NACE 标准 TM0284-2003

Item No. 21249

管道、压力容器抗氢致开裂钢性能评价的试验方法

本NACE标准代表各成员的统一意见，这些成员审查了本文件及其适用范围和条款。接受本标准并不排除任何人（不管是否采用本标准）会在生产、销售、采购或使用产品、工艺或程序时不符合本标准。在本标准中绝不包含任何可被理解为（隐含的或其他的）授予任何权力进行与为专利特许权所涵盖的任何方法、器械或产品有关的制造、销售或使用；或被理解为确认或保护任何人免除因侵犯专利特许权而应承担的责任。本标准仅是最低要求，但不能解释为限制使用更好的方法或材料。本标准也不打算用于与本主题有关的所有情况。不可预见的环境可能在特定情况下使本标准失效。NACE不承担其它方对本标准的解释或使用所导致的责任，只承担NACE按照管理程序和政策所颁发的正式解释的责任，它排除了单个志愿者的解释。

NACE标准的用户负责在使用前检查相应的健康、安全、环保和法规文件，并确定它们对本标准的适用性。本标准可能没有列出在本标准范围内所涉及的与材料和设备的使用及操作相关的所有潜在的健康和安全问题或对环境的危害。NACE标准的用户也有责任建立相应的健康、安全和环保规则，必要时咨询相应的政府法规部门，以便在使用本标准前满足现有适用的法律和法规要求。

警示： NACE标准会被定期审查，不经通知随时修改或撤销标准。NACE要求在本标准初次发布后五年内，进行重新确认、修改或撤销。用户应注意获取最新版本。NACE标准的购买者可与NACE会员服务部联系取得所有标准和其它NACE出版物的最新信息，联系地址：NACE International Membership Services Department, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084-4906 (telephone +1 281/228-6200).

2003-01-17修订

1996-03-30修订

1987-03再次确认

1984 -02批准

NACE International

1440 South Creek Drive
Houston, Texas 77084-4906
(telephone: +1 281/228-6200)

ISBN 1-57590-163-3

©2003, NACE International

前　言

根据钢材性质、环境特性和其他变量，湿硫化氢环境中因钢材腐蚀所产生的氢的吸收会产生不同的影响。在压力容器、压力管道中观测到的一个有害作用是裂纹沿钢材轧制方向发展。平面裂纹倾向于与相邻的平面裂纹相连，形成穿过壁厚的台阶状裂纹。裂纹会减少有效壁厚,直至压力容器、管道变得过应力而开裂。开裂有时伴有表面鼓包。已经有几起因这种开裂导致的失效事例报道。

以前，术语台阶状开裂（SWC）,氢压开裂，鼓包开裂及氢致台阶状开裂被用来描述这类压力容器、管道的开裂类型，但是现在被认为是过时了。术语氢致开裂(HIC)被广泛运用来描述这种类型的开裂，而且已经被 NACE 所认可。因此，该标准实验方法中全部使用该术语。

HIC 与氢鼓包有关 ,这在十九世纪四十年代作为储存酸性产品容器的问题就被人们认识到。然而，直到最近，HIC 作为管道潜在问题才得到了人们的广泛认识。作为二十世纪七十年代早期两家公司所经历的管道失效的结果 ,数家公司开始调查开裂原因并公布了对几种钢材的试验结果。然而，许多调查者发现，他们不能重现已公布的实验结果。缺少重现性的最终因素主要是试验过程不同。因此，研究油田设备冶金学的 NACE 单元委员会 T-1F 成立了 T-1F-20 工作组，研究该问题，并制定了标准实验方法。

本标准最初制定于 1984 年，提供了对管道材质进行连续性评价和对不同试验室的实验结果进行比较的一套试验条件。近来， 对 HIC 危害的关注已经转移到压力容器用板材。对板材的要求包括使用本标准进行抗 HIC 试验。因此，对本标准的适用范围进行了修改，以包括压力容器的板材试验。

设计的试验条件并不模拟所有特殊的管道或工艺操作。试验目的只对抗 HIC 性能进行评估。而不评估其它酸性环境下的不利作用，如硫化物应力开裂、点蚀或腐蚀减薄。

本试验结果的用途是多方面的，它的应用超出了本标准范围。使用本试验结果的人宜知道到在某些情况下，试验结果将受管材或板材不同部位性能不同的影响，也受每炉钢的偏差影响。在将本试验结果作为购买的基准时，必须仔细考虑试验试样的数量和部位。本标准的目标是终端用户、制造商、装配者及试验室。

1996 年，T-1F-20 工作组对本标准进行了修订，2003 年 082（前身为 T-1F-20）钢质管道台阶状开裂工作组再次对本标准进行修订。在 STG32 油气生产—冶金专门技术工作组（前身为油田设备冶金学研究 T-1F 委员会）资助下，本标准由 NACE 出版发行。

在 NACE 标准中，术语项“应(shall)”、“必须(must)”、“宜(should)”、“可(may)”按《NACE 出版物格式手册》第 4 版第 7.4.1.9 款对这些词项的定义使用。“应”、“必须”用来表示强制性的要求，“宜”用来指那些认为是比较好的、值得推荐的但不是强制性的要求，“可”用来指那些可选择的要求。

