



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5831—2011  
代替 GB/T 5831—1986

## 气体中微量氧的测定 比色法

Determination of trace oxygen in the gases—Colorimetric method

2011-12-30 发布

2012-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布  
中国国家标准化管理委员会



中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
气体中微量氧的测定 比色法  
GB/T 5831—2011

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字  
2012年5月第一版 2012年5月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-44818 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107

## 前 言

本标准依照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 5831—1986《气体中微量氧的测定 比色法》。与 GB/T 5831—1986 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 删除了一般注意事项(见 1986 年版的第 7 章);
- 将 1986 版中的附录 B(系列标准色阶表)移入正文(见 5.3,1986 年版的附录 B);
- 删除了附录“气体体积校正系数 K 值表”(见 1986 版的附录 C);
- 将 1986 版中的非法定计量单位修改为法定计量单位。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本标准起草单位:西南化工研究设计院。

本标准主要起草人:何道善、陈雅丽、周鹏云、张军、代高立。

## 气体中微量氧的测定 比色法

### 1 范围

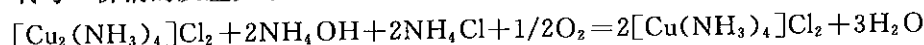
本标准规定了气体中微量氧的比色测定方法。

本标准适用于氢、氮、氩、氦、氖、氫、氙、甲烷以及其他不与一价铜氨络离子和氨发生反应的气体中氧含量的测定。测定范围： $0.5 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6}$  (体积分数)。

### 2 方法原理

在密闭的分析器中,样品气体中的氧与一价无色铜氨溶液定量反应生成二价蓝色的铜氨溶液,与标准色阶进行目视比色。由比色所选定的标准色阶相当的氧量与样品气体的体积之比即为氧在样品气体中的含量(体积分数)。

氧与一价铜的反应如下:



据此反应方程,1 mL 的 0.05 mol/L 硫酸铜溶液相当于 20 °C、101.3 kPa 状态下 0.300 mL 氧:

$$\frac{0.05}{1\,000} \times \frac{11.2 \times 1\,000}{2} \times \frac{293}{273} = 0.300 \text{ mL}$$

按色阶的可分辨性和合理的色阶差,用不同量的 0.05 mol/L 硫酸铜溶液制备系列标准色阶。各标准色阶相当的氧量按式(1)计算:

$$V_1 = 0.300 V_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$V_1$ ——标准色阶相当的氧量,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——各标准色阶溶液中所加入的 0.05 mol/L 硫酸铜溶液的量,单位为毫升(mL)。

### 3 仪器、装置

#### 3.1 装置

推荐的装置由分析器、贮液瓶、吸气瓶等组成,参见附录 A 的图 A.1。

#### 3.2 氧分析器

分析器及其加工参考尺寸参见附录 A 的图 A.2。

分析器由硬质玻璃烧制,玻璃壁厚 1 mm~2 mm。

分析器的容积(关闭活塞 1、2、6 后的密闭容积)由样品气体中氧的含量决定:当样品气体中氧含量低于  $5 \times 10^{-6}$  (体积分数)时,分析器的容积不低于 3 000 mL;当样品气体中氧含量低于  $100 \times 10^{-6}$  (体积分数)时,分析器的容积不低于 1 500 mL;当样品气体中氧含量低于  $1\,000 \times 10^{-6}$  (体积分数)时,分析器的容积约为 500 mL。

分析器的容积用称量水的方法测定,并称至小数点后一位,其容积  $V_3$  (mL)由式(2)计算:

$$V_3 = (G_2 - G_1) / \rho_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$G_1$ ——分析器的质量,单位为克(g);

$G_2$ ——分析器和水的总质量,单位为克(g);

$\rho_t$ ——水温为  $t^\circ\text{C}$  时水的密度,单位为克每升(g/L)。

分析器的活塞 1、6 至取液量标线间的容积(比色管容积)为 25.00 mL。

### 3.3 比色管

比色管及其加工参考尺寸参见附录 A 的图 A.3。

比色管用硬质无色玻璃烧制。各标准比色管的长度、直径、壁厚、玻璃质量、透光性能等与分析器上的比色管应完全相同。

### 3.4 储液瓶

贮液瓶的容积为 5 L~10 L,用于贮放铜氨反应液(按本标准第 6 章制备),其放置的高度以方便反应液的取出为宜。反应液经虹吸管取出,虹吸管插入离贮液瓶底约 20 mm 处。压力平衡管插入贮液瓶橡胶塞下约 20 mm,始终处于贮液瓶中反应液液面的上部。

### 3.5 吸气瓶

宜采用备用的贮液瓶作为吸气瓶。向吸气瓶中充入氧含量(体积分数)小于  $10 \times 10^{-6}$  的氮气或其他气体。使用时,经加液漏斗加入 6.2 中配制的溶液。吸气瓶用于向贮液瓶补充气体,经压力平衡管,平衡贮液瓶内气压,以便反应液能顺利取出。

