



国外文献标准译文汇编



第一册



化工部西南化工研究院

99.11.16

目 录

〔氮〕 日本工业标准 JIS K 0512—1974	(1)
〔压缩电解氮〕 英国标准 BS 3706—1976	(15)
〔氮〕 日本工业标准 JIS K 1101—1982	(26)
〔飞行员呼吸用氮〕 美国军用产品规范 MIL—0—27210E	(30)
〔工业氮和医用氮〕 苏联国家标准 ГОСТ 5583—78	(38)
〔气态氮与液态氮〕 苏联国家标准 ГОСТ 9293—74	(49)
〔高纯氮〕 日本工业标准 JIS K 1107—1978	(64)
〔工业氮〕 英国标准 BS 4365—1968	(70)
〔焊接用氮气〕 日本工业标准 JIS K 1105—1978	(86)
〔气态和液态二氧化碳〕 苏联国家标准 ГОСТ 8050—1976	(91)
〔液体二氧化碳〕 日本工业标准 JIS K 1106—1978	(107)
〔一氧化氮和二氧化氮〕 (标准样品) 日本工业标准 JIS K 0516—1976	(113)
〔氮和氮-氩混和气〕 苏联国家标准 ГОСТ 10218—1977	(130)
〔氩〕 苏联国家标准 ГОСТ 10219—1977	(144)

氢

$$M = 2.0160$$

1. 适用范围

本标准适用于充装在可移动容器内的氢。

注：本标准中{ }内所表示的单位及数值为国际单位(SI)，供参考用。

2. 种类

氢的种类分为作标准物质用氢和工业用氢，其等级划分为1至4级的四个等级。其

中，1至3级作为标准物质用的氢。

3. 精制方法

1至3级是用水电解等方法制得的氢经低温吸附和钯膜扩散等方法精制而得到的产品；4级为用水电解等方法制造的氢。

4. 质量

氢的质量按6节检验方法检验，检验结果应与表1的规定相符。

表1

种 类		工 业 用			
		标 准 物 质 用			
		1	2	3	4
纯 度 (%)		99.9999以上	99.999以上	99.99以上	99.9以上
水份 或 露点	水 份	—	—	—	无冷凝水
	露 点 (°C)	-70以下	-60以下	-50以下	—
烃 类	冷凝组份	无	无	无	无
	非冷凝组份 (冷凝组份以外按甲烷计)(ppm)	0.3以下	5.0以下	10以下	—
氧 (ppm)		0.3以下	0.5以下	4.0以下	100以下
氮 (ppm)		0.2以下	5.0以下	25以下	400以下
二氧化碳 (ppm)		0.1以下	1.0以下	10以下	—
一氧化碳 (ppm)		0.1以下	1.0以下	10以下	—
总硫 (以SO ₂ 计)(ppm)		0.00以下	0.00以下	2.0以下	10以下
水银蒸气 (ppm)		0.000以下	0.000以下	0.004以下	—

备注：1. %、ppm均以体积比表示。

表 2 露点与水份量

上面数值表示%,
下面数值表示毫克/升。

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-100	0.00001384									
	0.00001765									
-90	0.00009547	0.00007945	0.00006599	0.00005470	0.00004525	0.00003734	0.00003076	0.00002528	0.00002074	0.00001696
	0.0001144	0.00009577	0.00007999	0.00006668	0.00005546	0.00004603	0.00003814	0.00003151	0.00002600	0.00002140
-80	0.00005401	0.00004578	0.00003874	0.00003273	0.00002760	0.00002322	0.00001951	0.00001636	0.00001370	0.00001145
	0.00006140	0.00005232	0.00004450	0.00003780	0.00003203	0.00002711	0.00002289	0.00001930	0.00001625	0.00001365
-70	0.0002581	0.0002223	0.0001911	0.0001640	0.0001406	0.0001204	0.0001028	0.00008779	0.00007479	0.00006361
	0.0002790	0.002415	0.002086	0.001800	0.001551	0.001334	0.001145	0.0009827	0.0008458	0.0007193
-60	0.001066	0.0009310	0.0008117	0.0007067	0.0006145	0.0005336	0.0004627	0.0004007	0.0003465	0.0002993
	0.01098	0.009635	0.008440	0.007383	0.006451	0.005629	0.004904	0.004268	0.003708	0.003218
-50	0.003884	0.003431	0.003027	0.002668	0.002349	0.002065	0.001814	0.001591	0.001394	0.001220
	0.03822	0.03391	0.030005	0.02660	0.02353	0.02079	0.01834	0.01616	0.01423	0.01251
-40	0.01266	0.01130	0.01007	0.008981	0.007993	0.007105	0.006310	0.005598	0.004961	0.004391
	0.1193	0.1069	0.09572	0.08569	0.07658	0.06838	0.06099	0.05434	0.04837	0.04392
-30	0.03749	0.03377	0.03039	0.02733	0.02456	0.02204	0.01976	0.01770	0.01585	0.01417
	0.3385	0.3062	0.2767	0.2499	0.2255	0.2032	0.1829	0.1646	0.1480	0.1329
-20	0.1018	0.09249	0.08392	0.07610	0.06895	0.06241	0.05646	0.05103	0.04609	0.04158
	0.8834	0.8053	0.7336	0.6678	0.6076	0.5521	0.5015	0.4552	0.4127	0.3739
-10	0.2563	0.2345	0.2144	0.1958	0.1787	0.1630	0.1486	0.1353	0.1231	0.1120
	2.138	1.984	1.802	1.652	1.514	1.387	1.269	1.160	1.060	0.9678
0	0.6028	0.5550	0.5066	0.4695	0.4315	0.3963	0.3637	0.3335	0.3057	0.2800
	4.845	4.477	4.134	3.816	3.521	3.244	2.989	2.752	2.531	2.328

