

团 体 标 准

T/CCGA40001—2019

液氢

Liquid hydrogen

2019-10-29 发布

2020-01-29 实施

中国工业气体工业协会

发 布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 技术要求	1
4 检验规则	2
5 试验方法	2
6 液氢槽车（或其它容器）的加注规则	4
7 液氢槽车（或其它容器）的包装标志和产品验收	4
8 安全要求	5
附录 A（资料性附录） 仲氢及其指标	6
附录 B（规范性附录） 热导气相色谱法测定氢气中仲氢含量的方法	7
附录 C（规范性附录） 火焰光度气相色谱法测定氢气中痕量总硫化物的方法	9
附录 D（规范性附录） 脉冲放电氦离子化气相色谱法测定氢气中痕量甲醛的方法	12
附录 E（规范性附录） 脉冲放电氦离子化气相色谱法测定氢气中痕量甲酸的方法	15
附录 F（规范性附录） 脉冲放电氦离子化气相色谱法测定氢气中痕量氨气的方法	18
附录 G（规范性附录） 离子色谱法检测氢气中总卤化物的方法	21

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由中国工业气体工业协会提出并归口。

本标准起草单位：上海浦江特种气体有限公司、上海市计量测试技术研究院、上海华爱色谱分析技术有限公司、上海福劳斯检测技术有限公司。

本标准主要起草人：刘炜炜、陈鹰、方华、蔡体杰、罗鹏、魏王慧、高艳秋、刘雅珍、杨任全、屈秀廷。

液氢

1 范围

本标准规定了液氢出厂的技术要求、检验规则、试验方法、加注规则、包装标志、储运及安全要求。

本标准适用于以石油化工尾气、氯碱行业副产氢气、钢铁行业副产氢气、煤制氢以及弃风电、弃光水电解制氢等为原料，经变压吸附和低温吸附联用的纯化氢气方法制取的液氢，汽化加压后加注应用。

本标准适用于燃料电池车用氢燃料、电子工业用和科学研究用超纯氢源。

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。

GB190 危险货物包装标志

GB/T 3634.2 氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 3723 工业用化工产品采样安全通则

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 6680 液体化工产品采样通则

GB 6944 危险货物分类和品名编号

GB/T 16483 化学品安全技术说明书 内容和项目顺序

GB/T 16942 电子工业用气体 氢

GB/T 28726 气体分析 氦离子化气相色谱法

GB/T 28727 气体分析 硫化物的测定 火焰光度气相色谱法

GB/T 37244 质子交换膜燃料电池车用燃料 氢气

ISO 14687-2 氢燃料产品规范 第2部分：道路车辆用质子交换膜燃料电池的应用（Hydrogen fuel-product specification part 2: proton Exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles）

JT/T 617 危险货物道路运输规则

《移动式压力容器安全监察规程》

3 技术要求

经5 μ m级液氢过滤器过滤后液氢质量应符合表1的要求，液氢中的杂质含量应将液氢汽化成气氢后，再进行测定，液氢中仲氢及其指标参见附录A。

表1 液氢质量指标

项目名称	指标
氢（H ₂ ）纯度（体积分数）/10 ⁻²	≥99.9999
仲氢（P-H ₂ ）含量（体积分数）/10 ⁻²	≥95.0
氧（O ₂ ）+氩（Ar）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	<0.1
氮（N ₂ ）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	<0.2
甲烷（CH ₄ ）含量（体积分数）/10 ⁻⁶	<0.05

表 1（续）

项目名称	指标
一氧化碳 (CO) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.05
二氧化碳 (CO ₂) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.05
水分 (H ₂ O) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.2
总硫化物 (以 H ₂ S 计) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.004
甲醛 (HCHO) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.01
甲酸 (HCOOH) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.2
氨 (NH ₃) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.1
总卤化物 (以卤离子计) 含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	<0.05
杂质总含量 (体积分数) /10 ⁻⁶	≤1
注：仲氢及指标参见附录A。	

4 检验规则

4.1 检验方法

除非合同或订货单上另有规定，生产厂应按本标准规定的检验方法对液氢质量进行检验。

4.2 质量检验要求

4.2.1 连续稳定生产液氢或正常加注液氢期间，在液氢厂的在线管道上或贮存容器的气体采样点取样。在线管道上的检验频率按液氢质量指标规定的项目，每十二小时全分析一次。

4.2.2 液氢槽车（或其它容器）内液氢质量实行车检，在确保在线管道检验合格的情况下，可不测定甲醛、甲酸、氨及总硫、总卤化物的含量。

4.2.3 当氢中各项杂质含量的检验结果有任何一项指标不符合本标准规定的质量指标要求时，则判该批产品为不合格品。

4.3 检验样品的采样点及取样方法

4.3.1 加注液氢前，槽车（或其它容器）内气体采样点应为容器的气氢分析口。

4.3.2 在线分析以管道取样法在正仲氢转换器出口或输液管前端采样点取样。

4.3.3 提供液氢质量技术数据的检验样品，应从输液管末端采样点取样。在输液管密封良好，充分置换的情况下，亦可在正仲氢转换器出口或输液管前端取样。

4.3.4 液氢取样应符合 GB/T 6680 的规定，选用内壁经惰性化处理的不锈钢管或不锈钢取样瓶等，将液氢汽化后直接引入取样瓶或检测设备的进样系统。

4.4 采样安全

采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

5 试验方法

5.1 液氢纯度

液氢汽化的氢气纯度按式（1）计算：

$$\Phi = 100 - (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8 + \Phi_9 + \Phi_{10} + \Phi_{11}) \times 10^{-4} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- Φ ——氢气纯度（体积分数）， 10^{-2} ；
- Φ_1 ——氧+氩含量（体积分数）， 10^{-6} ；
- Φ_2 ——氮含量（体积分数）， 10^{-6} ；
- Φ_3 ——甲烷含量（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 ——水分含量（体积分数）， 10^{-6} ；
- Φ_7 ——总硫化物含量（体积分数）， 10^{-6} ；
- Φ_8 ——甲醛含量（体积分数）， 10^{-6} ；
- Φ_9 ——甲酸含量（体积分数）， 10^{-6} ；
- Φ_{10} ——氨含量（体积分数）， 10^{-6} ；
- Φ_{11} ——总卤化物含量（体积分数）， 10^{-6} 。

