



# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

## 质子交换膜燃料电池汽车用氢气 一氧化碳、二氧化碳 气相色谱法

Determination of carbon monoxide and carbon dioxide in hydrogen for proton exchange membrane fuel cell vehicles — Gas chromatography method

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

目 录

前 言 ..... III

1 范围 ..... 4

2 规范性引用文件 ..... 4

3 术语和定义 ..... 4

4 方法原理 ..... 4

5 试剂与材料 ..... 4

    5.1 氦气 ..... 4

    5.2 气体标准物质 ..... 5

6 仪器与设备 ..... 5

    6.1 气相色谱仪 ..... 5

    6.2 色谱柱 ..... 5

    6.3 检测器 ..... 5

7 样品 ..... 5

    7.1 采样准备 ..... 5

    7.2 采样 ..... 5

    7.3 样品储存 ..... 5

8 试验步骤 ..... 5

    8.1 操作条件设置 ..... 5

    8.2 检测器稳定 ..... 5

    8.3 进样 ..... 6

    8.4 校准样品分析 ..... 6

    8.5 样品分析 ..... 6

9 试验数据处理 ..... 6

    9.1 定量分析 ..... 6

    9.2 结果表示 ..... 7

10 报告 ..... 7

11 准确度 ..... 7

    11.1 精密度 ..... 7

    11.2 正确度 ..... 7

12 质量控制 ..... 7

    12.1 概述 ..... 7

12.2 质量控制程序 .....	7
12.3 质量控制要求 .....	8
13 注意事项 .....	8
附 录 A （资料性） 测定一氧化碳、二氧化碳典型气相色谱系统流程、操作条件示例 .....	9
A.1 配置氦离子检测器的气相色谱系统流程图 .....	9
A.2 色谱柱 .....	9
A.3 操作条件 .....	10
A.4 典型色谱图 .....	10
附 录 B （资料性） 方法正确度 .....	11
B.1 概述 .....	11
B.2 正确度统计 .....	11
参考文献 .....	12

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国氢能标准化技术委员会（SAC/TC309）提出并归口。

本文件起草单位：中石化石油化工科学研究院有限公司、

本文件主要起草人：

# 质子交换膜燃料电池汽车用一氧化碳、二氧化碳的测定 气相色谱法

**警示**—氢气是一种易燃易爆气体。本文件不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本文件前，使用者有责任制定相应的安全和保护措施，明确其限定的适用范围，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本文件规定了采用气相色谱法测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中一氧化碳和二氧化碳含量的试验方法，包括方法原理、试剂与材料、仪器与设备、样品、试验步骤、试验数据处理、报告、准确度、质量控制等内容的具体要求。

本文件适用于质子交换膜燃料电池汽车用氢气中一氧化碳和二氧化碳含量的测定。各类用途氢气中一氧化碳和二氧化碳含量的测定也可参照本文件。

本文件一氧化碳测定范围 $0.05\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $10\ \mu\text{mol/mol}$ ，检出限 $0.05\ \mu\text{mol/mol}$ ；二氧化碳测定范围 $0.05\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $10\ \mu\text{mol/mol}$ ，检出限 $0.05\ \mu\text{mol/mol}$ 。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 5274.1 气体分析 校准用混合气体的制备 第1部分：称量法制备一级混合气

GB/T 37244 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气

GB/T XXXX 质子交换膜燃料电池用氢气采样规范

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 方法原理

将试样通入气相色谱仪，氢气中一氧化碳、二氧化碳经不同色谱柱分离后进入氦离子化检测器进行检测。采用外标法定量。

## 5 试剂与材料

### 5.1 氦气

载气、通过放电区气体：纯度 >99.999%。必须配备至少一台氦气纯化器。

阀体驱动气、阀保护气、电子流量控制部件的保护气：纯度≥99.999%。

## 5.2 气体标准物质

5.2.1 应用市售有证气体标准物质，生产商应具备按照 GB/T 5274.1 方法配制气体标准物质能力和资质。宜优先采购有国家级证书的气体标准物质。

5.2.2 建议至少配制含两个不同浓度水平的一氧化碳、二氧化碳气体标准物质，平衡气为氢气。其中，一氧化碳与二氧化碳的一个浓度宜与 GB/T 37244 规定的技术指标浓度相近。