目 录

1. 总则

2. 试剂

3. 试验仪器

4. 试样—管材

5. 试样—压力容器板材

6. 试验程序

7. 试样评价

8. 试验结果报告

参考

附录A—处理有毒物质硫化氢的安全性考虑

附录B—试验方法说明

附录C—碘滴定法确定试验溶液中H_2S浓度

图1—典型试验系统示意图

图2—无缝钢管和轴向焊接管母材

图3—轴向焊接管焊接区域

图4—电阻焊(ERW)接管焊接区域

图5—螺旋焊接管母材

图6—螺旋焊接管焊接区域

图7—小于30mm（含30mm）厚金属板采取试样位置

图8—大于30mm~88mm（含88mm）厚金属板采取试样位置

图9—大于88mm厚金属板采取试样位置

图10—试验容器内试样的取向

图11—计算CSR 、CLR及CTR所用的试样和裂纹尺寸

第1章　总则

1.1 本标准建立了评估管材及压力容器板材抗HIC的试验方法；氢致开裂是由于金属材料吸收含水硫化物腐蚀溶液中的氢而引起的。

1.1.1 包括小直径（管子公称直径 [NPS]2~6）、薄壁（壁厚≦6mm）的电阻焊管（ERW）、无缝管进行试验的特殊程序和要求。除非本标准中另有规定,小直径、薄壁管应与其它管材以同样方式进行试验。

1.2 试验方法为将无应力试验样品置于两种标准试验溶液的一种中：溶液A或溶液B。溶液A为常温、常压下H_2S饱和的氯化钠、醋酸 (NaCl,CH_3COOH) 溶液；溶液B为常温、常压下H_2S饱和的合成海水溶液。一定时间后，取出试验样品进行评估。

1.3 试验方法的目的不是复制操作条件，其目的是提供在相对短的时间内，能够分辨出不同钢种试件对氢致开裂敏感性的可复制的试验环境。

注：试验时间不一定足够到使每一给定钢种的开裂达到最大化，但已经证明对试验目的来讲已是足够的。

1.4 本标准不包括认可或拒绝的准则。用于确定认可或拒绝、对不同钢种进行比较、筛选材料或其它目标均超出了本标准的范围。

第2章　试剂

2.1 配制溶液A的试剂应为：净化用氮气、H_2S 气体、NaCl, CH_3COOH及蒸馏或去离子水。溶液B的试剂应是：净化用氮气、H_2S 气体及合成海水。

注：H_2S毒性强，使用时必须注意（见附录A）

2.2 NaCl、CH3COOH应达到试剂等级的化学制品。

2.3 气体应是试剂等级或达到化学纯度；水应经蒸馏或去离子处理（见附录B）

2.4 应依据ASTM[(1)]标准D 1141[5]，1号、2号原料标准（无重金属离子）配制合成海水。

第3章 试验仪器

3.1 试验可在任何足够大的可容纳试样，包括净化和引入H_2S的密闭容器内进行。任何试验材料都不应污染试验环境或与试验环境发生反应。图1为典型试验系统示意图。

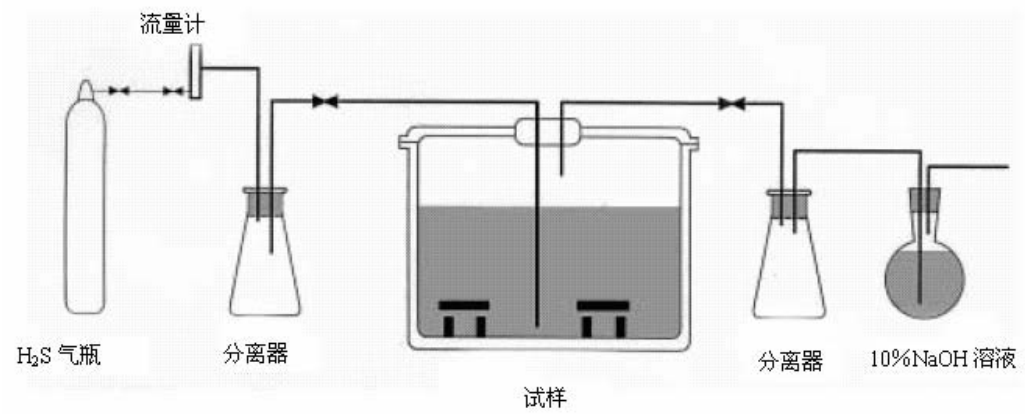


图 1 典型试验系统示意图

第4章 试样—管材

4.1 规格

4.1.1 试验样品尺寸应为：长：100±1 mm ；宽：20±1 mm。

4.1.2 管壁小于等于30 mm试样厚度应为管道全部壁厚。如果管道壁厚大于30mm，试样厚度应为管道壁厚或应是如第5节所述最大厚度限制于30mm。每一个表面最多允许去除1mm（内表面和外表面）。试样坯料不应找平。

[(1)] 美国材料试验学会(ASTM), 100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428-2959.