- 2.露点在绝对大气压(760mmHg[101.32Kpa])以下用 θ 表示。把水含量ppm和毫克/升换算为露点温度时,采用表2。
- 3.在总硫和水银蒸气栏中规定为0.00和0.000,这是把有效数值下面的位数按JIS Z 8401(数值化整方法)化整的结果。

表2参考:本表是从Smithsonian Meteorological Tables(1966)中冰的蒸气压表换算而得到的。

$$(\%) = \frac{P}{1013} \times 100,$$

$$\text{毫克/升} = \frac{P}{1013} \times \frac{18.01}{22.41} \times \frac{273.1}{273.1+t}$$

5. 取样的方法

取样按下列各项进行。

5.1 从视为同一质量的一批容器中,按照随机抽样数字表或采用其它适当的方法任意抽取容器(抽取个数见表3),然后从这些容器中取样。其检验结果应满足表1中所规定的一切数值。

表3 容器抽取个数

容器数	抽取个数
100以下	3
101~500	5
501~10000	10

5.2 样品数量与压力应足以用于样品的分析。样品数量或压力不足时,可用由旁通管充装的其它容器内的气样作为分析样品。

此外,难以从容器中直接抽取分析样品时,可将数量和压力足以进行分析的氢,再充装到其它样品容器中作为分析样品。

5.3 在微量组份的检验中,为防止污染,应注意下列各项。即取样时采用难以吸附大气组份及其它组份的材料制成的自动调压器或流量微调用针形阀。而配管则用金属(如铜、不锈钢等)或玻璃管,采用塑料管连接时,应尽量采用短管。配管和接管内部应用样气予以充分置换。

6. 检验方法

6.1 检验方法的选择 所采用的分析方法与分析组份之间的关系列于表4。

6.2 共同项目 一般化学分析共同项目依照JIS K 0050(化学分析通则),红外分光光度法依照JIS K 0117(红外分光分析法通则),红外线气体分析法依照JIS K 0151(红外线气体分析仪),气相色谱法依照JIS K 0114(气相色谱分析方法通则)进行分析。

6.3 分析仪器及其校正

6.3.1 分析仪器对应于4.质量一节中规定的各等级,对各组份浓度应显示正确的灵敏度和重现性。用于分析氢中杂质浓度的分析仪器的精度原则上应是:作标准物质的在 $\pm 2\%$ 以内,作工业用氢时在 5% 以内。

6.3.2 用于测定杂质浓度的分析仪器,用适当的校正气(零点气和量程校正气)进行校正。

6.3.3 用于6.3.2节的校正气的标准值应是绝对浓度之差在绝对浓度 $\pm 2\%$ 以内的值。

6.4 纯度 纯度按下式计算:

$$P = 100 - \sum_{i=1}^n \left(\frac{A_i}{S_i} \right) \times 100$$

式中, P: 纯度(%)

A: 除水份或露点外, i 项目的杂质量(ml)

S: 测定A所用的样品量(ml)

6.5 水份及露点 判断有无水份及水份浓度的确定方法,依照下列各项中的一项。

6.5.1 目测法 常温下将容器倒置,使其出口向下,保持5分钟后往干燥清洁容器中以微小流速放出氢气1分钟,然后目视观察

表 4

组 份	目测法	重量法	采用仪器的方法 露点仪或其它	烃类分析法	红外分光光度法	红外线气体分析法	电化学分析法	黄磷发光式分析法	气相色谱法	冷凝气法	氢氧火焰燃烧法	鉴定器的方法 采用火焰光度型	非火焰原子吸收法	吸光度法
水份	4	1, 2, 3	1, 2, 3											
烃类 (冷凝组份)	1, 2, 3, 4													
烃类 (非冷凝组份)				1, 2, 3	1, 2, 3	2, 3								
氧		3, 4					1, 2, 3, 4	1, 2, 3	1, 2, 3, 4					2, 3, 4
氮									1, 2, 3, 4					
二氧化碳						2, 3			1, 2, 3	1, 2, 3				
一氧化碳						2, 3			1, 2, 3					
总 硫											3, 4	1, 2, 3		
水银蒸气													1, 2, 3	

有无冷凝水。

6.5.2 重量法

(1) 要点 用五氧化二磷吸收样品气中的水份, 由增加的重量计算出水份。

(2) 装置、操作及测定 依照JIS K 1107 (高纯氮) 中的第3.3节。检验报告中水份应换算成露点。

6.5.3 采用露点仪或其它仪器的方法
可用以下各仪器中的一种仪器: 目视式露点仪、光电式露点仪、电解式水分析仪、容量式水分析仪、吸附—解吸热式水分析仪、高频振荡式水分仪以及红外线吸收式水分析仪。采用上述仪器时, 预先同重量法相比较, 使精度准确无误。

6.6 烃类 烃类的确定方法, 依照下列几种方法中的一种方法。

6.6.1 目视观察有无烃类(冷凝组份)的方法 常温下将容器倒置, 使其出口向下, 保持5分钟后往干燥清洁容器中以微小(大量喷出有危险)流速放出氢气1分钟, 然后目视观察有无烃类冷凝组份。

