- 在特定时间重复采样测定气体组成的变化;
- 将样品连续通入分析仪,既要测定其极限含量又要测定其平均含量。

综上,气体采样类型如图 2 所示。

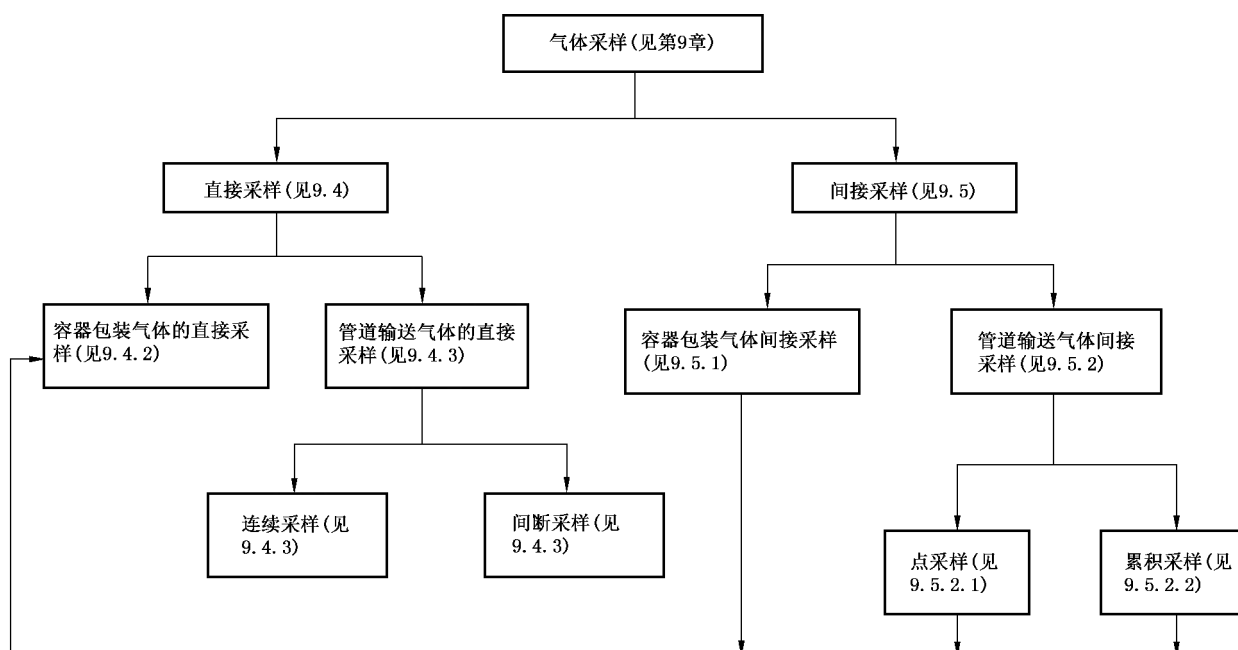


图 2 气体采样类型

5.2 液化气体采样方式

对于液化气体采样,代表性样品是从液相采样获得的,但有时也可能需要采集其气相部分的样品。

液相采样又分为液态采样和液相汽化采样,根据液化气体的饱和蒸气压等物性参数,确定采用液态采样还是液相汽化采样。一般来讲,高压液化气体通常需要进行汽化采样,低压液化气体通常可以液态采样。

因此,液化气体采样应按图 3 确定采样方式后,再按 5.1 确定具体的采样类型。

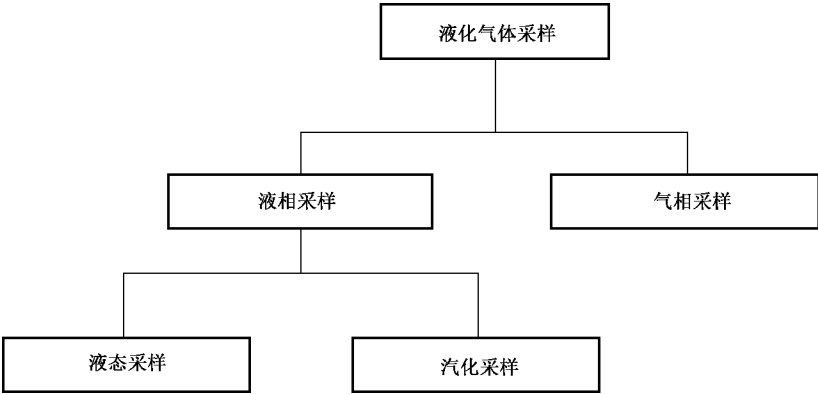


图 3 液化气体的采样方式

6 采样技术

6.1 概述

对于气体采样,宜考虑但不限于以下技术因素,以采集足够量的代表性样品。

6.2 气体采样需要考虑的因素

6.2.1 采样系统的吸附、反应和渗透

此类问题能通过选用合适材质的采样设备(详见第 8 章)来避免,然而,有些微小的吸附有时是难以克服的,此时,宜对采样系统进行伴热或长时间连续吹扫。宜按 9.2 对采样系统进行质量评估,并在不确定度评估中考虑吸附产生的影响。

6.2.2 采样系统的泄漏和空气扩散

采样系统的泄漏不仅会导致系统内的气体向外泄出,并且还会导致空气扩散进入采样系统(组分的分压决定扩散的方向),从而影响样品的组成。

采样系统在使用前应进行气密性测试(详见 6.2.3),确保采样系统无泄漏,以避免在采样过程中样品被污染或样品组成发生改变甚至引发危险事故等。

同时,应采取适当的措施,例如采用较长的放空管线,以避免气体放空处空气的反扩散。

6.2.3 采样系统的气密性测试

采样系统首次连接完成后,应对各连接处、焊接处都进行气密性测试。以后的使用过程中,应对重新连接的部位再次进行测试,其他部位应定期测试,尤其是腐蚀性气体的采样系统。对于有毒有害气体,每次采样前均应对气密性进行充分测试。应检查采样容器的完整性,且对其与采样系统的连接处进行气密性测试。

常见的气密性测试方法有以下几种,也可使用其他适宜的方法:

- a) 将系统加压后,观察静态压力随时间的变化,若静态压力降低则系统有泄漏;
- b) 将采样系统抽真空观察真空度的变化,若真空度降低会导致压力升高,则表明有泄漏;
- c) 将系统加压,用检漏液测试所有的连接点,检漏完成后应对系统进行吹扫保证其干燥性;
- d) 使用检漏仪进行检漏(例如使用质谱检漏仪,先将系统中充满氦气,再用质谱检漏仪测定系统外是否有氦气存在)。

根据实际情况选用合适的检漏方法,比如检漏液法无法检测出微小的泄漏,质谱检漏仪具有较高的灵敏度,能精准地确定微小泄漏处的位置。因此,通常将多种方法结合使用,以确保采样系统的气密性良好。

对于有毒有害气体采样,应对采样系统的气密性进行充分测试,宜采用抽真空保压法,也可采用检漏仪法进行测试。

当采用检漏液法、增压保压法测试时,若需采用惰性气体增压,所选惰性气体的分子量不应比待采集样品的分子量大,且充入的气体压力不应低于待采集的样品的最高充装压力。

当待采集的样品需要分析微量水或易溶于水的组分时,不能用检漏液检漏法进行测试,以防检漏液渗漏污染样品。

6.2.4 采样系统的置换

6.2.4.1 概述

为避免采样系统中上次进样残留或残留的空气的影响,在采样前,应对采样系统进行充分置换,若置换不彻底,可能产生完全错误的结果。

气体采样常用的置换方法有以下几种:

- 连续吹扫置换法;
- 抽真空置换法;
- 充气-排空置换法。

根据采样系统的设计和样品的不同,选择具体的方法,可以几种置换方法结合使用。

对于非活性组分,6.2.4.2 和 6.2.4.3 给出了置换方法的详细描述,附录 A 给出了计算示例。具体置换次数和时间应经试验验证。

对于易吸附的活性组分,则需要更多的吹扫时间和置换次数。

6.2.4.2 连续吹扫置换法

连续吹扫置换法通常用于死体积很小的采样系统,也宜与充气-排空置换法或抽真空置换法相结合,用于死体积较大的采样系统。

连续吹扫置换法采样系统中残留组分的含量可用指数稀释的数学模型表示。

在连续吹扫过程中,有两个因素决定了目标组分的含量随时间的变化关系,即由于去除残留样品而减少的量和由于含有该组分的样品进样而增加的量。吹扫时间(t)可由公式(1)推导而得的公式进行估算:

$$x_t = x_0 \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} + x_s \times (1 - e^{-\frac{Q}{V} \times t}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

x_t ——连续吹扫 t 时间后,采样系统中目标组分的含量(体积分数或摩尔分数), %;

x_0 ——采样系统中残留组分的初始含量(体积分数或摩尔分数), %;

Q ——连续稳定的采样系统置换流量,单位为毫升每分(mL/min);

V ——待置换的采样系统的体积,单位为毫升(mL);

t ——连续吹扫时间,单位为分(min);

x_s ——待采集样品中组分的含量(体积分数或摩尔分数), %。

采样相对误差(δ)用公式(2)进行计算:

$$\delta = \frac{x_t - x_s}{x_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

将公式(1)代入公式(2),获得公式(3):

$$\delta = \left(\frac{x_0}{x_x} - 1 \right) \times e^{-\frac{Q}{V} \times t} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

公式(3)表明,当 $x_0 > x_x$ 时, δ 为正值;当 $x_0 < x_x$, δ 则为负值;当 $x_0 = x_x$, δ 值为零。

如给定采样误差 δ_g , 需要的最短吹扫时间($t_{\min}$)可按照公式(4)进行估算:

$$t_{\min} = \frac{V}{Q} \times \ln \left[100\% \times \frac{(x_0/x_x - 1)}{\delta_g} \right] \quad \dots\dots\dots (4)$$

公式(4)表明,其他条件固定时, x_0/x_x 值越接近,需要的吹扫时间越短。加大吹扫气体的流量、减少系统体积,能减少吹扫时间。

公式(4)在 $t_{\min}$ 为正值时,即当 $|(x_0/x_x) - 1| > |\delta_g/100\%|$,也可理解为当 δ 在 $t = 0$ 的情况下大于 δ_g 时是有意义的。 $t_{\min}$ 为负值或零时,不进行吹扫采样误差也是可接受的。