4.1.3 对小直径、薄壁电阻焊和无缝管，试验样品厚度必须大于管道壁厚的80%。在这种情况下，应从直管切割一段管线做试验。试样坯料不应找平。

4.2 数量、位置及定位

4.2.1 应从每一试验管道上取三个试样

4.2.2 对于焊接管，应从焊缝、沿焊缝90°、180°部位取样。对于无缝管，应沿着圆周每隔120°取样。

4.2.3 从管线上取样的试样的长轴应为：

(a) 无缝管和母材金属纵向焊接管，平行于管线纵轴方向。

(b) 螺旋焊接管平行于母材焊缝。

(c) 焊接管垂直于焊接区的焊缝。

(d) 电阻焊接直管平行于焊接区的焊缝;焊缝应在试样中心线附近。

图2~6所示为试样的定位和暴露在介质中后应被剖开和检查的部位。

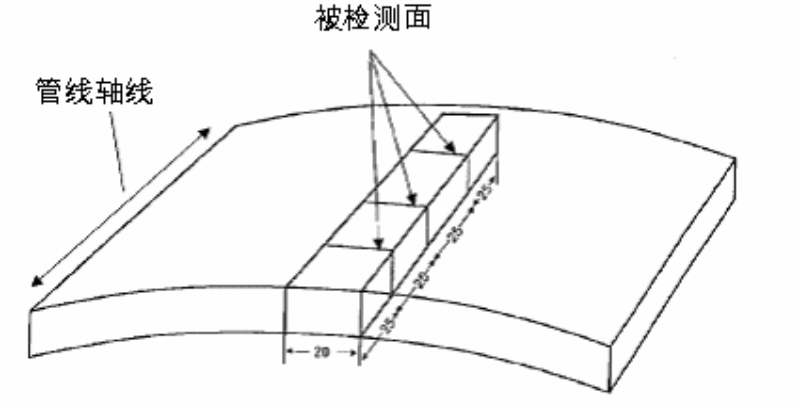


图 2　　无缝管和纵向焊接管的母材金属（尺寸：mm）

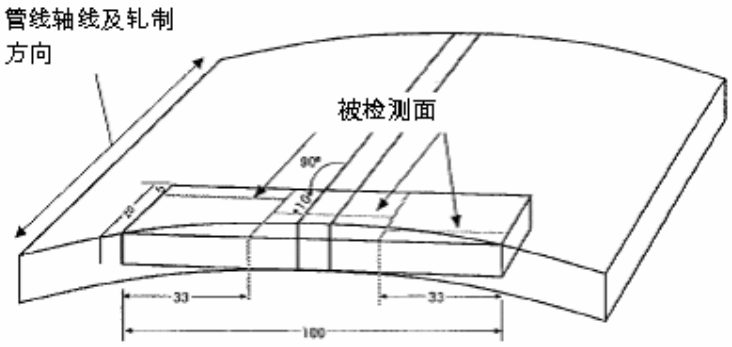
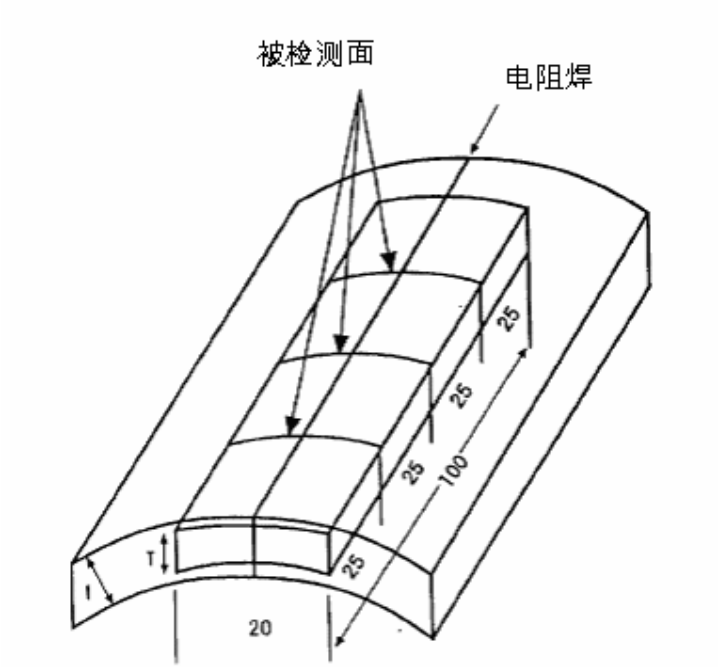
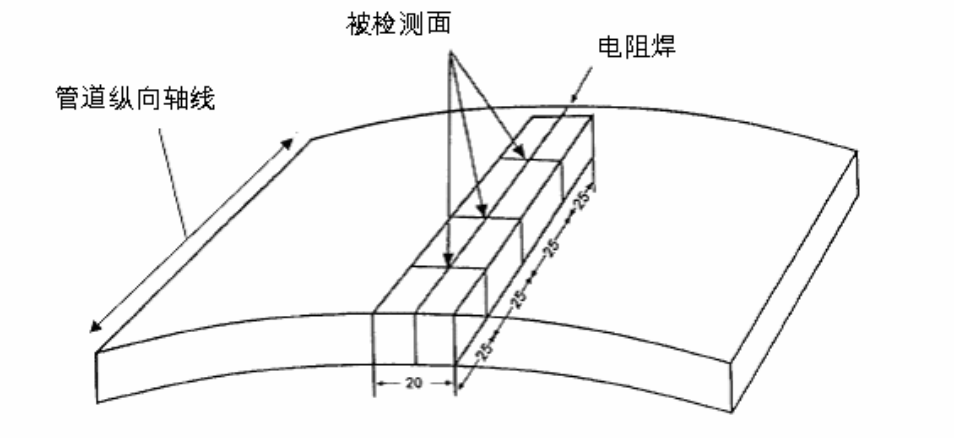