5.2 仲氢含量的测定

5.2.1 仲氢含量采用热导气相色谱法按附录 B 给出的方法进行测定。

5.2.2 允许采用其它等效方法测定。

5.2.3 当测定结果有异议时，以附录 B 规定的方法为仲裁方法。

5.3 氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量的测定。

5.3.1 按 GB/T 3634.2 的规定执行。

5.3.2 允许采用其它等效方法测定。

5.3.3 当测定结果有异议时，以 GB/T 3634.2 规定的氦离子化气相色谱法为仲裁方法。

5.4 水分含量的测定

5.4.1 按 GB/T 5832.3 的规定执行。

5.4.2 允许采用其它等效方法测定。

5.4.3 当测定结果有异议时，以 GB/T 5832.3 规定的方法为仲裁方法。

5.5 总硫化物（以 H₂S 计）含量的测定

5.5.1 氢中硫化物以硫化氢（H₂S）、羰基硫（COS）、二硫化碳（CS₂）及甲基硫醇（CH₃SH）等各种形态硫化物存在，用总硫化物（以 H₂S 计）来表示。

总硫化物含量采用预浓缩火焰光度气相色谱法按附录 C 给出的方法进行测定。

5.5.2 允许采用其它等效方法测定。

5.5.3 当测定结果有异议时，以附录 C 规定的方法为仲裁方法。

5.6 甲醛含量的测定

5.6.1 甲醛含量采用脉冲放电氦离子化气相色谱法按附录 D 给出的方法进行测定。

5.6.2 允许采用其它等效方法测定。

5.6.3 当测定结果有异议时，以附录 D 规定的方法为仲裁方法。

5.7 甲酸含量的测定

5.7.1 甲酸含量采用脉冲放电氦离子化气相色谱法按附录 E 给出的方法进行测定。

5.7.2 允许采用其它等效方法测定。

5.7.3 当测定结果有异议时，以附录 E 规定的方法为仲裁方法。

5.8 氨含量的测定

5.8.1 氨含量采用脉冲放电氦离子化气相色谱法按附录 F 给出的方法进行测定。

5.8.2 允许采用其它等效方法测定。

5.8.3 当测定结果有异议时，以附录 F 规定的方法为仲裁方法。

5.9 总卤化物含量的测定

5.9.1 氢中卤化物以氯化氢 (HCl)、溴化氢 (HBr) 及氯 (Cl₂) 等各种形态卤化物存在，用总卤化物 (以卤离子计) 来表示。

总卤化物含量采用离子色谱法按附录 G 给出的方法进行测定。

5.9.2 允许采用其它等效方法测定。

5.9.3 当测定结果有异议时，以附录 G 规定的方法为仲裁方法。

6 液氢槽车 (或其它容器) 的加注规则

6.1 液氢槽车 (或其它容器) 的交验及要求

6.1.1 液氢槽车 (或其它容器) 进入加注点时，管理人员应向生产厂或液氢供应方交验液氢槽车 (或其它容器) 合格证书、加注有关规定、技术参数和车内 (或容器内) 气体组成。

6.1.2 槽车 (或其它容器) 内气体所含杂质应符合 GB/T 3634.2 超纯氢质量技术指标。

6.1.3 需方拥有的槽车 (或其它容器) 应自行进行洁净处理，不具备处理条件时，由供需双方协商解决。

6.2 充装液氢槽车 (或其它容器) 的置换方法

6.2.1 新启用的或被其它气体污染的槽车，在充装液氢前应进行置换处理。置换处理采用抽空置换与正压通气置换相结合的办法。先用氮气充压 0.2MPa (表压)，保压 5min 后，放压并抽空车内气体，直至氧含量不大于 1ppm，然后改用超纯氢置换直至达到超纯氢质量指标。

6.2.2 置换合格后，槽车内应充 50kpa (表压) 的超纯氢，保存到开始加注液氢。

6.2.3 对新置换需预冷的槽车，应对槽车进行预冷。预冷时，应以不大于槽车容积的 5% 的液氢先注入槽车降温，随温度降低逐步加大预冷液氢的加注量，直至温度计显示槽车内温度接近液氢温度时开始加注液氢。预冷过程中汽化的氢气应予以回收利用。

6.2.4 对原装过液氢或留有部分液氢的槽车，加注前，亦需对槽车内的气体进行检测，符合超纯氢质量指标时，不必再作置换处理，不符合的，按照 6.2.1、6.2.2、6.2.3 的方法进行置换。

7 液氢槽车 (或其它容器) 的包装标志和产品验收

7.1 包装要求

常压下液氢的沸点为20.3K，暴露在常温下液氢极易汽化，所以包装容器必须采用保温极好的高真空多层或高真空多屏绝热的容器。

7.2 包装标志

7.2.1 槽车罐体（或其它容器）包装标志的颜色、色带、字样和标志图形等应按照 GB190、JT/T617、《移动式压力容器安全监察规程》的规定执行。

7.2.2 罐体的外表面应涂铝白色或白色漆，不锈钢外壳的杜瓦和容器不做此要求。

7.3 液氢产品验收

7.3.1 液氢出厂时，生产厂应出具质量合格证，证书应包括下列内容：

- a) 产品名称；
- b) 槽车（或其它容器）名称及编号；
- c) 加注液氢起止日期；
- d) 充装量；
- e) 检验结果；
- f) 生产厂或检验负责人盖章。