6.6.2 总烃(以甲烷计)浓度测定方法, 依照下列各项中的一项。

6.6.2.1 烃类分析法

(1) 要点 把含有烃类的样品通入氢火焰中, 发生碳原子离子化反应, 该离子电流经放大后用指示计或记录仪测定其大小, 从而求出样品中烃类的浓度。

氢火焰系以氢或惰性气体稀释的氢为燃烧气, 干净空气为助燃气发生的, 样品则导入火焰中。

燃料气、空气及样品的流量, 在操作中应保持给定的值。

(2) 装置 装置由气路系统、检测器及电路系统所组成。图1为装置的一个例子。

(a) 气路系统 气路系统分为燃料气⁽¹⁾、空气⁽¹⁾和样品气路, 各气路装有压力表、调压阀和气路阻力管, 以调节流量。

(b) 检测器 由燃烧喷嘴离子集合管与点火塞组成。点燃燃料气和空气之混合气后向检测器导入样品。样品气中的烃类在此离子化而产生离子电流。

(c) 电路系统 离子电流经转换放大后, 通过衰减器调整其输出信号, 使指示

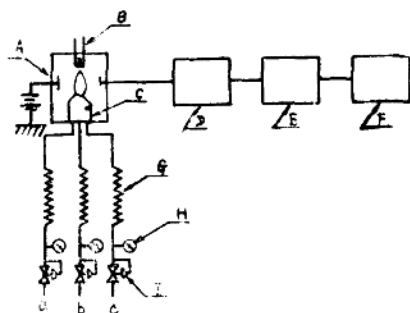


图1 气路系统图例

A—检测器; B—点火塞; C—烧嘴;
D—放大器; E—衰减器; F—指示计;
G—气路阻力管; H—压力表;
I—调压阀; a—样品; b—燃烧气;
c—助燃气。

计或记录仪动作。

注⁽¹⁾ 烃类的含量, 应在各等级的允许浓度以内。

(3) 操作

(a) 把燃料气源和空气源连接在仪器入口, 并保证其不泄漏。

(b) 打开测定器的电源开关, 使电路导通。

(c) 通入燃料气⁽¹⁾和空气⁽¹⁾, 同时将其压力调节到给定值, 并使其流动。

(d) 点燃燃烧嘴。

(e) 把燃料气和空气的流量调节到一定值。

(f) 样品气路中通入校正用零点气, 并进行零点调节。

(g) 样品气路中通入量程校正气, 调节其流量使指示计指针示出指示值。

(h) 反复进行(f)和(g)项操作, 再次进行调整。

(i) 样品气路中导入样品, 记录指示计示出的值。

6.6.2.2 红外分光光度法

(1) 要点 该方法是一种通过测定烃类特有波长的红外吸收光谱, 从吸收强度

和浓度之间的关系求出烃类含量的方法。

(2) 装置 红外分光光度计采用JIS K 0117中规定的装置和气体池。通常,气体池采用池内可多重反射光束的长光路池。特别是测定微量组份时,要采用加压型池。应选取可检测出对甲烷规定值10%以内的浓度的方法。

(3) 操作及测定 一般性操作依照JIS K 0117。但波长选用约 3000cm^{-1} 。

采用加压型气体池时,用适当的方法测定气体池内的压力,并修正测定值。

绘制定量用的检测曲线,并用校正气体进行校正。

6.6.2.3 红外线气体分析法

(1) 要点 该方法是一种采用红外

线气体分析仪测定烃类红外线吸收光谱,从其输出信号值与浓度之间的关系求出烃类含量的方法。

(2) 装置 红外线气体分析仪采用JIS K 0151中规定的装置。使用封装适当压力的甲烷规定值10%以内的浓度。

(3) 操作 按JIS K 0151中所规定的方法进行操作。测定时,样品气应在同校正相同的压力下导入分析仪。由烃类所得到的输出值,通过检测曲线或装置上的浓度刻度换算成甲烷后读出。图2 为提高输出值的高压测定装置的流程图。

(4) 检测曲线的绘制 使用校正用烃类气体,进行与(3)项相同的操作,然后绘制烃类含量与输出值之间的关系曲线。

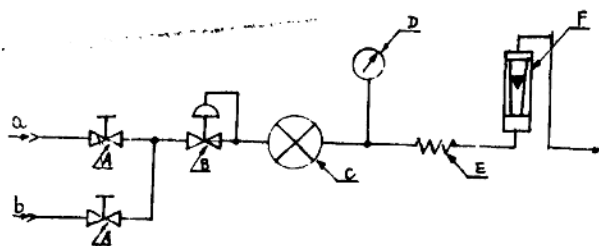


图2 高压测定装置流程图

A—针形阀; B—调压阀; C—红外线气体分析仪; D—压力表; E—流量阻尼; F—面积流量计; a—样品; b—校正气体。

6.7 氧 氧浓度测定按下列几种方法之一方法进行。

6.7.1 电化学分析法

(1) 要点 向装有一对金属电极(银—铅)的电解液中,以一定的流量连续导入含微量氧的样品,同时用磁力搅拌器强烈搅拌。这时,根据亨利定律,两个电极之间流过与溶解在溶液中的氧含量成比例的电流。