图 3　纵向焊接管焊接区域（尺寸：mm）



a. 小直径，薄壁



b. 大直径

图 4　电阻焊管焊接区域（尺寸：mm）

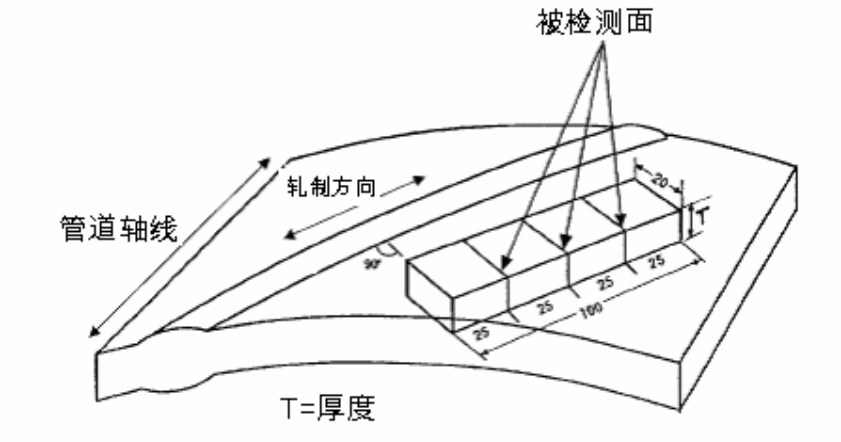


图 5　螺旋焊管母材（尺寸：mm）

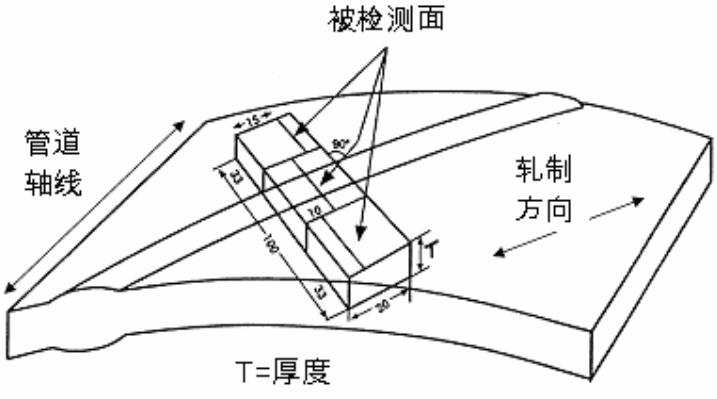


图 6　螺旋焊管焊接区域（尺寸：mm）

4.3 制作

4.3.1 试样坯料可通过任意一种方便方法获得。如坯料是通过火焰切割，火焰切割表面的热影响区应通过研磨、锯开或机加工完全去除。

4.3.2 每个试样四个切割边缘的表面应用干燥或潮湿的方法打磨并用320粗砂纸进行磨光。

4.3.3 不许覆盖切面。试样六个表面均应暴露在试验溶液中。

4.3.4 应采用机加工或打磨（干燥或湿润）的方法完全去除小直径、薄壁电阻焊及无缝管试样内外表面加工的鳞片，使获得的粗糙表面与使用320粗砂纸打磨处理相同。对机加工最后两道工序应确保去除材料的最大量为0.05mm。

4.4 清洗、储存

4.4.1 试验前，应用三氯乙烷或类似脱脂剂对试件除油，然后选择合适的溶液，如丙酮进行清洗。依据ASTM 标准F 21[6]或其它类似方法的喷雾试验确定合适的喷雾方案。使用的脱脂方法应报告。

4.4.2 脱脂后，试样应存放在干燥器中，存放时间不大于24小时。如果存放时间过长，在试验前，应重新进行脱脂处理。.

4.4.3 试验结束后，应对试样进行清洗，去除表面的铁锈及沉积物。可用清洁剂和金属钢丝刷或轻度喷砂法清洁试样。严禁使用酸或其它会促进吸氢量增加的方法。

第5章 试板 - 压力容器板材

5.1 规格

5.1.1试样尺寸应为长度：100±1 mm ；宽度：20±1 mm。

5.1.2 可从轧制表面去除的最大厚度为：1 mm。试板坯料不应找平。

5.1.3 30mm及30mm以下：试板厚度应为金属板厚度。厚度大于30mm的金属板，试板应

如5.2.3、5.2.4条所示交叉排列。

5.2 位置、定位及数量

5.2.1 压力容器金属板材试板位置应在金属板一端，宽度的中间位置，试样纵向轴线与金属板主轧制方向平行。

5.2.2 厚度小于30 mm（含30mm）金属板：三个试板应如图7所示。

5.2.3 厚度大于30 mm小于88mm金属板（含88mm）：应取三个试板，每一试板厚度为30mm，位于两表面及中心线，以使得对全部板厚进行测量，如图8所示，重迭部分由实际板厚确定。

