



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 含硫化化合物、甲醛和有机卤化物测定 气相色谱法

Determination of sulfur compounds, formaldehyde and organic halides in hydrogen for proton exchange membrane fuel cell vehicles - Gas chromatography method

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(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..... III

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 方法原理..... 1

5 试剂与材料..... 2

 5.1 气体..... 2

 5.2 气体标准物质..... 2

 5.3 液氮..... 2

6 仪器设备..... 2

 6.1 系统..... 2

 6.2 气体浓缩仪..... 3

 6.3 气相色谱系统..... 3

 6.4 气体稀释仪..... 3

7 分析系统性能验证..... 4

 7.1 概述..... 4

 7.2 硫化学发光检测器(SCD)验证..... 4

 7.3 质谱检测器（MSD）验证..... 4

8 样品..... 4

 8.1 采样钢瓶..... 4

 8.2 采样..... 4

 8.3 样品储存..... 4

9 试验步骤..... 5

 9.1 操作条件..... 5

 9.2 准备..... 5

 9.3 样品导入..... 5

 9.4 样品预测定..... 5

 9.5 校准..... 5

 9.6 空白测定..... 6

 9.7 样品测定..... 6

10 试验数据处理..... 6

 10.1 定性分析..... 6

 10.2 定量分析..... 6

 10.3 总硫..... 7

 10.4 总有机卤化物..... 7

 10.5 结果表示..... 8

11 精密度和正确度..... 8

 11.1 精密度..... 8

 11.2 正确度..... 9

12 质量保证和控制..... 9

 12.1 一般要求..... 9

 12.2 质量控制过程..... 9

13 试验报告..... 10

14 注意事项..... 10

附录 A （资料性） 浓缩仪参数和操作条件 11

 A.1 典型浓缩仪参数和操作条件 11

附录 B （资料性） 典型气相色谱参数和操作条件 13

 B.1 典型气相色谱参数和操作条件 13

 B.2 定性定量参数..... 13

附录 C （资料性） 不同浓度校准样品制备方法 15

 C.1 制备原则 15

 C.2 不同稀释浓度、不同浓缩体积制备方法示例 15

 C.3 恒定稀释浓度、不同浓缩体积制备方法示例 15

 C.4 不同稀释浓度、恒定浓缩体积制备方法示例 15

附录 D （资料性） 方法检出限确定 16

 D.1 方法检出限..... 16

 D.2 检出限测试过程示例 16

参 考 文 献..... 18

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 含硫化合物、甲醛和有机卤化物 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

本文件规定了采用预浓缩/气相色谱-硫化学发光和质谱检测法测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中含硫化合物、甲醛和有机卤化物组成和含量的试验方法，包括：方法原理、试剂与材料、仪器设备、分析系统性能验证、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度和正确度、质量保证和控制、试验报告等内容的具体要求。

本文件适用于质子交换膜燃料电池汽车用氢气中含硫化合物、甲醛和有机卤化物的测定，工业氢、高纯氢和超纯氢中含硫化合物、甲醛和有机卤化物的测定也可参照本文件。

本文件含硫化合物测定范围：0.1 nmol/mol～10 nmol/mol，硫化氢检出限为0.01 nmol/mol。甲醛测定范围：1 nmol/mol～400 nmol/mol，检出限为0.1 nmol/mol。有机卤化物测定范围：1 μmol/mol～100 μmol/mol，一氯甲烷检出限为0.5 nmol/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体

GB/T 5275.6 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第6部分：临界锐孔

GB/T 6683.1 石油及相关产品 测量方法与结果精密度 第1部分：试验方法精密度数据的确定

GB/T 43361 气体分析 道路车辆用质子交换膜燃料电池氢燃料分析方法的确认

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

将试样通入气体浓缩仪以实现目标化合物的捕集和解析，解析后的样品被引入配有非极性毛细管色谱柱的气相色谱仪，经色谱柱分离后的待测组分通过分流组件及连接柱，一路进入硫化学发光检测器对含硫化合物进行检测，另一路进入质谱检测器对甲醛和有机卤化物进行检测，采用外标法定量。

5 试剂与材料

5.1 气体

- 5.1.1 氦气，纯度不低于 99.999%；
- 5.1.2 氢气，纯度不低于 99.999%。可以使用氢气发生器；
- 5.1.3 氧气：纯度不低于 99.999%；
- 5.1.4 空气：零级空气或压缩干燥空气。可以使用带净化器的空气发生器；
注1：每路气体应加装脱硫捕集阱和脱水、脱烃、脱氧过滤器；
注2：采用氢气高压瓶供氢气的系统应安装氢气泄露传感器。

5.2 气体标准物质

- 5.2.1 气体标准物质的量值的准确度是保证分析数据准确性的关键因素。应采用市售有证气体标准物质，生产商应具备按照 GB/T 5274.1 要求制备气体标准物质的能力和资质。
- 5.2.2 含硫化合物的混合标准物质宜包含如下组分：硫化氢、羰基硫、乙硫醇、二甲基硫醚、二硫化碳、噻吩、二甲基二硫醚，平衡气为氮气或氢气，也可以根据需要进行组分配制方案设计。
- 5.2.3 有机卤化物的混合标准物质宜包含如下组分：一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、三氯一氟甲烷、溴甲烷，平衡气氮气，也可以根据需要进行组分配制方案设计。
- 5.2.4 甲醛标准物质使用氮气为平衡气。