6.2.4.3 充气-排空置换法

一般情况下阀件和管线以及采样容器都有一定的死体积,尤其是减压器和采样容器,单独使用连续吹扫置换并不是很有效,使用待采集的样品反复充气-排空置换效果会更好。

操作过程实例见附录 B。

需要注意的是,置换时,既是出于安全考虑也是为了避免空气倒吸,仅部分打开(即不能完全打开)气源阀门且仅打开很短的一段时间(如 0.5 s)。

每次充气-排空置换时初始压力一致,置换升到的最高压力一致,经过 n 次充气-排空置换后,根据理想气体在等容条件下,可推导出采样系统中残留组分的分数(x_n)如公式(5)所示:

$$x_n = x_0 \times \left(\frac{p_0}{p} \right)^n + x_x \times \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^n \right] \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

x_n ——经 n 次置换后采样系统中残留的组分的含量(体积分数或摩尔分数), %;

p_0 ——采样系统的初始绝对压力;

p ——采样系统升压时所达到的绝对压力最高值;

n ——置换次数;

p_0/p ——稀释比,其倒数 p/p_0 可称为稀释倍数。

采样相对误差(δ)按照公式(6)进行计算:

$$\delta = \frac{x_n - x_x}{x_x} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

将公式(5)代入公式(6),可得公式(7):

$$\delta = \left(\frac{x_0}{x_x} - 1 \right) \times \left(\frac{p_0}{p} \right)^n \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

若给定采样误差(δ_g),则需要的最少置换次数($n_{\min}$)可按照公式(8)进行估算:

$$n_{\min} = \frac{\ln[100\% \times (x_0/x_x - 1)/\delta_g]}{\ln(p/p_0)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

公式(8)表明,在其他条件固定时, x_0/x_x 越接近 1,需要的置换次数越少。

公式(8)在 $n_{\min}$ 为正值时,即当 $|(x_0/x_x) - 1| > |\delta_g/100\%|$,也可理解为当 δ 在 $t = 0$ 的情况下大于 δ_g 时,是有意义的。否则,当 $n_{\min}$ 为负值或零时,不进行吹扫采样误差也是可接受的。

6.2.4.4 抽真空置换法

有毒有害气体、样品源的量较少的气体、较贵重气体、超高纯气体、易与氧或水发生反应的气体以及压力等于或低于大气压的气体更适合采用抽真空置换法。

置换时保证减压器适用于抽真空并以抽真空开始。仅部分打开气源阀门且仅打开很短的一段时间

(如 0.5 s)也是非常重要的。

附录 C 的 C.1.1 给出了抽真空置换法操作过程实例。

6.2.5 气体的均匀性

气体不均匀将直接引起采样误差。

液化气体不容易通过扩散快速达到混合均匀,如果采样前容器中的样品不均匀,则应将样品混匀。

管道内气体分层通常发生在流动速度较低且管道直径较大的情况下,由管道弯曲及障碍物等引起的紊流有益于气体的混合,在其下游采样有利,应避免在气体死体积区域采样。另外,气体的分层能借助采样探头进行研究,采集管道截面上不同点处的样品,根据测定结果确定能代表样品平均组成的最佳采样位置,一般在管径的 $1/3$ 到 $1/2$ 处。

6.2.6 惰性气体吹扫

对于可能发生冷凝的气体、易与氧或水发生反应的气体、有毒有害气体和腐蚀性气体的采样,应用惰性气体进行吹扫(如附录 D 的图 D.1)。对于可能发生冷凝的气体,若由于某些意外因素发生冷凝,采样后需要用惰性气体吹扫以排除采样系统内的残留物对下次采样的干扰。对于容易与氧、水发生反应的气体,采样前需要用惰性气体吹扫排除采样系统内的水分和空气残留(如有真空泵可无需惰性气体吹扫)。对于有毒有害气体和腐蚀性气体的采样,惰性气体吹扫主要用于采样后采样系统的置换。

惰性气体吹扫应在减压器的下游引入。

注:本文件中所涉及的惰性气体是指不易发生反应且不会对采样产生干扰的气体,常用的为氮气、氦气和氩气等。

6.3 压缩气体采样中可能产生的冷凝

对于可能产生冷凝的气体采样,冷凝是造成无法采集到代表性样品的主要因素之一,以下因素均可能导致其冷凝:

- 由于焦耳-汤姆逊冷却效应,通过减压器或流量控制器(如针型阀、质量流量控制器、毛细管装置)调节待采样品的压力和流量时,可能会造成采样系统温度降低;
- 采用充气-排空法置换采样管线时的排空以及采样容器的排空过程,因压力和流量损失,可能产生冷凝;
- 从压力容器采样时,由于绝热膨胀,容器内可能出现冷凝。

为避免以上可能引起的冷凝,应尽量减少流量控制器的压降。流量控制器的流动特性通常由制造商给出,有关信息足以判断所选的流量控制器能否控制要求的流量。计算压降时,还应考虑输送管线尺寸(内径及长度)。

使用多个减压器分级降低压力,在放空管线上增加流量(或压力)控制和/或显示设备,或在采样容器、分析仪出口增加延长管(见图 B.1,一般长度为 $0.6\text{ m} \sim 1.2\text{ m}$),有助于降低冷凝的风险。

对采样系统进行加热是最有效的方法,在减压的情况下,应从减压器的上游进行加热,加热温度应保证不会产生任何冷凝和样品组成的变化,需要的热量取决于气体的组成、压力降、压力、温度和流量等。间接采样的情况下,还需要对采样容器进行保温运输和存储。

6.4 液化气体采样的主要技术

液化气体的汽化采样中,应保证液体能够均匀且完全地汽化,否则不能采集到代表性样品。

对于高压液化气体,环境温度已足以使其充分且均匀汽化。对于低压液化气体,应使用合适的汽化器,如水浴装置、闪蒸仪等,以保证所有组分能够均匀且完全汽化。

液化气体液态采样过程中,液体样品从采样管线流出之后,应控制管线内的压力始终高于样品的饱和蒸气压,以避免组分部分汽化。

6.5 既不能装在容器中也绝不能直接采样的样品

如果没有合适的采样容器或不能直接采样,宜考虑使用吸附管或捕集器进行采样。

7 采样安全警示

7.1 通则

采样前,应进行风险评估,以确保不产生危险情况,并识别和尽可能避免任何潜在的危险情况。本章仅旨在为气体采样和后续样品的保存、运输提出安全警示,但由于实际情况复杂多样,只能给出一般性指导,在开始采样前,使用者应注意所有安全事项并进行风险评估以确保采样安全。

7.2 一般规定

通常,气体采样应遵循 ISO 3165 以及以下给出的一般规定。

- 采样人员应受过专门培训,熟知欲采集样品的性质以及可能存在的危险性,熟知采样时的防护措施、规避各种危险性的预防措施以及在紧急情况时应采取的行动和防护措施。
- 应严格按照操作规程进行采样,在采样容器上标明物料的性质和危险性;当毒害性样品的压力释放到真空或非有害样品释放到大气压力后,样品容器方可卸下采样容器。
- 采样设备应能满足待采集样品的条件,如温度、压力、流量、热膨胀等。带压使用的采样容器应进行压力测试,应在容器上标明其最大安全使用压力。液化气体液态采样的采样容器应预留充足的空间,不应过量充装,并在容器上永久标明预留管底端位置[见图 5 c)和 d)]和需要充装的量(见图 6)。采样设备的连接方式应能与采样压力和密封性要求相适应。
- 采样系统应具有必要的减压、控制流速、泄压、切断装置以及尾气(包括置换时排空的气体和液化气体采样过量时排空的气体)处理或排空装置,以避免环境污染或人员伤害。建议在减压阀之后安装截止阀(见图 C.1、图 C.2 和图 D.1)。
- 采样地点应有供出入的安全通道、符合要求的照明及通风条件以及必要的安全设施(如对于可燃气体和有毒有害气体采样,采样点应有泄漏报警及防爆安全措施)。
- 在整个储存运输过程中,应采取措施保护采样容器不被损坏。例如,在采样容器气体进出口应配有合适的防护设备(如防护帽或阀门等),在存储和运输过程中应远离热源(液化气体采样容器应一直保持凉爽),防止日光曝晒。

7.3 对某种气体采样的具体规定

采样可能涉及多种潜在的危险,对于具体的气体,其采样安全应符合 ISO 3165 中对危险物质的具体采样规定。

8 采样设备

8.1 一般规定

气体采样系统的主要设备有采样探头、采样管线、采样容器、采样泵、(压力、流量)调节器和连接件等。

根据采集样品的物化特性、待分析的组分、存储或输送方式、采样精度要求以及样品的组成、温度、压力等因素选择合适的采样设备,一般原则是无渗透、吸附性最小、样品与采样设备的材料无反应、不起催化作用,并且能够耐受采样的温度和压力,相互之间易于形成无泄漏连接,不会产生爆破、腐蚀等危险

情况。待分析组分或待采集的气体腐蚀性、毒性越强,待分析组分含量越低,对采样设备的要求越高。

常用气体与采样设备材质的兼容性信息参考 ISO 16664 和 ISO 11114(所有部分),当采集活性组分时,应采用合适的方法对采样设备的适用性进行检验。例如,将气体持续通过采样系统后,观测连续采集的气体浓度的一致性,或者在采样容器中存放合适浓度的气体,监测其变化,对采样容器的适用性进行检验。

为保证采样免受干扰,采样设备不宜混用。

8.2 采样容器

8.2.1 采样容器的材质

8.2.1.1 金属容器

金属容器常用的材质为不锈钢、碳钢和铝合金。当采集活性和微量组分气体样品时,通常要求使用内壁特殊处理(如抛光、钝化、涂层、镀膜等)的容器,不同组分或者同一组分但浓度不同的样品需要的处理方式可能不同。

常用的金属容器阀门材质为不锈钢和铜,阀芯材质为不锈钢、聚合物、橡胶、尼龙等,这些部位都会与样品直接接触,选择采样容器时应同时应考虑容器阀门和阀芯材质对采样的影响。

高压气体、超高纯气体、腐蚀性气体、有毒有害气体、液化气体以及采样量较大的气体采样,以及需要测定微量氧、氮、水、二氧化碳以及易与氧、水发生反应的样品推荐使用金属采样容器。液化气体采样容器的材质还应能承受温度的急剧变化。

8.2.1.2 非金属容器

8.2.1.2.1 一般规定

对于常压、低压或低于大气压气体的采样,可使用非金属材质的采样容器。但因其耐压性及连接的气密性较差,不适用于 8.2.1.1 中所述需要使用金属采样容器的情况,也不适用于采集温度较高的样品。

8.2.1.2.2 玻璃容器

玻璃容器具有较好的化学惰性,必要时,对其内壁进行适当的处理(如硅烷化等)以减小吸附。

采用活塞油密封的玻璃容器不适用于有机物组分的精确采样,因为有机物可能部分溶解于活塞油,并且,在以后的采样中,该有机物可能挥发污染样品。若必须选用玻璃容器,应选用其他的密封方式。