5.2.4 厚度大于88 mm 金属板，五个以上的试件（必须是单数），每一试板应为30mm厚，如图9所示，相邻两试板间的最小重迭部分应为1mm。

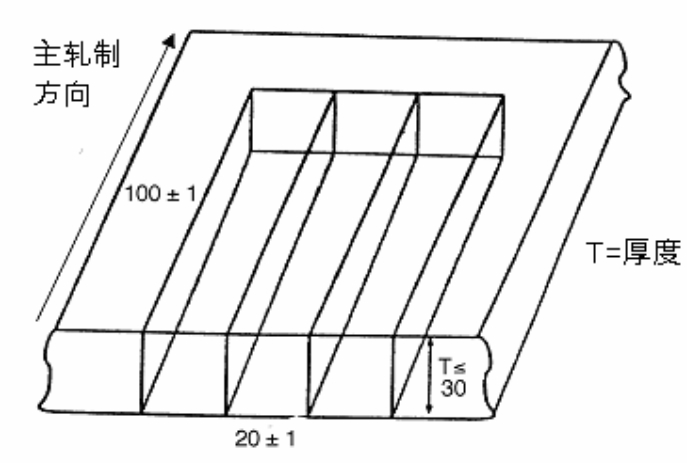


图 7　厚度≤30mm 试板的试样位置（尺寸：mm）

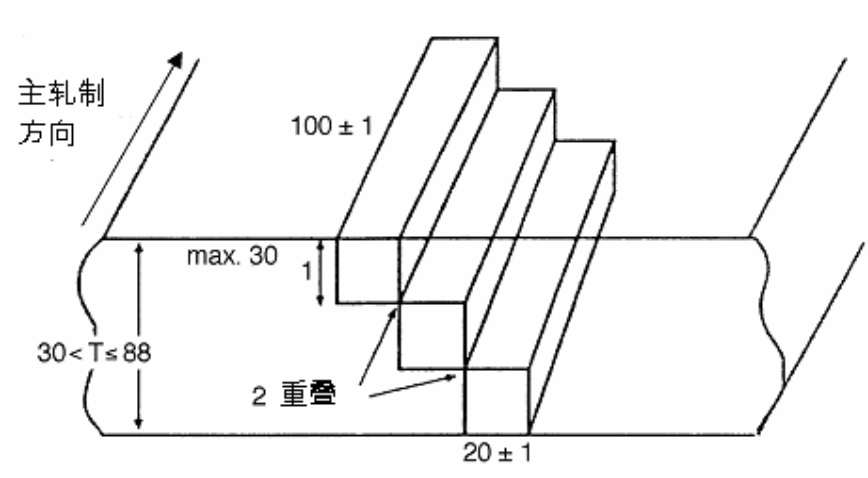


图 8　厚度为大于 30mm～88mm（含 88mm）试板的试样的位置（尺寸：mm）

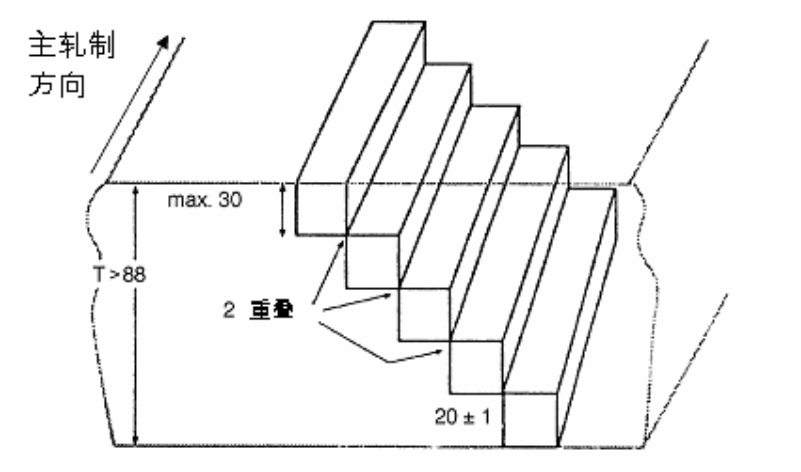


图 9　　厚度>88mm 试板的试样的位置（尺寸：mm）

5.3 制作

5.3.1 压力容器金属板试板的制作应与4.3节所述管材的制作相同。

5.4 清洗、储存

5.4.1 压力容器金属板试板的清洗与储存应与4.4节所述管材的处理相同。

第6章　试验程序

6.1 试样的浸泡

6.1.1 试样应放置在试验容器中,宽面直立，用最小直径为6mm的玻璃或非金属圆棒将试样与容器及其它试样隔开，试样的纵向轴线可垂直或水平。（见图10）。

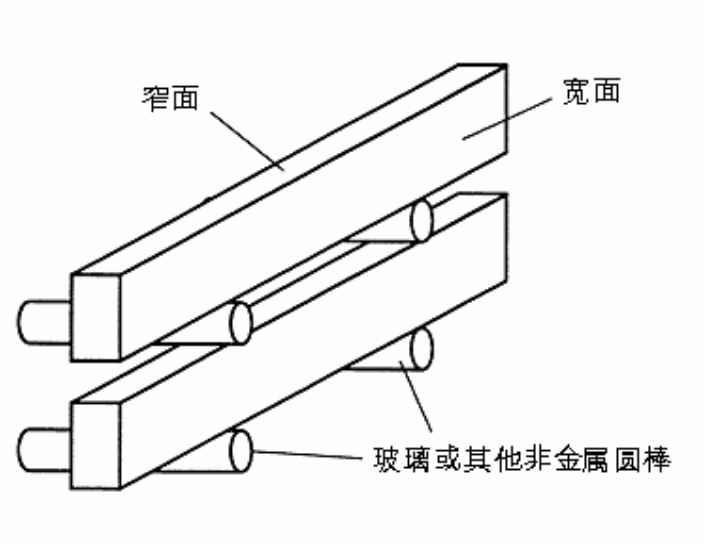


图 10　试验容器内试样的排列方向

6.1.2 试验溶液体积与试样总表面积的最小比率为3 mL/cm^2。只要维持试验溶液与试样表面积给定比率不变，一次放于试验容器中完全能浸泡、互相不接触的试样就可尽可能的多。

6.1.3 若使用溶液A，试验溶液应在单独的密闭容器中制备,在试验溶液输送到试验容器前，每公升试验溶剂要用流速为100 mL/分的氮气进行净化处理最少1个小时。试验溶液应由含5.0 % NaCl（wt）和 0.50 %（wt）CH_3COOH 的蒸馏或去离子水构成,即：50.0 g NaCl 和5.00 g 的CH_3COOH 应溶解在每945g蒸馏或去离子水中。初始pH值为2.7 ±0.1， 所有加入试验溶液试剂的数量误差不能超过给定量的1.0% 。

