

中华人民共和国国家标准

GB/T 4844.3—1995

高 纯 氦

代替 GB 4844~4845-84

High purity helium

1 主题内容与适用范围

本标准规定了高纯氦气产品的技术要求、检验方法、检验规则以及产品的包装、标志、贮存与运输等。

本标准适用于以深冷法自天然气、空气或工厂弛放气中提取的瓶装高纯度气态氦。主要用于标准混合气的制备、低温超导、科学研究、色谱分析载气等。

分子式:He。

相对分子质量:4.00260(按 1991 年国际相对原子质量)。

2 引用标准

GB/T 4844.1 工业氦气

GB 4844.2 纯氦

GB/T 5832.1 气体中微量水分的测定 电解法

GB/T 8984 气体中一氧化碳、二氧化碳和甲烷的测定 气相色谱法

GB/T 5274 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

GB/T 10627 气体分析 标准混合气的制备 静态容积法

GB/T 10628 气体分析 标准混合气组成的测定 比较法

3 技术要求

高纯氦气产品的质量应符合下表要求。表中的“纯度”、“含量”均为体积分数(V/V)。

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氦气纯度, 10^{-2} \geq	99.999 6	99.999 3	99.999
氖含量, 10^{-6} \leq	1	2	4
氢含量, 10^{-6} \leq	0.1	0.5	1
氧(氩)含量, 10^{-6} \leq	0.5	1	1
氮含量, 10^{-6} \leq	1	1	2
一氧化碳含量, 10^{-6} \leq	0.1	0.2	0.5
二氧化碳含量, 10^{-6} \leq	0.2	0.2	0.5
甲烷含量, 10^{-6} \leq	0.1	0.2	0.5
水分含量, 10^{-6} \leq	1	2	3

国家技术监督局 1995-12-20 批准

1996-08-01 实施

4 检验方法

4.1 氮气纯度

氮气纯度以体积分数表示,按式(1)计算:

$$\Phi = 100 - (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8) \times 10^{-4} \dots\dots\dots(1)$$

式中: Φ ——氮气纯度, $10^{-2}(V/V)$;

- Φ_1 ——氦含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;
- Φ_2 ——氢含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;
- Φ_3 ——氧(氩)含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;
- Φ_4 ——氮含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;
- Φ_5 ——一氧化碳含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;
- Φ_6 ——二氧化碳含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;
- Φ_7 ——甲烷含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;
- Φ_8 ——水分含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$ 。

4.2 氦、氢、氧(氩)、氮含量的测定

4.2.1 方法提要

采用变温浓缩技术,热导色谱法测定。该法将被测组分在液氮温度下的吸附柱上定量吸附,然后于室温(水浴)下定量脱附,使样品中微量被测组分预先提浓,经色谱柱分离后,用热导池检测器进行检测。

4.2.2 仪器

本标准采用带有预浓缩系统的实验室色谱仪,色谱流程图 1。仪器的其他条件如稳压电源、测量桥路等与一般色谱仪相同,记录仪量程为 $0\sim 1\text{ mV}$,检测器为四臂钨丝热导池, S 值大于 1 000。