玻璃注射器和玻璃采样管是常见的玻璃采样容器。

玻璃采样管常见的有两种形式,双直通活塞采样管[见图 4 a)]和双斜孔活塞采样管[见图 4 b)]。



图 4 玻璃采样管

8.2.1.2.3 复合膜气袋

复合膜气袋对气体的吸附性、渗透性均优于橡胶气袋(见 8.2.1.2.5)。由于生产工艺的原因,复合膜气袋可能会有少量的有机物残留,不同厂家生产的气袋残留的有机物种类及其浓度可能不同,因此,预采集微量有机物样品前,应对其残留进行测定,以确定是否满足预期用途。

8.2.1.2.4 聚合物气袋

常见的聚合物气袋材质有聚乙烯、聚氟乙烯、聚丙烯、聚酯或共聚物等,相比于复合膜气袋,聚合物气袋对某些活性物质具有更好的惰性,适用于微量活性组分的采样,但应对组分由于吸附和扩散造成的损失进行研究并合成到最终的不确定度中。

8.2.1.2.5 橡胶气袋

橡胶气袋价廉易得,使用方便,但对大部分气体组分具有较强的吸附性和渗透性,可能导致采样误差和安全隐患,一般不建议使用。

8.2.2 采样容器的结构

8.2.2.1 常用的采样容器

对于压缩气体、高压液化气体和低压液化气体常用的采样容器,按结构可划分为单阀容器[见图 5 a),如注射器等]和双阀容器[见图 5 b)、图 5 c)和图 5 d)]两种,其中图 5 c)、图 5 d)适用于高压液化气体和低压液化气体的液态采样,图 5 d)适用于毒害性液化气体的采样。

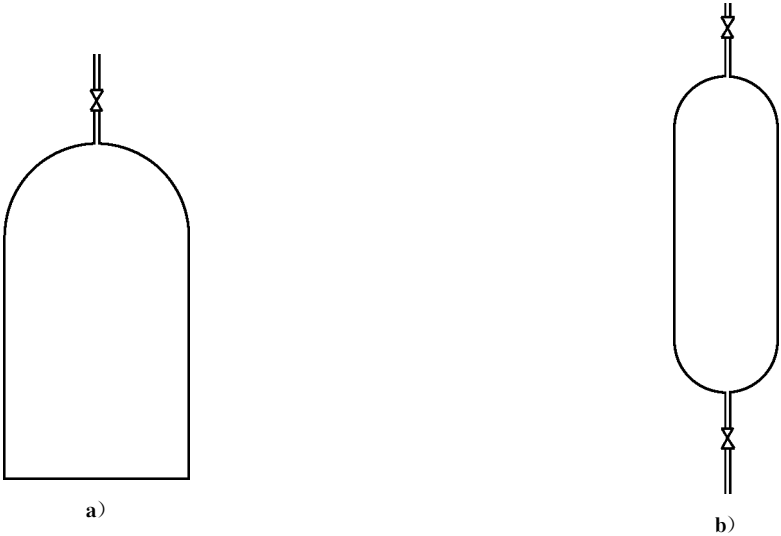
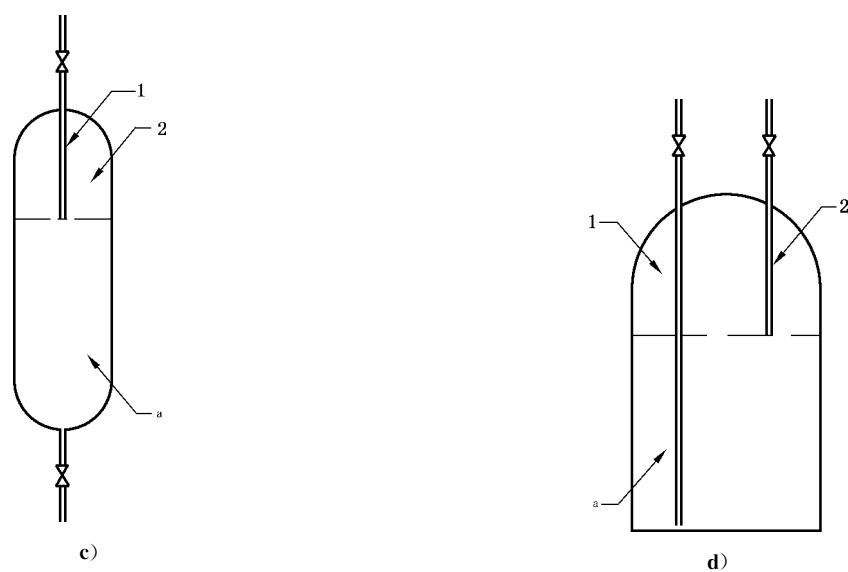


图 5 气体采样容器的结构



标引序号说明：

1——预留管；

2——容器的预留体积。

^a 充装液体的最大体积。

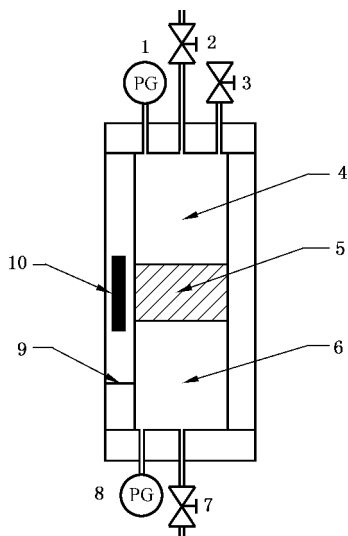
图 5 气体采样容器的结构(续)

其中容器[图 5d)]的长管应插入到接近钢瓶底部,[图 5d)]的短管和[图 5c)]的内插管的长度应满足待采集液化气体充装系数(或预留体积)的规定。

此处未对采样容器可能包括的除阀门以外的其他配置(例如金属采样容器上的防爆片等)进行标注。

8.2.2.2 浮动活塞气瓶

浮动活塞气瓶的典型结构如图 6 所示。



- 标引序号说明：
- 1 —— 样品压力表；
 - 2 —— 采样阀门；
 - 3 —— 吹扫阀；
 - 4 —— 样品；
 - 5 —— 活塞；
 - 6 —— 推动气；
 - 7 —— 推动气阀门；
 - 8 —— 推动气压力表；
 - 9 —— 预期充装液位；
 - 10 —— 活塞位置指示器。

图 6 浮动活塞气瓶

图 6 中只给出表述浮动活塞气瓶结构的关键部件。

浮动活塞气瓶用于以液化气体的液态采样，通过活塞与加压流体（推动气）形成对抗从而使液体不产生汽化。在采样压力下，该活塞充当样品和推动气的隔断。采样结束时，活塞的位置指示了采样容器的充装液位。

8.2.3 采样容器的容积

采样容器的容积取决于所要进行的所有分析所需的样品量（有时可能需要同时采集多个样品，比如用满足不同组分采样要求的合适容器采样）。对于液化气体液态采样量还应考虑采样后液相在容器内的挥发。

8.3 采样探头

对于管道输送气体尤其是大管径的管道输送气体采样，管壁处可能聚集一些组分，另外，由于过程气体在管道内的高速流动，液体杂质会积聚在管壁处，如不借助采样探头，可能导致采集的样品中含有过多的水、其他易冷凝和易吸附性组分，不能代表管道内气体的组成。

采样探头除要满足 8.1 的规定外，还应易于加工，具有良好的机械性能。

一般来讲，对于含尘气体采样，应采用过滤式采样探头，采样探头建议配备可更换式过滤器，并设置反吹功能，以免探头被堵塞。高温气体采样应选择耐高温材质的采样探头，同时应考虑冷却措施（例如

空气或水冷却),尤其是对于可燃性气体采样,以减少采样时发生化学反应的可能性。采集易冷凝气体时,应选择设置伴热及保温功能的采样探头。

8.4 减压器和流量控制器

如待采集的气体压力远高于大气压,建议通过减压器减压,和/或经流量控制器(如针形微调阀、质量流量计或节流毛细管等)调节至一定安全压力及流量进行采样。当进行直接采样时,进入分析仪的气体压力和流量还应能满足分析仪的要求。

选择调节设备时,首先应根据气体的物化性质,确定其材料与待采集样品的兼容性,然后根据气体的流量、输入输出压力、气体采样系统可能出现的最大压力及采样温度的要求,选择调节设备。

常用减压器材质一般为不锈钢或铜,其膜片材质有不锈钢或氯丁橡胶等,选择时应同时考虑阀体和膜片的材质。

对于易吸附组分(特别是微量浓度)和微量氧、微量氮、微量水等组分气体的采样,所选用的调节设备的死体积应尽可能小。在上述情况下可使用针形微调阀,但应注意在针形微调阀和分析仪之间添加安全阀,以免系统中可能会因压力增加造成危险。

8.5 采样泵

有多种类型的泵可用,比如隔膜泵、金属波纹泵、喷射泵等。如何选择取决于采样量和持续时间、现场可用的设施以及所需的流量或真空度等。

8.6 采样管线

8.6.1 采样管线的材质

采样管线采用不锈钢管、碳钢管、铜管、铝管、金属软管、玻璃管、石英管、聚四氟乙烯管(PTFE)、聚乙烯管、橡胶管等。

如 8.2.1.1 所述需要采用金属采样容器的情况,推荐采用金属管线。

当使用非金属采样管线时,考虑管线材质对该类组分和水分的渗透性也是非常重要的。如 PTFE 惰性极强,但对水分的渗透性很高,因此不适用于水溶性气体的采样。

聚合物管线通常仅用于短的连接,如需要使用较长的管线,应有实验证明其对待采集样品无吸附性且不会因渗透性对样品造成污染。

橡胶管线因对很多组分都有很强的吸附性和渗透性,通常仅用于短的套管连接,为避免橡胶管与气体接触,套管内部的管线应紧密对接,接口处用合适管径的橡胶套管进行固定。

对于微量组分和活性组分采样,必要时宜对管线内表面进行处理,如钝化、涂层、抛光等,以减少吸附,缩短置换时间。

8.6.2 采样管线的长度及内径

为取得更好的采样效果,宜选择合适内径的采样管线。大的管径有益于大量样品的快速吹扫,但从容易形成层流和快速吹扫角度而言,小管径更适宜。因此,对于微量活性组分,氧气、氮气、水、二氧化碳,以及容易与氧气、水发生反应的气体采样,管径宜尽量小。