6.1.4 若使用溶液B，试验容器内应充满合成海水（见2.4），并测定和记录pH值，合成海水的pH值应在8.1～8.3之间，以保证试验是有效的。净化及通H_2S饱和前，试验容器应是密闭

的。

6.2 净化和H_2S 的引入

6.2.1 应在试验容器底部引入净化氮气和H_2S气体。

6.2.2 密闭容器应用氮气进行净化，净化时间至少一小时。试验容器被充满后，应立即进行净化处理，流速至少为100 mL /分每升试验溶液。

6.2.3 净化后，H_2S气体与试验溶剂混合，混合速率应至少为200 mL/分每升试验溶液，持续时间为60分钟。然后，必须保持H_2S气体正压。用碘滴定法测定试验溶液中H_2S的浓度，H_2S最小浓度应为2300 ppm 。公认的碘滴定步骤见附录C。.

6.3 pH值测定

6.3.1 试验初期pH值：若使用溶液A，试验开始时的pH值应在H_2S达到饱和状态后立即测量，其值应不超过3.3。若使用溶液B，H_2S 达到饱和状态后，应立即测量pH值，其值应在4.8~5.4之间。

6.3.2 试验终止时pH值：试验终止时，应测定溶液的pH值。对溶液A，有效试验的pH值应不超过4.0。对溶液B，有效试验的pH值应在4.8～5.4之间。

6.4 试验持续时间

6.4.1 试验持续时间应为96小时。初期60分钟引入H_2S后（见6.2.3），应立即开始计算试验时间。

6.5 试验温度

6.5.1 试验溶液的温度应为25±3ºC (77±5ºF).

第七章 试验样品评价

7.1 试验后，每件管线的试样应按如图2～6所示进行切割，并检查指示表面。试验后，每件

压力容器试板应按如图2所示进行切割，并检查指示表面。

7.2 如果需要的话，应对每个截面进行金相抛光、浸蚀，这样将裂纹与小的夹杂物、分层、擦痕或其它不连续区别开来。只应对截面进行轻微浸蚀处理，重的浸蚀处理可导致小裂纹模糊。用不污染金属表面，不导致金属表面微小裂纹看不见的金相学的处理方法非常重要。因此，在金属表面最后金相抛光前，所有表面应进行湿磁粉检测或宏观浸蚀处理。或者可以使用详尽描述的已证明在抛光后能清楚看见裂纹（如果有的话）的准备方法。

7.3 裂纹测量方法应如图11所示。测量裂纹的长度和宽度时，相距小于0.5mm的裂纹应视为一个裂纹，所有以使用不大于100倍的放大镜可区别的裂纹应包括在结论内。但那些全部位于内、外面1mm内的裂纹除外。（在检测某些断面时，可能需要更高的放大倍数，以区分是微小裂纹、还是夹杂物、侧面点蚀或其它的不连续现象。）

7.4 每一截面应用等式(1)、(2)、(3)计算和报告比值，并计算出每个试样的平均值。

裂纹敏感性比值 $$CSR=\frac{\sum(a\times b)}{(W\times T)}\times 100\% \qquad (1)$$

裂纹长度比值 $$CLR=\frac{\sum a}{W}\times 100\% \qquad (2)$$

裂纹厚度比值 $$CTR=\frac{\sum b}{T}\times 100 \qquad (3)$$

此处， a=裂纹长度

b=裂纹厚度

W=截面宽度

T=试样厚度

注：过去CSR曾被某些研究者计算如 $(\sum a\times\sum b)/(W\times T)$，此处简化了 $CLR\times CTR$ 的乘积，即 $\sum a/W\times\sum b/T$；它没有给出 $\sum(a\times b)/(W\times T)$ 的相同数值。

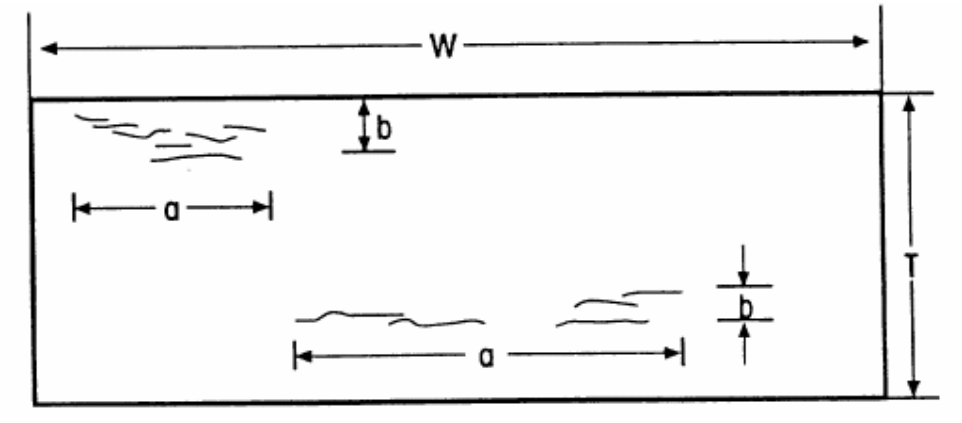


图11　用于计算CSR、CLR和CTR的试样、裂纹尺寸

第八章　试验结果

8.1 报告应列出管道或金属板类型、等级及制造方法(如 :API[(2)] 5L[7]等级 X52,无缝管; ASTM A 53[8] 等级 B, 电阻焊; ASTM A 516，[9] 等级 70, 等)，如果可能，应列出制造厂家、化学成分、热处理、机械特性及金属板的加工处理数据。

8.2 试验报告应包括以下内容：

(a)合适的试样脱脂测试方法。

(b) 使用的试验溶液(溶液A或溶液B —如果是溶液B ,指明1号为原料溶液 ;2号为合成海水)。

(c) 通入H_2S 前试验溶液pH值—见6.1.3、6.1.4说明。

(d) 开始试验时，试验溶液pH值(饱和H_2S状态)—见6.3.1说明。

(e)试验完成后溶液pH值 - 见6.3.2说明。

8.3 应列出与标准不一致的任何试验条件和程序。

8.4 应列出每个试验样品三个截面的每一断片的CSR, CLR,及 CTR值及每一试件CSR, CLR及CTR平均值。

[(2)]美国石油学会(API),1220 L St NW, Washington, DC 20005.