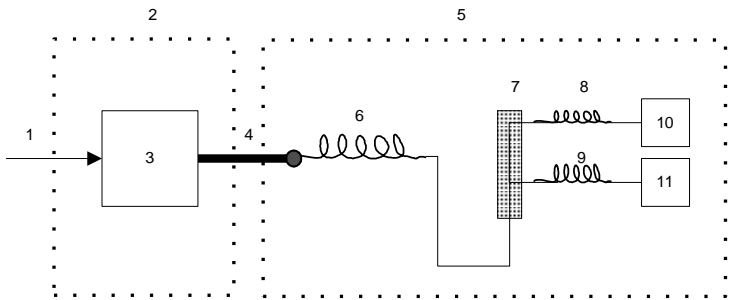
5.3 液氮

用作液氮制冷型浓缩仪的制冷剂。

6 仪器设备

6.1 系统

任何有质量保证，配置满足分析需求的浓缩仪、配置硫化化学发光检测器和质谱检测器的气相色谱均可使用。系统连接流程示意图见图1：



- 标引序号说明：
- 1——样品气入口；
 - 2——浓缩仪；
 - 3——捕集解析功能模块；
 - 4——已浓缩样品传输管线；
 - 5——气相色谱质谱联用仪；
 - 6——色谱分析柱；

- 7——分流组件；
- 8——连接柱1，含硫化合物的连接柱；
- 9——连接柱2，甲醛和有机卤化物的连接柱；
- 10——硫化学发光检测器（SCD）；
- 11——质谱检测器(MS)。

图1 系统连接流程示意图

注：系统也可以由一台单独配置硫化学发光检测器的气相色谱和一台气相色谱质谱联用仪构成。

6.2 气体浓缩仪

可使用液氮制冷或者电子制冷结合吸附剂方式的浓缩仪。应具备有效去除样品基质、自动定量取样、样品捕集和解析功能。所有管路内壁和连接部件都应经过惰性化处理。

6.3 气相色谱系统

6.3.1 气相色谱系统构成

应包括进样组件、柱箱、色谱柱、温度和压力调节系统以及硫化学发光检测器（SCD）、质谱检测器(MSD)和数据处理系统。

6.3.2 色谱柱

应能分离硫化氢、羰基硫、二甲基硫醚、乙硫醇、二硫化碳、噻吩、二甲基二硫醚、甲醛、一氯甲烷、二氯甲烷、四氯乙烯等化合物。宜使用内壁涂覆100%二甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱或其他等效色谱柱。

6.3.3 硫化学发光检测器（SCD）

含硫化合物的形态及含量检测应采用硫化学发光检测器（SCD）。

硫化学发光检测器（SCD）的技术指标至少应符合以下要求：

- 线性范围大于 10^4 ；
- 最小检出量小于 0.5 pgS/s ；
- 含硫化合物对烃类化合物的选择性大于 10^6 。

6.3.4 质谱检测器（MSD）

甲醛、有机卤化物的检测应采用质谱检测器（MSD）。

质谱检测器（MSD）应符合以下要求：

- 配置电子轰击离子源（EI），电离能量 70 eV ；
- 具备全扫描（SCAN）和选择离子检测（SIM）模式；
- 全扫描范围： $28\text{-}200 \text{ m/z}$ 。

6.4 气体稀释仪

6.4.1 宜用稀释装置对有证气体标准物质进行稀释，以得到与目标化合物测量浓度相近的低浓度校准样品。

6.4.2 实验室应选用符合 GB/T 5275.7 规定的稀释装置，气路、管路接头等与样品气接触的材质应经过惰性化处理。

6.4.3 稀释比范围宜在 2.5~2000 倍，流量重复性不大于 0.2%，稀释比误差不超过±2%。混合气出口压力或流量应满足浓缩仪进样系统指标要求。

6.4.4 稀释气可选用氮气，氦气或氢气。建议使用高纯氮气或高纯氦气，稀释气纯度不应低于 99.999%。

6.4.5 对不同类型气体，稀释仪应具有自动或手动流量校准功能。

7 分析系统性能验证

7.1 概述

为满足方法精密度和正确度要求，应定期评估分析系统性能。

7.2 硫化学发光检测器(SCD)验证

7.2.1 线性相关性

对测量范围内5~7个不同浓度水平的含硫化合物校准样品进行测试，根据最小二乘法作强制过原点的组分浓度与峰面积校准曲线。校准曲线应该呈线性，相关系数R²应不小于0.99。稀释仪不同稀释比的偏差，浓缩仪体积计量的偏差，色谱柱、SCD燃烧器的故障都将导致验证失败。日常使用期间，每7天或需要时验证一次。