7.3.2 充装有液氢的容器离开加注点时，需方按本标准对容器中的液氢质量进行验收。

7.3.3 供需双方对产品质量有异议时，可提请双方认为合适的单位进行质量复检，确认离厂时液氢质量不符合本标准规定的质量指标时，需方可以拒收。

8 安全要求

8.1 液氢沸点低、蒸发汽化热小，暴露在常温下，极易汽化成氢气，工作区域应具有开旷的场地和良好的通排风设施，并安装有氢气报警器。

8.2 氢气为无色无味气体，与空气混合后有易燃烧、爆炸限宽、点火能极小、燃烧火焰无色、传播速度快等特点，应高度重视液氢使用安全。

8.3 液氢具有低温危险性，可使得接触液氢及其设备的操作人员冻伤。生产、贮存、转注、取样、化验、处理液氢的操作人员应熟知液氢的理化性能，严格遵守液氢操作规程和安全准则。

8.4 其余安全要求应按 GB/T16942 的规定执行。

8.5 液氢生产企业应为顾客提供按GB/T16483要求编制的化学品安全技术说明书。

附 录 A
(资料性附录)
仲氢及其指标

氢分子是由两个氢原子组成，由于两个氢原子的核自旋方向不同，其所需的能量亦不同。氢分子中核自旋对称者叫正氢 ($o\text{-H}_2$)，反对称者叫仲氢 ($p\text{-H}_2$)。氢的正-仲氢含量是温度的函数，300K时，氢中仲氢含量为25%，20.3K氢正常沸点时仲氢含量为99.79%。含25%仲氢和含75%正氢的氢气，是300K时正-仲氢的平衡值。当某一温度下仲氢含量小于平衡值时，它能自发地向平衡值转换，同时放出168cal/g的转换热。由于液氢的汽化热为106cal/g，转换热大于汽化热。在液氢储罐内，正-仲氢需要催化转换达到平衡值，否则正-仲氢自发进行转换，在储罐内放出的热量会使储罐内的液氢汽化，从而不时地消耗液氢，为此，液氢产品检验时，应检测液氢罐内的仲氢含量，以确保产品储存量。高于氢临界压力下，将氢制冷到临界温度33.2K时，即可生成液氢，此时仲氢含量为95.0%，所以在本标准《液氢》质量指标制定时，采用仲氢含量指标 $\geq 95.0\%$ 值，此值未计入杂质总含量中。

附 录 B
(规范性附录)
热导气相色谱法测定氢气中仲氢含量的方法

B.1 总则

本附录规定了氢气中仲氢含量的测定方法。

B.2 方法

热导检测器气相色谱法。

B.3 仪器与设备**B.3.1 色谱仪**

对仲氢的分析灵敏度不低于 $0.1\%/mm^2$ 的色谱系统或色谱仪。

B.3.2 检测器

双臂或四臂钨钨丝热导检测器，接成惠斯顿测量桥路，桥路输出信号输入到1mv自动平衡记录仪、色谱数据处理机或色谱工作站记录。

B.3.3 色谱柱

长2m、内径约2mm的不锈钢管，内装粒度为 $0.25mm\sim 0.4mm$ 的13X分子筛或NaY型分子筛。通氢载气在 $180^\circ C$ 活化3h后备用，室温下使用。

B.3.4 F3铁触媒转化管

长约10cm、内径4mm的不锈钢管，内装粒度为 $0.25mm\sim 0.4mm$ F₃铁触媒，转化管前应有1m~2m长、内径4mm不锈钢预冷盘管。通过转化管的氢气流速为 $60\sim 80ml/min$ 。

B.4 操作条件**B.4.1 载气**

室温下经105催化剂转化，纯度为99.9999%的超纯氢。

B.4.2 活化条件

$110\pm 5^\circ C$ 下抽空6h，待转化管冷至室温后，用纯度为99.9999%的超纯氢垫气，备用。

B.5 仲氢含量计算**B.5.1 仲氢含量计算系数**

仲氢含量计算系数按式 (B.1) 求算:

$$K_{P-H_2} = \frac{49.87 - 25.008}{S_{L-N_2}} \dots \dots \dots (B.1)$$

式中:

K_{P-H_2} —— 仲氢含量计算系数, %/mm²;

49.87 —— 液氮温度时仲氢的平衡浓度, %

25.08 —— 25℃时仲氢的平衡浓度, %;

S_{L-N_2} —— 经液氮温度时F₃铁触媒转化后氢中实测的仲氢色谱峰峰面积, mm²。

B.5.2 仲氢含量

试样中仲氢含量按式 (B.2) 求算:

$$C_{P-H_2} = C_0 + K_{P-H_2} \cdot S \dots \dots \dots (B.2)$$

式中:

C_{P-H_2} —— 仲氢含量, %;

C_0 —— 室温时仲氢的平衡浓度, %;

S —— 试样中实测的仲氢色谱峰峰面积, mm²。

附录 C (规范性附录)

火焰光度气相色谱法测定氢气中痕量总硫化物的方法

C.1 总则

用火焰光度气相色谱法测定液氢中的硫化氢、羰基硫、甲硫醇、二硫化碳等含硫化合物（如表 C.1 所示）。本方法可以满足对总硫测定的要求。

C.2 方法的主要内容

用火焰光度气相色谱法测定液氢中的硫化氢、羰基硫、甲硫醇、二硫化碳等含硫化合物，对氢气样品进行分析。

本方法采用火焰光度检测器。如能有氢气中硫化物检出限达到 1×10^{-9} mol/mol 的检测器，则可替代使用。

C.3 方法提要

使用内部涂有惰性材料（如氧化硅）、额定耐压为14 MPa 的采样瓶采集氢气样品1000ml。首先将氢气样品导入到吸附管（冷阱），将含硫化合物捕获，排出氢气。然后将冷阱放在解析装置上加热，使被捕获的含硫化合物脱附至色谱柱以分离。对色谱柱流出的硫化物进行火焰光度检测，计算出氢气中的硫化物含量。