电流经过进一步放大后进行指示或记录。

(2) 装置 装置通常由气体导入部分、分析部分、控制部分所组成。图3为装置图例。

(2.1) 气体导入部分 有样品和校正

用气体导管以及切换阀,用针形阀分别控制流量。

为脱除校正气中所含的微量氧,在校正气管道中间装有过滤器。

(2.2) 分析部分 由测定池、校正池、流量计、测定池用电解液贮槽等构成,它们均装在防尘、防爆金属箱内。必要时应用惰性气体置换。

(a) 测定池 测定池备有一对金属电极、保持池内电解溶液恒定用的加热电阻丝和测温计以及测定气喷嘴等,用磁力搅拌测定池内的电解液。

(b) 校正池 校正池备有电解用的

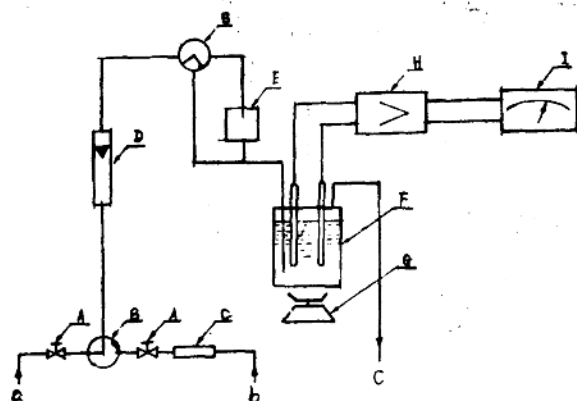


图3 分析装置结构图例

A—针形阀；B—切换阀；C—过滤器；D—流量计；E—校正池；F—测定器；G—磁力搅拌器；H—放大器；I—指示计；a—样品；b—校正气体；c—气体出口。

电极和气体喷射用的玻璃过滤器，引入校正器内的电解液，用稳定的电流使其电解而发生一定量的氧，与校正气一起导入到样品池，用于校正指示记录仪的刻度。

(2.3) 控制部分 由提供校正池内给定电解电流的电源装置、把通过测定池两电极之间的电流转换成电压后传递到记录仪的放大器、调零用可变电阻器、量程切换开关、磁力搅拌器以及测定池加热电阻丝的闪光灯继电器等构成。

分析仪器应具有规定氧浓度10倍以内的刻度，其精度应在最高刻度的 $\pm 5\%$ 以下。

(3) 试剂

(a) 丙酮

(b) 盐酸

(c) 电解液 使2升1N醋酸与1升1N氢氧化钠溶液相混合后溶解12克醋酸铅 $[(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O]$ 。

(d) N/20硫酸 取50毫升N/10硫酸（标准试剂）倒入100毫升量筒内，然后把水加到标准线。

备注：配制试剂用的水，应不含铜（II）和铁（I）。

(4) 操作

(4.1) 准备

(a) 对校正气气路和测定气气路进行试漏。

(b) 根据需要，用抛光纸（例如粒度在 $100\mu m$ 以下）抛光电极使其光泽或用丙酮、蒸馏水、盐酸、蒸馏水依次洗干净。

(c) 测定池内加入电解液至容积的60~70%，然后装入电极。

(d) 测定池内的电解液贮槽里加入电解液至一定刻度。

(e) 校正器内加满规定浓度的盐酸。

(f) 把切换阀切换到校正用氢气一侧，调节针形阀使校正用氢气按给定的流速流动。

(g) 按规定的操作步骤，确认控制部分的动作是否正确。

(h) 在上述条件下连续运转24小时，彻底把包括测定池内溶液在内的气路内的氧除干净。

(4.2) 量程校正

(a) 再次调节针形阀，使校正用氢气的流量达到给定值。

(b) 把量程切换开关置于目标位置, 用调零可变电阻器调节记录仪的指针, 使其指零。

(c) 连续向校正池内导入校正用氢, 待指针稳定后用给定的电流使校正池内的电解液电解而使其发生一定量的氧, 并把氧和校正用氢一起导入测定池, 以此调节记录仪的量程。

(d) 这时, 零点也同时起变化, 所以反复进行零点和量程调节, 直到完全调节好量程和零点为止。

(4.3) 测定

(a) 把气路切换考克转向样品一侧, 并用针形阀调节到给定的流量。

(b) 把量程开关对准到测定浓度, 读出或记录其指示值。

(4.4) 维修

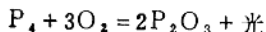
(a) 检查测定池内是否装有定量的电解液。

(b) 至少一周进行一次量程校正。

备注: 此方法为利用氧化还原电池原理的湿式法, 也有利用同样原理的干式法。而浓差电池法为一种电化学方法, 此方法对氢不适用。

6.7.2 黄磷发光分析法

(1) 要点 黄磷在常温、常压下以 P_4 的形式放出约 30ppm 的黄磷蒸气。黄磷蒸气与氧反应而产生下式所示的光。



由测定其光的强度求出氧的浓度。此法适用于露点在 -45°C 以下、氧浓度在 20ppm 以下的样品。

(2) 装置 样品在稳定装置内达到一定压力后以恒定的流量进反应管, 样品中的氧与黄磷蒸气反应而产生光。光强度与氧浓度成正比, 因此用光电倍增管把光转换为光电流, 通过测定其电流而求出氧的浓度。指示计的刻度间距应在对氧规定值的 10 倍以内。

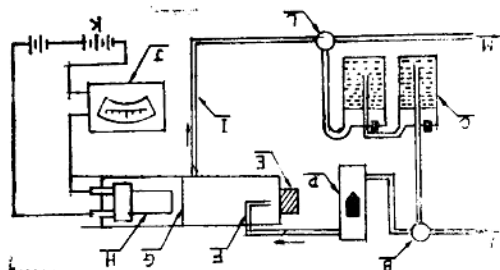


图4 分析装置结构图例。

A—样品入口; B—进口阀; C—稳压装置;
D—面积流量计; E—黄磷; G—玻璃板;
H—光电倍增管; I—排气阀; J—指示计;
K—电源; L—出口阀; M—气体出口。

(3) 试剂 黄磷

(4) 操作

(4.1) 零点调节

(a) 确定在切断电源的状态下电流表的指针是否指零。

(b) 在通电的状态下进行零点调节。

关闭入口阀和出口阀, 待数分钟后把指针稳定的点作为零点进行调节。此时, 反应管内的微量氧与黄磷全部反应完。

通入含高浓度氧 (10ppm 以上) 的气体后进行零点调节时, 预先通 2~3 分钟氧含量低 (1ppm 左右) 的氮或氢后再进行调节, 这样指针稳定更快。

(4.2) 量程校正 通入校正气, 使流量保持在规定的值, 在指针稳定的点进行量程校正。

反复进行零点和量程的调节, 直到把量程和零点调节好。

(4.3) 测定 欲通入样品, 置换系统内部时, 可打出口阀和入口阀, 调节压力和流量, 使其与量程调节时相同, 并读出指示值。

备注: 由于黄磷的毒性极强、着火点低, 在干燥状态下容易自燃, 故应注意以下几点。

(1) 装入黄磷的操作应戴胶手套在温

水中进行，并注意不要使人体接触到黄磷。

(2) 分析装置中预先通入干燥高纯氮气后，倒净装有黄磷的容器内的水，然后迅速装入装置，

(3) 测定过程中排出的气体中含有有毒的黄磷蒸气，对此应作安全方面的处理。

6.7.3 气相色谱法

(1) 要点 用具有均匀微孔的合成沸石充填分离管，利用分子筛的效应分离氢、氧、氮及一氧化碳，由所得到的色谱峰面积来确定氧含量。

(2) 装置及分析条件 依照JIS K 0114 (气相色谱分析方法通则) 进行分析。分析条件的例子如下：

载气：纯度为99.8%以上的氮

载气流速：50ml/min

分离管和充填物： $\phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$ ，合成沸石粒径149—177 μm (100—80目)