## 6 仪器与设备

### 6.1 气相色谱仪

任何有质量保证，可配置阀进样部件和氢离子化检测器、配有数据处理系统的气相色谱仪均可使用。满足要求的气相色谱系统分析流程见附录A。

### 6.2 色谱柱

通常情况下，使用二乙烯基苯和苯乙烯共聚物为固定相的色谱柱测定二氧化碳。使用分子筛为固定相的色谱柱分析一氧化碳。色谱柱规格参数见附录A。

### 6.3 检测器

氢离子化检测器技术指标应符合或优于以下要求。

——线性范围大于 $10^5$ ；

——最小检出量低至 $10^{-12}$ g。

## 7 样品

### 7.1 采样准备

应采用耐压大于12.4 MPa不锈钢瓶采集氢气样品，燃料电池用氢气采样钢瓶不得与其他气体采样钢瓶混用。

### 7.2 采样

燃料电池用氢气采样应符合GB/T XXXX《质子交换膜燃料电池汽车用氢气采样规程》的要求及所在地、采样现场相关安全规范。

### 7.3 样品储存

样品宜在采集后7天内完成检测。

## 8 试验步骤

### 8.1 操作条件设置

色谱仪操作条件应根据分析流程的工作原理进行设置。按照附录A的分析流程和色谱操作条件设置色谱仪参数。

### 8.2 检测器稳定

按照仪器说明书要求，通入一定流量的放电气（氦气）至检测器，等待检测器响应值降至可正常测量的允许范围。响应值越低说明氦气纯度越高、系统洁净度和密封性越好。

### 8.3 进样

#### 8.3.1 一般要求

采样钢瓶或标准物质用气瓶与进样口连接应按照气体接触面积尽量小，连接距离尽量短的原则。宜选用针阀作为气体流量调节阀，连接管线宜选用不锈钢管。

#### 8.3.2 进样方式

进样方式可采用恒定流量吹扫进样和间歇吹扫进样：

——当采用恒定流量吹扫进样方式时，在整个分析序列执行期间，样品气体流量应保持稳定，且越稳定越好。推荐的流量宜为 80 mL/min～100 mL/min 范围内某一固定值。

——当采用间歇吹扫进样方式时，应使用稳定流量吹扫进样管线和阀至少 2 min 后进样。推荐的流量为 80 mL/min～100 mL/min 范围内某一固定值。

#### 8.3.3 在测量校准样品和样品时，应使用相同进样方式和流量控制参数。

注：建议在样品吹扫出口连接数字式流量计。

### 8.4 校准样品分析

至少连续测定5次气体标准物质，直到连续测定过程中一氧化碳和二氧化碳响应值不出现单向漂移，且最后相邻两次测定的待测组分峰面积的相对偏差不大于5%，记录最后两次测定各组分的峰面积，取平均值作为校准浓度点对应的峰面积。典型色谱图见附录A中图A.2。建议每天进行此校准分析。

### 8.5 样品分析

用与校准样品完全相同的分析条件，平行测定样品至少5次，至最后相邻两次测定的待测组分峰面积的相对偏差不大于5%，记录最后两次测定各组分的峰面积，取其平均值作为样品测量的峰面积。

## 9 试验数据处理

### 9.1 定量分析

采用外标法进行组分定量分析。按照公式（1）计算一氧化碳、二氧化碳摩尔分数。

$$\varphi_x = \frac{\varphi_s \times A_x}{A_s} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$\varphi_x$ ——样品中一氧化碳或二氧化碳摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$A_x$ ——样品中一氧化碳或二氧化碳的峰面积；

$\varphi_s$ ——气体标准物质中一氧化碳或二氧化碳摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$A_s$ ——气体标准物质中一氧化碳或二氧化碳峰面积。