7.2.2 等摩尔响应

SCD响应与硫元素质量成正比，组分以硫元素计的响应因子与羰基硫或二甲基硫醚的响应因子相对偏差应在30%以内。混合气体标准物质配制精度偏差，混合标准物质中组分的稳定性变化，浓缩仪对含硫化物的吸附效应，浓缩仪捕集解析效率的降低，SCD燃烧器的故障都将导致验证失败。日常使用期间，每半年验证一次。

7.3 质谱检测器（MSD）验证

7.3.1 线性相关性

对测量范围内5~7个不同浓度水平的甲醛、有机卤化物校准样品进行测试，根据最小二乘法作组分浓度与峰面积响应值的校准曲线，要求曲线强制过原点。校正曲线应该呈线性，相关系数R²应不小于0.99。日常使用期间，每月或需要时验证一次。

注：方法建立之初，仪器设备维修维护、操作条件变更、新采购气体标准物质时，须进行7.2和7.3验证试验。

8 样品

8.1 采样钢瓶

应使用内壁经硅烷化惰性化处理的不锈钢瓶，钢瓶承受压力应在12.4 Mpa以上。氢气采样钢瓶不应与其它气体采样钢瓶混用。

8.2 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，同时应符合所在地和采样现场相关安全规范。

8.3 样品储存

为避免待测组分由于吸附等原因导致其含量发生变化，样品宜在采集后三天内完成检测。

9 试验步骤

9.1 操作条件

多种操作条件都可用于氢气中含硫化合物、甲醛和有机卤化物的检测。不同工作原理浓缩仪操作条件见附录A，推荐的气相色谱参数及操作条件见附录B。

9.2 准备

浓缩仪、色谱仪开机后在设定的操作条件下稳定约8h，检查SCD和MS基线噪声无异常后开始分析序列。

9.3 样品导入

使用经惰性化处理的减压阀、惰性化处理1/8英寸不锈钢管线将试样导入浓缩仪进样口。

9.4 样品预测定

9.4.1 采用已设定操作条件测定样品，记录峰面积。根据最近一次校准试验的结果预估目标化合物浓度。

9.4.2 当样品预估浓度值高于校准系列中最低浓度点数值时，按照 9.5.1 或 9.5.2 进行校准。

9.4.3 当样品预估浓度值在目标化合物测量范围下限与方法检出限浓度之间时，按照 9.5.2 进行校准。校准点浓度为方法规定的目标化合物测定范围的最低浓度值。

9.4.4 当样品中未检测出目标化合物时，按照 9.5.3 进行试验。

9.5 校准

9.5.1 多点校准

9.5.1.1 校准样品准备

气体标准物质要求参见 5.2.2 和 5.2.3，各组分摩尔分数理论值可均为 1000 nmol/mol。在各目标化合物测量范围内，准备如表 1 所示不同浓度水平各目标化合物系列校准样品。

表1 不同浓度水平目标化合物校准序列

校准点	目标化合物		
	含硫化合物 校准点浓度值(nmol/mol)	甲醛 校准点浓度值 (nmol/mol)	有机卤化物 校准点浓度值(nmol/mol)
1	10	400	100
2	4	200	50
3	2	100	20
4	1	40	10
5	0.5	20	8
6	0.2	10	5
7	0.1	1	1

9.5.1.2 校准过程

选择表1中5~7个不同浓度水平校准点进行校准测试。校准样品制备方法见附录C。

分别以组分校准点浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立强制过原点的多点校准曲线方程，见公式（1）：

$$A_x = aY_x \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_x —— 目标化合物 校准序列中校准点的摩尔分数对应的峰面积；

a —— 由线性回归得到的校准曲线的斜率；

y_x —— 目标化合物 x 校准序列中校准点的摩尔分数，nmol/mol。

或按照公式（2）计算多点平均影响因子：

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{x(i)}}{A_{x(i)}} \right)}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