## 4 材料、试剂、溶液

4.1 氨水,分析纯。

4.2 氯化铵,分析纯。

4.3 硫酸铜,分析纯。

4.4 碘化钾,分析纯,10%溶液。

4.5 冰乙酸,分析纯。

4.6 可溶性淀粉,0.5%溶液。

4.7 硫代硫酸钠,分析纯,0.05 mol/L 标准溶液。

4.8 盐酸,分析纯,1:1 溶液。

4.9 铜线, $\phi 1\text{ mm} \sim \phi 2\text{ mm}$ 。

4.10 蒸馏水或离子交换水。

4.11 真空活塞脂等。

## 5 系列标准色阶的制备

### 5.1 0.05 mol/L 硫酸铜溶液(A 液)

#### 5.1.1 配制

准确称取 12.486 0 g 预先经室温干燥的硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),用蒸馏水溶于 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。



5.1.2 标定

用移液管吸取 25.00 mL 硫酸铜溶液,置于三角瓶中,分别加入 2 mL~3 mL 冰乙酸、10% 碘化钾溶液 10 mL,析出的碘用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至接近终点(浅黄色),再加入 0.5% 淀粉溶液 5 mL,继续滴定至终点(乳白色)。读取滴定用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液毫升数。由式(3)计算硫酸铜溶液的浓度:

$$c_2 = \frac{c_1 \times V_4}{25.00}$$

..... ( 3 )

式中:

- $c_1$  —— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $c_2$  —— 硫酸铜溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $V_4$  —— 滴定用硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

以两次平行标定的算术平均值为标定结果。两次平行标定结果之差不应大于 0.05 mL。硫酸铜溶液浓度的标定结果应大于 0.049 mol/L、小于 0.051 mol/L,否则应重新配制。

5.2 混合溶液(B液)

将饱和氯化铵溶液与氨水按 1 : 1 体积比配制。

5.3 系列标准色阶

用 5 mL 微量滴定管,按表 1 给出的 A 液用量,分别在 25 个 25 mL 容量瓶中(或在刻有 25.00 mL 刻线的比色管中)加入 A 液,然后用 B 液稀释至刻度。混合均匀后分别置于 1 号~25 号系列比色管中,并封闭之。

在“0”号比色管中加入 25 mL 的 B 液,并封闭之。

表 1 系列标准色阶

色阶编号	A 液用量*/mL	相当的氧量/mL
0	0	0
1	0.050	0.001 5
2	0.100	0.003 0
3	0.200	0.006 0
4	0.300	0.009 0
5	0.400	0.012 0
6	0.500	0.015 0
7	0.700	0.021 0
8	0.900	0.027 0
9	1.20	0.036 0
10	1.50	0.045 0
11	2.00	0.060 0
12	2.50	0.075 0
13	3.50	0.105

表 1 (续)

色阶编号	A 液用量 <sup>a</sup> /mL	相当的氧量/mL
14	4.50	0.135
15	0.600	0.180
16	0.800	0.240
17	1.00	0.300
18	1.20	0.360
19	1.40	0.420
20	1.60	0.480
21	1.80	0.540
22	2.00	0.600
23	2.40	0.720
24	2.80	0.840
25	3.20	0.960

<sup>a</sup> 1~14 号色阶的 A 液用量为将 A 液稀释 10 倍后的用量。

## 6 反应液的制备

6.1 将直径 1 mm~2 mm 铜线绕制成直径约 5 mm、长约 20 mm~50 mm 的螺旋圈,经脱脂处理后,用 1:1 盐酸除去表面氧化层,再用蒸馏水或离子交换水冲洗至中性,装入贮液瓶至约 4/5 处,塞紧带有虹吸管和压力平衡管的橡胶塞。

6.2 称取 2.5 g 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),溶于 2 000 mL 的 B 液。将该溶液加入贮液瓶至将铜丝圈完全淹没。静置还原至无色。当反应液不能被还原至无色或者反应液颜色比“0”号比色管深时,反应液应重新制备。

## 7 测定步骤

### 7.1 取样

用蒸馏水或离子交换水洗净分析器。开通分析器全部活塞,将分析器的取气活塞 2 的支管用优质橡皮管与金属取样管紧密连接。开启样品气,调节流速至 1 000 mL/min~5 000 mL/min,用高于分析器容积 10 倍的样品气充分吹洗分析器。减小样品气流速,先后关闭分析器的活塞 1、6、2,取下分析器。迅速转动活塞 2,将分析器内气体压力平衡至常压。读取并记录室内温度和大气压。

### 7.2 取反应液

将贮液瓶虹吸管出口的橡皮管与分析器的取液活塞 6 的支管连接,打开弹簧夹,转动分析器的活塞 6,放掉部分反应液至完全无色后,再转动分析器的活塞 6,将反应液取入分析器比色管至标线。关闭活塞 6,夹上弹簧夹,取下分析器。