分离管温度：40℃

检测器：热导池检测器

(3) 定量法 依照JIS K 0114中第10.2(1)项绝对定量法，或与已知浓度的校正气的峰面积 (或峰高) 作一般比较后确定氧含量。

(4) 灵敏度及浓度 装置灵敏度和样品量的选定应能检测出各等级规定值的10%以内的浓度。

不能满足上述条件时，采用下述方法进行浓缩。

浓缩法 采用浓缩装置进行浓缩。

图5为浓缩装置流程图的一个例子。但连接部分 (考克) 不能用润滑油脂和水银等来密封。

(a) 测定前应活化吸附剂。活化方法是，把吸附管置于油浴中加热到约200℃，同时以每分钟500毫升左右的流速通入样品，历时约30分钟。

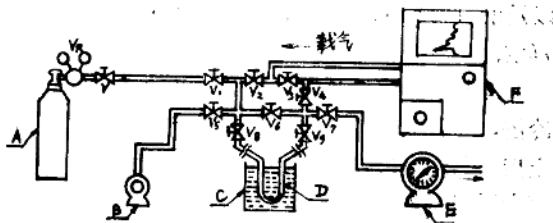


图5 浓缩装置图例

A—样品；B—旋转式真空泵；C—冷浴 (浓缩时用液氮，测定时用温水)；D—吸附管 (内径5mm，长约500mm，内装硅胶)；E—流量计；F—气相色谱仪； V_R —调压器； V —调压器出口阀； $V_1 \sim V_6$ —玻璃考克。

加热开始时，用样品气充分置换系统内部，然后关闭 V_2 、 V_5 和 V_6 考克，打开 V_1 、 V_3 和 V_4 考克。

(b) 停止加热之前关闭 V_4 考克，打开 V_3 考克，使载气流通。

(c) 移去油浴，自然冷却吸附管。

(d) 趁分离管尚未冷下来时，启动真空泵，关闭 V_2 和 V_7 考克以及出口阀 V ，打开 V_5 和 V_6 考克进行抽真空。

用忒斯拉线圈向玻璃管系统进行高压交流放电，可检测系统内的真空度。系统中漏进空气时，关闭 V 考克，则粉红色的放电颜色逐渐变深，以此来判断漏气。发现漏气时，停止抽真空。

(e) 关闭 V_6 考克，把吸附管浸泡在液氮⁽²⁾里充分冷却。

(f) 先记录下流量计的刻度，然后关 V_6 考克，打开出口阀 V 和 V_1 ，将样品导入到吸附管，放置足够的时间以后打开 V_7 考克，使样品以每分钟1升的流速流动。

因需要浓缩捕集10 μl 以上杂质组份的量，所以必须按其假定浓度通入样品的量 (如在0.2ppm的浓度下需通50升以上的，而0.5ppm的浓度下则需通20升以上的样品量)。

(g) 通入样品后，关闭 V_2 和 V_7 考克

以及出口阀 V_5 和 V_6 考克对系统内抽真空。

(1) 排气后关闭 V_5 考克,并移去液氮冷浴,静置吸附管,使其温度回升到 0°C 以上后,再将其浸没在温水浴中,加热至 50°C ,使杂质组份解吸出来。

(i) 关闭 V_5 和 V_6 考克,打开 V_2 和 V_4 考克把通过载气解吸出来的杂质组份导入气相色谱仪。

注⁽²⁾:使用液氮时的注意事项 过快地把吸附管浸入液氮冷浴里会引起液氮急剧沸腾,所以应缓慢冷却。此外,液氮溅到赤手和衣服上会造成冻伤。

6.7.4 重量法 依照JIS K 1105(焊接用氩气)中的第3.2节。

6.7.5 吸光光度法 依照JIS K 1107中的第3.2节。

6.8 氮 氮浓度用气相色谱法测定。

6.8.1 气相色谱法 按6.7.3节进行。

6.9 二氧化碳 二氧化碳浓度测定按下列几种方法中的一种方法进行。

6.9.1 红外线气体分析法 采用封装适当分压的二氧化碳的检测器,此外均按第6.6.2.3节进行。

6.9.2 红外分光光度法 按6.6.2.2节进行。但波长选用 2375cm^{-1} 。应选取能检测对二氧化碳的规定值10%以内浓度的方法。

6.9.3 气相色谱法 按6.7.3节进行。但选用硅胶(粒径 $149\sim 177\mu\text{m}$)作为分离管充填物。

6.9.4 冷凝气化法

(1) 要点 采用通气式冷凝气化装置。该装置的操作步骤是,先将样品气导入装置,在异丙醇膏状冷浴中冷却,除掉样品中的水份;然后在2-甲基丁烷膏状冷浴中使二氧化碳冷凝;最后,在定容积容器中使其气化,测定气化后的压力求得二氧化碳含量。

