



# 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 氦、氩、 氮和烃类的测定 气相色谱法

Determination of helium, argon, nitrogen and total hydrocarbons 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 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 ..... 5

    5.1 气体 ..... 5

    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 ..... 6

8 试验步骤 ..... 6

    8.1 仪器准备 ..... 6

    8.2 空白分析 ..... 6

    8.3 进样 ..... 6

    8.4 校准样品分析 ..... 6

    8.5 样品分析 ..... 6

    8.6 仪器待机 ..... 6

9 试验数据处理 ..... 6

    9.1 氦气、氩气、氮气和烃类定量分析 ..... 7

    9.2 总烃 ..... 7

    9.3 分析结果表示 ..... 7

10 报告 ..... 7

11 准确度 ..... 7

    11.1 精密度 ..... 7

    11.2 正确度 ..... 8

12 质量控制..... 8

    12.1 概述..... 8

    12.2 质量控制程序..... 8

    12.3 质量控制要求..... 8

13 注意事项..... 8

附 录 A （资料性） 测定氦气、氩气、氮气和烃类典型气相色谱系统流程、色谱柱配置、操作条  
件示例..... 10

    A.1 气相色谱系统流程图..... 10

    A.2 色谱柱.....11

    A.3 操作条件.....11

    A.4 典型色谱图.....11

附 录 B （资料性） 方法正确度..... 13

    B.1 概述..... 13

    B.2 正确度统计..... 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/TC309）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 氦、氩、氮和烃类的测定 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氦气、氮气、氩气和总烃含量的试验方法，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氦气、氮气、氩气和总烃含量的测定。各类用途氢气中氦气、氩气、氮气和烃类含量的测定也可参照本文件。

本文件氦气测定范围 $10\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $600\ \mu\text{mol/mol}$ ，检出限为 $10\ \mu\text{mol/mol}$ ；氩气测定范围 $5\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $300\ \mu\text{mol/mol}$ ，检出限为 $5\ \mu\text{mol/mol}$ ；氮气测定范围 $5\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $300\ \mu\text{mol/mol}$ ，检出限为 $5\ \mu\text{mol/mol}$ ；甲烷测定范围 $0.1\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $200\ \mu\text{mol/mol}$ ，检出限为 $0.1\ \mu\text{mol/mol}$ ； $\text{C}_2\text{-C}_6$ 、苯、甲苯测定范围 $0.1\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $2\ \mu\text{mol/mol}$ ，检出限为 $0.1\ \mu\text{mol/mol}$ 。对于超出测定范围的样品，可通过改变分析条件调整检测范围。

## 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

采用配有双定量环、双阀和双柱色谱系统，样品经进样管线通入色谱仪，通过定量环1、分子筛柱及热导检测器完成氦气、氧、氩气、氮气分离检测；通过与定量环1串联的定量环2、三氧化二铝色谱柱及火焰离子化检测器，实现 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烃类分离检测。采用外标法测定氦气、氩气、氮气、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烃类、苯、甲苯含量和总烃含量。

## 5 试剂与材料

### 5.1 气体

5.1.1 载气和燃气：氢气纯度>99.999%，宜使用水电解氢气，不宜使用天然气制氢制取的氢气。

5.1.2 助燃气：压缩空气。

5.1.3 尾吹气：氮气，纯度不小于 99.999%。

5.1.4 注：每路气体宜进一步净化，并应配置脱水、脱烃、脱氧过滤器。

### 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 推荐的气体标准物质宜包含如下组分：氦气、氩气、氮气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、苯、甲苯，平衡气为氢气。

5.2.3 日常使用期间，建议至少配制含两个不同浓度水平的氦气、氩气、氮气、烃类气体标准物质。其中一个浓度水平标准物质宜与 GB/T 37244 规定的技术指标限定值相近。

## 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、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

6.2.1 选用固定相为键合聚苯乙烯-二乙烯基苯色谱柱的 PLOT 毛细管柱作为预分离柱，用于将氦气、氧和氩气、氮气与非目标组分分离。

6.2.2 选用固定相为分子筛的 PLOT 毛细管柱作为氦气、氩气、氧、氮气的分离柱，为保证氩气和氧能在一般色谱条件达到基线分离，宜选择色谱柱长度不低于 50 m，膜厚不小于 50 μm 的 5A 分子筛柱。

6.2.3 选用固定相为三氧化二铝的 PLOT 毛细管柱作为烃类分析柱。

6.2.4 满足本方法分析需求的色谱柱规格参数见附录 A。

### 6.3 检测器

使用热导检测器（TCD）进行氦气、氧、氩气、氮气检测，使用火焰离子化检测器（FID）进行C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>烃类、苯和甲苯检测。检测器的性能应满足使用范围。

## 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 仪器准备

按色谱制造商的使用说明书启动色谱仪。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 空白分析

采用氢气（纯度不小于99.999%）进行仪器空白运行，至基线信号波动不影响检测，且空白值信号应低于本文件规定的目标化合物测定值下限。

### 8.3 进样

#### 8.3.1 一般要求

气瓶与仪器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。宜选用针阀作为气瓶气体流量调节阀，连接管线宜选用不锈钢管。