### 7.3 零点比色

在反应前,将所取反应液与标准色阶进行比色,即零点比色。记录零点比色所选定的标准色阶号码及相当的氧量。零点比色结果应为“0”号,或不高于“1”号。

### 7.4 反应比色

倒置分析器,将反应液倒入球体,激烈振荡 3 min~5 min。再将反应液返回并充满分析器比色管,选取与分析器比色管中反应液颜色相同或相近的标准色阶进行比色。记录比色所选定的标准色阶号码及相当的氧量。

重复上述操作,直至比色结果一致。

当比色结果介于两个标准色阶之间时,则同时记录两个标准色阶号,其间用“—”隔开。此时所相当的氧量为该二标准色阶相当氧量的平均值。例如,当比色结果介于“7”号和“8”号之间时,记录“7—8”号,所相当的氧量为 $(0.021\ 0+0.027\ 0)/2=0.024\ 0$  (mL)。

## 8 结果处理

### 8.1 气体中氧含量按式(4)计算:

$$\varphi = \frac{V_1 - V_0}{K \times V_3} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$\varphi$  ——气体中氧含量(体积分数), $10^{-6}$ ;

$V_1$  ——反应比色选定的标准色阶相当的氧量,单位为毫升(mL);

$V_0$  ——零点比色所选定的标准色阶相当的氧量,单位为毫升(mL);

$V_3$  ——分析器的容积,单位为毫升(mL);

$K$  ——将试样体积校正到 20 °C、101.3 kPa 状态下的校正系数,由式(5)计算:

$$K = \frac{293}{273 + t} \times \frac{p}{101.3} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$t$  ——试样气体的温度(测定时的室温),单位为摄氏度(°C);

$p$  ——测定时室内大气压,单位为千帕(kPa)。

### 8.2 当两次平行测定结果之差符合重复性( $r$ )要求时,或者两个实验室的测定结果之差符合再线性( $R$ )要求时,取其算术平均值为最终测定结果。

重复性: $r \leq 1$ 。

再现性: $R \leq 0.90 + 0.12\ m$ 。

注:  $m$  为两实验室测定值的算术平均值。

## 9 报告

报告应包括如下内容:

——有关试样的全部信息,例如样品的名称、编号、采样点、采样日期、时间等;

——分析结果:样品中氧的含量(体积分数);

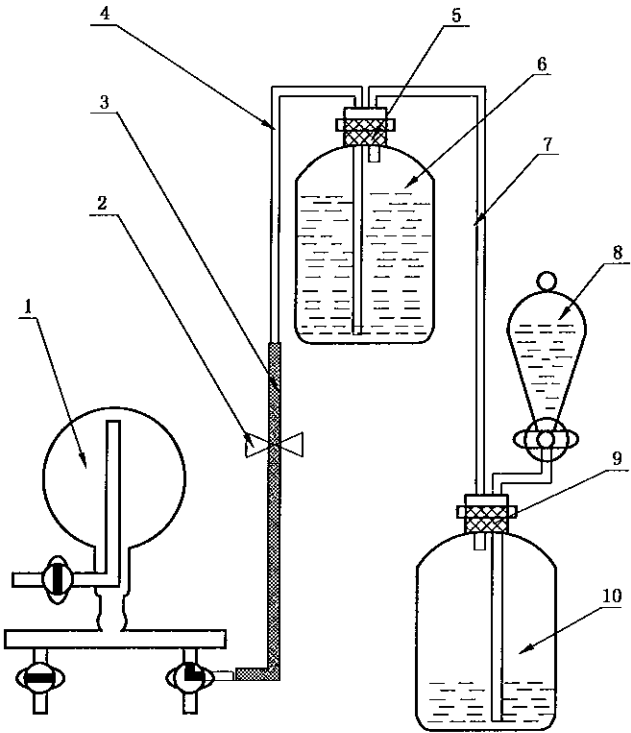


- 测定条件及测定时观察到的任何异常现象的细节及其说明；
- 执行的标准编号以及不包括在本标准中的其他操作及其说明；
- 分析日期；
- 检验员和审核人姓名等。

附录 A  
(资料性附录)  
分析装置和分析器示意图

A.1 装置

比色法氧分析装置如图 A.1 所示。



说明：

- |           |            |
|-----------|------------|
| 1 ——氧分析器； | 6 ——贮液瓶；   |
| 2 ——弹簧夹；  | 7 ——压力平衡管； |
| 3 ——橡皮管；  | 8 ——加液漏斗；  |
| 4 ——虹吸管；  | 10——吸气瓶。   |
| 5、9——橡胶塞； |            |

图 A.1 分析装置

A.2 分析器和比色管加工示意图

A.2.1 氧分析器加工图如图 A.2 所示

在图 A.2 中,所有活塞支管和分析器球体内接管外径均为 8 mm,所有活塞芯内径均为 2 mm,分析器上的比色管与图 A.3 应完全相同。

