



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 无机卤化物、甲酸的测定 离子色谱法

Determination of inorganic halogenated compounds and formic acid in hydrogen for proton exchange membrane fuel cell vehicles—ion 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 次

前 言 II

1 范围 3

2 规范性引用文件 3

3 术语和定义 3

4 方法原理 3

5 试剂与材料 3

6 仪器和设备 4

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

9 试验数据处理 8

10 试验报告 9

11 精密度 9

 11.1 概述 9

 11.2 重复性 9

 11.3 再现性 9

12 质量保证和控制 10

 12.1 一般要求 10

 12.2 质量控制程序 10

 12.3 质量控制要求 10

13 注意事项 11

附 录 A （资料性） 离子色谱操作条件及淋洗液洗脱程序示例..... 12

参考文献 13

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/TC 309）提出并归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

质子交换膜燃料电池汽车用氢气

无机卤化物、甲酸的测定 离子色谱法

警告：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

本文件规定了用离子色谱法测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中氯化氢、氯气、溴化氢、甲酸的原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、试验步骤、试验数据处理、试验报告和精密度。

本文件适用于质子交换膜燃料电池汽车用氢气中氯化氢、氯气、溴化氢、甲酸的检测，其他用途氢气中氯化氢、氯气、溴化氢、甲酸的检测也可参照本文件。氢气中无机卤化物、甲酸体积分数的测定范围为 $0.025\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $0.5\ \mu\text{mol/mol}$ 。当采样体积为 $100\ \text{L}$ 、吸收液体积为 $10\ \text{mL}$ 、室温 25°C 时，氯化氢、氯气、溴化氢、甲酸的检出限分别为 $0.014\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.007\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.002\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.001\ \mu\text{mol/mol}$ 。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T XXX 质子交换膜燃料电池汽车用氢气采样规程

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

氢气样品中无机卤化物、甲酸被去离子水或碱性溶液吸收后生成卤离子和甲酸根离子，经阴离子色谱柱交换分离，电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

5 试剂与材料

5.1 试剂

5.1.1 五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 优级纯。

5.1.2 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

5.1.3 碳酸钠 (Na_2CO_3): 优级纯。

5.1.4 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 优级纯。

5.2 实验用水

符合标准 GB/T 6682 I 级试剂水的要求, 且电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的去离子水。

5.3 标准溶液

5.3.1 氯化物贮备液: $\rho(\text{Cl}^-) = 1000\text{ mg/L}$ 。

5.3.2 溴化物贮备液: $\rho(\text{Br}^-) = 1000\text{ mg/L}$ 。

5.3.3 甲酸贮备液: $\rho(\text{HCOO}^-) = 1000\text{ mg/L}$ 。

5.4 标准气体

5.4.1 氯化氢气体标准物质: $\varphi(\text{HCl}) = 0.05\text{ }\mu\text{mol/mol}$, 可由高浓度有证标准物质稀释制备。

5.4.2 甲酸气体标准物质: $\varphi(\text{HCOOH}) = 0.1\text{ }\mu\text{mol/mol}$, 可由高浓度有证标准物质稀释制备。

5.5 溶液配制

5.5.1 碱性溶液: $c(\text{NaOH}) = 200\text{ mg/L}$, $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 5\text{ mg/L}$ 。准确称取 0.2 g 氢氧化钠和 0.0111 g 五水合硫代硫酸钠, 溶于适量水中, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水定容混匀, 临用现配。

5.5.2 氢氧根淋洗液: 由淋洗液自动电解发生器在线生成。

5.5.3 碳酸根淋洗液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5.0\text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3) = 0.2\text{ mmol/L}$ 。准确称取 0.53 g 碳酸钠和 0.0168 g 碳酸氢钠, 溶于适量水中, 移入 1000 mL 容量瓶, 用水定容混匀。

5.5.4 混合标准溶液: 移取 1 mL 氯化物贮备液、溴化物贮备液和甲酸贮备液, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水定容混匀, 获得目标离子质量浓度各为 10 mg/L 的混合标准溶液, 临用现配。

5.5.5 标准系列溶液: 分别移取 0 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL 混合标准溶液, 置于一组 100 mL 容量瓶中, 用水定容摇匀, 获得质量浓度为 0 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.8 mg/L、1.0 mg/L 的标准系列溶液。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪: 配有电导检测器, 基线噪声 $\leq 0.005\text{ }\mu\text{S}$ 或 $\leq 2\%\text{FS}$, 基线漂移 $\leq 0.10\text{ }\mu\text{S}/30\text{ min}$ 或 $\leq 20\%\text{FS}/30\text{ min}$ 。