采样管线宜尽可能短。如不能采用长管线时,对容器包装气体采样,延长吹扫时间;对于管道输送气体采样,采用大流量旁路有助于缩短采样滞后时间(见图 D.1)。

8.7 连接件及密封件

连接件常用材质为不锈钢和铜,密封件有金属材质(如铜和不锈钢)和非金属材质(如橡胶等),采样

时选择合适材质的垫圈、螺母等连接件和密封件,对于如 8.2.1.1 所述需要使用金属采样容器的采样,选择金属材质的密封件。

当进行微量活性组分采样时,应特别关注与气体直接接触的连接件和密封件的选择。

尽量避免互相接触的部件使用不同的金属,否则可能加快腐蚀,并影响采样结果甚至导致安全问题。

8.8 采样设备的清洗和干燥

初次使用的采样容器以及采样管线和密封件内或许会有润滑剂、油脂、渣粒和其他污染物,使用前应首先用合适的挥发性溶剂进行彻底地清洗,然后进行干燥处理,并测定容器内溶剂残留。对于经涂层或钝化处理的采样设备,应与生产厂家沟通选择适当的清洗方法。

8.9 采样设备的连接方式

采样设备之间的连接方式有多种,比如卡套连接、金属垫片连接(VCR 连接)、焊接、塔头-软管连接和快速接头连接等。

选择连接方式时,首先要从安全性方面考虑,比如采样管线较长时,尽量采用金属管线和金属密封件进行连接或焊接;有毒有害气体和超纯气体采样设备建议采用焊接或 VCR 连接;高压气体、液化气体采样应选择卡套连接(密封件应为金属材质)、焊接、专用快速接头连接或 VCR 连接等;塔头-软管连接,密封件为非金属材质的卡套连接只适用于低压气体采样。

其次,要考虑置换的需求以及使用的方便性等,比如经过了电抛光及清洗等工艺处理的 VCR 接头组件,无死体积、气密性高,特别适用于超纯气体以及有毒有害气体等密封要求较高的采样;采用快速接头连接不需要工具即可实现管路的连通或断开,具有耐久性的特点,尤其适用于需要反复拆卸的场合,如频繁的间接采样,根据待采集的气体类型有不同类型的快速接头可供选择。

9 采样

9.1 采样方法示意图

9.1.1 概述

为方便使用,本章以气体的状态(压缩气体和液化气体)为基础,基于第 5 章的采样分类,以示意图形式给出了不同气体的具体采样方法,通过这些示意图,本文件的使用者可以根据不同的气体快速选择合适的采样方法。

示意图中对每种气体只给出较为适宜的采样方法,有时也可以采用其他的方法,比如,高压压缩气体采样也可采用有真空泵的采样。

9.1.2 压缩气体采样方法示意图

压缩气体采样方法示意图如图 7 所示。

9.1.3 液化气体采样方法示意图

液化气体采样方法示意图如图 8 所示。

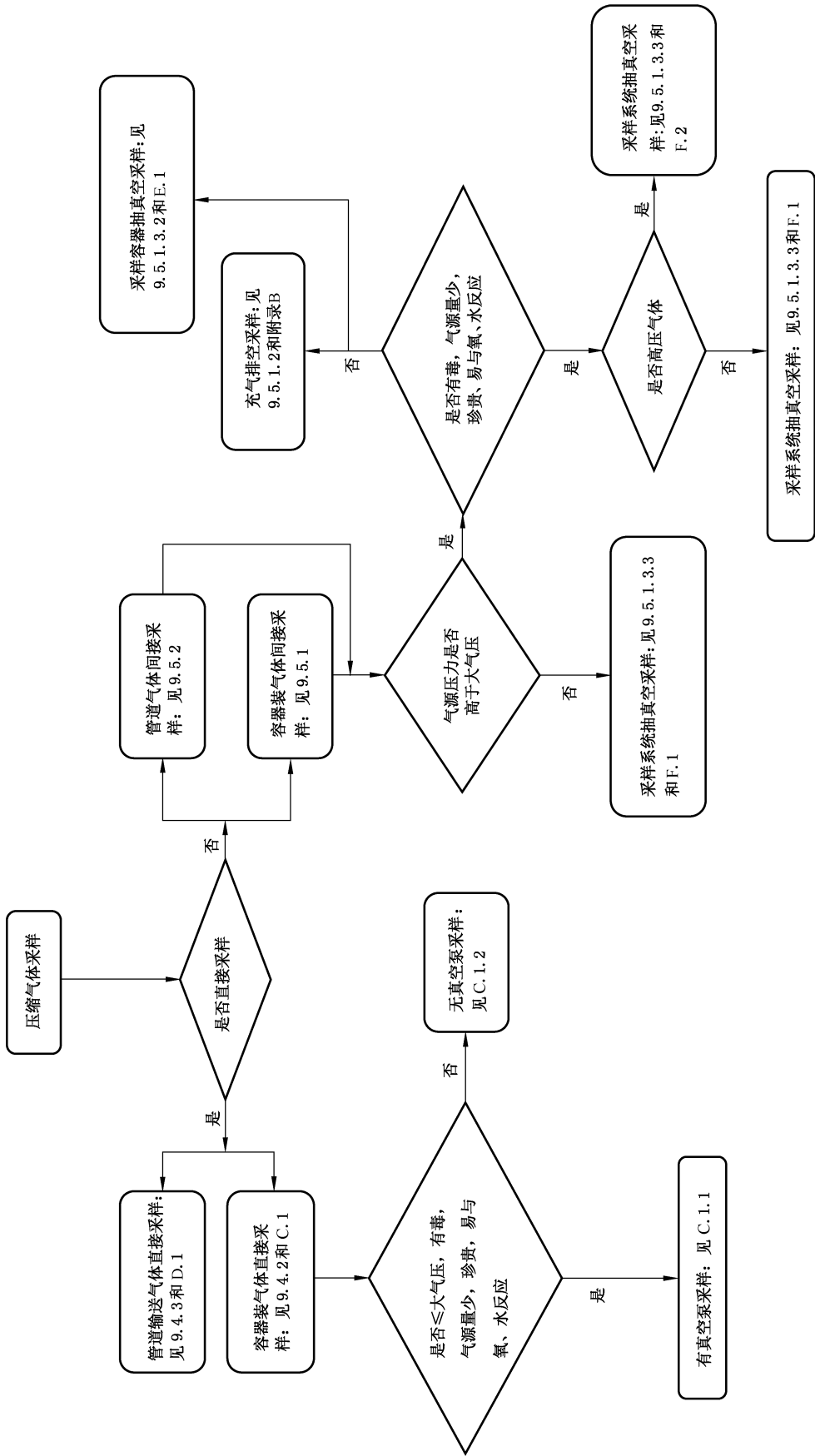


图 7 压缩气体采样方法示意图

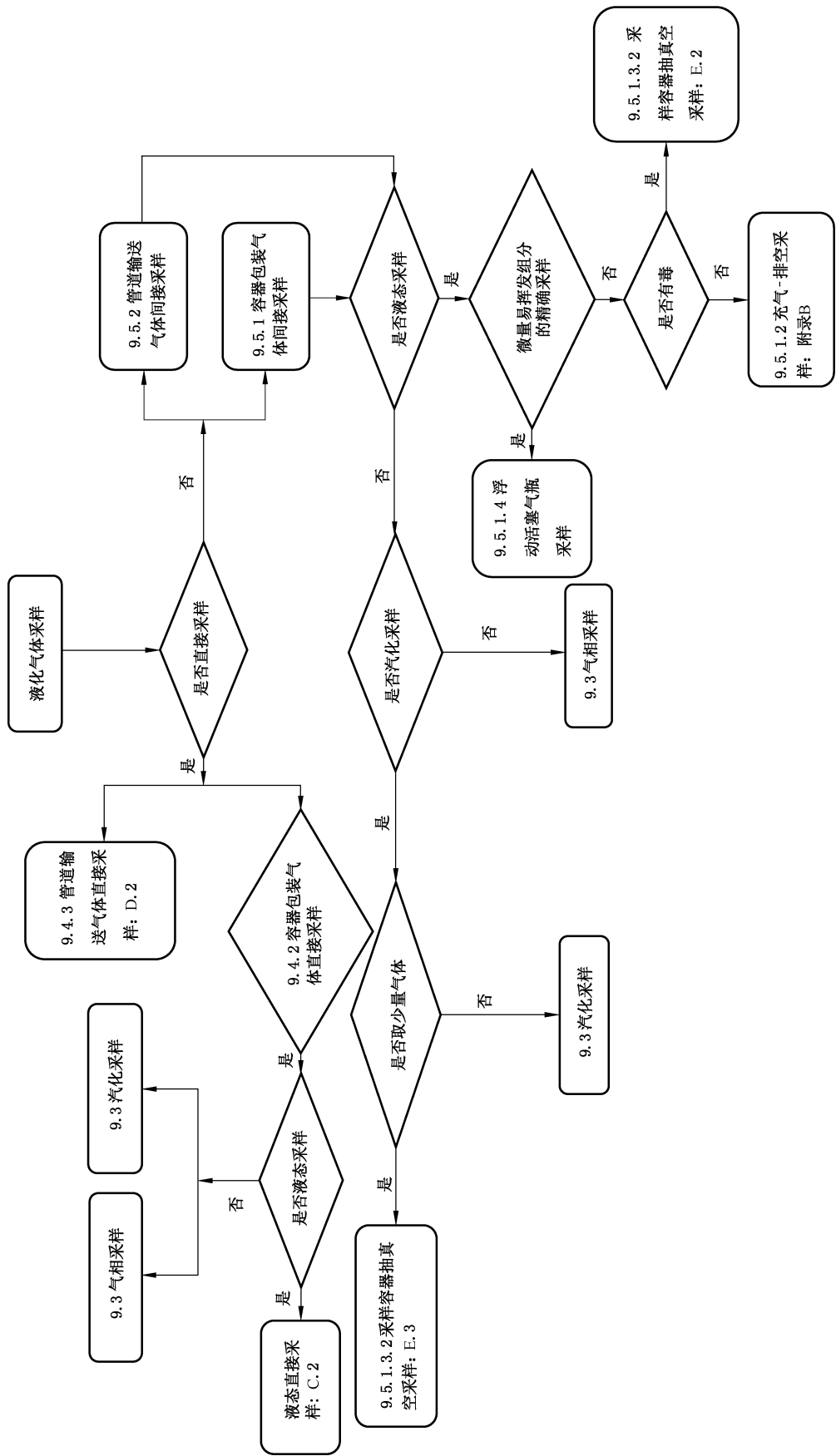


图 8 液化气体采样方法示意图

9.2 采样系统的质量评估

为了确定采样系统是否完好,应在第一次使用前对其进行评估。

直接采样系统的评估应按 ISO 16664 的要求进行,而间接采样系统应使用已知成分的标准气体进行验证,然后进行分析。分析结果与标准气体含量的一致性表明采样系统完好。

9.3 液化气体气相采样和汽化采样

液化气体汽化采样如需要汽化器,应将其安装在采样探头(管道输送气体)或采样容器出口阀(容器包装气体)之后,如需减压,减压器应安装在汽化器之后合适的位置,或使用汽化减压器。