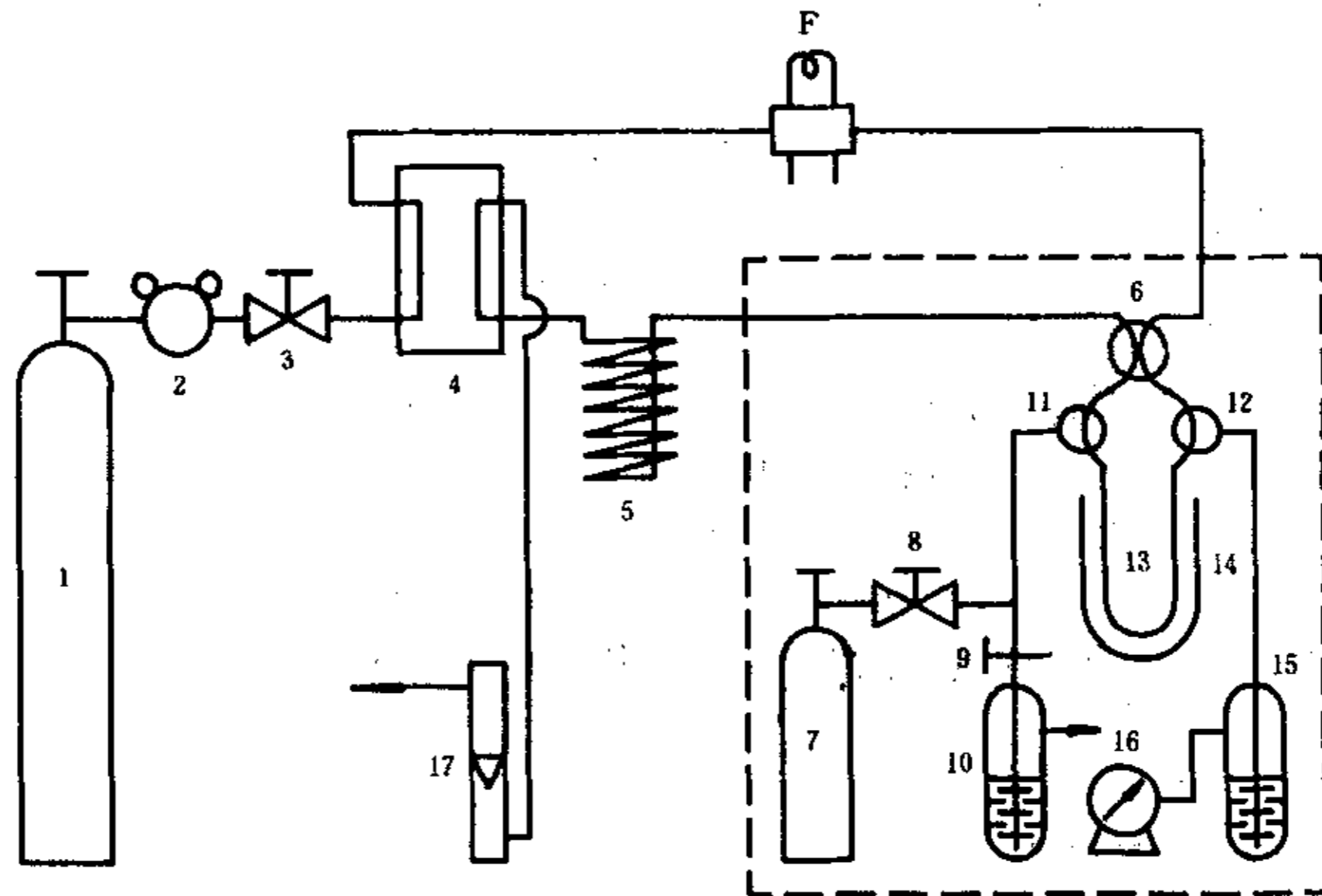


图 1 变温浓缩色谱流程图

- 1—氮载气瓶;2—减压阀;3、8—针形阀;4—检测器;5—色谱柱;6—X形四通活塞;
- 7—样气瓶;9—螺旋夹;10、15—鼓泡器;11、12—三路两通活塞;13—浓缩柱;
- 14—液氮浴或水浴;16—湿式流量计;17—转子流量计;F—取样阀

4.2.3 测定条件

- a. 载气:高纯氮,符合本标准要求,流量 $40\sim 60\text{ mL/min}$ 。

b. 浓缩柱:长约40~50 cm,内径约4 mm,内装粒度为0.25~0.40 mm的601或TDX-01型碳分子筛3~4 g。

c. 色谱柱:长约3 m,内径约4 mm,内装约1 m长的5A分子筛(粒度:0.25~0.40 mm)和约2 m长的椰壳活性炭(粒度:0.25~0.40 mm)。该柱经活化处理后,对各待测组分间的分离度(R)应大于1。

d. 吸附温度:−196℃(液氮温度)。脱附温度:室温(水浴)。

4.2.4 准备工作

4.2.4.1 将浓缩柱、色谱柱通干燥气体(浓缩柱禁止用氧气)加温活化处理。

4.2.4.2 将所有活塞仔细涂好活塞油,检查色谱系统无泄漏。

4.2.4.3 开启载气,调节流量至40~60 mL,吹洗色谱系统约2 h,接通仪器电源,待仪器工作稳定。

4.2.4.4 转动活塞,关闭浓缩柱,套上液氮浴,5 min后,取下液氮浴,套上室温水浴,记录仪上无色谱峰出现为正常。

4.2.4.5 转动活塞,令载气通过浓缩柱,在小心防止空气倒吸的情况下,浓缩载气5 min,测定色谱系统空白值,应附合4.2.3条a的要求。

4.2.5 操作步骤

4.2.5.1 取样

将待测样气瓶经针型减压阀及金属管道与仪器紧密连接,开启螺旋夹、瓶阀、针型阀,以至少3次升降压的方法用样气充分置换阀体及管道,使所取样品具有代表性。

4.2.5.2 浓缩

转动活塞6、11、12,切断通往浓缩柱的载气,同时将样气以不高于1 000 mL/min的流量通过浓缩柱,吹洗3~5 min后,关闭活塞12,将浓缩柱套上液氮浴,开通活塞12,样气流经鼓泡器15,由湿式流量计计量后放空。