8.5 对小直径、薄壁ERW及无缝管，应列出实际壁厚及试件厚度与管道壁厚的比值。

参考文献

1. F. Parades, W.W. Mize, “Unusual Pipeline Failures Traced to Hydrogen Blisters,” Oil and Gas Journal 53, 33 (1954): pp. 99-101.
2. E.M. Moore, J.J. Warga, “Factors Influencing the Hydrogen Cracking Sensitivity of Pipeline Steels,” Materials Performance 15, 6 (1976): pp. 17-23.
3. M.H. Bartz, C.E. Rawlins, “Effects of Hydrogen Generated by Corrosion of Steel,” Corrosion 4, 5 (1948): pp. 187-206.
4. E.M. Moore, D.A. Hansen, “Specifying Linepipe Suitable for Safe Operation in Sour, Wet Service,” Paper No. 81 PET-1, presented at the American Society of Mechanical Engineers Energy Sources Technology Conference, Houston, TX, January 18-22, 1981.
5. ASTM Standard D 1141 (latest revision), “Standard Specification for Substitute Ocean Water” (West Conshohocken, PA: ASTM).
6. ASTM Standard F 21 (latest revision), “Standard Test Method for Hydrophobic Surface Films by the Atomizer Test” (West Conshohocken, PA: ASTM).
7. API Specification 5L (latest revision), “Specification for Line Pipe” (Washington, DC: API).
8. ASTM Standard A 53 (latest revision), “Standard Specification for Pipe, Steel, Black and Hot-Dipped, Zinc-Coated, Welded and Seamless” (West Conshohocken, PA: ASTM).
9. ASTM Standard A 516/A 516M (latest revision), “Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower-Temperature Service” (West Conshohocken, PA: ASTM).
10. OSHA[3] Rules and Regulations, Federal Register, Vol. 37, No. 202, Part II, OSHA, Washington, DC, 1972.
11. Chemical Safety Data Sheet SD-36, Manufacturing Chemists Association, 1825 Connecticut Ave. NW, Washington, DC 20009.
12. N. Irving Sax, Dangerous Properties of Industrial Materials (New York, NY: Reinhold Book Corp., 1984; also American Conference of Governmental Industries Hygienists, 1969).

附录A　　处理毒性物质H_2S 时的安全考虑

H_2S导致工业性中毒事故高于其它任何一种化学物质。相当数量的此类事故是致命的。任何用到H_2S的试验，必须仔细制订试验计划，小心谨慎地操作。职业安全与健康管理部门（OSHA）允许的8小时工作日的空气中最大H_2S浓度为20ppm，高于嗅觉监测值。然而，随着浓度的不同，暴露在毒性气体中2～15分钟后，嗅觉神经就会坏死。因此，气味不是一个完全可靠的报警系统。

---

[3] 美国职业安全与健康监察局(OSHA),200 Constitution Ave. NW, Washington, DE 20210.

概括地说，人体对不同浓度硫化氢的生理反应如下所述：人体长时间在硫化氢浓度为150～200ppm环境中会引起肺水肿、反胃、胃痛、打嗝、咳嗽、头痛、头昏眼花及燥热，这是在这个浓度范围内中毒信号。肺部并发症，如肺炎极有可能是因为亚急性的暴露在此环境中所致。当硫化氢浓度达到500ppm时，暴露在此环境中不到15分钟就会出现昏迷状态，30分钟就会死亡。

当硫化氢浓度达到1000ppm以上时，吸入一口会导致瞬时昏迷，呼吸完全衰竭，心博停止及死亡。

从化学安全数据表SD-36[11]及*工业材料的危害特性*[12]中可获得有关硫化氢毒性的其他信息。

火灾及爆炸的危害性

硫化氢为一种易燃性气体，燃烧时产生有毒产物二氧化硫（SO_2）。此外，其在空气中的爆炸极限范围为4～46％，应采取适当的预防措施以防止这些危害的产生。

推荐的在试验中的安全程序

所有的试验应在通风良好的通风柜中进行，以排出所有硫化氢。试验期间硫化氢宜保持低流速状态，以减少排出量。可以用10％苛性钠溶液吸收排出气体，以进一步减少硫化氢气体排出量。这种碱液需定期补充。应防止当硫化氢气体中断时碱液回流到试验容器。使用硫化氢时应配置合适的安全设备。

由于下游工作压力常随着腐蚀产物、杂物聚集和低流速调节的干扰而升高，宜特别注意压力调节器的出口压力。气缸应安全固定，防止缸体倾斜、缸盖破裂。因为硫化氢是以液态形式储存在气缸内，最后的液体蒸发导致在很短时间内压力快速从1.7 MPa (250 psig)下降至常压，因此必须经常检查高压表。当气缸压力达到0.5至 0.7 MPa (75至100 psig)，应重新更换气缸，因为此时气缸调节阀的控制可能会不稳定。由于试验溶液连续吸收硫化氢，并