无论对于直接采样还是间接采样,管道输送气体采样还是容器包装气体采样,液化气体汽化后的采样方法及流程与相应的易冷凝气体的采样相同(例如管道液化气体汽化直接采样方法与易冷凝管道输送气体直接采样方法相同)。

液化气体气相采样方法及流程与相应的易冷凝气体的采样相同。

9.4 直接采样

9.4.1 一般规定

直接采样系统应能保证采样的重复性满足预期要求。

如需使用标准气体校准分析仪,标准气体和样品气体应在相同的条件下引入分析仪,并采取措施保证两者不会相互干扰。

为保证直接采样的重复性,应按照分析仪的要求,在采样系统中配备流量计(如图 C.2 所示)或压力表。每次均以恒定的流量或压力采样。

对于容器包装气体采样,建议将流量计置于分析仪之后(如图 C.2 所示),以便进行快速吹扫。

对于直接采样,气体采样管线的设计还取决于分析仪引入样品气体的方法。通常有两种方法可引入样品气,抽取式分析仪和非抽取式分析仪。本文件按非抽取式分析仪设计流程,如为抽取式分析仪,应在采样管线末端、分析仪之前的位置设置“T”型过量分流管,以防止分析仪和采样泵超压。

9.4.2 容器包装气体的直接采样

容器包装气体直接采样的方法和流程图见附录 C。

压缩气体采样按是否有真空泵,分为有真空泵的采样和没有真空泵的采样。一般来说,如 6.2.4.4 所述适用于抽真空置换的气体更宜采用有真空泵的方法。对于其他的气体采样,可任选其中一种采样方法。

另外,选择有真空泵的采样和没有真空泵的采样还取决于分析仪的设计。

9.4.3 管道输送气体的直接采样

绝大多数情况下,管道输送气体直接采样时需要分流出绝大部分气体,该部分气体宜返回主管道或放空至安全区域,只有很少一部分进入分析仪(如图 D.1 所示)。

管道输送气体直接采样(连续采样和间断采样)的方法和流程图见附录 D。

9.5 间接采样

9.5.1 容器包装气体间接采样

9.5.1.1 概述

容器包装气体间接采样主要有充气-排空采样法和抽真空采样法两种。

9.5.1.2 充气-排空采样法

充气-排空采样法是主要依靠充气-排空置换法对采样系统置换的采样方法。适用于气源(待采集样品)压力高于大气压力的压缩气体采样以及采样容器为图 5 c)所示双阀容器的液化气体液态采样。应特别注意,对于略高于大气压力的气体,如气源温度较高,采样容器及采样管线的温度应能保证冷却后的气体压力仍高于大气压力,以防止空气倒流入样品容器中。

对于压缩气体采样,采样容器宜为图 5 b)所示的双阀容器,以便于置换。

采样流程示意图及操作步骤见附录 B。

9.5.1.3 抽真空采样法

9.5.1.3.1 概述

抽真空采样法是主要依靠抽真空置换法对采样系统置换的采样方法,主要包括只对采样容器抽真空(采样容器抽真空采样法)和对整个采样系统进行抽真空(采样系统抽真空采样法)两种方式。

9.5.1.3.2 采样容器抽真空采样法

采用这种方法,在连接到采样系统前将样品容器抽真空至不干扰待采集样品的合适压力。

该方法适用于高压和低压压缩气体的采样、采样容器为图 5 d)所示的双阀容器的毒害性液化气体液态采样,以及少量液化气体的汽化采样。压缩气体和少量液化气体汽化采样所用的采样容器通常为单阀结构,也可为双阀结构。

采样容器抽真空采样法流程示意图及详细操作步骤见附录 E。

9.5.1.3.3 采样系统抽真空采样法

该方法不受气源压力的限制,尤其适用于 6.2.4.4 中所述气体采样,其流程图及采样方法见附录 F。

9.5.1.4 浮动活塞气瓶采样法

推荐使用浮动活塞气瓶,以尽量减少或消除易挥发组分的挥发,该法适用于可能含有微量挥发性组分(如乙烷)的低压液化气体的高精度采样。另外,无论何时,当需要对轻组分进行高精度的采样时,推荐使用该方法。

其流程图及采样方法见附录 G。

9.5.2 管道输送气体间接采样

9.5.2.1 点采样

点采样与容器包装气体间接采样方法(见 9.5.1)相同。

9.5.2.2 累积采样

累积采样主要用于样品浓度随时间变化较大的管道输送气体采样。

累积采样的关键是合理设置采样的时间点和时间间隔,采样过程中保持恒定的采样流量,以采集到代表性样品。

累积采样可手动控制,也可通过商用的累积采样器来自动控制。

累积采样与容器包装气体间接采样方法(见 9.5.1)相同。

9.5.3 采样容器的泄漏测试

采样完成后,应使用合适的方法,例如,6.2.3 中所述的检漏液法或检漏仪法,或者将容器浸入水中

等方法,测试采样容器是否有泄漏,如有泄漏,则弃去该样品,更换或维修采样容器,重新采样。

测试完成后,应立即将容器口密封,以防被污染。

9.5.4 样品的保存

采样完成后应尽快分析,且应有实验数据证明保存期间内样品组成不会发生变化。可能引起样品组成变化的因素有采样容器的吸附、渗透,在保存条件下样品组分的反应等。

9.6 采样记录

采样记录应至少包括以下内容:

- 采样方法;
- 样品描述;
- 采样容器编号;
- 采样日期及具体时间;
- 采样点的详细信息;
- 采样压力或采样量;
- 气源温度;
- 采样人员;
- 采样条件;
- 采样异常情况说明。

附录 A

(资料性)

采样系统置换时间和置换次数的估算示例

A.1 连续吹扫置换法采样系统的置换时间估算示例

示例 1: 残留样品中含有待分析组分。

欲采集并分析 H_2 样品, 其中 O_2 、 N_2 的摩尔分数(x_x)均为 0.001%, 置换流量(Q)为 50 mL/min, 待置换的气体的体积(V)为 20 mL, 要求采样误差(δ)为 10%。采样系统暴露在空气中, 因此, 其中 O_2 和 N_2 的摩尔分数(x_0)分别约为 21% 和 79%, 需要连续吹扫的最短时间(t)根据 6.2.4.2 中的公式(4)估算, 结果见公式(A.1)和公式(A.2):

$$t_{O_2} = \frac{20}{50} \times \ln \left[100\% \times \frac{(21/0.001 - 1)}{10\%} \right] \text{ min} = 4.90 \text{ min} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

$$t_{N_2} = \frac{20}{50} \times \ln \left[100\% \times \frac{(79/0.001 - 1)}{10\%} \right] \text{ min} = 5.43 \text{ min} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

参考的吹扫时间取较大者, 即 t_{N_2} 。

示例 2: 残留样品中不含有待分析组分。

欲采集并分析 H_2 样品, 其中 CO 的摩尔分数(x_x)约为 0.001%, 置换流量(Q)为 50 mL/min, 待置换的气体的体积(V)为 20 mL, 要求采样误差(δ)为 10%, 因残留气体中不含有待分析组分(CO), 所以 x_0 为 0, 因此 $x_0 < x_x$, δ 为负值, 即 -10%。

需要连续吹扫的最短时间 t 根据 6.2.4.2 中的公式(4)估算, 结果见公式(A.3):

$$t = \frac{20}{50} \times \ln \left[100\% \times \frac{(0/0.001 - 1)}{-10\%} \right] \text{ min} = 0.92 \text{ min} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

A.2 充气-排空置换法数学模型置换次数估算示例

采样系统的初始压力 p_0 为 0.1 MPa, 采样系统置换时升至最高压力 p 为 10 MPa, 采样系统中氧的初始摩尔分数 x_{0-O_2} 为 21%, 如果待采集样品中 O_2 的摩尔分数 x_x 为 0.001%, 采样误差为 2%, 则所需的置换次数根据 6.2.4.3 中的公式(8)估算, 结果见公式(A.4):

$$n_{\min} = \frac{\ln [100\% \times (21/0.001 - 1) / 2\%]}{\ln(10/0.1)} = 3.01 \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

附 录 B
(资料性)
充气-排空采样法

充气-排空采样法流程如图 B.1 所示。

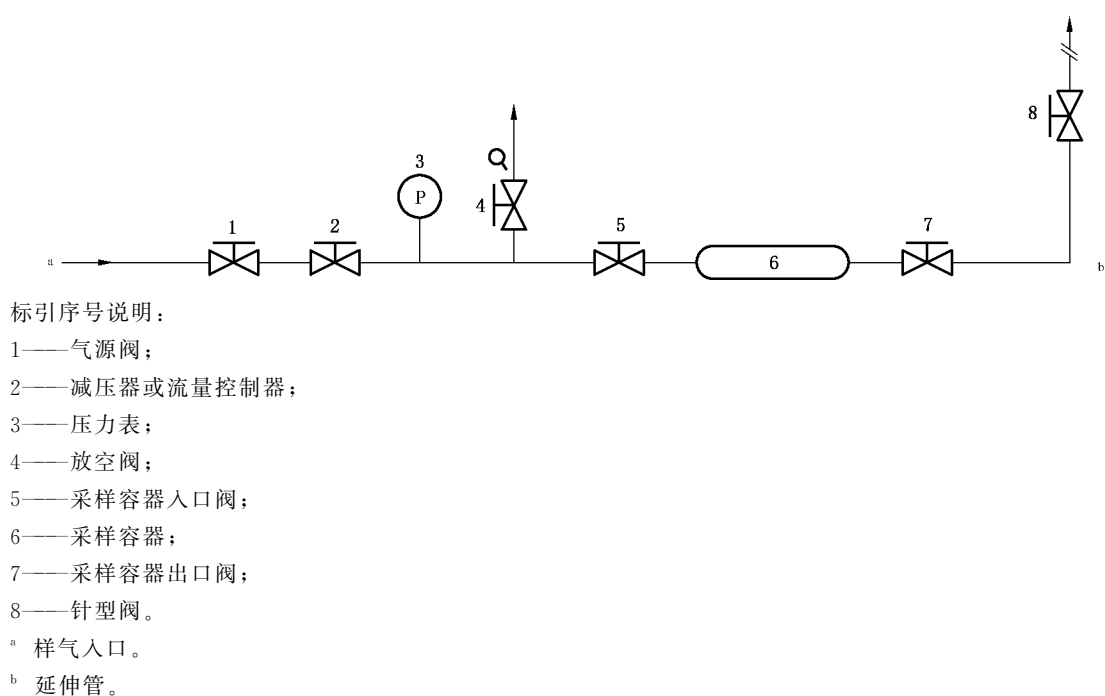


图 B.1 充气-排空采样法示意图

压缩气体采样方法如下。

- a) 用充气-排空法充分置换采样管线。
 - 短暂打开气源阀 1, 然后关闭；
 - 先打开阀 2, 然后打开放空阀 4, 将气体排出；
 - 排气后关闭阀 4；
 - 重复上述步骤, 充分置换采样容器入口阀 5 上游的采样管线。
- b) 用充气-排空法充分置换采样容器。
 - 开启阀 1 和阀 7。
 - 开启阀 5。当压力上升到所选压力时, 关闭采样容器入口阀 5 并打开阀 8 缓慢地将容器排气到大气压力。然后关闭阀 8。
 - 重复最后一步多次, 以充分置换采样容器。
- c) 按如下步骤进行采样。
 - 置换完成后, 打开阀 5, 当压力达到预期的容器压力后, 关闭气源阀 1；
 - 关闭采样容器入口阀 5 和出口阀 7；
 - 通过放空阀 4 和阀 8 对样品管路减压后, 卸下采样容器。