浓缩操作应始终保持在鼓泡器10鼓泡的情况下进行。样气的浓缩体积由仪器的检测限和待测组分的含量选定。

4.2.5.3 解吸

浓缩完毕后,关闭活塞11,取下液氮浴,待20~50 s后,放去吸附的氮,关闭活塞12,再将浓缩柱套上水浴,旋转活塞11、12、6,令载气通过浓缩柱,而后进入色谱柱。

读取浓缩体积(V_1)。记录各待测组分的色谱流出曲线。测量色谱峰面积(A_1)。

4.2.5.4 标定

将标准混合气瓶经针型阀、金属管道与仪器连接,开启瓶阀、针型阀,在用标准气体以至少3次升降压的方法充分置换,取得代表样后,切换六通阀(F)进样。记录并测量各组分色谱峰面积(A_2)。

标准混合气以氮气为底气,按GB/T 5274或GB/T 10627或GB/T 10628规定配制。其中,各组分的含量约为待测组分含量的 K 倍(K 为浓缩体积 V_1 与六通阀量管体积 V_2 的比值)。

当标准混合气中各组分的含量与待测组分含量相近时,用与样品气同样的方法,经浓缩后进样标定。

4.2.6 结果处理

4.2.6.1 各待测组分含量按式(2)计算:

$$\Phi_i = \frac{\Phi_s \times A_1 \times V_2}{A_2 \times V_1} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: Φ_i ——样品气中待测组分 i 的含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;

Φ_s ——标准气中组分 i 的含量(体积分数), $10^{-6}(V/V)$;

V_1 ——样品气浓缩体积,mL;

V_2 ——标准气的进样体积或浓缩体积,mL;

A_1 ——样品气中组分 i 的峰面积, mm^2 ;

A_2 ——标准气中组分 i 的峰面积, mm^2 ;

i ——代表组分氩、氢、氧(氧)、氮。

4.2.6.2 以两次平行测定的算术平均值为测定结果, 平行测定的相对偏差不大于 10%。

4.3 一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量的测定

4.3.1 方法提要

氮气中痕量一氧化碳、二氧化碳和甲烷含量采用变温浓缩技术、转化色谱法测定。该法将待测组分经浓缩柱预先提浓, 经色谱柱分离后, 再将一氧化碳、二氧化碳转化为甲烷, 由氢火焰离子化检测器进行检测。

4.3.2 仪器

本标准采用带有预浓缩系统、镍触媒转化系统及氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。该仪器对甲烷的检测限(体积分数)不低于 $0.5 \times 10^{-6} (\text{V/V})$ 。仪器的其他条件按 GB/T 8984 规定, 色谱流程见图 2。

