

中华人民共和国国家标准

GB/T 7445—1995

纯氢、高纯氢和超纯氢

代替 GB 7445~7446 87

Pure hydrogen and high purity hydrogen and ultra pure hydrogen

1 主题内容与适用范围

本标准规定了纯氢、高纯氢、超纯氢的技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、贮存及运输和安全要求。

本标准适用于以工业氢为原料经吸附法、扩散法以及其他方法净化制取的瓶装或管道输送的氢气，主要用于电子工业、石油化工、金属冶炼、国防尖端技术和科学研究等部门。

分子式： H_2

相对分子质量：2.016(按 1991 年国际相对原子质量)

2 引用标准

GB 190 危险货物包装标志

GB 5099 钢质无缝气瓶

GB/T 5832.2 气体中微量水分的测定 露点法

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB 7144 气瓶颜色标记

3 技术要求

纯氢、高纯氢、超纯氢的技术指标应符合表 1 要求

表 1

项 目	指 标		
	超 纯 氢	高 纯 氢	纯 氢
氢纯度, 10^{-2} \geq	99.999 9	99.999	99.99
氧(氩)含量, 10^{-6} \leq	0.2	1	5
氮含量, 10^{-6} \leq	0.1	5	60
一氧化碳含量, 10^{-6} \leq	0.1	1	5
二氧化碳含量, 10^{-6} \leq	0.1	1	5
甲烷含量, 10^{-6} \leq	0.2	1	10
水分, 10^{-6} \leq	1.0	3	30

注：表中纯度和含量均以体积分数表示(V/V)。

GB/T 7445—1995

4 试验方法

4.1 氢纯度

氢纯度用差减法按式(1)计算求得:

$$\phi = 100 - (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5) \times 10^{-4} \dots\dots\dots(1)$$

- 式中: ϕ ——氢纯度(体积分数), 10^{-2} ;
 ψ_1 ——氧的含量(体积分数), 10^{-6} ;
 ψ_2 ——氮的含量(体积分数), 10^{-6} ;
 ψ_3 ——一氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;
 ψ_4 ——二氧化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;
 ψ_5 ——甲烷的含量(体积分数), 10^{-6} 。

4.2 氧(氮)和氮含量的测定

4.2.1 方法和原理

采用变温浓缩技术,以热导检测器检测。首先使样品气中被测组分在液氮温度下的浓缩柱上定量吸附,然后升温定量脱附,因而使样品中被测组分预先提浓,再经色谱柱分离后检测。被测组分进入热导池引起桥路阻值的变化与其含量成比例,由此可测定出氧和氮含量。

4.2.2 仪器

采用气相色谱仪及配套的预浓缩装置,其示意图见图1。要求仪器对氧和氮的检测限不大于 10×10^{-6} 。色谱仪的安装和调试及浓缩进样操作按规定要求进行。

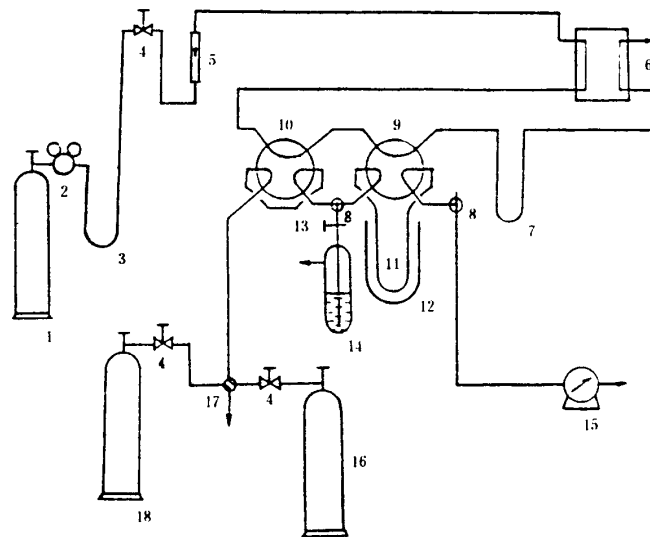


图1 变温浓缩示意图

- 1—载气瓶;2—减压阀;3—载气纯化器;4—针形阀;5—流量计;6—热导池;7—分离柱;8—三通活
 通活塞;9—六通阀;10—进样阀;11—浓缩柱;12—液氮浴与水浴;13—螺旋夹;14—鼓泡器;
 15—湿式流量计;16—样品气瓶;17—X型四通活塞;18—标准气瓶

4.2.3 测定条件

GB/T 7445—1995

- a. 检测器:热导池;
- b. 桥路电流:150~200 mA;
- c. 载气纯度:99.999×10⁻²的高纯氢,并符合本标准要求;
- d. 载气流速:40~60 mL/min;
- e. 浓缩时样品流速:1.0~1.5 L/min;
- f. 色谱柱:长1 m,内径3 mm,内装0.25~0.40 mm的5A分子筛后活化,柱温为室温;
- g. 浓缩柱:长30 cm,内径4 mm,内装0.25~0.40 mm的5A分子筛后活化,吸附温度为液氮温度(液氮浴),脱附温度为室温(水浴)。