C.4 试剂及材料

C.4.1 载气

纯度为99.9999%的超纯氢。

C.4.2 燃气

超纯氢气。

C.4.3 助燃气

超纯空气。

C.5 仪器装置

C.5.1 气相色谱仪-火焰光度检测器（FPD）

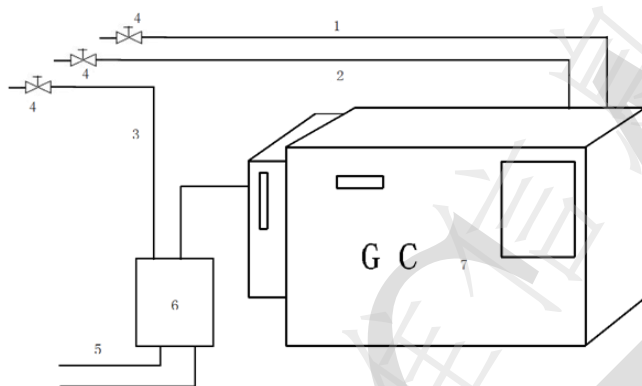
气相色谱仪应配有火焰光度检测器（FPD），并具备检测氢气中总硫含量所需的其他功能。

C.5.2 进样系统

进样系统是一个能将吸附管中的含硫化合物预浓缩的样品进气系统, 或者一个不会造成分析物损失的捕获装置。由于不锈钢可以吸收或释放出硫化物, 因此要经特殊处理后才能用于硫化物检测, 可以使用防吸附材料的气动阀和管路。

吸附管(冷阱)的材质应为石英玻璃或其他防硫化物吸附的材质。吸附剂使用Chromosorb R, 或其它等效吸附剂。

解析装置为可以解析并活化清洗吸附管的加热装置, 调节温度为0~250℃。



说明:

- | | |
|----------|---------------|
| 1——超纯氢气; | 5——样气入口; |
| 2——超纯空气; | 6——浓缩装置; |
| 3——超纯氢气; | 7——火焰光度气相色谱仪; |
| 4——稳压阀; | |

图C.1 浓缩气路流程示意图

C.5.3 氢气采集容器

采集容器内表面应对含硫化物呈惰性, 工作压力达 14 MPa。

C.5.4 色谱柱

总硫含量应使用聚四氟乙烯材料的空柱(不含填充材料)进行分析。

C.6 实验步骤

C.6.1 参考色谱条件

色谱条件设置参见表C.1。

表C.1 色谱条件参考设置

项目	参数
柱温, °C	60
检测器温度, °C	180
载气流速 (氢气), ml/min	20~25
氢气流速, ml/min	60
空气流速, ml/min	60
样品吸附流速, ml/min	120
样品吸附时间, min	1
吸附温度, °C	常温
解析温度, °C	150
解析时间, min	1

C.6.2 校准与分析

将标准气体按照操作步骤和分析条件注入具有预浓缩进样系统和火焰光度检测器的气相色谱仪,测定测量仪器的总硫化物响应值(峰面积)。重复进样至少2次,直至响应值相对偏差小于5%时,取其平均值 A_t 。

C.7 计算

C.7.1 组分含量按式(C.1)和式(C.2)进行计算。

$$\ln C_t = \ln C_s \times \frac{\ln A_t}{\ln A_s} \dots\dots\dots (C.1)$$

$$C_t = \exp \left(\ln C_s \times \frac{\ln A_t}{\ln A_s} \right) \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

- C_t ——样品气中总硫化物含量 (mol/mol);
- C_s ——标准气体中硫化氢组分的含量 (mol/mol);
- A_t ——样品气中总硫化物的平均峰面积;
- A_s ——标准气体中硫化氢组分的平均峰面积。

C.7.2 以两次平行测定结果的算数平均值作为最后测定结果,两次测定值相对偏差不大于±10%。对于未检出的总硫样品,按总硫的检出限出具报告。

附 录 D
(规范性附录)

脉冲放电氦离子化气相色谱法测定氢气中痕量甲醛的方法

D.1 总则

D.1.1 主要内容

用脉冲放电氦离子化气相色谱法测定液氢中的甲醛含量。

D.1.2 可替代的检测器

本方法采用脉冲放电氦离子化检测器。如能有氢气中甲醛检出限达到 $0.001 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的检测器，则可替代使用。

D.2 方法提要

将气体样品直接注入配有脉冲放电氦离子化检测器的气相色谱仪上测定甲醛含量。

D.3 试剂及材料

D.3.1 载气

高纯氦气纯度 $\geq 99.999\%$ ，且经过纯化器纯化。

D.3.2 驱动气

氮气或空气。

D.3.3 甲醛标准气体

甲醛标准气体浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ，平衡气为氮气，也可根据实际工作需要向具有资质的生产商定制合适浓度的标准气体。

D.4 仪器装置

D.4.1 气相色谱仪-脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID)

气相色谱仪应配有脉冲放电氦离子化检测器，并具备检测氢气中甲醛含量所需的其他功能。

D.4.2 进样器

带1ml 定量管的进样阀。

D.4.3 氢气采集容器

采集容器内表面应对甲醛呈惰性，工作压力达 14 MPa。

D.4.4 色谱柱

甲醛含量使用2m×1/8内径的Porapak R填充柱进行分析。

D.5 实验步骤

D.5.1 参考色谱条件

色谱条件设置参考表D.1。

表D.1 色谱条件参考设置

项目	参数
进样口温度, °C	100
柱温, °C	120
检测器温度, °C	150
柱流量, ml/min (载气为氦气)	25~30
检测器吹扫气流量, ml/min (载气为氦气)	30
进样量, ml (不分流进样)	1.0