- 6.2 阴离子色谱柱：直径 4mm，长度 250 mm，基质为二乙烯基苯/乙基乙烯苯聚合物或苯乙烯/二乙烯基苯聚合物或聚乙烯醇，具有季铵功能团，目标离子的分离度不低于 1.5。
- 6.3 纯水机：能够生产符合实验用水（5.2）要求的水处理设备。
- 6.4 气体稀释仪：可稀释倍数为 20~400 倍，所有管路内壁和连接部件都需经过惰性化处理。
- 6.5 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。
- 6.6 冲击式吸收瓶：容量 25 mL，精确至 0.1 mL。
- 6.7 流量计：（0~1）L/min，流量准确度相对偏差 $\leq 1\%$ 。
- 6.8 容量瓶：100 mL，1000 mL。
- 6.9 刻度吸管：2 mL，5 mL，10 mL。
- 6.10 天平：感量为 0.0001 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 XXX 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

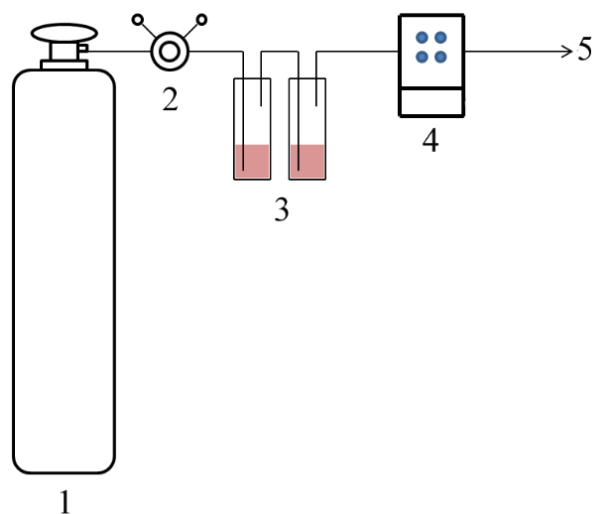
样品宜在采集后 7 天内完成检测。

8 试验步骤

8.1 样品制备

8.1.1 吸收

按照图 1，连接氢气采样瓶与吸收装置。



标引序号说明：

- 1—氢气采样瓶或其他氢源；
- 2—减压阀；
- 3—冲击式吸收瓶；
- 4—流量计；
- 5—气体出口。

图 1 氢气吸收装置图

8.1.2 清洗

串联两支不装吸收液的冲击式吸收瓶，用样品以 0.5 L/min 的采样流量对采样装置吹扫 20 min，以去除管路中残留的气体。

8.1.3 待测样品制备

用去离子水或碱性溶液作为吸收液，串联两支各装 10 mL 吸收液于冲击式吸收瓶，以 0.5 L/min 的采样流量，采集 200 min，采样体积为 100 L。取下吸收瓶摇匀待测，分别记录吸收液剩余体积。

注 1：对于可能含有氯气杂质如氯碱制氢等工艺生产的氢气或未知来源的氢气，吸收液应使用碱性溶液。

8.1.4 空白样品制备

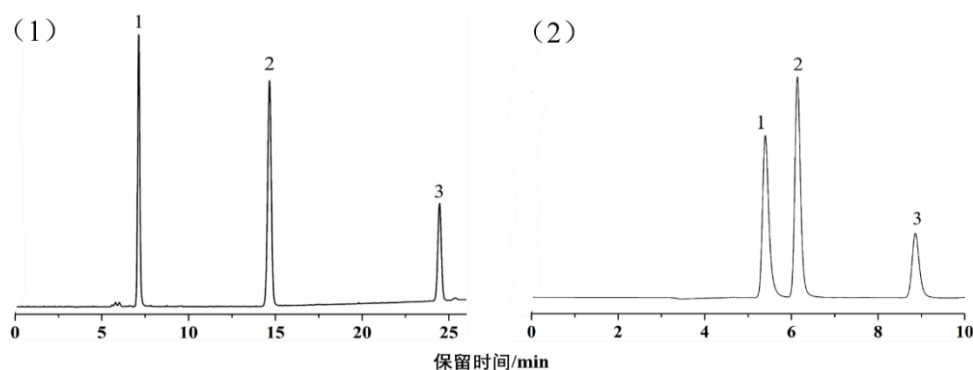
取同批次、装有同体积去离子水或碱性溶液的吸收瓶摇匀待测。

8.2 仪器准备

根据仪器型号及配置优化测量条件或参数，可根据待测样品的基体及组成优化淋洗液浓度。典型离子色谱操作条件参考附录 A 表 A.1，典型淋洗液洗脱程序见附录 A 表 A.2。

8.3 标准曲线建立

分别取 2 mL 按 5.5.5 配制的 6 个浓度水平的标准系列溶液，从低浓度到高浓度依次进样，以目标离子的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。含有甲酸根离子、氯离子和溴离子的色谱图见图 2。甲酸根离子、氯离子和溴离子的标准曲线见图 3。标准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新绘制标准曲线。