4.2.4 测定步骤

4.2.4.1 启动

按气相色谱仪使用说明书启动仪器。开启载气,充分置换气路系统,纯化载气,调整流速至规定值,接通仪器电源,调整各部位达到测定条件。

4.2.4.2 测定

a. 空白:关闭浓缩柱,套上液氮浴5 min后,取下液氮浴,在室温水浴下令载气通过浓缩柱,以记录仪上无色谱峰出现为正常;再令载气通过浓缩柱,在小心严防空气倒吸的情况下,浓缩载气5 min,测定色谱系统空白值,如符合4.2.3的C项要求为正常。

b. 置换:将样品气瓶经采样阀与仪器相连,然后开启样品气,以3次升降压并用20倍以上管道体积的样品气充分置换进入浓缩柱前的连接管道及阀体,使所取得样品具有代表性。

c. 浓缩:令样品气以1.0~1.5 L/min流速通过浓缩柱,置换2~3 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,使样品气流经湿式流量计后放空。

样品气的浓缩体积数由被测组分含量和仪器灵敏度决定。

d. 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,关闭浓缩柱出口,迅速转动六通阀,令载气通过浓缩柱将被测组分带入色谱柱。在湿式流量计上读取样品气体积数V_i。

e. 测量:记录各被测组分的色谱流出曲线,分别测量出各组分峰面积A_i。

4.2.4.3 定标

将标准气经取样阀直接进样,测量标准气中氧和氮的色谱峰面积A_s。

标准气以氢气为底气配制,应符合国家的有关规定,并有国家技术监督局的认证标志,其氧、氮含量应与样品气浓缩后各相应组分含量相近。

4.2.4.4 纯氢中氧(氧)和氮测定

当仪器的检测限对氧组分能达到1×10⁻⁶时,允许采用直接进样的方法进行氧(氧)、氮的测定,标准气中氧、氮的含量应与样品气含量相近。否则也需采用浓缩法进行。

当检验结果有争议时,以浓缩法为仲裁方法。

4.2.5 结果处理

4.2.5.1 氢中被测组分含量按式(2)计算:

$$\phi_i = \phi_s \cdot \frac{A_i \cdot V_s}{A_s \cdot V_i} \dots\dots\dots (2)$$

式中:φ_i——样品气中被测组分含量(体积分数),10⁻⁶;

φ_s——标准气中被测组分含量(体积分数),10⁻⁶;

A_i——样品气中被测组分峰面积,mm²;

A_s——标准气中被测组分峰面积,mm²;

V_i——样品气浓缩体积,mL;

V_s——标准气进样体积,mL。

4.2.5.2 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%。

GB/T 7445—1995

4.3 一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量的测定

4.3.1 方法和原理

采用变温浓缩转化色谱技术,以氢焰检测器测定。首先将被测组分经浓缩柱提浓,然后经色谱柱分离,再将其中的一氧化碳、二氧化碳转化为甲烷,依次进入离子化室,在火焰中生成离子,由于离子数与被测组分含量成比例,从而可定其含量。

4.3.2 仪器

采用氢焰气相色谱仪及配套的浓缩、进样、转化等装置,其示意流程图如图2所示。仪器对甲烷的检测限应低于 0.2×10^{-6} 。甲烷化镍触媒的转化率不低于95%。仪器的其他条件与一般色谱仪相同。

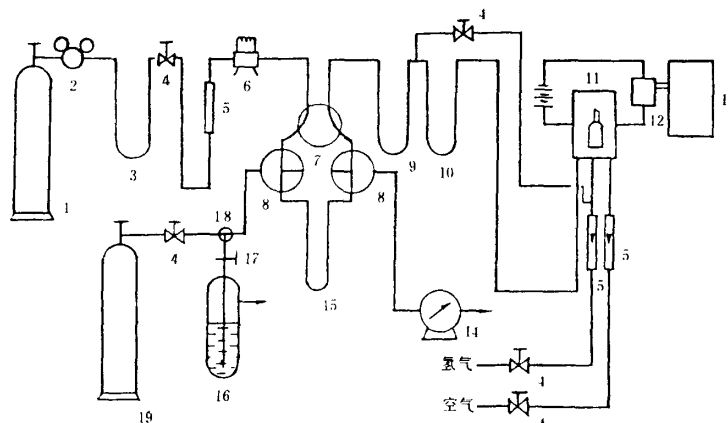


图2 转化氢焰色谱示意流程图

- 1 载气瓶;2 减压阀;3 干燥管;4 针形阀;5 流量计;6 取样阀;7 X型四通活塞;8 三通活塞;9 色谱柱;10 甲烷化转化器;11 氢焰检测器;12 微电流放大器;13 记录仪;
14 湿式流量计;15 浓缩柱;16 鼓泡器;17 螺旋夹;18 三通阀;19 样品气瓶

