

中华人民共和国国家标准

GB/T 3634.2—2011
代替 GB/T 7445—1995

氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢

Hydrogen—
Part 2: Pure hydrogen, high pure hydrogen and ultrapure hydrogen

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
中国国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

氢 气

第 2 部分:纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 3634.2—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

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: 155066·1-44826 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

GB/T 3634《氢气》分为两个部分：

第1部分：工业氢；

第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢。

本部分为 GB/T 3634 的第2部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 7445—1995《纯氢、高纯氢和超纯氢》，与 GB/T 7445—1995 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 修改适用范围(见第1章,1995年版的第1章)；
- 修改规范性引用文件(见第2章,1995年版的第2章)；
- 修改氩组分要求(见第3章,1995年版的第3章)；
- 增加集装格装和氢罐车装产品的检验规则(见4.2、4.3和4.5)，修改高纯氢检验规则(见4.2、4.3,1995年版的5.4)；
- 试验方法中增加电化学法测定氧含量，增加氦离子化气相色谱法并编入本版的附录A，增加热导气相色谱仪测定氢中一氧化碳、二氧化碳和甲烷的含量(见5.2,附录A)；
- 修改变温浓缩进样气路并编入附录B(见附录B,1995年版的图1)。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本部分起草单位：西南化工研究设计院、江苏天鸿化工有限公司、南京特种气体厂有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、光明化工研究设计院。

本部分主要起草人：王少楠、蔡体杰、沈涛、沈卫明、陈军、方华、张军。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：GB 7445—1987、GB 7446—1987、GB/T 7445—1995。

氢气
第 2 部分：纯氢、高纯氢和超纯氢

1 范围

本部分规定了纯氢、高纯氢和超纯氢的技术要求、试验方法、包装标志、贮运及安全要求。

本部分适用于经吸附法、扩散法等制取的瓶装、集装格装和管道输送的氢气。它主要用于电子工业、石油化工、金属冶炼和科学研究等领域。

分子式： H_2 。

相对分子质量：2.015 88(按 2007 年国际相对原子质量)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3634.1—2006 氢气 第 1 部分：工业氢

GB/T 5832.3 气体中微量水分的测定 第 3 部分：光腔衰荡光谱法

GB/T 6285 气体中微量氧的测定 电化学法

3 要求

3.1 纯氢、高纯氢和超纯氢的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 纯氢、高纯氢和超纯氢的技术要求

项 目 名 称	指 标		
	纯氢	高纯氢	超纯氢
氢气(H_2)纯度(体积分数)/ 10^{-2}	$\geq$ 99.99	99.999	99.999 9
氧(O_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ 5	1	0.2
氩(Ar)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ 供需商定	供需商定	
氮(N_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ 60	5	0.4
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ 5	1	0.1
二氧化碳(CO_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ 5	1	0.1
甲烷(CH_4)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ 10	1	0.2
水分(H_2O)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ 10	3	0.5
杂质总含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$ —	10	1

3.2 除超纯氢外,由供需双方商定氩含量是否列入纯度计算。

4 检验规则

4.1 连续、稳定生产的瓶装(或集装格装)纯氢、瓶装高纯氢以生产厂一个操作班生产的或一次充灌的产品组批,用户以同一车载量或同批进货量组批。每批产品的瓶数(或格数)不应超过 300。

4.2 瓶装或集装格装纯氢和瓶装高纯氢产品按表 2 规定的批量随机抽样检验,成批验收。当有任何一项指标的检验结果不符合本部分技术要求时,应重新加倍随机抽样检验,如果仍有任何一项指标不符合本部分技术要求时,则判该批产品不合格。

表 2 瓶装或集装格装纯氢和瓶装高纯氢抽样表

每批产品气瓶数或格数	1	2	3~8	9~15	16~25	26~50	51~150	>150
每批纯氢最少抽样气瓶数或格数	1	2	2	3	4	5	6	7
每批高纯氢最少抽样气瓶数	1	2	3	5	7	9	11	13