D.5.2 校准与分析

将标准气体按照操作步骤和分析条件注入具有脉冲放电氦离子化检测器的气相色谱仪,充分吹扫取样系统直至取得代表样后,测定测量仪器的甲醛响应值(峰面积)。重复进样至少2次,直至响应值相对偏差小于5%时,取其平均值 $A_{\text{甲醛}}$ 。

D.6 计算

D.6.1 组分含量按式(D.1)进行计算。

$$C_{\text{甲醛}} = C_s \times \frac{A_{\text{甲醛}}}{A_s} \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

$C_{\text{甲醛}}$ —— 样品气中甲醛组分的含量 (mol/mol);

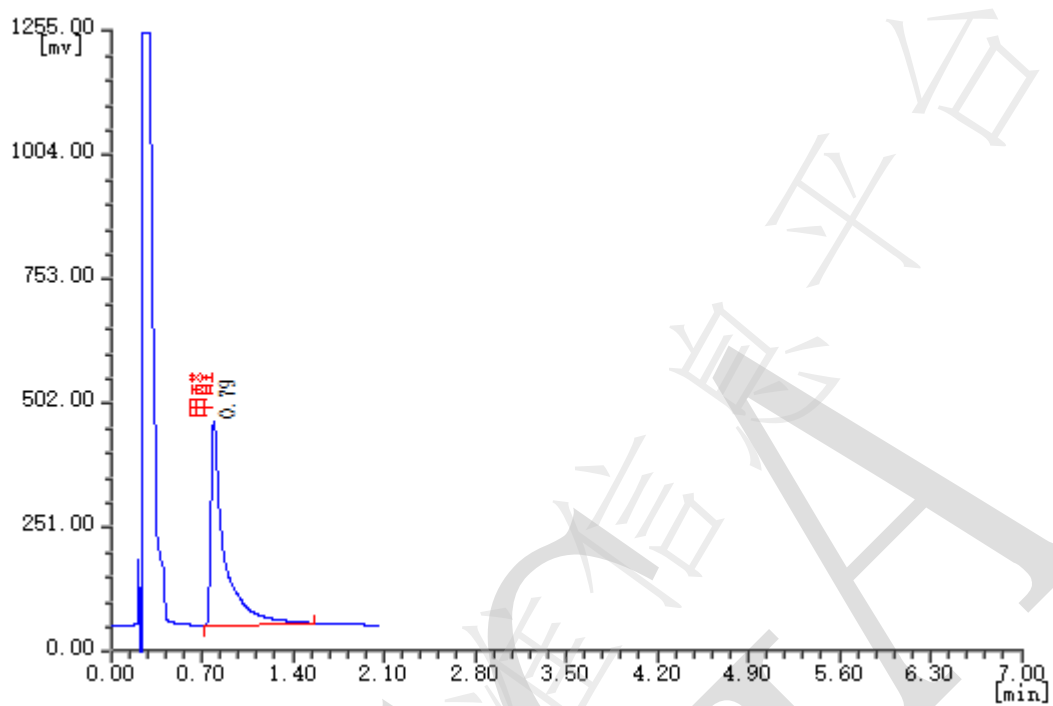
C_s —— 标准气体中甲醛组分的含量 (mol/mol);

$A_{\text{甲醛}}$ —— 样品气中甲醛组分的平均峰面积;

A_s —— 标准气体中甲醛组分的平均峰面积。

D.6.2 以两次平行测定结果的算数平均值作为最后测定结果,两次测定值相对偏差不大于±10%。对于未检出的甲醛样品,则按甲醛的检出限出具报告。

D.7 标准谱图



图D.1 标准物质谱图

附录 E (规范性附录)

脉冲放电氦离子化气相色谱法测定氢气中痕量甲酸的方法

E.1 总则

E.1.1 主要内容

用脉冲放电氦离子化气相色谱法，测定液氢中的甲酸含量。

E.1.2 可替代的检测器

本方法采用脉冲放电氦离子化检测器。如有对氢气中甲酸检出限达到 $0.1 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的检测器，可替代使用。

E.2 方法提要

将气体样品直接注入配有脉冲放电氦离子化检测器的气相色谱仪上测定甲酸含量。

E.3 试剂及材料

E.3.1 载气：

高纯氦气纯度 $\geq 99.999\%$ ，且经过纯化器纯化。

E.3.2 驱动气：

氮气或空气。

E.3.3 甲酸标准气体：

甲酸标准气体浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ，平衡气为氮气。可根据实际工作需要向具有资质的生产商定制合适浓度标准气体。

E.4 仪器装置

E.4.1 气相色谱仪-脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID)

气相色谱仪配有脉冲放电氦离子化检测器，并具备检测氢气中甲酸含量所需的其他功能。

E.4.2 进样器

带1ml定量管的进样阀。

E.4.3 氢气采集容器

采集容器内表面应对甲酸呈惰性，工作压力达 14 MPa。

E.4.4 色谱柱

甲酸含量使用内径为0.53 mm，长度50m的Gaspro石英毛细柱或其他能有效分离的色谱柱进行分析。

E.5 实验程序

E.5.1 参考色谱条件

色谱条件设置参考表E.1。

表E.1 色谱条件参考设置

项目	参数
进样口温度, °C	100
柱温, °C	120
检测器温度, °C	150
柱流量, ml/min (载气为氦气)	8~10
检测器吹扫气流量, ml/min (载气为氦气)	30
进样量, ml (不分流进样)	1.0

E.5.2 校准与分析

将标准气体按照操作步骤和分析条件注入具有脉冲放电氦离子化检测器的气相色谱仪，充分吹扫取样系统直至取得代表样后，测定测量仪器的甲酸响应值（峰面积）。重复进样至少2次，直至响应值相对偏差小于5%时，取其平均值 $A_{\text{甲酸}}$ 。