9.2 结果表示

在0.05 μmol/mol～10 μmol/mol的测量范围内，一氧化碳和二氧化碳测量结果有效数字位数，应与气体标准物质中相应组分浓度的有效数字位数相同。

对于测量结果低于测量范围下限浓度或未检出组分的样品，报告测量结果小于0.05 μmol/mol；

10 报告

- 报告应说明
- 样品信息的全部说明，例如名称、批号、采样地点、采样时间、采样量、采样压力等；
  - 测定中观察到的任何异常现象及其说明；
  - 测定结果；
  - 本标准中未列出的任何操作细节

11 准确度

11.1 精密度

11.1.1 重复性

同一操作者，在同一实验室，使用同一仪器，按照相同的试验方法，对同一样品进行连续测定，所得两个试验结果之差不应超过表1中方法的重复性限值。

11.1.2 再现性

不同操作者，在不同实验室，使用不同的仪器，按照相同的试验方法，对同一样品分别进行测定，所得两个单一、独立的试验结果之差不应超过表1中方法再现性限值。

表1 精密度

组分	浓度范围（μmol/mol）	重复性 r（μmol/mol）	再现性 R（μmol/mol）
一氧化碳	0.05～10	0.02433x <sup>0.5369</sup>	0.1188x <sup>1.0239</sup>
二氧化碳	0.05～10	0.01843x <sup>0.5424</sup>	0.1162x <sup>0.5424</sup>

11.2 正确度

照附录B的正确度测定方法。对来自10个实验室0.05μmol/mol～10μmol/mol 浓度水平的一氧化碳和二氧化碳进行测定，各实验室测量值与标准物质标准值相对偏差统计结果见附录B中表B.1。

12 质量控制

12.1 概述

作为质量保证与控制流程的一个环节，方法建立之初，主要操作条件发生改变，仪器维修、部件更换时，应进行质量控制检查。

12.2 质量控制程序



使用除校准样品以外,测量范围内1~2个浓度水平一氧化碳、二氧化碳气体标准物质作为质控样品,按照与样品相同测试过程及条件进行检测。

### 12.3 质量控制要求

对每一个质控样品平行测定两次,两次测定结果的差值应符合方法重复性要求,两次测定结果的平均值与标准物质标准值的相对偏差应在方法正确度统计数据的范围内。

## 13 注意事项

13.1 实验环境周围无含高浓度目标组分样干扰。

13.2 系统适宜于氢气中  $\mu\text{mol}$  级一氧化碳、二氧化碳检测,不适宜非氢气基质样品检测,不适宜氢气中百分数量级一氧化碳、二氧化碳的检测。

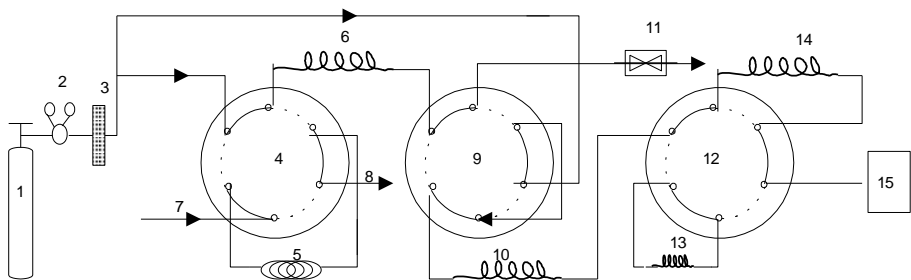
13.3 仪器应尽可能不间断不停机,频繁开关机会导致仪器状态不稳。

13.4 设置多余氢气外排出口,不可与其他可燃性气体混合排放。

附 录 A  
(资料性)