液化气体液态充气-排空采样方法宜参考以下步骤。

- a) 连续吹扫清洗采样管线: 打开气源阀 1 和放空阀 4, 缓慢打开阀 2, 利用样品清洗采样管线后, 关闭放空阀 4。

- b) 用充气-排空法置换采样容器:采样容器垂直放置,其安装预留管的阀 7 朝上。完全打开采样容器入口阀 5 和放空阀 8,缓慢打开采样容器出口阀 7,待适量气体进入采样容器后,关闭气源阀门 1,使部分样品以气相从阀 7 排出。关闭阀 7,将直立的采样容器反复倒置几次,容器恢复直立状态,并保持阀 7 朝上,将其内液体样品从阀 4 全部排出。
- c) 重复 b)的过程至置换充分,一般不少于 3 次。
- d) 气体的采集:关闭放空阀 4,打开气源阀 1 开始采集样品,完全打开采样容器入口阀 5,缓慢打开采样容器出口阀 7,将气体充入采样容器,关闭所有的阀门。
- e) 液位调整:保持预留管(阀 7)一端朝上,打开采样容器出口阀 7 并缓慢打开放空阀 8,允许过多的液体样品从阀 7 溢出,看到蒸汽后立即关闭容器出口阀 7。

警告:为安全起见,液位调整应在采样完成后立即进行。在最初出现蒸气之时,采样容器内的预留体积即为采样容器设计的预留体积(见图 5)。采样如果在极低环境温度采样,或者气源温度极低,可能需要其他的预防措施(例如排出比预留的容积更多的液体,以防止样品容器由于将样品置于较高的环境温度而充满液体)。

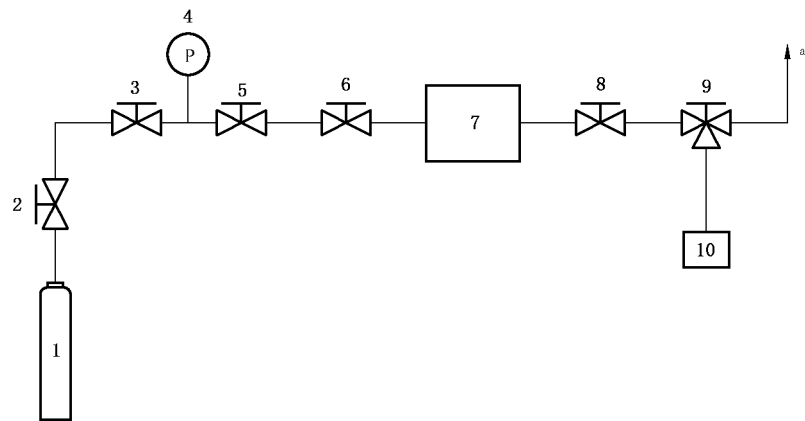
- f) 卸下采样容器:将采样系统泄压后,卸下采样容器。

附 录 C
(资料性)
容器包装气体直接采样

C.1 容器包装压缩气体直接采样

C.1.1 有真空泵的采样

如有真空泵,采样流程如图 C.1 所示。



标引序号说明：

- 1 —— 储存容器；
- 2 —— 储存容器出口阀(气源阀)；
- 3 —— 减压器；
- 4 —— 压力表；
- 5 —— 流量控制器；
- 6 —— 截止阀；
- 7 —— 分析仪；
- 8 —— 截止阀；
- 9 —— 三通阀；
- 10 —— 真空泵。

^a 放空。

图 C.1 容器包装气体抽真空直接采样法流程示意图

采样方法如下。

- a) 用以下步骤,使用抽真空置换法置换采样系统:
 - 保持储存容器出口阀 2(气源阀)关闭,阀 9 与真空泵相连,打开其他所有阀门,启动真空泵,抽空采样系统；
 - 抽真空后关闭真空泵；
 - 短暂打开气源阀,然后关闭；
 - 重复上述过程。
- b) 最后一次置换结束后,关闭阀 8,然后打出口阀 2,将进样压力调节到采样(进样)所需的压力进行采样。

C.1.2 无真空泵的采样

如没有真空泵,采样流程如图 C.2 所示。宜先用充气-排空置换法再采用连续吹扫置换法对采样系统进行置换。置换完成后通过放空管线调节流量至分析仪所需流量,进行采样。

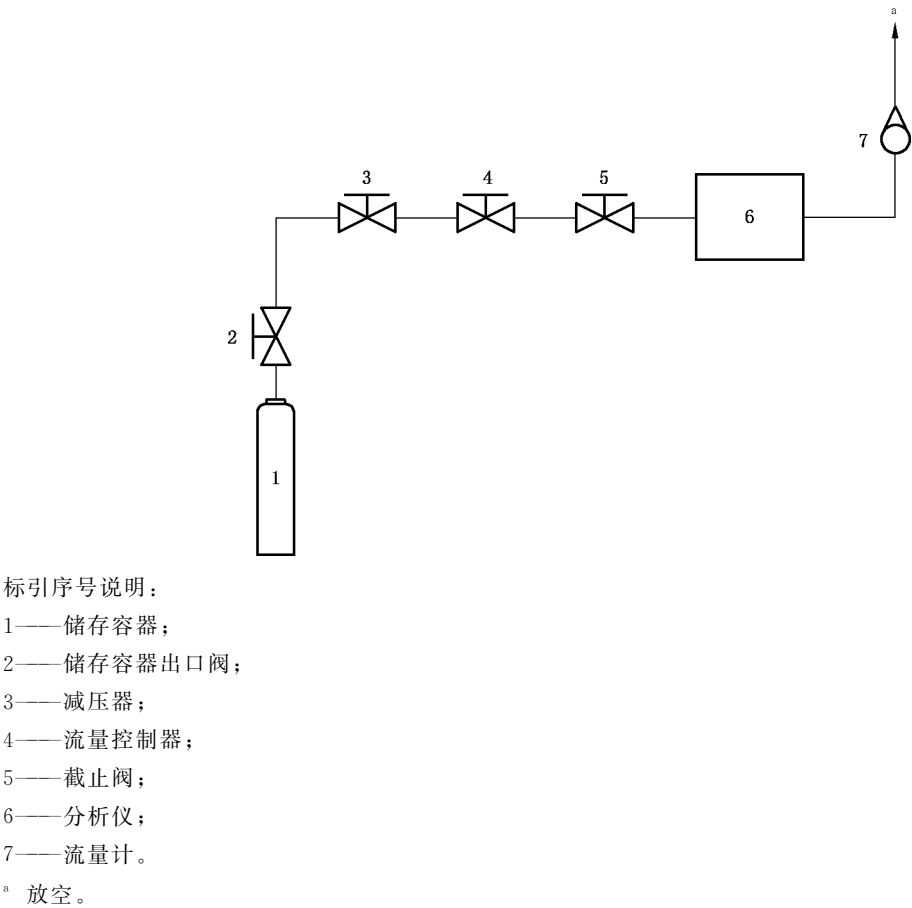
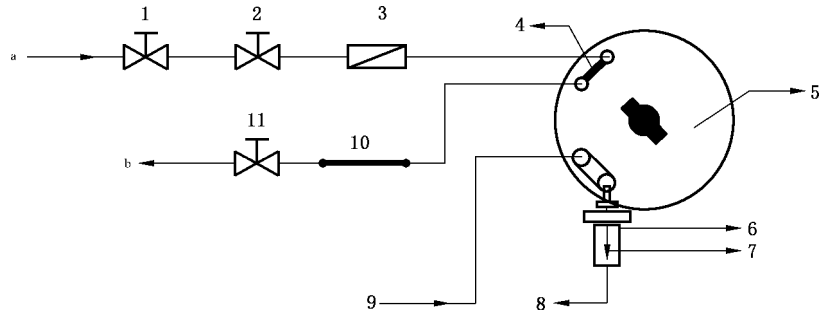


图 C.2 容器包装气体直接采样(无真空泵)流程示意图

C.2 容器包装液化气体液态直接采样

液化气体液态直接采样是现今常用的分析液化气体尤其是低压液化气体的方法。采样流程图如图 C.3所示。采用连续吹扫置换法对采样系统进行置换。



标引序号说明：

- 1 ——气源阀；
- 2 ——控制阀；
- 3 ——过滤器；
- 4 ——样品定量环；
- 5 ——液体阀；
- 6 ——进样口；
- 7 ——注射针；
- 8 ——与色谱柱相连；
- 9 ——辅助气(载气)；
- 10——熔融毛细管；
- 11——限制阀。

^a 气体入口。

^b 排空。

图 C.3 液化气体液态直接采样流程示意图

在图 C.3 中,液体进样阀出口安装一小段熔融毛细管 10,也可用其他透明管线代替,用于液体中气泡监测。熔融毛细管之后安装一合适的限流阀 11,用于保持样品的压力,可有效避免样品的汽化。注射针 7 可保证从限流阀流出的液体尽可能短地与分析仪进样口连接,避免样品在此之前发生汽化,也可用其他连接方式。

采样步骤如下：

保持阀 11 关闭,开启阀 1 和阀 2。然后慢慢调整阀 11,直到没有气泡,且有稳定的液体均匀地流出。通过样品定量环 4,连续彻底吹扫采样系统。然后旋转液体阀 5 进行采样。