E.6 计算

E.6.1 组分含量按式（E.1）进行计算。

$$C_{\text{甲酸}} = C_s \times \frac{A_{\text{甲酸}}}{A_s} \dots\dots\dots (E.1)$$

式中：

$C_{\text{甲酸}}$ —— 样品气中甲酸组分的含量（mol/mol）；

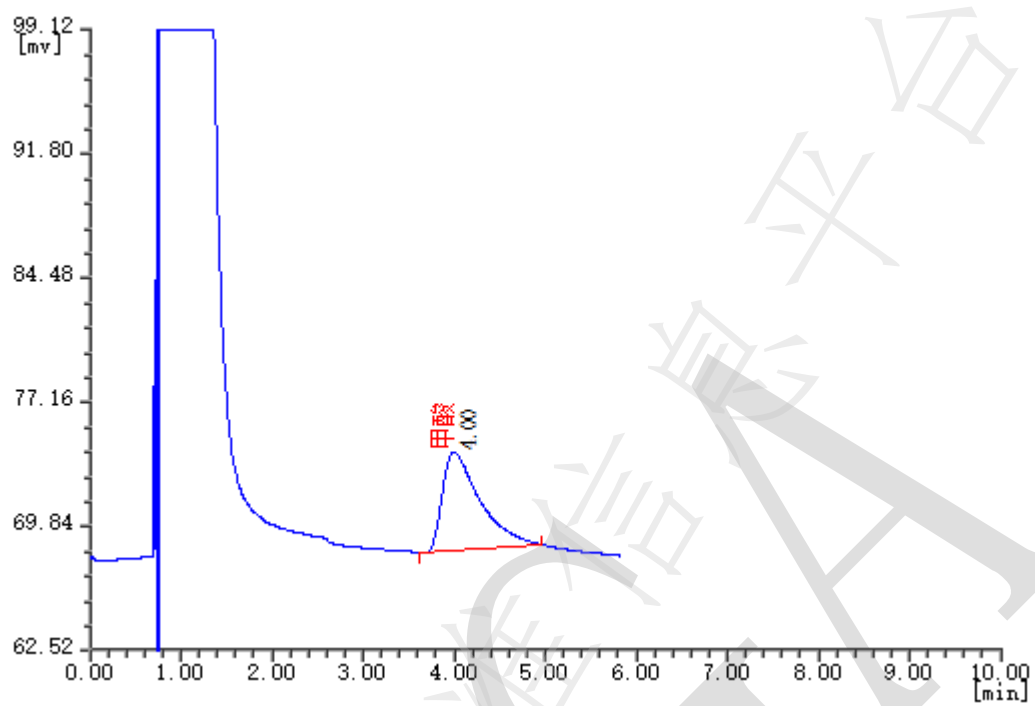
C_s —— 标准气体中甲酸组分的含量（mol/mol）；

$A_{\text{甲酸}}$ —— 样品气中甲酸组分的平均峰面积；

A_s —— 标准气体中甲酸组分的平均峰面积。

E.6.2 以两次平行测定结果的算数平均值作为最后测定结果，两次测定值相对偏差不大于±10%。对于未检出的甲酸样品，则按甲酸的检出限出具报告。

E.7 标准谱图



图E.1 标准物质谱图

附 录 F
(规范性附录)

脉冲放电氦离子化气相色谱法测定氢气中痕量氨气的方法

F.1 总则

F.1.1 主要内容

用脉冲放电氦离子化气相色谱法，测定液氢中的氨气含量。

F.1.2 可替代的检测器

本方法采用脉冲放电氦离子化检测器。如有对氢气中氨气检出限达到 $0.01 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 的检测器，可替代使用。

F.2 方法提要

将气体样品直接注入配有脉冲放电氦离子化检测器的气相色谱仪上测定氨气含量。

F.3 试剂及材料

F.3.1 载气

高纯氦气纯度 $\geq 99.999\%$ ，且经过纯化器纯化。

F.3.2 驱动气

氮气或空气。

F.3.3 氨气标准气体

标准气体浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ，平衡气为氮气。可根据实际工作需要向具有资质的生产商定制合适浓度的标准气体。

F.4 仪器装置

F.4.1 气相色谱仪-脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID)

标准气相色谱仪，仪器配有脉冲放电氦离子化检测器，并具备检测氢气中氨气含量所需的其他功能。

F.4.2 进样器

带1ml定量管的进样阀。

F.4.3 氢气采集容器

采集容器内表面应对氨气呈惰性，工作压力达 14 MPa。

F.4.4 色谱柱

氨气含量使用 $2\text{m} \times 1/8$ 内径的DNP(邻苯二甲酸二壬酯)填充柱或其他能有效分离的色谱柱进行分析。

F.5 实验程序

F.5.1 参考色谱条件

色谱条件设置参考表F.1。

表F.1 色谱条件参考设置

项目	参数
柱温, °C	60
检测器温度, °C	150
氨柱流量, ml/min (载气为氨气)	15~20
检测器吹扫气流量, ml/min (载气为氨气)	30
进样量, ml (不分流进样)	1.0

F.5.2 校准与分析

将标准气体按照操作步骤和分析条件注入具有脉冲放电氨离子化检测器的气相色谱仪,充分吹扫取样系统直至取得代表样后,测定测量仪器的氨响应值(峰面积)。重复进样至少2次,直至响应值相对偏差小于5%时,取其平均值 $A_{\text{氨}}$ 。

F.6 计算

F.6.1 组分含量按式(F.1)进行计算。

$$C_{\text{氨}} = C_s \times \frac{A_{\text{氨}}}{A_s} \dots\dots\dots (F.1)$$

式中:

$C_{\text{氨}}$ —— 样品气中氨组分的含量 (mol/mol) ;