(2) 装置 图6为冷凝气化装置图例。

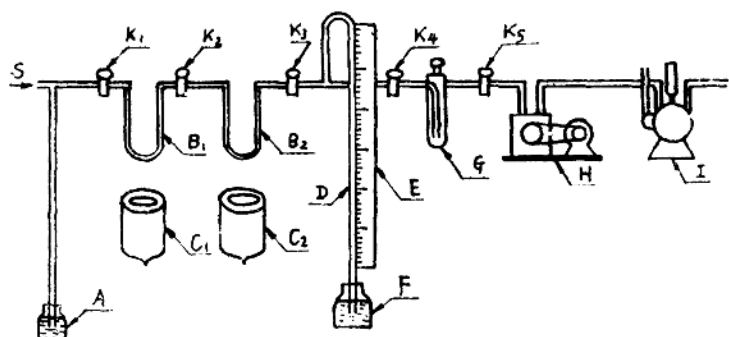


图6 冷凝气化装置图例

S—样品导入口; A—水银起泡器(垂直管长度为 300mm 以上); B_1 —U型管(用于冷凝共存水份); B_2 —U型管(用于冷凝二氧化碳); C_1 —柱瓦瓶(膏状异丙醇用); C_2 —柱瓦瓶(膏状2-甲基丁烷用); D—毛细管压力计(内径约 1mm , 长 760mm 以上); E—刻度; F—水银槽; G—干燥管(内装氯化钙); H—排气泵; I—湿式气体流量计; $K_1\sim K_5$ —考克。

(a) 把 $K_2-K_3-K_4$ 考克间容积作为压力测定部分。确定该容积的方法是,在安装装置之前把水加入到毛细管的一定位置并计量,由水的质量求出容积。设该容积为

$V_{1\text{ml}}^{(a)}$ 。

(b) 确定毛细管内径的方法是,预先把水银注入到管内,测量汞柱高度,再把水银倒出来称重,通过计算求得毛细管内

径。

(c) 排气泵应采用性能良好的旋转泵。

(d) B_1-K_2 、 K_4-G 和 K_5-H 之间,采用合适的球窝连接。

注⁽³⁾:测定二氧化碳的气体压力时,即使毛细管压力计D中水银的位置改变,气体压力测定部分的容积变化通常都可忽略不计。

备注1. 也可以用旋转式麦克劳德压力计或其它真空表来代替毛细管压力计D。

2. 调制异丙醇和2-甲基丁烷的膏状物⁽⁴⁾时,采用图7的I或II所示的器具和液氮⁽⁵⁾。

注⁽⁴⁾:异丙醇膏状冷浴及2-甲基丁烷的膏状冷浴具有易燃性,因此应在其附近禁止动火的安全的地方保管。

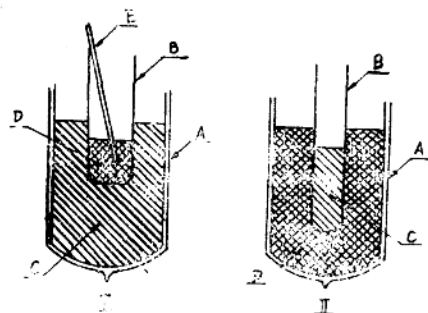


图7

A—杜瓦瓶; B—金属容器; C—液氮;
D—膏状物; E—搅拌棒。

注⁽⁵⁾有关氨的使用方法依照第6.7.3 (c)节。

(3) 操作

(a) 样品容器与样品导入口S之间用金属或玻璃配管连接,要求能保持真空。打开装置全部的 $K_1 \sim K_6$ 考克进行系统排气后,把杜瓦瓶 C_1 和 C_2 分别套在U型管 B_1 和 B_2 上;经水银起泡器A调压后的样品用 K_1 考克

调节其流量,以200ml/min以下的流速从样品容器中引入装置内。

(b) 通入给定量的样品,在U型管 B_1 和 B_2 中分别把共存水份和二氧化碳冷凝下来。气体压力测定部分的容积为100ml。当采用不同压力计和不同级别的氢时,需通入的样品量如下表:

样品量	1	2	3
选用压力计			
毛细管压力计			15升以上
旋转式麦式压力计	15升以上	1.5升以上	0.15升以上

(c) 关闭 K_2 考克,停止导入样品,系统排气结束后关闭 K_4 考克,读出毛细管压力计D的刻度 h_0 mmHg { KPa } 后从U型管 B_2 移去杜瓦瓶 C_2 ,在加有温水的烧杯中加温U型管使二氧化碳气化后擦干U型管外部的水,温度降到室温后再读出毛细管压力计D的刻度 h_1 mmHg { KPa }。

(d) 全部操作结束后,从气体流量计读出通入的样品体积 V_0 ml。

(e) 由下式计算二氧化碳的浓度 (ppm)。

$$C = \frac{P_1 \times V_1}{P_0 \times V_0} \times 10^{-4}$$

式中, C—二氧化碳的浓度 (ppm);

V_1 —气体压力测定部分的容积⁽²⁾ (ml);

P_1 —二氧化碳气化而增加的压力 ($h_1 - h_0$ mmHg { KPa });

V_0 —样品的总体积 (ml);

$$P_0 = P_a + P_m \approx P_0$$

P_a —刚读出 h_1 时的大气压 (mmHg { KPa });

P_m —湿式气体流量计的压差⁽⁶⁾ (mmHg { KPa })。

注⁽⁶⁾：因湿式气体流量计的压差 P_m mmHg { KPa } 较大，气压 P_a mmHg { KPa } 小，故可以忽略不计。

备注：测定体积时（样品通气开始和结束时），如室温变化超过 3°C 以上，应对通气结束时室温下的体积予以校正，再计算样品总体积 V_0 ml。

6.10 一氧化碳 一氧化碳浓度的测定，按以下几种方法中的一种方法进行。

6.10.1 红外线气体分析法 采用封装适当分压的一氧化碳的检测器，其分析方法依照6.6.2.3节。

6.10.2 红外分光光度仪分析法 按6.6.2.2节进行。但波数选用 2175cm^{-1} ，应选取能检测出对一氧化碳的规定值10%以内浓度的方法。

6.10.3 气相色谱法 按6.7.3节进行。

6.11 总硫 无机和有机硫浓度测定按下列几种方法中的一种方法进行。

6.11.1 氢火焰燃烧法

(1) 要点 用通过吸附法或其它方法完全除掉硫组份的氧和氢，使样品在高温下燃烧。其燃烧生成物用过氧化氢水吸附，把硫组份变成硫酸定量后，以二氧化硫计算出样品中的总硫。