标引序号说明：

1—甲酸根离子；

2—氯离子；

3—溴离子。

图 2 含有甲酸根离子、氯离子和溴离子的标准色谱图

(1) 氢氧根梯度淋洗；(2) 碳酸根等度淋洗

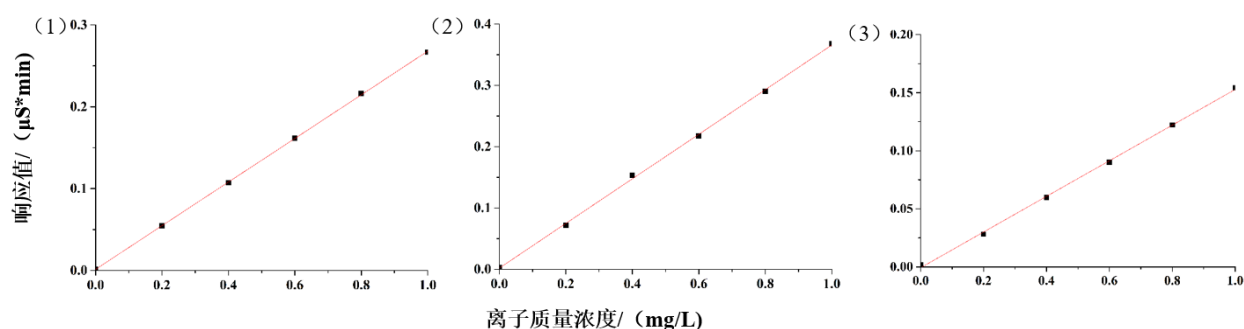


图 3 目标离子的标准曲线

(1) 甲酸根离子；(2) 氯离子；(3) 溴离子

8.4 空白测定

取 2 mL 空白样品注入离子色谱仪，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件测定甲酸根离子、氯离子和溴离子含量。空白样品中 3 种目标离子的测定值均应低于 0.1 mg/L，否则应查找原因或重新采集空白样品。

8.5 试样测定

取 2 mL 待测样品注入离子色谱仪，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件测定甲酸根离子、氯离子和溴离子含量。当样品中甲酸根离子、氯离子和溴离子超出标准曲线绘制范围（此时氢气中无机卤化物和甲酸的体积分数分别大于 0.07 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.05 $\mu\text{mol/mol}$ ），应用水稀释后重新测定。第二支吸收瓶中离子含量应小于第一支吸收瓶的 25%。

9 试验数据处理

9.1 氢气中无机卤化物的体积分数（以卤离子计）按照公式（1）、（2）计算：

$$\varphi_{\text{无机卤化物}} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 - 2 \times 10 \times \rho_{0Cl}}{V_{nd}} \times \frac{V_m}{M_{Cl}} + \frac{\rho_3 V_1 + \rho_4 V_2 - 2 \times 10 \times \rho_{0Br}}{V_{nd}} \times \frac{V_m}{M_{Br}} \dots\dots (1)$$

$$V_{nd} = \frac{V \times P \times 273.15}{101.325 \times (273.15 + t)} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\varphi_{\text{无机卤化物}}$ ——氢气中无机卤化物的体积分数，单位为微摩尔每摩尔（ $\mu\text{mol/mol}$ ）；

ρ_1 ——第一支吸收瓶试样制备的试样中氯离子浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

V_1 ——第一支吸收瓶试样制备的试样体积，单位为毫升（ mL ）；

ρ_2 ——第二支吸收瓶试样制备的试样中氯离子浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

V_2 ——第二支吸收瓶试样制备的试样体积，单位为毫升（ mL ）；

ρ_{0Cl} ——空白样品中氯离子浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

V_m ——标准状态下气体摩尔体积，单位为升每摩尔（ L/mol ）；

ρ_3 ——第一支吸收瓶试样制备的试样中溴离子浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

ρ_4 ——第二支吸收瓶试样制备的试样中溴离子浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

ρ_{0Br} ——空白样品中溴离子浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

V_{nd} ——标准状态下（101.325 kPa，273.15 K）采样体积，单位为升（ L ）；

M_{Cl} ——氯离子摩尔质量，单位为克每摩尔（ g/mol ）；

M_{Br} ——溴离子摩尔质量，单位为克每摩尔（ g/mol ）；

V ——实际采样体积，单位为升（ L ）；

P ——实际采样时大气压，单位为千帕（ kPa ）；

t ——实际采样温度，单位为摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）。

9.2 氢气中甲酸的体积分数按照公式（3）计算：

$$\varphi_{\text{甲酸}} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 - 2 \times 10 \times \rho_0}{V_{nd}} \times \frac{V_m}{M_{HCOO}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\varphi_{\text{甲酸}}$ ——氢气中甲酸的体积分数，单位为微摩尔每摩尔 ($\mu\text{mol/mol}$)；