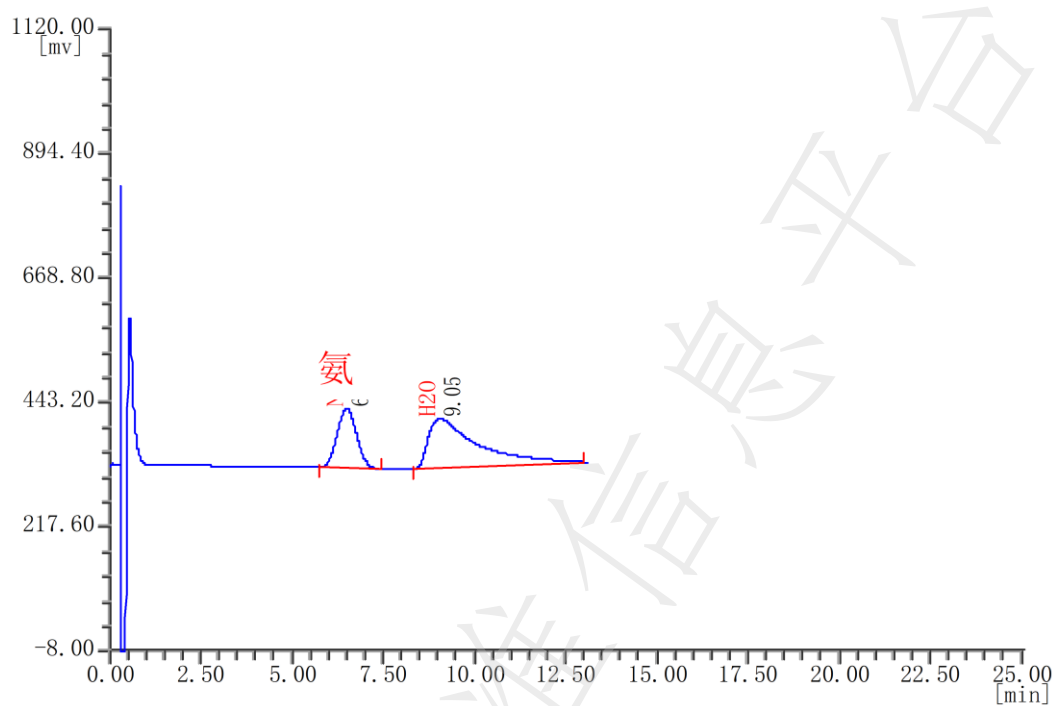
C_s —— 标准气体中氨组分的含量 (mol/mol) ;

$A_{\text{氨}}$ —— 样品气中氨组分的平均峰面积;

A_s —— 标准气体中氨组分的平均峰面积。

F.6.2 以两次平行测定结果的算数平均值作为最后测定结果,两次测定值相对偏差不大于±10%,对于未检出的氨气样品,则按氨气的检测限出具报告。

F.7 标准谱图



图F.1 标准物质谱图

附 录 G
(规范性附录)
离子色谱法检测氢气中总卤化物的方法

G.1 范围

本附录规定了氢气中总卤化物的离子色谱测定方法。本方法适用于氢气中氯化氢以及其它卤化物的测定，测定结果按卤离子计。本方法以测试HCl为例，检出限为 $0.01\mu\text{ mol/mol}$ 。

G.2 方法提要

将一定体积的样品气以一定的流速通过去离子水，样品气中的氯化物被水吸收，吸收液中的氯离子含量用离子色谱法进行定量测定，再根据通过去离子水的气体总体积，换算出气体中的氯化物含量。

G.3 试剂及材料

G.3.1 去离子水：符合GB/T 6682 一级用水的规定。

G.3.2 氯离子标准贮备液：准确称取 0.1649 g 氯化钠标准物质（在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干 2 h ）溶于水中，定容至 1000 ml 容量瓶中，浓度为 0.1 g/L 。

G.3.3 氯离子标准溶液：从氯离子标准贮备液中移取 0.50 ml 、 1.00 ml 、 2.50 ml 、 5.00 ml 、 7.50 ml 、 10.00 ml 分别用空白水定容至 1000 ml 容量瓶中，制得浓度为 $50\mu\text{ g/L}$ 、 $100\mu\text{ g/L}$ 、 $250\mu\text{ g/L}$ 、 $500\mu\text{ g/L}$ 、 $750\mu\text{ g/L}$ 、 $1000\mu\text{ g/L}$ 的氯离子标准溶液。

G.3.4 淋洗贮备液：称取 16.96 g 碳酸钠（优级纯）溶于空白水，再称取 4.20 g 碳酸氢钠（优级纯）加入其中，溶解混匀，用空白水定容至 500 ml 。此淋洗贮备液的浓度为 320 mmol/L 的碳酸钠和 100 mmol/L 的碳酸氢钠。

G.3.5 淋洗使用液：移取 20 ml 淋洗贮备液，用空白水定容至 2000 ml 混匀使用。此淋洗使用液的浓度为 3.2 mmol/L 碳酸钠和 1.0 mmol/L 碳酸氢钠。