(2) 装置（器具）依照JIS K 2421（苯类试验方法）中的第10.3.1节。但不用该节图10中所示的第（5）项样品瓶，而用连接管把加压容器内的氢经流量计导入烧嘴。

(3) 试剂 依照JIS K 2421的第10.3.2节。

(4) 操作方法 一般性操作依照JIS K 2421中第10.3.3(1)节的燃烧操作。但样品量确定方式是不用操作样品瓶，而是由(2)中规定的流量计读出。

(5) 燃烧条件 按下面的例子调节氧、氢和真空度⁽⁷⁾，可使样品在 8 l/min 的流速下燃烧。

燃 烧 条 件 的 例 子

氧 (l/min)		氢 (l/min)	开放式真空计压力 (mmHg { KPa })
主	副		
5~6	3~4	2	-100~-200 { 13.33~-26.66 }

注：(7)上述条件根据所用的烧嘴性能不同而异。

(6) 燃烧样品量 100升

(7) 定量操作

(a) 将通过燃烧操作得到的硫酸定量用样品装入300ml的烧杯内，并用玻璃盖子盖上，在无硫化物烟雾的气流中缓慢加热浓缩到约300ml。

(b) 用四种过滤纸把全部浓缩液过滤到50ml量筒里，再用脱离子水洗烧杯。

(c) 量筒里加3ml盐酸(1+12)，把水加到标准线。

(d) 把全部物料由量筒倒入100ml的烧杯里，再加入10ml酒精(95体积%)和甘油(1+1)混合液，烧杯盖上玻璃盖子后浸入 25°C 恒温槽中，用磁力搅拌器搅拌3分钟。

(e) 在 $25.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 恒温槽内浸泡4分钟后，采用分光光度计或光电光度计(420 nm，吸收池50mm)对照水测定其吸光度。

(f) 接着把液体全部倒回原烧杯。再在 $25.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 恒温槽中浸泡10分钟后，烧杯

里加入 $0.30 \pm 0.01\text{g}$ 氯化钡(粉末),用磁力搅拌器搅拌6分钟。

(g) 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温槽中浸泡4分钟后,再次对照水测定吸光度。

(h) 空白试验时,只用氢氧火焰在与加入样品时同样条件下燃烧,并进行(a)~(g)项操作。

(i) 在上述测定中,从加入氯化钡后的吸光度中减去加入前的吸光度,由预先绘制好的检测曲线求出二氧化硫的量,从中减去空白试验的二氧化硫量,再由下式计算样品中的二氧化硫含量(ppm)。

$$S = \frac{(A - B) \times 22.4}{\frac{L \times 273}{273 + t} \times 64}$$

式中, S—二氧化硫含量(ppm);

A—由检测曲线求得的二氧化硫量(mg);

B—由空白试验求得的二氧化硫量(mg);

L—样品量(l);

t—取样时的温度。

(8) 检测曲线的绘制 用硫酸标准液($0.300\text{mgSO}_4/\text{ml}$)进行与(7)项相同的操作,绘制 $0.01 \sim 0.30\text{mg}/50\text{ml}$ 浓度范围内的二氧化硫量与吸光度之间的关系曲线。

6.11.2 采用火焰光度检测器的分析方法 采用气相色谱仪用火焰光度检测器,同6.6.2.1节一样不用分离管,测定样品中总硫发生的 394nm 的火焰光度,并确定其含量。

6.12 水银 采用非火焰原子吸光法测定水银蒸气的浓度。

6.12.1 非火焰原子吸光法

(1) 要点 水银蒸气具有吸收波长为 253.7nm 的光的特性。利用这一特性,向含水银蒸气的样品中射入由水银灯放射的 253.7nm 的光,从其吸收引起的光量变化求出水银蒸气的浓度。

(2) 装置 由光源、样品池、样品侧光电管、对照侧光电管以及指示计等构成。

图8为装置的一个例子。

光源:放射光的波长为 253.7nm 的低压水银灯。

样品池:系用铝、不锈钢或玻璃制成的圆筒,筒的两端设有石英窗孔,并开有可导入样品的入口和出口。

样品侧光电管:具有与对照侧光电管同样性能的光电管,其位置在对于光源而言隔开样品池的地方。

对照侧光电管:对波长为 253.7nm 的光很敏感,设在光源附近。

指示计:可直接读出 $\mu\text{g}/\text{l}$ 浓度的指示计。

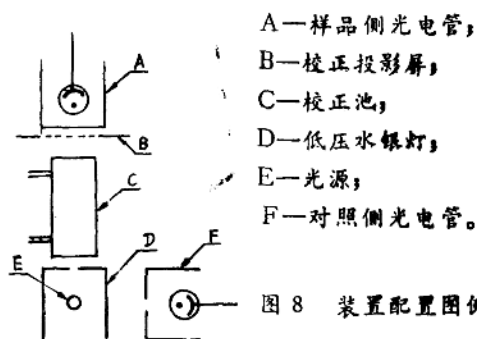


图8 装置配置图例

(3) 操作 调节装置和指示计刻度后,边向样品池内导入样品,边读出指示计的刻度,并由下式计算水银蒸气的浓度(ppm)。

$$H = \frac{C}{200.59} \times \frac{22.4}{D}$$

式中, H—水银蒸气的浓度(ppm);