\overline{RF} —— 目标化合物x的平均响应因子；

$A_{x(i)}$ —— 目标化合物x校准范围内第i个校准点峰面积；

$y_{x(i)}$ —— 目标化合物x校准范围内第i个校准点浓度，nmol/mol；

n —— 目标化合物x的校准点个数。

9.5.2 单点校准

对7天内已通过验证试验、运行状态稳定的系统，可使用公式（2），此时n的取值为1。校准点浓度值应与样品预估浓度值接近。

9.5.3 未检出组分样品处理

应配制方法检出限浓度点的样品进行测试，在检出限浓度点的分析谱图中，应能清晰识别谱图中目标化合物组分，各组分的信噪比应大于2。检出限的确定方法见附录D。

9.6 空白测定

在样品测试前或者需要时，应采用氢气或氦气对系统流路进行吹扫，并使用与样品分析相同试验条件进行空白试验，确保组分残存低于目标化合物方法检出限，不影响样品测定。

9.7 样品测定

应用与校准样品相同分析条件，每个样品重复测定两次，两次测定的各组分峰面积的相对偏差应在10%之内，记录各组分峰面积平均值。

10 试验数据处理

10.1 定性分析

含硫化物、有机卤化物根据保留时间定性，甲醛根据特征离子定性。典型分析谱图见附录C。

10.2 定量分析

10.2.1 选择原则

根据使用的校准方式选择定量方法。

10.2.2 校准曲线法：读取式（1）校准曲线方程的斜率，按照公式（3）计算样品中目标化合物摩尔分数。

$$\varphi_x = a_x^{-1} \times A_x \dots\dots\dots (3)$$

式中：

φ_x —— 目标化合物x的摩尔分数，nmol/mol；

A_x —— 目标化合物x的峰面积；

a_x —— 目标化合物x的校准曲线方程斜率。

10.2.3 平均响应因子法：读取式（2）中目标化合物的平均响应因子，按照公式（4）计算目标化合物摩尔分数。

$$\varphi_x = A_x \times \overline{RF}_x \dots\dots\dots (4)$$

式中：

φ_x —— 目标化合物x的摩尔分数，nmol/mol；

A_x —— 目标化合物x的峰面积；

\overline{RF} —— 目标化合物x的平均响应因子。

10.2.4 单点校准法：按照公式（5）计算目标化合物摩尔分数。

$$\varphi_x = A_x \times \frac{\varphi_s}{A_s} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

φ_x —— 目标化合物x的摩尔分数，nmol/mol；

A_x —— 目标化合物x的峰面积；

φ_s —— 标准店s的摩尔分数，nmol/mol；

A_s —— 校准点s的峰面积。

10.3 总硫

10.3.1 以化合物计的含硫化合物总摩尔分数是所有已知和未知单个含硫化合物摩尔分数累加之和。未知含硫化合物的摩尔分数用二甲基硫醚的定量参数计算。

10.3.2 以硫计的含硫化合物总摩尔分数是所有已知和未知以硫计的含硫化合物摩尔分数累加之和。可按照公式（6）计算某个以硫计的含硫化合物摩尔分数。未知含硫化合物的硫的原子个数以1计，摩尔质量以二甲基硫醚的摩尔质量计。

$$\varphi_n = \frac{\varphi_x \times s \times 32.07}{M} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

φ_n —— 以硫计的含硫化合物摩尔分数，nmol/mol；

φ_x —— 以化合物计的含硫化合物摩尔分数，nmol/mol；

s —— 化合物中硫的原子个数；

M —— 含硫化合物的摩尔质量，g/mol，部分含硫化合物的摩尔质量参见附录D中表D.1；

注：硫元素的摩尔质量为32.07g/mol。

10.4 总有机卤化物

总有机卤化物浓度是所有单个有机卤化物摩尔分数累加之和。对于不含在标准物质列表中有有机卤化物，可用同类型组分的定量参数计算。

10.5 结果表示

试验结果表示应符合以下要求：

- 含硫化合物：测试结果表示为总含硫化合物摩尔分数，或表示为以硫计的总含硫化合物摩尔分数。也可以表示为单个含硫化合物的组成和含量。对于测量值不小于 1 nmol/mol 含硫化合物，精确到 1.0 nmol/mol。对于测量值小于 1 nmol/mol 含硫化合物，精确到 0.01 nmol/mol。
- 甲醛：测试结果表示为甲醛摩尔分数，精确到 1 nmol/mol。
- 有机卤化：测试结果表示为总有机卤化物摩尔分数，精确到 1 nmol/mol。
- 当样品在其对应化合物测定范围下限与方法检出限之间时，表示为测定值，同时应说明报告值超出方法精密度数据统计范围。
- 未检出目标化合物的样品，当通过方法检出限测试时，报告目标化合物摩尔分数小于方法检出限。否则，报告目标化合物小于方法测量范围的下限值。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

按照GB/T 6683的要求，对来自14个实验室试验结果经统计计算，确定了方法的精密度。按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

11.1.1 重复性

同一操作者使用同一仪器，对同一样品连续测定所得的两个试验结果之差不应超过表2～表3中重复性限值。

11.1.2 再现性

不同操作者使用不同的仪器，测定所得的两个独立结果之差不应超过表2～表3中再现性限值。

表2 含硫化合物组分重复性和再现性

单位：nmol/mol

组分	浓度范围/ (nmol/mol)	校准曲线法		平均响应因子法	
		重复性 (r)	再现性 (R)	重复性 (r)	再现性 (R)
硫化氢	0.1~10	0.06418x ^{0.8383}	0.1948x ^{0.6183}	0.0826x ^{0.8785}	0.2314x ^{0.8785}
羰基硫		0.07120x ^{0.6533}	0.1942x ^{0.6533}	0.0836x ^{0.8974}	0.2016x ^{0.8974}
乙硫醇		0.09498x ^{0.6289}	0.2146x ^{0.6289}	0.1030x ^{0.7753}	0.2183x ^{0.7753}
二甲基硫醚		0.07660x ^{0.7357}	0.1874x ^{0.7357}	0.0929x ^{0.8654}	0.178x ^{0.8654}
二硫化碳		0.08216x ^{0.6812}	0.2411x ^{0.6812}	0.0907x ^{0.953}	0.2112x ^{0.953}
噻吩		0.08483x ^{0.6971}	0.1801x ^{0.6971}	0.0954x ^{0.8692}	0.1642x ^{0.8692}
二甲基二硫醚		0.07389x ^{0.7727}	0.2316x ^{0.7727}	0.0853x ^{0.9386}	0.1939x ^{0.9386}
注1: x为两次测定结果的平均值;					
注2: 单点校准法的精密度与平均响应因子法相同。					