4.3 集装格装高纯氢气产品应逐格检验验收。当检验结果有任何一项指标不符合本部分技术要求时,则判该产品不合格。

4.4 超纯氢产品应逐一检查验收。当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时则判该产品不合格。

4.5 大容积无缝钢瓶装氢气产品应逐车检验并验收。当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时则判该车产品不合格。

4.6 稳定生产的管道输送的氢气每 4 h 抽样检验一次。当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时则判该 4 h 内产品不合格。

5 试验方法

5.1 氢纯度

氢气纯度按式(1)计算:

$$\varphi=100-(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6+\varphi_7)\times 10^{-4}\cdots\cdots(1)$$

式中:

φ ——氢气纯度(体积分数), 10^{-2} ;

φ_1 ——氧含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_2 ——氩含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_3 ——氮含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_4 ——一氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_5 ——二氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_6 ——甲烷含量(体积分数), 10^{-6} ;

φ_7 ——水分含量(体积分数), 10^{-6} 。

5.2 氢中氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳和甲烷含量的测定

5.2.1 采用氦离子化气相色谱法测定氢中氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳和甲烷的含量。见附录 A。

5.2.2 允许采用热导气相色谱法测定氢中氧+氩、氮含量;允许采用火焰离子化法测定氢中一氧化

碳、二氧化碳和甲烷的含量。当仪器检测限无法满足分析要求时,可采用变温浓缩进样。参见附录 B。

5.2.3 当以上方法的测定结果有异议时,以氦离子化气相色谱法为仲裁法。

5.2.4 按 GB/T 6285 的规定测定氢中氧含量。允许采用其他等效方法测定氢中氧含量。当测定结果存在异议时,以 GB/T 6285 规定的方法为仲裁法。

5.3 水分含量的测定

按 GB/T 5832.3 的规定执行。允许采用其他等效的方法测定氢中水分含量,当测定结果有异议时,以 GB/T 5832.3 规定的方法为仲裁方法。

6 包装、标志及贮运

氢气的包装、标志及贮运的要求应符合 GB/T 3634.1—2006 第 5 章的规定。

7 安全要求

氢气的安全要求应符合 GB/T 3634.1—2006 第 6 章的规定。

附 录 A
(规范性附录)

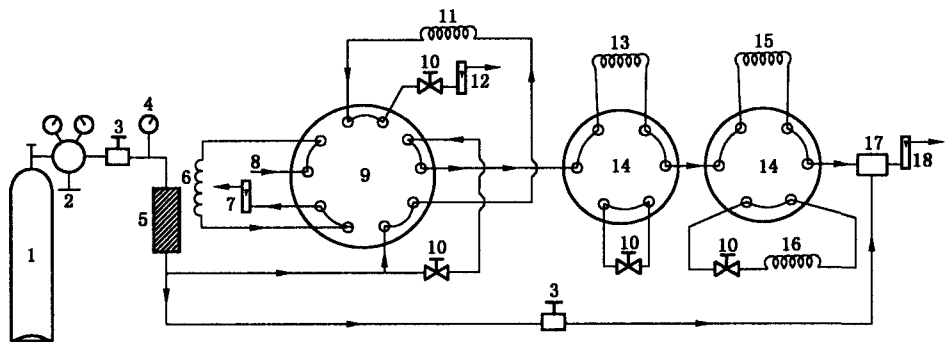
氮离子化气相色谱法测定氢中氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳和甲烷

A.1 方法

采用氮离子化气相色谱法测定氢中氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳和甲烷的含量。

A.2 仪器

要求所采用的仪器对待测组分的检测限分别应低于本部分表 1 所列相应技术指标的 1/4。推荐采用配备气路切割装置和柱切换装置的氮离子化气相色谱仪。当分析超纯氢时,应配备脱氧装置。图 A.1 给出了参考的配备气路切割、脱氧柱和柱切换装置的氮离子化气相色谱仪的气路流程示意图。



说明:

- | | |
|-------------|----------------|
| 1——高纯氮载气钢瓶; | 10——气路平衡调节阀; |
| 2——钢瓶减压器; | 11——预分离柱; |
| 3——载气稳压阀; | 12——切割路载气流量计; |
| 4——压力表; | 13——脱氧柱; |
| 5——载气净化器; | 14——六通切换阀; |
| 6——定体积进样管; | 15——色谱分析柱 1; |
| 7——样气流量计; | 16——色谱分析柱 2; |
| 8——样气入口; | 17——氮离子化检测器; |
| 9——十通阀; | 18——检测器路载气流量计。 |

图 A.1 气路流程示意图

A.3 气体标准样品

采用以氢气作平衡气的气体标准样品。标准样品中的组分含量应与被测组分含量相近;当被测组分的含量(体积分数)不大于 1×10^{-6} 时,宜采用相应组分含量为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 的标准样品。

A.4 仪器条件

A.4.1 色谱柱

A.4.1.1 预分离柱:用于分离氢和其他组分。长 0.6 m、内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.25 mm~

0.40 mm 的 TDX-01。通载气在 180 ℃活化 3 h 后备用。允许采用其他等效预分离柱。

A.4.1.2 色谱分析柱 1:用于氧(氩)、氮、甲烷的分离。长 2 m、内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.25 mm~0.40 mm 的 5A 分子筛。通载气在 180 ℃活化 3 h 后备用。色谱柱使用温度:40 ℃。允许采用其他等效色谱柱。

A.4.1.3 色谱分析柱 2:用于一氧化碳、二氧化碳、甲烷的分离。长 2 m、内径约 2 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.25 mm~0.40 mm 的活性炭。通载气在 150 ℃活化 2 h 后备用,色谱柱使用温度:40 ℃。允许采用其他等效色谱柱。

A.4.1.4 脱氧柱:当需要测定氩组分含量时,可采用脱氧柱脱除样品气中的氧组分。脱氧柱中的脱氧剂应确保能彻底脱除样品气中的氧组分。推荐采用长 1 m、内径约 3 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.25 mm~0.40 mm 的 105 钯催化剂。催化剂在使用前应按生产厂家提供的条件活化处理。

A.4.2 操作参数

仪器各操作参数按仪器说明书和检测限要求选定。

A.5 测定步骤

A.5.1 按仪器说明书开启仪器,调节各操作参数,至仪器的各参数稳定。

A.5.2 根据分析任务,选定适当的色谱条件。这些条件包括:载气流量,样气流量,控制 1 只十通阀、2 只六通阀运转的时间程序的设置,仪器气路平衡条件的选择等。

A.5.3 将标准样品接入仪器,在充分置换取得代表样后进样。平行测定至少两次,直至相邻两次测定的待测组分的色谱响应值的相对偏差不大于 5%,取其平均值。

A.5.4 在与标准样品完全相同的条件下,将待测样品接入仪器,在充分置换取得代表样后进样。平行测定至少两次,直至相邻两次测定的待测组分的色谱响应值的相对偏差不大于 5%,取其平均值。

A.5.5 在同样条件下,采用脱除样品气中氧和不脱除样品气中氧的两种测试状态进行测定。

A.5.6 完成分析操作后,按说明书的相关要求停机。

A.6 结果计算

氢中氧+氩、氩、氮、一氧化碳、二氧化碳和甲烷含量的计算见 GB/T 3634.1—2006 中 A.1.6 的规定。

同一样品不经过脱氧柱测定氧+氩的含量,通过脱氧柱测定氩含量。用氧+氩含量减去氩含量得到该样品的氧含量。

附 录 B
(资料性附录)
变温浓缩进样装置示例

B.1 方法

采用液氮浴温度浓缩已知体积的样品,在常温下解吸样品,用载气把浓缩后的待测组分带人气相色谱仪的色谱柱分离后进入检测器进行测定。

B.2 仪器

采用热导气相色谱仪或氢火焰气相色谱仪,配备液氮浴变温浓缩进样装置。实现成套仪器对氢中待测组分的检测限分别应低于本部分表 1 所列相应技术指标的 1/4。图 B.1 给出了变温浓缩进样装置的气路流程示意图。