C—水银量指示计的读数(μg);

D—样品池的容量(l)。

7. 检验数据的表示方法 检验数据应求到比规定数值多一位数,然后按JIS Z 8401(数值的化整方法)将其化整。

8. 容器 充装容器用下列几种之一。

(1) 高压气体管理法中所规定的容器。

(2) JIS R 3512中所规定的安瓶。

9. 保管方法 保管时应注意下列事

项。

(1) 容器一定要用栓链固定,防止倒下。

(2) 容器应放置在无火源且通风良好的地方,环境温度应在40℃以下。

10. 使用方法 氢气具有以下性质,在空气中的爆炸极限范围广(4.1~74.2%)、易燃、易泄漏、着火点低、不易看见火焰等。

取样和检验时,应考虑到上述性质,在安全上注意下列几点。

(1) 容器一定要用栓链固定,防止倒下。

(2) 使用专用工具缓慢开关容器的阀门,过快地放出有着火的危险。

(3) 使用氢气时应严禁动火。

(4) 注意不要使氢气从样品导入管、测定器等的气路中泄漏,各接头必须用肥皂水进行试漏。

(5) 按6.5.1和6.6.1节进行操作时,使用固定在桌面上的倒置容器。而按6.6.2节进行操作时,应彻底进行气体置换,要注意回火。

(6) 要通风良好,勿使从分析装置排出来的气体停留在屋内。排气应在没有火焰、机械性火花、高温物体、电火花和静电等的安全情况下进行。

11. 结果的表示及检验报告

11.1 对每个产品容器或框架式容器,应注明下列各项。

(1) 名称

(2) 种类

(3) 生产厂名(包括容器充装者姓名)

(4) 生产厂厂址

(5) 生产年 月 日

(6) 充装压力 kg/cm^2 (表压) {KPa}, $^{\circ}\text{C}$

11.2 对于作标准物质用的产品,还应附有注明下列项目的检验报告。

(1) 容器编号

(2) 检漏结果

(3) 纯度及其分析方法

(4) 各杂质组份的浓度及其分析方法

(5) 生产年 月 日

(6) 检验年 月 日

(7) 充装压力

引用标准:

JIS K 0050 化学分析通则

JIS K 0114 气相色谱分析方法通则

JIS K 0117 红外分光分析法通则

JIS K 0151 红外线气体分析仪

JIS K 1105 焊接用氩气

JIS K 1107 高纯氮

JIS K 2421 苯类试验方法

JIS K 8034 丙酮(试剂)

JIS K 8102 乙醇(95%体积)(试剂)

JIS K 8155 氯化钡(试剂)

JIS K 8180 盐酸(试剂)

JIS K 8216 黄磷(试剂)

JIS K 8295 丙三醇(试剂)

JIS K 8355 醋酸(试剂)

JIS K 8576 氢氧化钠(试剂)

JIS K 8839 异丙醇(试剂)

JIS K 8951 硫酸

JIS P 3801 滤纸(化学分析用)

JIS R 3503 化学分析用玻璃仪器

JIS R 3512 安瓿

JIS R 6252 抛光纸

JIS Z 8401 数值的化整方法

崔基道 译

任庆生 校

压缩电解氢

前 言

本英国标准的制订是受化学工业标准委员会的委托,以提供工业用压缩电解氢的规范和检验方法。

本标准于1965年首次公布。为满足更严格的要求和提供更先进的检验方法,现在又进行了修订,本修订标准一经公布,就取销美国标准3906,1965。

压缩电解氢分为两类。1类适合于一般的用途。2类,减少了氧和水份含量,适合于更特殊要求的场合,这些性质在这种场合中是至关重要的。

整个标准均以体积表示,限定在温度15℃,压力100KPa*。

在附录A和C中规定,用由Waters Associates有限公司,94 Offerton Lane, Stockport, Cheshire,购买的Pora-Pak物质作为试验用气相色谱柱填充物。

*100KPa = 1巴

使用其它来源的物质,检验并不一定无效,但应指出,只有与规范里等同的物质,Pora-Pak R (附录A)和Porapak T (附录C)才能保证其检验的有效性。

本修订中,已作了如下的变动:

(a) 2类氢的最大水含量,从每立方米氢中65毫升水蒸气降到10毫升。

(b) 采用气相色谱法测定氧、氮、二氧化碳、一氧化碳和氮。

(c) 也采用气相色谱法测定水,即:测定氢通过碳化钙时放出的乙炔。

(d) 采用原子吸收分光光度法测定汞。

安全注意事项。氢是高度可燃性气体,当空气中含有4%到74%时,就会形成爆炸性的混合物。处理氢时,应特别小心。分析用全部仪器,在使用之后,应当用氮吹洗。

压缩电解氢

第一部份 概 述

1. 范围

本英国标准提供的规范和检验方法适用于压缩的电解氢。1类属于普通工业级氢,2类,降低了氧和水份含量,属于特殊工业级氢。

2. 参考文献

本标准所参考的英国标准目录列于本文末。

第二部份 压缩电解氢, 1类

3. 说明

英国标准压缩电解氢,1类,为无色、无嗅的气体,主要应由氢(H_2)组成。

4. 氢含量

按干燥气体计算,减去以附录A中所述方法测定的杂质总和,氢的体积含量不得少于99.8%。

5. 氧含量

按附录A中所述方法测定时,氧(O_2)的体积含量不得大于0.1%。

6. 二氧化碳含量

按附录A中所述方法测定时,每立方米

*1类氢,每立方米可含水0.15克左右(每立方米200毫升水蒸汽)。这相当于14MPa和15℃时的饱和水蒸汽,若钢瓶含冷凝水,当钢瓶降压时,氢中水含量可能升高。