表3 甲醛和有机卤化物重复性和再现性

单位: nmol/mol

组分	浓度范围/ (nmol/mol)	校准曲线法		平均响应因子法	
		重复性 (r)	再现性 (R)	重复性 (r)	再现性 (R)
甲醛	1~400	0.09832x ^{0.7411}	0.5042x ^{0.7411}	0.06024X ^{0.909}	0.3037X ^{0.909}
一氯甲烷	1~100	0.0958x ^{0.6471}	0.4204x ^{0.6471}	0.0608x ^{0.8132}	0.2526x ^{0.8132}
二氯甲烷		0.1074x ^{0.5941}	0.4667x ^{0.5941}	0.0495x ^{0.9236}	0.2260x ^{0.9236}
三氯甲烷		0.0779x ^{0.5935}	0.3924x ^{0.5935}	0.0463x ^{0.8906}	0.1630x ^{0.8906}
溴甲烷		0.0985x ^{0.6193}	0.4022x ^{0.6193}	0.0837x ^{0.6273}	0.1669x ^{0.9512}
三氯一氟甲烷		0.0808x ^{0.659}	0.3755x ^{0.659}	0.0403x ^{0.9552}	0.1432x ^{0.9552}
顺-1,2-二氯乙烯		0.1030x ^{0.5556}	0.5280x ^{0.5556}	0.0661x ^{0.8283}	0.2588x ^{0.8283}
四氯乙烯		0.1037x ^{0.6067}	0.5222x ^{0.6067}	0.0438x ^{0.9}	0.2274x ^{0.9}
氯苯		0.0984x ^{0.6245}	0.5673x ^{0.6245}	0.0475x ^{0.8929}	0.2057x ^{0.8929}
注1: x为两次测定结果的平均值; 注2: 单点校准法的精密度与平均响应因子法相同。					

11.2 正确度

按照GB/T 43361对方法正确度的规定,采用计算测定值与标准值相对偏差的方式确定正确度。14个实验室对含硫化合物、甲醛和有机卤化物测量范围内不同浓度水平的校准样品正确度统计结果见表4。

表4 目标化合物正确度

	标准值/(nmol/mol)	相对偏差范围 (%)	
		校准曲线方式	平均响应因子方式
含硫化合物	10	-6.51~9.53	-11.68~26.75
	4	-9.98~6.68	-12.18~27.18
	1	-33.77~20.99	-13.86~13.60
	0.1	-32.84~27.14	-28.88~28.66
甲醛	400	-5.14~-0.11	-11.34~7.79
	200	-5.50~7.45	-10.54~9.46
	10	-12.86~17.85	-7.59~9.59
	1	-19.52~23.99	-13.36~13.59
有机卤化物	100	-5.23~7.59	-14.44~21.77
	50	-4.98~8.69	-9.40~19.15
	1	-30.84~28.04	-18.99~20.94

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,或根据实验室实际质量控制条例要求,应进行质量控制检查。

12.2 质量控制过程

取表1中各类目标化合物一个浓度水平校准点作为质量控制检查样品，按照与实际样品相同的测试步骤，连续测定两次，两次测定结果的差值应符合方法规定的重复性限要求，两次测定结果的平均值应满足方法正确度的要求。宜将浓度水平为4 nmol/mol 含硫化合物，10 nmol/mol 甲醛，50 nmol/mol 有机卤化物作为质量控制样品。

13 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；
- 校准参数；
- 测定结果；

14 注意事项

14.1 气体标准物质标准值确认。目前国内生产商制备高准确度微摩尔级含硫化合物、甲醛和有机卤化物的水平参差不齐。方法建立之初或需要时，实验室应采购有国家级证书单组分气体标准物质。采用相同的分析方法核查所购混合标准物质质量值的准确性。其浓度的扩展不确定度不大于 5% ($k=2$)。使用国家有证单组分气体标准物质核验含硫混合气体标准物质组分的等摩尔响应偏差不超过 10%。

14.2 气体稀释仪的校准和性能核查每年至少一次。稀释仪校准应委托计量部门完成。校准内容包括流量或压力。建议实验室按如下方式进行性能核查：用已确认量值含硫化合物标准物质，按照 7.3.2 的校准样品配制程序，用稀释装置配制含高、中、低浓度的 3 个点校准样品，依次测定，记录各校准浓度点的响应值，绘制响应值与校准浓度值的校准曲线，校准曲线应该是线性且相关系数应不小于 0.99。