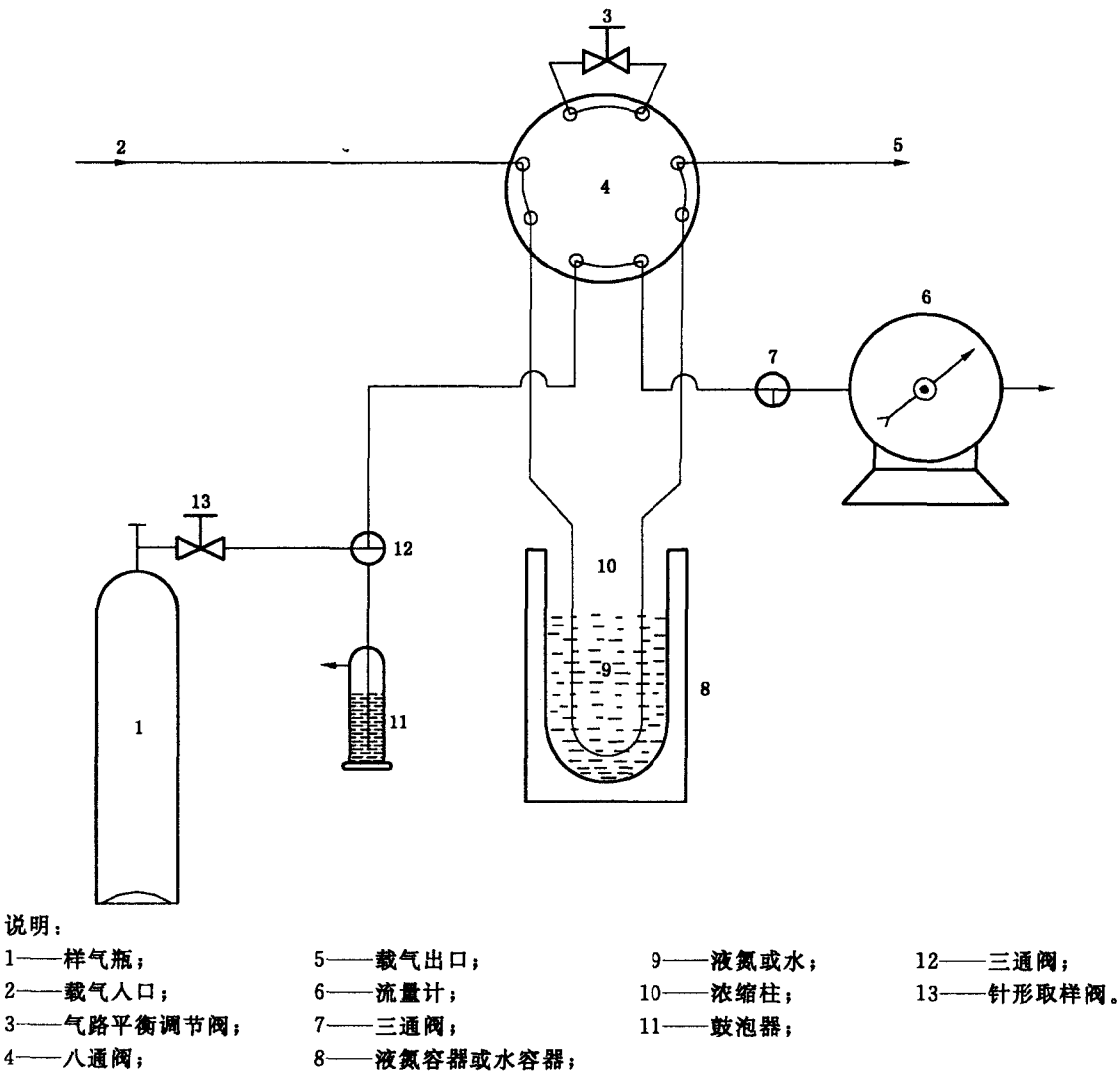


图 B.1 参考的变温浓缩气路流程示意图

B.3 气体标准样品

推荐采用以氢气作为平衡气的气体标准样品。气体标准样品中组分含量应与样品气浓缩后的相应组分含量相近。

标准样品气不经过浓缩直接进样分析。

B.4 测定条件

B.4.1 载气、辅助气

仪器工作所需载气和辅助气参照相应的仪器说明书。

B.4.2 浓缩柱

浓缩柱 1: 用于浓缩样品中氧+氩、氮组分。长约 30 cm、内径 4 mm 的不锈钢管, 内装粒度为 0.25 mm~0.40 mm 的活性炭; 或其他等效浓缩柱。浓缩柱通氢气在 160 °C 活化 4 h 后使用, 浓缩温度为液氮温度(液氮浴), 脱附温度为室温水浴。

浓缩柱 2: 用于浓缩样品中一氧化碳、二氧化碳和甲烷组分。长约 30 cm、内径 4 mm 的不锈钢管, 内装粒度为 0.25 mm~0.40 mm 的变色硅胶; 或其他等效浓缩柱。浓缩柱通氢气在 160 °C 活化 4 h 后使用, 浓缩温度为液氮温度(液氮浴), 脱附温度为 80 °C 水浴。

B.5 浓缩进样步骤

B.5.1 气路系统可靠性检查和空白值的测定

把变温浓缩装置接入气相色谱仪气路系统, 按仪器说明书开启仪器至稳定。关闭浓缩柱后在其上套上液氮浴浓缩约 5 min 后, 取下液氮浴, 并迅速使浓缩柱处于脱附水浴中, 然后将载气通过浓缩柱, 记录色谱信号, 无色谱信号为正常。否则, 应当检查浓缩进样装置气路系统直至无色谱信号。此后使载气通过浓缩柱, 注意观察并严防空气吸入浓缩进样装置的情况下浓缩载气 5 min, 测定色谱系统空白值, 空白值应低于本部分高纯氢或超纯氢的相应指标。

B.5.2 取样

选取适当的针形取样阀, 把样品气接入浓缩进样系统, 充分置换取样管路, 使所取样品气具有代表性。