4.3.3 测定条件

- a. 检测器:氢火焰离子化检测器;
- b. 色谱柱:长50 cm,内径4 mm,内装0.20~0.40 mm的TDX-01型碳分子筛,柱温约90℃;
- c. 浓缩柱:长40 cm,内径4 mm,内装0.25~0.40 mm的变色硅胶。吸附温度为液氮温度(液氮浴)。脱附温度约100℃(沸水浴);
- d. 转化柱:长30 cm,内径4 mm,内装0.20~0.40 mm甲烷化镍触媒,转化温度为 $370 \pm 10^\circ\text{C}$;
- e. 载气:氮气或氩气,流速30 mL/min,其中各被测组分含量均不大于 0.5×10^{-6} ;
- f. 燃气:纯氢流通20 mL/min;
- g. 助燃气:空气,流速400~500 mL/min;
- h. 转化气:氢气,流速10 mL/min,其中各被测组分含量均不大于 0.5×10^{-6}

4.3.4 操作步骤

- 4.3.4.1 按气相色谱仪使用说明书启动仪器。先开启载气、燃气及助燃气,以充分置换色谱系统,然后接通仪器电源,调整仪器各部达测定条件,待记录仪基线稳定。
- 4.3.4.2 将样品气瓶经采样阀与仪器相连,然后以3次升降压的方法并用20倍管道体积的样品气充分置换进入浓缩柱前的连接管线,使所取样品具有代表性。
- 4.3.4.3 将浓缩柱用沸水溶解吸后,令样品气以不大于1L/min的流速通过浓缩柱,置换2~3 min后关闭浓缩柱出口,再将浓缩柱缓慢套上液氮浴,待垫气结束后打开浓缩柱出口,式样品气流经湿式流量计后放空。

GB/T 7445—1995

样品气的浓缩体积数由被测组分含量和仪器灵敏度决定。

4.3.4.4 浓缩完毕,关闭浓缩柱入口,取下液氮浴,在室温下放掉解吸的氢后关闭浓缩柱出口,再将浓缩柱套上沸水浴,迅速转动旋塞,令载气通过浓缩柱将被测组分带入色谱柱和转化柱并依次进入氢焰检测器,在湿式流量计上读取浓缩体积数 V_i 。

4.3.4.5 记录各被测组分的色谱流出曲线,分别测量出峰面积 A_i 。

4.3.4.6 采用重量法配制的标准气定标。

将标准气直接进样测量出各被测组分色谱峰面积 A_s 。

标准气是以氢为底气配制而成的,其中一氧化碳、二氧化碳、甲烷的含量应与样品气浓缩后各相应组分含量相近。

4.3.4.7 纯氢的测定无需进行浓缩操作,其它步骤同上,采用 3~5 mL 定体积量管直接进样,计算式(2)中的 V_i 和 V_s 分别代表样品气和标准气的进样体积。

4.3.5 结果处理

测定结果按 4.2.5 处理。

氢中一氧化碳、二氧化碳、甲烷的含量按式(2)计算求得。

4.4 水分含量的测定

按 GB/T 5832.2 规定进行测定。

5 检验规则

5.1 纯氢、高纯氢、超纯氢由生产厂的技术监督部门进行检验,应保证出厂的氢气符合本标准要求。

5.2 纯氢、高纯氢、超纯氢的采样方法按 GB/T 6681 的规定进行。

5.3 瓶装纯氢按表 2 规定的瓶数随机抽样检验,成批验收。当检验结果有一瓶不符合标准要求时,应重新加倍抽样检验,若仍有一瓶不符合本标准要求时,则该批产品不合格。

表 2 瓶装纯氢的抽样个数

每批瓶装纯氢,瓶	抽样个数,瓶	每批瓶装纯氢,瓶	抽样个数,瓶
1	1	16~25	4
2~8	2	26~50	5
9~15	3	51~150	6

5.4 瓶装高纯氢和超纯氢应逐瓶检验,逐瓶验收。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。

5.5 管道输送的氢气,每 8 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要求时,则该 8 小时内产品不合格。

5.6 用户亦按照本标准规定验收。

5.7 当供需双方对产品质量有意见分歧时,由双方共同检验或提交仲裁。

6 包装、标志、贮存及运输

同 GB/T 3634.1 第 6 章。

7 安全要求

同 GB/T 3634.1 第 7 章。

GB/T 7445—1995

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由化学工业部西南化工研究院归口。

本标准由化学工业部光明化工研究所、化学工业部西南化工研究院负责起草。

本标准主要起草人王希光、段淑芳。