14.3 浓缩仪体积计量校准每年一次或根据实验室质量管理要求，内容包括流量计量器具或压力计量器具校准。浓缩仪校准应由委托计量部门完成。

14.4 实验环境周围须无含高浓度目标测试样品的干扰。

14.5 应设置多余氢气外排出口，且不可与其他可燃性气体混合排放。

14.6 瓶装氢气应存放于无明火，远离热源、氧化剂，通风良好的地方。

附 录 A
(资料性)
浓缩仪参数和操作条件

A.1 典型浓缩仪参数和操作条件

不同类型浓缩仪典型参数条件见表A.1、表A.2和表A.3。

表A.1 液氮制冷型浓缩仪的参数条件示例

浓缩仪类型		液氮制冷型
取样量 (mL)		5~1000 (建议500)
浓缩系统的管线和阀温度 (°C)		150
第一阶段 样品置换	置换时间 (min)	2
	进样流速	50~100
第二阶段 捕集目标化合物	捕集温度 (°C)	-150
	捕集流速 (mL/min)	30~50
	解析温度 (°C)	200
	样品转移时间 (min)	2~3
第三阶段 聚焦进样	捕集温度 (°C)	-170
	捕集流速 (mL/min)	5~10
	样品传输管线温度 (°C)	80~100
第四阶段 吹扫、烘烤	烘烤温度 (°C)	200
	烘烤时间 (min)	10~20

表A.2 电制冷吸附剂型浓缩仪的条件参数示例 (国产浓缩仪)

浓缩仪类型		电制冷吸附剂型
取样量 (mL)		10-500 (建议200mL最佳)
浓缩系统的管线和阀温度 (°C)		60-150
第一阶段 样品置换	置换时间 (min)	2
	置换流速 (mL/min)	40
第二阶段 捕集目标化合物	捕集温度 (°C)	-30
	捕集流速 (mL/min)	40
第三阶段 聚焦进样	解析温度 (°C)	130
	聚焦管升温速率 (°C/s)	50-100
	样品传输管线温度 (°C)	60-150
	样品转移时间 (min)	2
第四阶段 清洗流路	清洗温度 (°C)	130
	清洗时间 (min)	2
吸附剂		Tenax-Ta复合型填料

表A.3 电制冷吸附剂型浓缩仪的条件示例

浓缩仪类型		低温电制冷型
取样量（mL）		5~15000（建议600~800）
浓缩系统流路温度（℃）		120
第一阶段 样品预吹扫	样品预吹扫时间（min）	4
	样品预吹扫流速（mL/min）	50
第二阶段 样品采集	采样冷阱低温（℃）	-30
	采样流速（mL/min）	20~50
第三阶段 采样后流路吹扫	采样后流路吹扫时间（min）	4
	采样后流路吹扫流速（mL/min）	50
第四阶段 冷阱吹扫和进样	吹扫时间（min）	1
	吹扫流量（mL/min）	50
	加热速率（℃/秒）	40
	解析高温（℃）	280
	解析时间（min）	3
吸附剂	T14，含有硅胶和石墨化炭黑等成分	

附录 B
(资料性)
典型气相色谱参数和操作条件

B.1 典型气相色谱参数和操作条件

气相色谱-硫化学发光检测器和质谱检测器参数和操作条件见表B.1。

表 B.1 典型气相色谱仪-硫化学发光检测器、质谱检测器参数和操作条件

	参数和操作条件	
色谱柱	分析柱 DB-1 柱长 105m, 内径 0.53mm, 液膜厚度 5μm ^a SCD 和 MS 的分流流量比为 2:1 与 SCD 连接柱: 柱长 0.592m, 内径 0.15mm 与MS离子源连接柱: 柱长1.336m,内径0.15m	
载气	氦气	
柱温箱	温度控制程序	初温 35℃, 保持 15min; 一阶升温速率:5℃/min 一阶终温:100℃ 保持 10min 二阶升温速率:10℃/min 二阶终温: 220℃ 保持6min
硫化学发光检测器	色谱柱流量	6mL/min
	燃烧器温度	800℃
	氢气流量	38 mL/min
	氧气流量	40 mL/min
	空气流量	50 mL/min
	双等离子体控制器压力	<400 Torr
质谱检测器	臭氧反应池压力	<7 Torr
	离子源温度	230℃
	四级杆温度	150℃
	采集模式	选择离子 (SIM), 全扫描 (SCAN)
	扫描范围	28m/z-200 m/z
a. 使用此规格色谱柱可用于样品中二氧化硫测定, 羰基硫和二氧化硫峰分离度能达到1.5。		