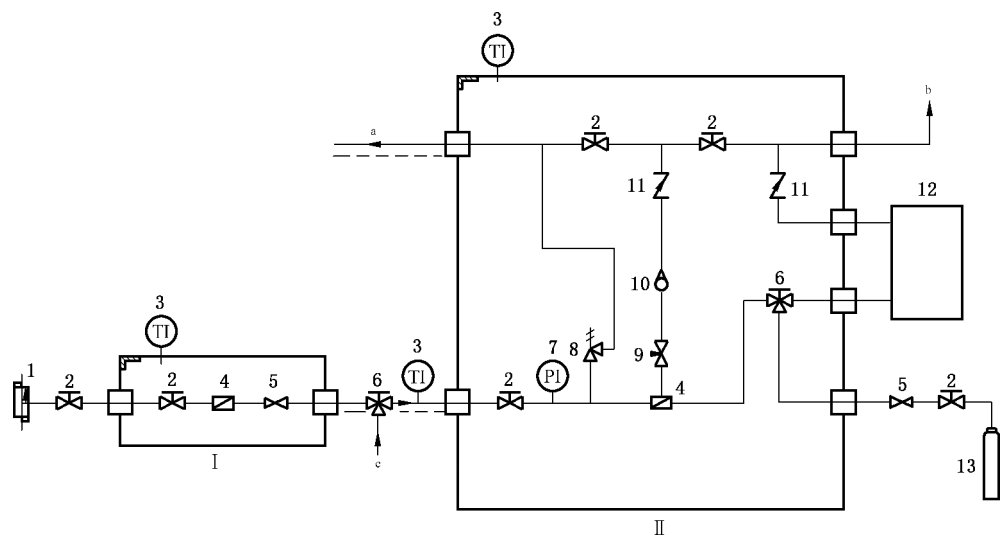
附录 D
(资料性)
管道输送气体直接采样

D.1 管道输送压缩气体直接采样

易冷凝管道输送气体直接采样流程示意图如图 D.1 所示。

其中的阀切换可以手动控制,也可以自动控制。

I、II 之内以及 I、II 之间的采样管线均需要保持合适的温度以保证气体不会冷凝(详见 6.3),不会产生冷凝的气体采样不需要加热。



标引序号说明:

- 1 —— 采样探头;
- 2 —— 阀;
- 3 —— 温度计;
- 4 —— 过滤器;
- 5 —— 减压阀;
- 6 —— 三通阀;
- 7 —— 压力表;
- 8 —— 泄压阀;
- 9 —— 流量控制器;
- 10 —— 流量计;
- 11 —— 单向阀;
- 12 —— 分析仪;
- 13 —— 标准气瓶阀。
- ^a 采样管道。
- ^b 放空。
- ^c 惰性气体。

图 D.1 易冷凝管道输送气体直接采样流程示意图

按图 D.1 的采样方法如下：

- a) 打开气源阀,用充气-排空置换法充分置换采样系统,使气体经过旁通管线从放空管线放空；
- b) 调节合适的采样流量和旁通管线流量,用连续吹扫法对采样系统进行充分置换,然后开始采样。

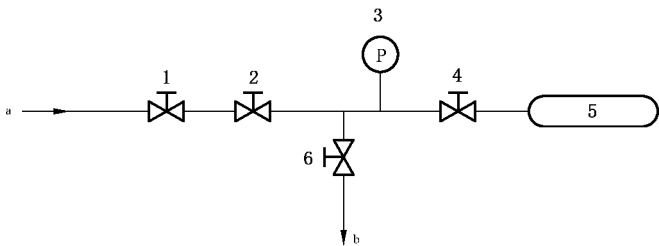
D.2 管道输送液化气体直接采样

管道输送液化气体因为需要经过较长的管线和减压过程,很容易形成气液混合态,一般不采用液态采样,通常采用汽化采样(见 9.3)。

附 录 E
(资料性)
抽空容器采样法

E.1 压缩气体抽空容器采样法

对于压缩气体采样,抽空容器采样法流程如图 E.1 所示。

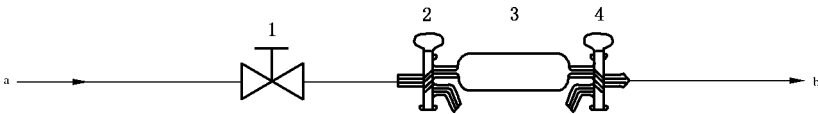


- 标引序号说明:
- 1——气源阀;
 - 2——压力或流量控制器;
 - 3——压力表;
 - 4——采样容器入口阀;
 - 5——采样容器;
 - 6——放空阀。
- ^a 样气入口。
- ^b 放空。

图 E.1 压缩气体抽空容器采样法示意图

压缩气体采样时,用充气-排空法通过放空阀 6 充分置换采样系统,再给采样容器充气至预期压力,完成采样。

对于低压气体的采样,采样容器也可采用带双斜孔活塞的玻璃采样管[见图 4 b)],抽空容器采样流程图如图 E.2 所示。



- 标引序号说明:
- 1——气源阀;
 - 2——采样容器入口活塞;
 - 3——采样容器;
 - 4——采样容器出口活塞。
- ^a 样气入口。
- ^b 放空。

图 E.2 低压气体采样容器抽真空采样流程图

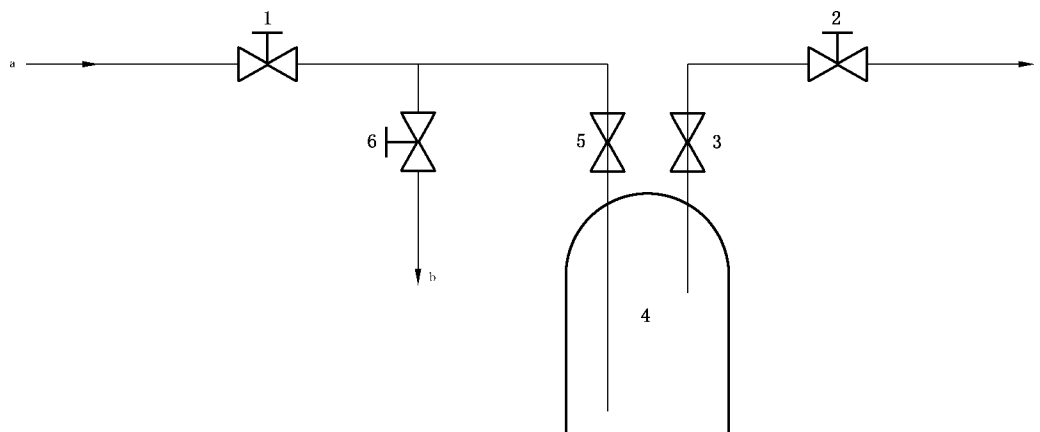
使用带双斜孔活塞的玻璃采样管的采样方法如下:

- a) 将抽真空的采样容器按图 E.2 进行连接;

- b) 打开气源阀 1,通过活塞的开口端充分吹扫采样管线;
- c) 转动活塞,气体进入采样容器,然后将活塞转回去,卸下采样容器。

E.2 液化气体液态采样

液化气体液态抽空容器采样法流程示例如图 E.3 所示。



标引序号说明:

- 1——气源阀;
- 2——放空阀;
- 3——采样容器出口阀;
- 4——采样容器;
- 5——采样容器入口阀;
- 6——放空阀。
- ^a 样气入口。
- ^b 放空。

图 E.3 液化气体液态抽空容器采样法示意图

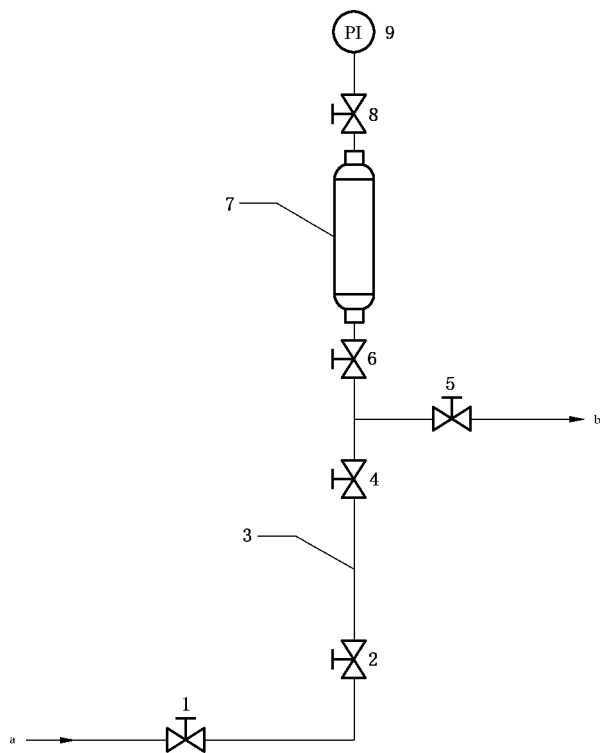
液化气体液态抽空容器采样法具体方法如下:

- a) 将采样气瓶浸没在已设置合适温度的冷却槽中 10 min~15 min,使钢瓶冷却,注意防止瓶阀结霜;
- b) 打开气源阀 1 和放空阀 6,当有连续稳定的液体流出时,再吹扫合适的时间,至满足采样系统置换要求;
- c) 关闭阀 6,打开采样容器入口阀 5,充装液体,关闭气源阀 1 和采样容器入口阀 5;
- d) 保持采样容器处于竖直状态,阀门一端朝上,打开放空阀 2 和采样容器出口阀 3,当排出的全部是蒸汽时关闭阀 3;
- e) 将所有气体排空后,关闭放空阀 2,卸下采样容器。

E.3 少量液化气体汽化采样

需要采集的样品量较少的液化气体汽化抽空容器采样法流程如图 E.4 所示。

该方法可使用定量液体汽化装置来实现。即先将已知量的液态样品转移到采样管中(采样管内径、长度已知,其可盛装的液体量也已知),再将采样管中的气体汽化充入预先抽真空的采样容器,该采样容器的体积经过计算,能够保证已知量的液体完全汽化后的压力远小于样品在采样及分析温度下的饱和蒸气压,在该容器内可完全处于气态。



- 标引序号说明：
- 1——气源阀；
 - 2——采样管入口阀；
 - 3——采样管[DN6(标准 1/8"管),长度约 460 mm、体积约 10 mL]；
 - 4——采样管出口阀；
 - 5——放空阀；
 - 6——采样容器入口阀；
 - 7——采样容器(体积 1 700 mL)；
 - 8——采样容器出口阀；
 - 9——压力表。
- ^a 样气进。
- ^b 放空。

图 E.4 定量液化气体汽化抽空容器法采样流程图

为确保采样的安全性,使用的所有管道和阀门应采用 316SS,推荐使用的采样管和采样容器的尺寸如图 E.4 所示。

按图 E.4 的采样方法如下。

- a) 将选好的采样容器抽真空,按图 E.4 进行连接。
- b) 用设计好的采样管收集定量液体:开启阀 1 和阀 2,再缓慢开启阀 4 和阀 5,控制液态样品流入采样管 3,当阀 5 处有稳定的液态样品溢出时,立即依次关闭阀 5、阀 4、阀 2 和阀 1,采样管 3 中即取得了定量液态样品。
- c) 定量液体汽化:先开启阀 4,后开启阀 6,使采样管 3 内液态样品完全汽化于采样容器中,关闭所有的阀。此时,连接于采样容器上的真空压力表应指示在预期计算好充装量对应的压力附近。
- d) 卸下采样容器:打开放空阀 5,排空系统,卸下采样容器。