测定一氧化碳、二氧化碳典型气相色谱系统流程、操作条件示例

A.1 配置氦离子检测器的气相色谱系统流程图



标引序号说明：

- 1——氦气载气钢瓶；
- 2——钢瓶减压阀；
- 3——氦气纯化器；
- 4——六通阀（阀1）；
- 5——定量环；
- 6——色谱柱1；
- 7——样品气入口；
- 8——样品气出口；
- 9——六通阀（阀2）；
- 10——色谱柱2；
- 11——针阀
- 12——六通阀（阀3）
- 13——平衡柱
- 14——色谱柱3
- 15——氦离子化检测器

图A.1 系统流程示意图

A.2 色谱柱

色谱柱1：HP-PLOT Q柱，长度30 m，内径0.53 mm；

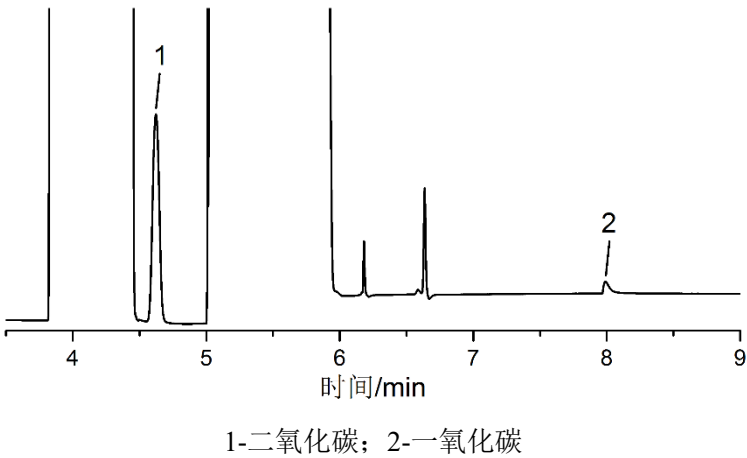
色谱柱2: HP PLOT Q柱, 长度30 m, 内径0.53 mm;  
色谱柱3: 分子筛柱, 长度30 m, 内径0.53 mm;  
平衡柱: 弹性石英毛细柱管, 长0.59m, 内径0.18mm。

A. 3 操作条件

表A.1 典型色谱分析条件

参数	设定值
定量环	0.5mL
色谱柱升温程序	35℃, 保持 4min, 5℃/min ,终温 60℃
色谱柱控制模式	恒定流速 15mL/min
氦离子化检测器	温度 100℃ 氦气流速 30mL/min
阀事件	阀 1     0.01min 开启
	阀 1     0.5min 关闭
	阀 2     1.62min 开启
	阀 2     2.6min 关闭
	阀 3     4.45min 开启
	阀 3     5min 关闭
载气	氦气

A. 4 典型色谱图



图A.2 氢气中一氧化碳和二氧化碳典型色谱图

附 录 B  
(资料性)  
方法正确度

B.1 概述

参考ISO 21087对方法正确度规定，本文件采用测量值与标准值的相对偏差确定方法正确度，计算方法见公式（B.1）

$$B = \frac{\overline{X} - X_s}{X_s} \times 100 \tag{B.1}$$

式中：

$\overline{X}$ ——标准物质测量的平均值，单位为摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$X_s$ ——标准物质标准值，单位为摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$B$ ——相对误差，%。

B.2 正确度统计

对 10 个实验室一氧化碳、二氧化碳测量范围内正确度统计结果见表 B.1。

表B.1 方法正确度

组分	标准物质理论值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对偏差范围 (%)
一氧化碳	10	-13.99~0.57
	5	-9.80~0.85
	1	-1.76~0.39
	0.5	-6.23~2.88
	0.2	-6.82~8.53
	0.1	-6.38~21.25
	0.05	-10.30~27.73
二氧化碳	10	-13.99~0.57
	5	-9.80~0.85
	2	-1.76~0.39
	0.5	-6.23~2.88
	0.2	-6.82~8.53
	0.1	-6.38~21.25
	0.05	-10.30~27.73

## 参考文献

- [1] GB/T 3634.2 氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢
- [2] GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- [3] GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮
- [4] GB/T 28726 气体分析 氮离子化气相色谱法
- [5] GB/T 30431 实验室气相色谱仪