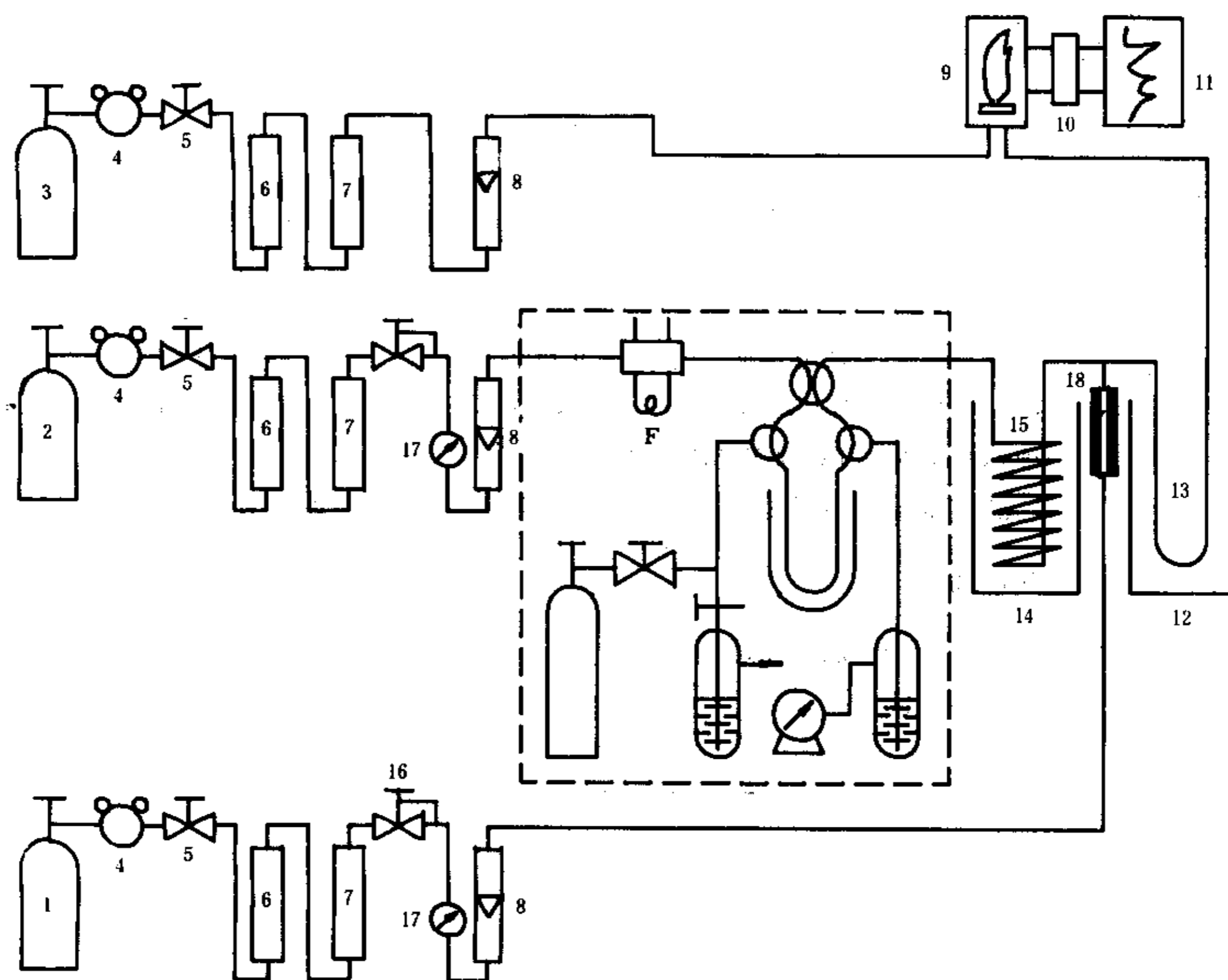


图 2 转化色谱流程图

- 1—氢气瓶; 2—氮气瓶; 3—空气瓶; 4—减压阀; 5—针形阀; 6—硅胶干燥管;
7—分子筛干燥管; 8—转子流量计; 9—检测器(FID); 10—微电流放大器;
11—记录仪; 12—加热炉; 13—镍催化剂管; 14—恒温室; 15—色谱柱;
16—稳压阀; 17—压力表; 18—阻力管; F—取样阀

注: 虚线框图中的试样浓缩流程与图 1 相同。

4.3.3 测定条件

a. 浓缩柱: 长约 30 cm, 内径约 4 mm 的 U 形柱, 内装粒度为 0.25~0.40 mm 的变色硅胶约 3~4 g。

- b. 色谱柱、转化柱、载气、燃气、助燃气等按 GB/T 8984 规定。
- c. 仪器的操作条件可视待测组分浓度和浓缩体积选定。
- d. 浓缩吸附温度：液氮温度。脱附温度：沸水温度。

4.3.4 准备工作

- 4.3.4.1 将浓缩柱及色谱柱在约 180℃ 下通干燥气活化处理 3~4 h。
- 4.3.4.2 将所有活塞仔细涂好活塞油，检查系统无泄漏。
- 4.3.4.3 开启载气、燃气及助燃气至所需流速。
- 4.3.4.4 打开仪器电源，选择仪器灵敏度至仪器工作稳定。

4.3.5 操作步骤

- 4.3.5.1 将浓缩柱套上沸水浴，使浓缩柱中的吸附组分脱附完全，取下水浴。
- 4.3.5.2 样品气的测定操作步骤，按 4.2.5 条规定。其中浓缩装置各部分的对应关系见图 1、图 2。

4.3.6 结果处理

结果处理按 4.2.6 条规定，其中 i 分别代表待测组分一氧化碳、二氧化碳、甲烷。

4.4 水分含量的测定

按 GB 5832.1 规定进行测定。

5 检验规则

- 5.1 高纯氮产品由生产厂质量监督检验部门按本标准规定进行检验，保证出厂产品符合本标准要求。
- 5.2 高纯氮气产品应逐瓶进行检验，当检验结果有任何一项指标不符合本标准要求时，则该瓶产品不合格。
- 5.3 用户有权按本标准规定进行检查验收。可以逐瓶检验，也可以按 GB 4844.2 第 5.2 条规定，按批量随机抽样进行检验。当批量抽样检验结果有任何一项指标不合格时，则应重新自该批产品中加倍抽样再行检验，若仍有一项不合格时，则该批产品不合格。
- 5.4 当供需双方对产品质量发生异议时，由双方协商，或共同检查验收，或提交仲裁。

6 包装、标志、贮存和运输

- 6.1 高纯氮气产品的包装、标志、贮存和运输应符合 GB 4844.1 第 6 章的规定。
- 6.2 气瓶上应有《高纯氮》字样。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部西南化工研究院规口。

本标准由化学工业部西南化工研究、四川石油管理局威远天然气化工厂负责起草。

本标准主要起草人何道善、戴启文。