警告:避免因温差导致样品汽化而使采样管破裂,采样前样品管及其内容物(待采集样品)应在室温下放置。因此,该方法仅适用于室内采样。

警告:为避免随着停留时间的增加样品管内的样品提前汽化可能导致采样管破裂,当采样管道中取得定量液态样品后,应尽快完成汽化操作。

附 录 F
(资料性)
采样系统抽真空采样法

F.1 压力等于或小于大气压力的气体和低压气体的采样

对于压力等于或小于大气压力的气体和低压气体的采样,采样容器应为双阀容器,如双活塞玻璃采样管[图 4 a)]等,采样系统抽真空采样流程图如图 F.1 所示。

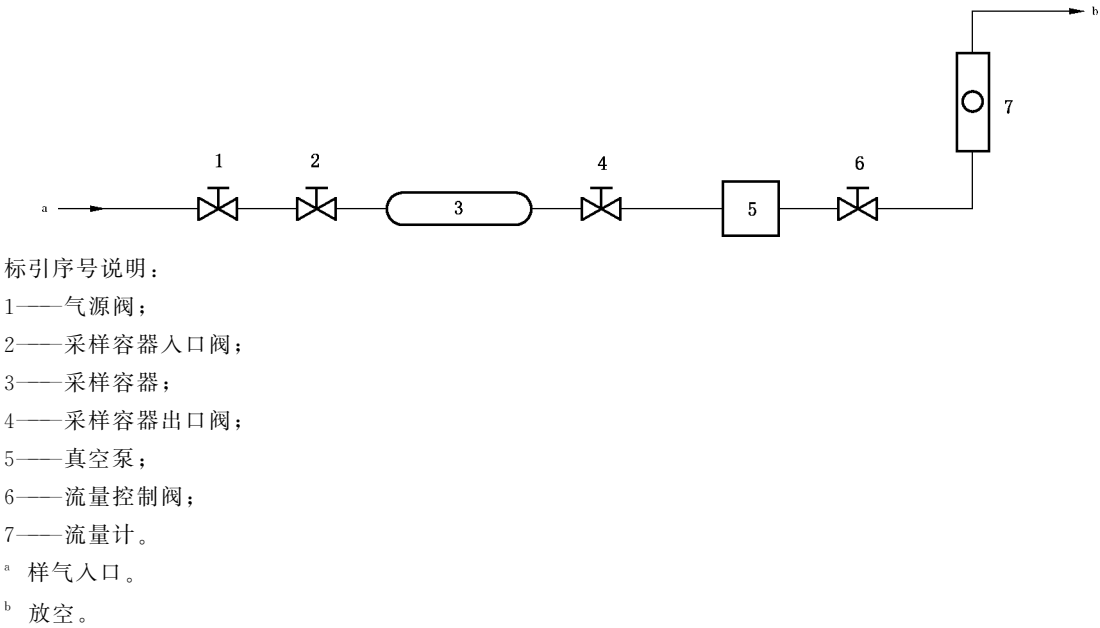


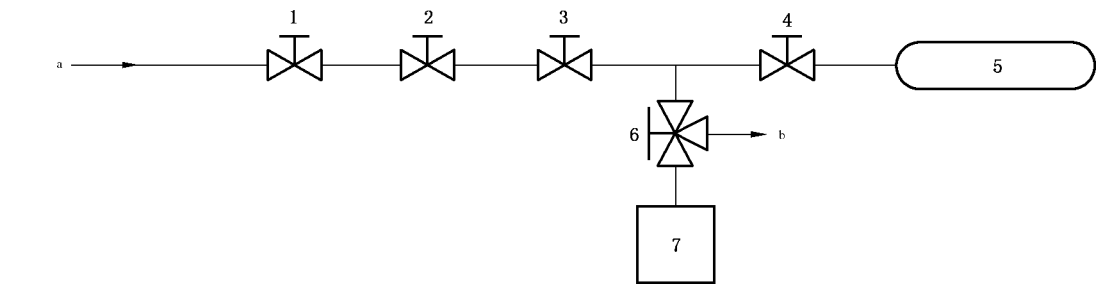
图 F.1 等于或小于大气压力的气体和低压气体采样系统抽真空采样法流程图

采样方法如下:

- a) 流量控制:打开所有的阀和真空泵,通过流量控制器 6 调节经过采样容器的气体至合适流量;
- b) 采样系统吹扫:抽取足够的气体充分吹扫采样管线和采样容器;
- c) 采样:依次关闭样品采样容器出口阀 4 和入口阀 2,再关闭真空泵 5 和气源阀 1;
- d) 卸下采样容器:断开采样容器与采样管线的连接,卸下采样容器。

F.2 高压气体采样

对于高压气体的采样系统抽真空采样法,采样容器可为双阀容器也可为单阀容器。采样流程图如图 F.2 所示。



标引序号说明：

- 1——气源阀；
- 2——减压器；
- 3——截止阀；
- 4——采样容器入口阀；
- 5——采样容器；
- 6——放空阀；
- 7——真空泵。
- ^a 样气入口。
- ^b 放空。

图 F.2 高压气体系统抽真空采样法流程图

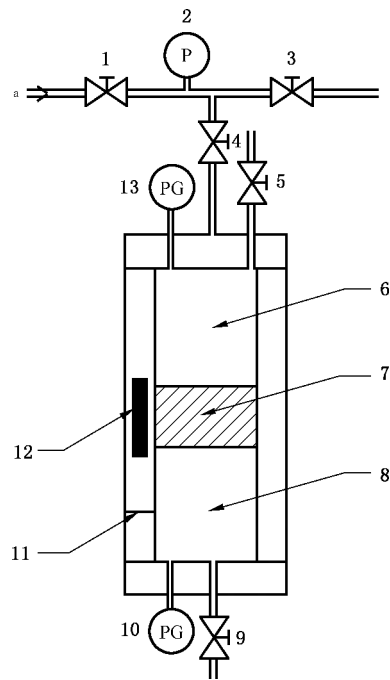
其采样方法为先用抽真空置换法充分置换包括采样容器在内的整个采样系统,再给系统充气,使采样容器压力达到预期压力。

采样方法是首先利用抽真空法彻底置换包括采样容器在内的整个采样系统,然后对系统进行充气,使采样容器内压力达到预期压力。在卸下采样容器前,应注意先将采样系统中残留的气体通过阀 6 进行放空。

附录 G
(资料性)

采用浮动活塞气瓶间接采样

浮动活塞气瓶采样流程示意图如图 G.1 所示。



标引序号说明：

- 1 ——气源阀；
- 2 ——压力表；
- 3 ——放空阀；
- 4 ——样气入口阀；
- 5 ——吹扫阀；
- 6 ——样气；
- 7 ——活塞；
- 8 ——推动气；
- 9 ——推动气阀；
- 10 ——推动气压力表；
- 11 ——预期充装线；
- 12 ——活塞位置指示器；
- 13 ——样气压力表。

^a 样气入口。

图 G.1 浮动活塞气瓶采样流程示意图

采用浮动活塞气瓶采样的方法如下：

- a) 气瓶样品侧处于排空或抽空状态，样气入口阀 4 打开，向推动气一端充入推动气，其压力至少高于采样点的压力 70 kPa；
- b) 短暂打开气源阀 1，吹扫采样点可能存在的残留物；

- c) 将气瓶与采样点连接(见图 G.1);
- d) 关闭样气入口阀 4,打开气源阀 1,然后打开放空阀 3,彻底吹扫样气入口阀 4 上游的样气气路,关闭放空阀 3;
- e) 确保推动气的压力高于采样点的压力;

警告:当活塞的推动气一侧的压力很小或没有压力时,不要给浮动活塞气瓶充气,因为活塞及与其相连的位置指示可能会以极高的速度和动力移动。

- f) 打开样气入口阀 4,通过推动气阀 9 缓慢排出推动气,当推动气的压力接近采样点的压力时,样气开始流入浮动活塞气瓶,将浮动活塞推回;

警告:排气过快可能导致样气过度汽化和/或导致活塞突然移动(特别是当它卡住时)。

- g) 监视活塞位置指示器 12 的位置,达到预期充装线位置时即可停止;

警告:预期充装线应在采样开始时设置。常温下不应超过充装系数。但在样气或环境温度处于极端情况下,或两者都处于极端情况下时,用户应考虑热膨胀对气瓶内样气体积的影响,重新计算最大充装体积,并使之低于充装系数。例如,在夏季,气瓶和样气的温度预期可能高达 45 °C。在这种极端情况下,一开始就按充装系数充装的气瓶将可能会超压。

- h) 关闭推动气阀 9、样气入口阀 4 和气源阀 1,打开放空阀 3,排空采样管线;
- i) 卸下气瓶。

参 考 文 献

- [1] ISO 3427 Gaseous halogenated hydrocarbons (liquefied gases)—Taking of a sample
 - [2] ISO 4257 Liquefied petroleum gases—Method of sampling
 - [3] ISO 6206:1979 Chemical products for industrial use—Sampling—Vocabulary
 - [4] ISO 7103 Liquefied anhydrous ammonia for industrial use—Sampling—Taking a laboratory sample
 - [5] ISO 7382 Ethylene for industrial use—Sampling in the liquid and the gaseous phase
 - [6] ISO 7504 Gas analysis—Vocabulary
 - [7] ISO 10286:2021 Gas cylinders—Vocabulary
 - [8] ISO 10298:2018 Gas cylinders—Gases and gas mixtures—Determination of toxicity for the selection of cylinder valve outlets
 - [9] ISO 10715 Natural gas—Gas sampling
 - [10] ISO 11042-2:1996 Gas turbines—Exhaust gas emission—Part 2: Automated emission monitoring
 - [11] ISO 11114 (all parts) Gas cylinders—Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents
 - [12] ISO 13703:2000 Petroleum and natural gas industries—Design and installation of piping systems on offshore production platforms
 - [13] ISO 14532:2014 Natural gas—Vocabulary
 - [14] NFX 20 251 Gas Analysis—Devices for the sampling of gases and their transfer to an analytical unit
 - [15] ASTM F 307-13 Standard practice for sampling pressurized gas for gas analysis
 - [16] ASTM D 1265-11 Standard practice for sampling liquefied petroleum(LP)gases, manual method
 - [17] ASTM D 2712-91 Standard test method for hydrocarbon traces in propylene concentrates by gas chromatography
 - [18] ASTM D 3700-07 Standard practice for obtaining LPG samples using a floating piston cylinder
-