ρ_1 ——第一支吸收瓶试样制备的试样中甲酸根离子浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V_1 ——第一支吸收瓶试样制备的试样体积，单位为毫升 (mL)；

ρ_2 ——第二支吸收瓶试样制备的试样中甲酸根离子浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V_2 ——第二支吸收瓶试样制备的试样体积，单位为毫升 (mL)；

ρ_0 ——空白样品中甲酸根离子浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V_m ——标准状态下气体摩尔体积，单位为升每摩尔 (L/mol)；

V_{nd} ——标准状态下 (101.325 kPa, 273.15 K) 采样体积，单位为升 (L)；

M_{HCOO} ——甲酸根离子摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)；

9.3 测定结果精确到 $0.01 \mu\text{mol/mol}$ 。

10 试验报告

试验报告至少应包括以下内容：

- 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；
- 方法标准；
- 测定结果。

11 精密度

11.1 概述

按照GB/T 6683方法的要求，通过8个实验室，对18个体积分数范围为 $0.025 \mu\text{mol/mol}$ ~ $0.5 \mu\text{mol/mol}$ 的无机卤化物、甲酸试样的试验结果进行了统计计算，确定了方法的精密度。用下述规则判断结果的可靠性（95%置信水平）。

11.2 重复性

在同一实验室，使用同一仪器，按照相同的方法，对同一试样进行测定所得的两个连续试验结果之差不应超过按表 1 计算得到的数值。

11.3 再现性

不同操作者，在不同实验室，使用不同的仪器，按照相同的方法，对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差不应超过按表1计算得到的数值。

表1 氢气中无机卤化物、甲酸测定的重复性和再现性

单位：μmol/mol

组分	重复性 (r)	再现性 (R)
氯化氢	0.0420X ^{0.8134}	0.1667X ^{0.8134}
氯气	0.0529X ^{0.8522}	0.1947X ^{0.8522}
甲酸	0.0445X ^{1.0866}	0.3067X ^{1.0866}
注：X 为两次测定结果体积分数的平均值，单位为微摩尔每摩尔 (μmol/mol)。		

12 质量保证和控制

12.1 一般要求

方法建立之初、主要操作条件发生改变、仪器设备部件维修更换时，或根据实验室质量管理规范要求，定期进行质量控制检查。

12.2 质量控制程序

12.2.1 氯化氢待测样品的制备

采用气体稀释仪制备体积分数为 0.05 μmol/mol 的氯化氢气体标准物质，将其作为氯化氢质控样品，串联两支各装 10 mL 去离子水于冲击式吸收瓶，以 0.5 L/min 的采样流量，采集 160 min，采样体积为 80 L。取下吸收瓶摇匀待测，分别记录吸收液剩余体积。

12.2.2 甲酸待测样品的制备

采用气体稀释仪制备体积分数为 0.1 μmol/mol 的甲酸气体标准物质，将其作为甲酸质控样品，串联两支各装 10 mL 去离子水于冲击式吸收瓶，以 0.5 L/min 的采样流量，采集 50 min，采样体积为 25 L。取下吸收瓶摇匀待测，分别记录吸收液剩余体积。

12.2.3 测试

取 2 mL 氯化氢待测样品或甲酸待测样品注入离子色谱仪，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件测定氯离子或甲酸根离子含量，按照 8.1 和 8.2 计算氯化氢质控样品和甲酸质控样品的体积分数。

12.3 质量控制要求

12.3.1 重复性要求

对氯化氢质控样品或甲酸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。

12.3.2 吸收效率要求

吸收效率为氯化氢质控样品或甲酸质控样品体积分数的计算值和理论值之比，氯化氢吸收效率应大于80%，甲酸吸收效率应大于70%。

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 氢气样品保存时应远离热源。

13.3 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)

离子色谱操作条件及淋洗液洗脱程序示例

A. 1 离子色谱操作条件

表 A. 1 典型离子色谱操作条件

项目	氢氧根淋洗液条件	碳酸根淋洗液条件
柱温箱温度/℃	30	25
检测池温度/℃	35-40	35-40
淋洗液流速/(mL/min)	0.8	0.8
进样体积/μL	25-100	25-100
抑制器	膜抑制，抑制器电流 75-90 mA	柱抑制
淋洗液	氢氧根淋洗液，梯度淋洗	碳酸根淋洗液：5.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 0.2 mmol/L，等度淋洗

A. 2 淋洗液洗脱程序

表 A. 2 典型淋洗液洗脱程序

时间/min	OH ⁻ 浓度/（mmol/L）		时间/min	碳酸根浓度/（mmol/L）
0	5			
10	5			
35	30			
48	30		0-45	5.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ +0.2 mmol/L NaHCO ₃ ， 等度淋洗
49	5			
60	5			

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 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮
- 3 GB/T 37244 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气