G.4 仪器及设备

G.4.1 聚丙烯材质气体洗气瓶，容量 50 ml 。

G.4.2 湿式气体流量计，最小刻度 0.025 m^3 。

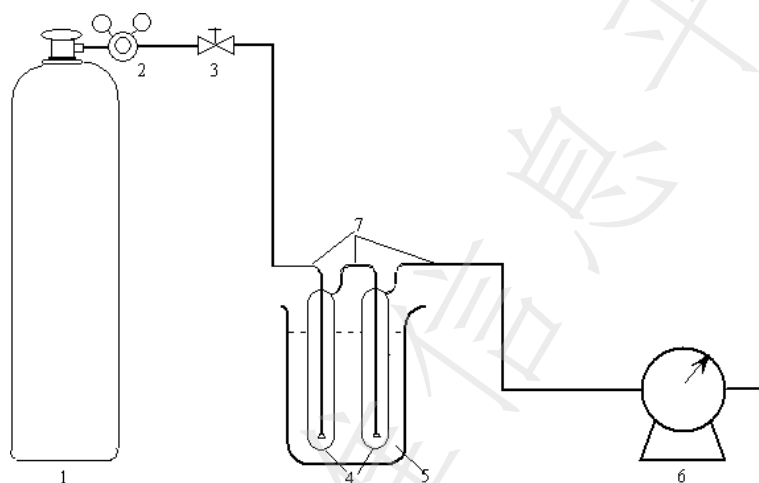
G.4.3 配备电导检测器的离子色谱仪，对氯离子的检出限小于 $10\mu\text{ g/L}$ 。

G.4.4 长约 25 cm ，内径约 4 mm ，内装粒度约为 $5\mu\text{ m}$ 的带有季铵基团的聚乙烯醇，柱体为PEEK，pH范围为 $3\sim 12$ 的色谱柱或者其他等效的色谱柱。该柱用于总卤化物的测定。

G. 4. 5 长约5mm, 内径约4mm, 内装粒度约为 $5\mu\text{m}$ 的带有季铵基团的聚乙烯醇, 柱体为PEEK, pH范围为3~12的保护柱或者其他等效的保护柱。该柱用于保护色谱柱不受样品或淋洗液的污染。

G. 5 试验步骤

G. 5. 1 按照图G. 1所示, 连接采样装置。聚丙烯材质洗气瓶中加入100 ml去离子水。



其中:

1—液氢取样瓶或其它氢气源;

2—减压装置;

3—针型阀;

4—聚丙烯材质洗气瓶;

5—烧杯或其它固定装置;

6—湿式气体流量计;

7—连接套管。

图G. 1 采样装置示意图

G. 5. 2 将待测氢气以 500 ml/min 的速度通入装有去离子水的洗气瓶进行采样, 采样时间 200 min , 采样体积 100 L 。

G. 5. 3 采样后的吸收液用去离子水定容至 100 ml , 用离子色谱进行检测。

G. 5. 4 选择适当的色谱条件, 对离子色谱仪进行充分预热。典型色谱条件如下: 柱温: $35\text{ }^\circ\text{C}$, 流动相: $3.2\text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3+1.0\text{ mmol/L NaHCO}_3$ 的淋洗液 (见G. 3. 5); 进样体积: $20\text{ }\mu\text{L}$, 流速: 0.7 mL/min 。

G. 5. 5 依次注入空白水溶液, 氯离子标准溶液 (见G. 3. 3) 和试样溶液, 积分得到峰面积, 用标准曲线进行校准, 得出实验结果。

G. 5. 6 独立进行两次测定, 两次平行试验测定值的相对偏差不大于 10% , 取其平均值作为测定结果。

G. 6 结果计算

G. 6.1 氢气的采样体积根据式 (G.1) 换算成标准状态下的体积:

$$V_0 = \frac{V_H \times P_H \times 273.15}{101 \times 10^5 \times (273.15 + t_H)} \dots\dots\dots (G.1)$$

式中:

V_0 —— 标准状态下, 待测氢气的采样体积(L);

V_H —— 实验条件下, 待测氢气的采样体积(L);

P_H —— 采样时的环境大气压(Pa);

t_H —— 采样时的环境温度(°C)。

G. 6.2 氢气中氯化物的含量X (以HCl计) 根据式 (G.2) 计算。

$$C = \frac{\omega \times V_1 \times 22.4}{V_0 \times 35.5} \times 10^6 \dots\dots\dots (G.2)$$

式中:

C —— 氢气中氯化物含量 (10^{-9} mol/mol)

ω —— 吸收液中氯离子浓度(mg/L);

V_1 —— 吸收液的体积(ml);

V_0 —— 标准状态下, 待测氢气的采样体积(L)。

G. 6.3 总卤化物的含量根据式 (G.3) 计算, 对于未检出的卤化物样品, 则按卤化物的检测限出具报告。

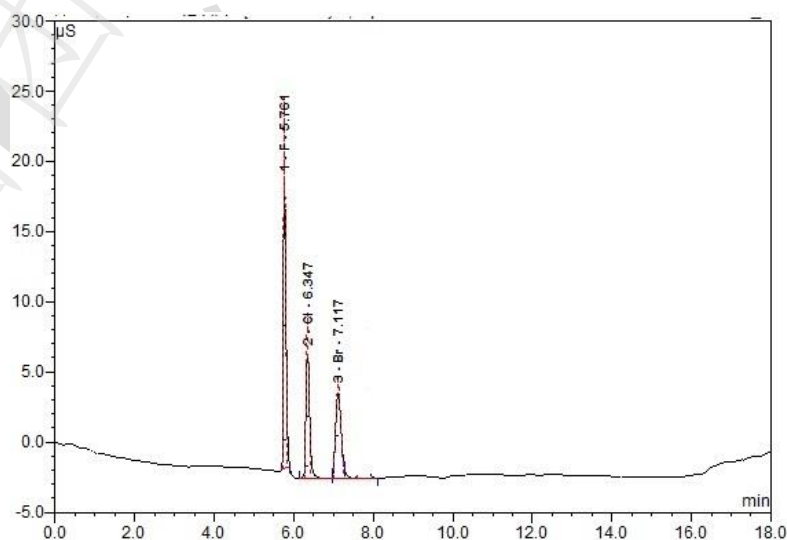
$$C_t = \sum C_i \dots\dots\dots (G.3)$$

式中:

C_t —— 氢气中总卤化物含量 (mol/mol);

C_i —— 氢气中某卤离子含量 (mol/mol);

G.7 标准谱图



图G.1 标准物质谱图