B.2 定性定量参数

甲醛定性定量参数见表C.2、部分有机卤化物定量参数见表C.3。

表 B.2 附录 C 条件下甲醛定性定量参数

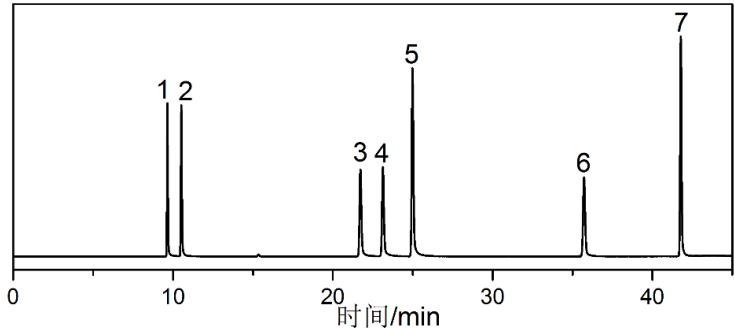
组分	定性离子	定量离子
甲醛	30	29

表 B.3 附录 C 条件下部分有机卤化物定性定量参数

组分	定量离子
一氯甲烷	50

组分	定量离子
溴甲烷	94
三氯一氟甲烷	101
二氯甲烷	49
顺-1，2-二氯乙烯	61
三氯甲烷	83
四氯乙烯	164
氯苯	112

参照附录 C 色谱参数得到的各目标化合物典型谱图如下：



1-硫化氢；2-羰基硫；3-乙硫醇；4-甲硫醚；5-二硫化碳；6-噻吩；7-二甲基二硫醚

图 B.1 1 nmol/mol 含硫化合物典型色谱图

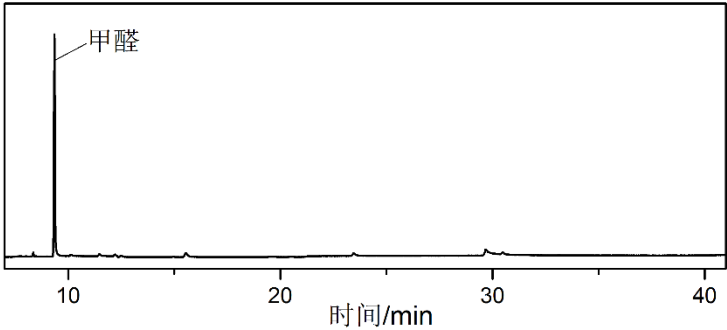
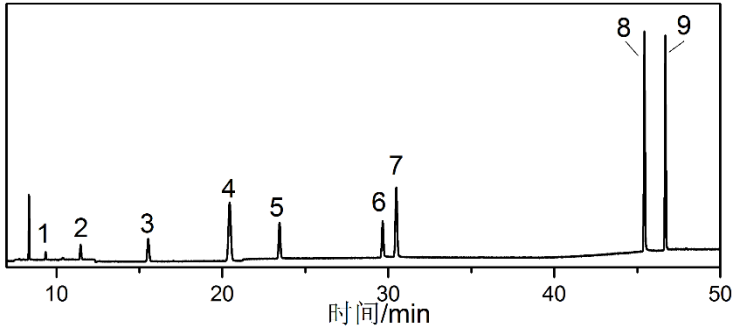


图 B.2 10nmol/mol 甲醛 SIM 模式离子流图



1-一氯甲烷；2-溴甲烷；3-三氯氟甲烷；4-二氯甲烷；5-顺-1，2-二氯乙烯；6-三氯甲烷；7-四氯乙
烯；8-氯苯

图 B.3 10nmol/mol 有机卤化物总离子流色谱图

附录 C

(资料性)

不同浓度校准样品制备方法

C.1 制备原则

实验室应根据目标化合物浓度的校准范围、稀释仪的最佳稀释比范围、浓缩仪的最佳取样量范围选择校准样品制备方法。C.2~C.4为三种常用的不同浓度水平校准样品制备方法示例。

C.2 不同稀释浓度、不同浓缩体积制备方法示例

准备含待测目标化合物有证气体标准物质各一瓶。各组分摩尔分数理论值可均为1000 nmol/mol

使用稀释仪配制目标化合物校准序列中最高浓度点和中间浓度点样品；在浓缩仪控制程序中设定不同取样量，制备校准序列其它浓度点样品。

例如：表1中7个浓度水平含硫化合物校准样品的制备。准备各组分摩尔分数理论值均为1000nmol/mol混合含硫化合物有证气体标准物质一瓶，将其稀释100倍至10 nmol/mol，设置浓缩仪的基准取样量为500 mL，在浓缩仪控制程序中设定取样量分别为500 mL，200 mL，100 mL，按照附录B、附录C操作条件，依次测定，可得到浓度相当于10 nmol/mol，4 nmol/mol，2 nmol/mol含硫化合物的测试数据；再将浓度1000 nmol/mol标准物质稀释1000倍至1 nmol/mol，在浓缩仪控制程序中设定取样量分别为500 mL，250 mL，100 mL，50 mL，再次按照附录B、附录C操作条件，依次测定，可得到浓度相当于1 nmol/mol，0.5 nmol/mol，0.2 nmol/mol，0.1 nmol/mol含硫化合物测试数据。

C.3 恒定稀释浓度、不同浓缩体积制备方法示例

使用稀释仪配制校准序列中最高浓度点样品；在浓缩仪控制程序中设定不同取样量，制备其余浓度点校准样品。

例如：表1中7个浓度水平有机卤化物校准样品的制备。将浓度为1000 nmol/mol气体标准物质稀释10倍至100 nmol/mol，设置浓缩仪的基准取样量为800 mL，在浓缩仪操控程序中设定取样量为800 mL，400 mL，160 mL，80 mL，64 mL，40 mL和 =8 mL，按照附录B、附录C操作条件，依次测定，可得到浓度相当于100 nmol/mol，50 nmol/mol，20 nmol/mol，10 nmol/mol，8 nmol/mol、5 nmol/mol，1 nmol/mol有机卤化物7个校准点测试数据。

