

(三) GB/T 4844.3—1995 高纯氦

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}	99.9996	99.9993	99.999
氟含量， 10^{-6}	1	2	4
氢含量， 10^{-6}	0.1	0.5	1
氧（氙）含量， 10^{-6}	0.5	1	1
氮含量， 10^{-6}	1	1	2
一氧化碳含量， 10^{-6}	0.1	0.2	0.5
二氧化碳含量， 10^{-6}	0.2	0.2	0.5
甲烷含量， 10^{-6}	0.1	0.2	0.5
水分含量， 10^{-6}	1	2	3

4 检验方法

4.1 氦气纯度以体积分数表示，按式（1）计算：

$$=100 - (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8) \times 10^{-4}$$

式中：——氦气纯度， 10^{-2} （V/V）；

1——氟含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

2——氢含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

3——氧（氙）含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

4——氮含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

5——一氧化碳含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

6——二氧化碳含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

7——甲烷含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

8——水分含量（体积分数）， 10^{-6} （V/V）；

4.2 氦、氢、氧（氧）、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得浓，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 1000。

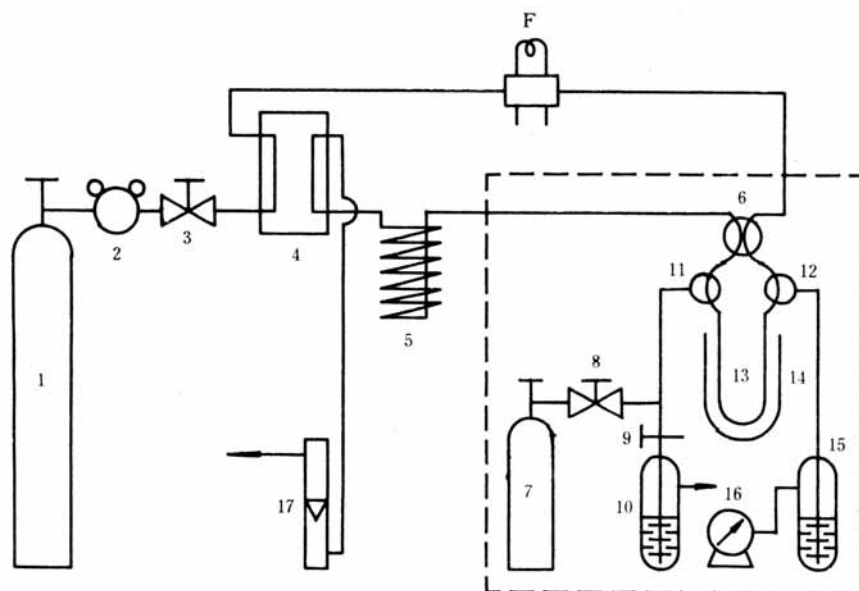


图 1 变温浓缩色谱流程图

1—氦载气瓶；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、高纯氦、符合本标准要求，流量 $40 \sim 60\text{mL}/\text{min}$ 。

b. 浓缩柱：长约 $40 \sim 50\text{cm}$ ，内径约 4mm ，内装粒度为 $0.25 \sim 0.40\text{mm}$ 的 601 或 TDX—01 型碳分子筛 $3 \sim 4\text{g}$ 。

c. 色谱柱：长约 3m ，内径约 4mm ，内装约 1m 长的 5A 分子筛（粒度： $0.25 \sim 0.40\text{mm}$ ）和约 2m 长的椰壳活性炭（粒度： $0.25 \sim 0.40\text{mm}$ ）。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 40~60mL，吹洗色谱系统约 2h，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 1000mL/min 的流量通过浓缩柱，吹洗 3~5min 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)

标准混合气以氦气为底气，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：

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

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 ——代表组分氖、氢、氧(氩)、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

氦气中痕量一氧化碳、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。

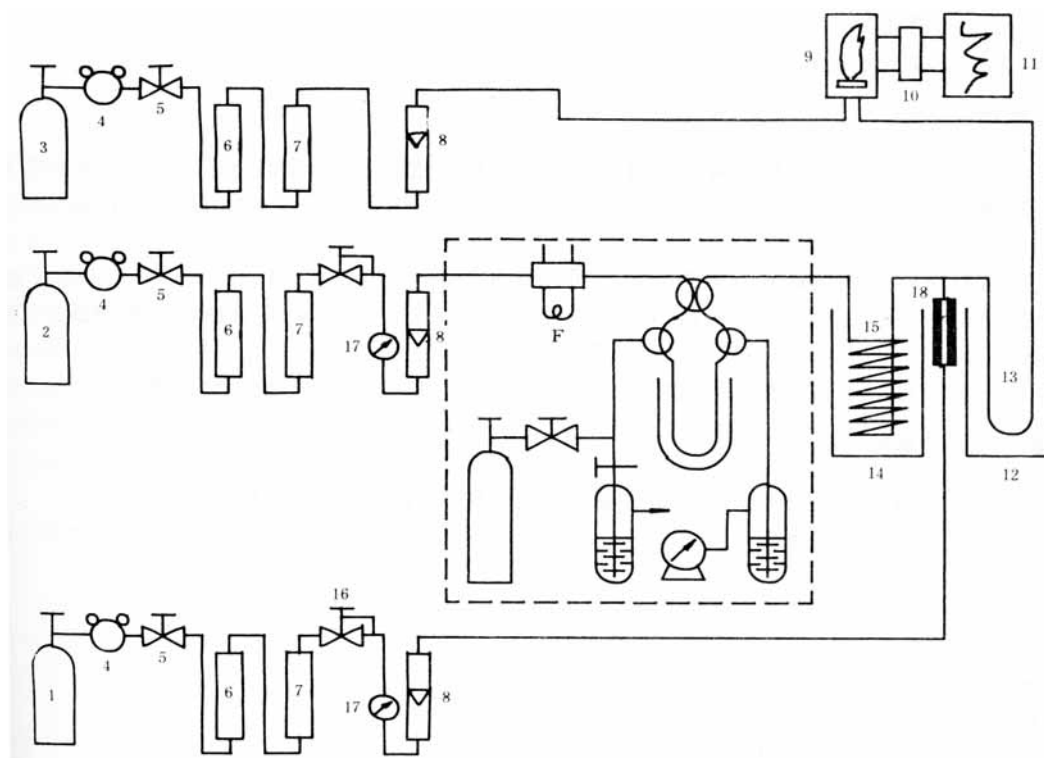


图 2 转化色谱流程图

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

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 °C 下通干燥气活化处理 3 ~ 4h。

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 高纯氦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的要求。

5.2 高纯氦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 高纯氦气产品的包装、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《高纯氦》字样。