B.5.3 浓缩

调节样品气以 1.0 L/min~1.5 L/min 的流速通过浓缩柱, 置换浓缩柱 2 min~3 min 后关闭浓缩柱出口, 然后将浓缩柱缓慢套上液氮浴, 待垫气结束后打开浓缩柱出口, 使样品气流经流量计后放空。

样品气的浓缩体积由被测组分含量和仪器的检测限确定。样品气的体积由流量计计量。

B.5.4 进样

浓缩完毕, 关闭浓缩柱入口, 取下液氮浴, 在室温水浴下放掉解吸的氢, 解吸的这部分氢也要流经流量计计量, 关闭浓缩柱出口, 载气通过浓缩柱把待测组分带入色谱分析柱。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次, 直至相邻两次测定的待测组分的色谱响应值的相对偏

差不大于 10×10^{-2} , 取其平均值。

B.6 结果计算

采用峰面积(或峰高)定量,用外标法计算结果。用变温浓缩进样法测定氢中氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳和甲烷含量时按式(B.1)计算:

$$\phi_i = \frac{A_i V_s}{A_s V_i} \times \phi_s \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- ϕ_i ——样品气中被测组分的含量(体积分数);
- A_i ——样品气中被测组分的峰面积,单位为平方毫米(mm^2);或峰高,单位为毫米(mm);
- V_s ——气体标准样品体积,单位为毫升(mL);
- A_s ——气体标准样品中被测组分的峰面积,单位为平方毫米(mm^2);或峰高,单位为毫米(mm);
- V_i ——样品气体积,单位为毫升(mL);
- ϕ_s ——气体标准样品中相应已知组分的含量(体积分数)。