将吸收的溶液向上输送至出口管线、调节器及汽缸，因此在关闭阀和断开容器连接管前，不允许中断流动。管线上正常工作的止回阀能防止问题的发生。然而，如果这样的故障发生，残留的硫化氢宜尽可能安全、快速地排出，并通知厂家，这样可以对气缸给予特别的注意。

附录B　试验方法说明

试剂提纯基本原理

值得注意的是水中杂质为酸或碱的缓冲成分，它将改变试验溶液的pH值、有机物、无机物成分，会改变腐蚀反应的特性。氧化介质也促使一部分硫化氢转变成诸如多硫化物、连多硫酸溶解物，这些物质也会影响腐蚀过程。

为保证流体流动的特性，常常在工业氯化钠中加入（或不去除）碱性物质（碳酸镁[$MgCO_3$]，硅铝酸钠等），这些物质对溶液pH值产生很大的影响。

当氮气（或其它惰性气体）连续不断地与硫化氢混合，以降低气体中硫化氢的分压，从而降低试验溶液中硫化氢的浓度时，净化气中痕量氧杂质非常关键。氧化物的积聚会导致腐蚀速率和（或）氢气进入速率的改变（见下面）。

除氧基本原理

获得并维持试验溶液中含极少量溶解氧非常重要，因为它对现场和实验室研究有显著的影响，如：

1. 含硫化氢盐水中氧含量使腐蚀速率增加两个数量级。通常，氧也会减少氢生成并进入金属。系统研究这些影响现象的参数（如将其运用到氢致开裂）还未在文献中报道。

2. 为了将腐蚀和氢鼓包降低到最小，有时需要将少量的氧或聚硫化胺加到含水的炼厂物流中，控制pH值接近8。加氧或聚硫化胺有助于改变腐蚀产物。

在缺乏足够的数据详细说明、阐明这些现象对氢致开裂的影响前，所有合理有效隔绝氧的预防措施都宜被采取。本标准中引用的减少氧影响的预防措施并不增加多少费用、操作难度或复杂性。

附录C—碘滴定测定试验溶液中硫化氢浓度

该程序详细地描述了使用碘滴定测定试验溶液中硫化氢浓度的方法。

试剂/设备

标准碘滴定溶液(0.1 N[4])，浓HCl（大约37 wt% HCl）

淀粉溶液

标准硫代硫酸钠溶液(0.1 N[4])

10-mL 、25-mL吸液管

250-mL带塞子锥形烧瓶

100-mL 烧杯

25-mL 滴管

应使用高纯度化学试剂

操作程序

1. 吸取25 mL[4]标准碘溶液 (0.1 N[4])置于250-mL锥形烧瓶内。

2. 用大约5mL浓HCl进行酸化处理。

3. 将大约50mL试验溶液从试验容器倒入干净的烧杯中，丢弃最初的25~50mL溶液。

4. 立即用吸液管从大口杯中吸取10mL试验溶液并排掉，使用吸液管再吸取10mL，将试液倒入锥形烧瓶内。

5. 加入大约2mL淀粉溶液。

6. 用标准硫代硫酸钠溶液(0.1 N[4])滴定,直到溶液由深蓝色变成稻草色为止。

7. 用等式(A1)计算硫化氢浓度(ppm)

$$H_2S \text{ 浓度 (ppm)} = [(A - B) \times \text{系数}]] \times 17{,}030 / C \qquad (A1)$$

此处，A =标准碘溶液当量浓度x使用的体积(mL)

B = 标准硫代硫酸钠当量浓度x 使用的体积(mL)

C = 试样体积(mL)

系数= 标准碘溶液标准系数(见下一节:标定)

标定

配制本判定的碘溶液、硫代硫酸钠溶液时，必须进行标定。

1. 标定溶液，用吸液管吸取25mL0.1N[4]碘液至锥形烧瓶，用0.1N硫代硫酸钠溶液滴定法测量直至达到清晰终点

2. 记录结果

3. 用等式(A2)计算硫化氢浓度“系数”

$$\text{系数} = \frac{B}{A} \qquad (A2)$$

此处，A =碘液当量浓度x使用的体积(mL)

B = 硫代硫酸钠当量浓度x使用的体积(mL)

4. 如果系数值限制区间为0.95 ~ 1.05,使用等式(A2)、（A1）计算的系数值，这些溶液合乎标准。

如果系数值超过0.95~1.05，置换碘液，重新进行标定。

测量误差

---

[4]下列标准溶液浓度、体积宜用于硫化氢浓度为2300~3500ppm的饱和硫化氢溶液。

0.1 N 碘液, 0.1 N 硫代硫酸钠溶液, 25 mL 碘液, 10 mL 试验样品

如果试验过程测定试验溶液饱和硫化氢浓度小于2300ppm，为确保精度，对上述值可能需要进行调整。

根据硫化氢浓度是2500ppm确定测量误差：

95％置信区间 = ±4.2%

例如：如果将10-mL试液与0.1N的25mL碘液混合，用10 mL、0.1N系数为1.00的硫代硫酸钠溶液滴定至终点，可以用等式(A3)计算95%置信区间（ CI ），注意，结果是根据等式(A1)计算的硫化氢浓度的± 4.2%。

$$95\%Cl = \frac{[(2.5-1.0)X1.00]}{10} X17{,}030X4.2\% \qquad \text{(A3)}$$

95% CI = ±107 ppm

翻译人：孙亮 黄祖娟（中国石化金陵分公司）

审核人：孙家孔