C.4 不同稀释浓度、恒定浓缩体积制备方法示例

使用稀释仪进行校准范围内所有浓度点样品制备。

例如：表1中7个浓度水平甲醛校准样品的制备。将浓度1000 nmol/mol甲醛标准物质分别稀释2.5倍，5倍，10倍，25倍，50倍，100倍和1000倍，设置浓缩仪取样量为固定值，按照附录B，附录C操作条件，依次测定，可得到浓度相当于400 nmol/mol、200 nmol/mol、100 nmol/mol、40 nmol/mol、20 nmol/mol、10 nmol/mol、1 nmol/mol甲醛7个校准样品测试数据。

附录 D
(资料性)
方法检出限确定

D.1 方法检出限

本方法采用配制接近目标化合物检出限浓度系列校准样品进行方法检出限测定。

D.2 检出限测试过程示例

用稀释仪配制浓度为0.05 nmol/mol 含硫化合物混合校准样品，以低于基准取样量5倍的取样体积进行测试，可获得响应值相当于浓度为0.01 nmol/mol的分析谱图；

用稀释仪配制浓度为1 nmol/mol 甲醛校准样品，以低于基准取样量10倍的取样体积进行测试，可获得响应值相当于浓度为0.1 nmol/mol的分析谱图；

用稀释仪配制浓度为1 nmol/mol 有机卤化物校准样品，以低于基准取样量2倍的取样体积测试，可获得响应值相当于浓度为0.5 nmol/mol的分析谱图。

试验完成后，通过色谱谱工作站软件计算各目标化合物的信噪比。图A.1、A.2、A.3为各类目标化合物方法检出限浓度测试谱图。

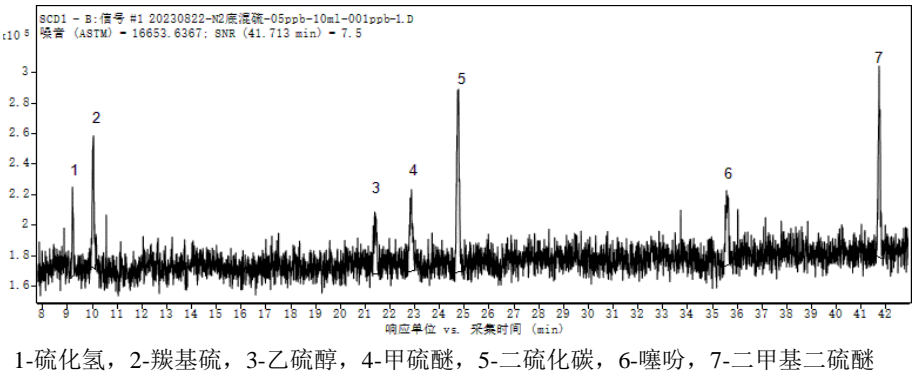


图 D.1 0.01 nmol/mol 七种含硫化合物色谱图

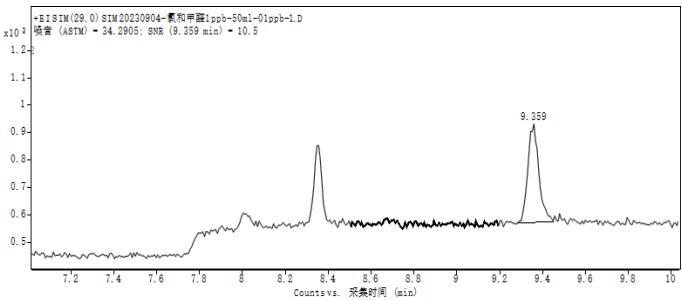
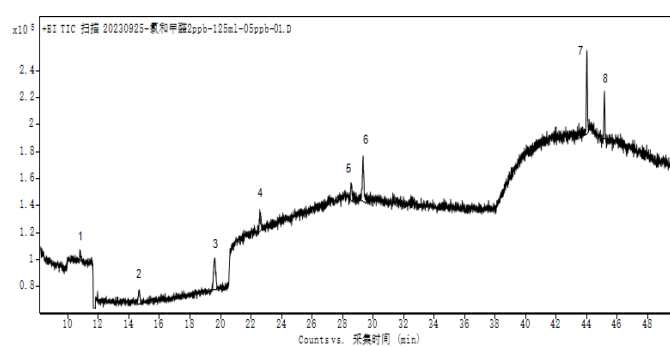


图 D.2 0.1 nmol/mol 甲醛提取离子流色谱图



1-一氯甲烷; 2-溴甲烷; 3-三氯一氟甲烷; 4-二氯甲烷; 5-顺-1,2-二氯乙烯;
6-三氯甲烷; 7-四氯乙烯; 8-氯苯

图 D.3 0.5 nmol/mol 八种有机卤化物总离子流色谱图

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 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮
 - [4] GB/T 14599 纯氧、高纯氧和超纯氧
 - [5] GB/T 30431 实验室气相色谱仪
-