#### 8.3.2 进样方式

可以采用恒定流量吹扫进样和间歇吹扫进样，具体要求如下：

- 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。

### 8.4 校准样品分析

对气体标准物质连续测定至少5次，直至两次测定结果的偏差满足表1中重复性的要求。取平行两次测定各组分的平均峰面积，作为定量计算依据。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，连续测定至少5次，直至两次测定结果的差值满足表1中重复性的要求。

### 8.6 仪器待机

分析完成后，将柱箱温度升至150℃。

## 9 试验数据处理

9.1 氦气、氩气、氮气和烃类定量分析

采用外标法，按照公式（1）计算氦气、氩气、氮气摩尔分数。

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

式中：

- $\varphi_x$ ——样品中氦气、氩气、氮气、烃类组分摩尔分数，μmol/mol；
- $A_x$ ——样品中氦气、氩气、氮气、烃类组分的峰面积；
- $\varphi_s$ ——气体标准物质中氦气、氩气、氮气、烃类组分摩尔分数，μmol/mol；
- $A_s$ ——气体标准物质中氦气、氩气、氮气、烃类组分峰面积。

9.2 总烃

总烃含量是所有烃类组分摩尔分数累加之和。对于不含在标准物质列表中烃类组分，可用色谱图中与之最为接近的前一个已知含量正构烷烃定量参数计算摩尔分数。

9.3 分析结果表示

氦气、氩气、氮气、烃类组分浓度的有效数字应与气体标准物质有效数字位数相同。

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

同一操作者使用同一仪器，对同一试样重复分析获得的结果，如果连续两次测定结果的差值超过了表规定的数值，应视为可疑。

11.1.2 再现性

不同实验室，不同操作者使用不同的仪器，对同一气体样品由两个实验室提供的分析结果，如果差值超过了表1的规定，每个实验室的结果都应视为可疑。

表1 精密度

组分	浓度范围（μmol/mol）	重复性（μmol/mol）	再现性（μmol/mol）
----	----------------	---------------	---------------

氦气	$10 \leq x \leq 600$	$0.5098x^{0.5366}$	$1.1213x^{0.5366}$
氩气	$5 \leq x \leq 100$	$0.2468x^{0.5811}$	$0.5339x^{0.5811}$
氮气	$5 \leq x \leq 100$	0.9543	2.5910
甲烷	$0.1 \leq x \leq 200$	$0.02305x^{0.8625}$	$0.1445x^{0.8625}$
乙烷	$0.1 \leq x \leq 2$	0.02580	0.03786
丙烷	$0.1 \leq x \leq 2$	$0.05425x^{0.558}$	$0.06726x^{0.558}$
丁烷	$0.1 \leq x \leq 2$	$0.03539x^{0.4308}$	$0.5645x^{0.4308}$
戊烷	$0.1 \leq x \leq 2$	$0.02748x^{0.4315}$	$0.03414x^{0.4315}$
己烷	$0.1 \leq x \leq 2$	$0.03175x^{0.4417}$	$0.06486x^{0.4417}$
苯	$0.1 \leq x \leq 2$	$0.01982(x-0.0001)^{0.312}$	$0.02222(x-0.0001)^{0.312}$
甲苯	$0.1 \leq x \leq 2$	$0.0486x^{0.6754}$	$0.05701x^{0.6754}$
注：x 为两次测定结果体积分数的平均值， $\mu\text{mol/mol}$			

## 11.2 正确度

按照附录B的正确度测定方法。对来自7个实验室测定范围10  $\mu\text{mol/mol}$ ~600  $\mu\text{mol/mol}$ 的氦气、5  $\mu\text{mol/mol}$ ~300  $\mu\text{mol/mol}$ 的氩气和氮气、自8个实验室测定范围0.1  $\mu\text{mol/mol}$ ~200  $\mu\text{mol/mol}$ 的甲烷、0.1  $\mu\text{mol/mol}$ ~2  $\mu\text{mol/mol}$ 的 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 烃类、苯和甲苯进行测定，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

以日常使用不同浓度水平的标准物质为校准样品，使用除校准浓度点以外，测量范围内1~2个浓度水平氦气、氩气、氮气和烃类标准物质作为质控样品，按照与样品相同测试条件进行检测。建议配制一瓶以氦气为平衡气，含浓度水平30  $\mu\text{mol/mol}$ 氦气，10  $\mu\text{mol/mol}$ 氩气、10  $\mu\text{mol/mol}$ 氮气、0.1  $\mu\text{mol/mol}$  甲烷、100  $\mu\text{mol/mol}$ 氧的气体标准物质作为质量控制样品。

### 12.3 质量控制要求

对同一浓度水平质控样品平行两次，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符合方法正确度的要求。同时氧和氩气应能分离。

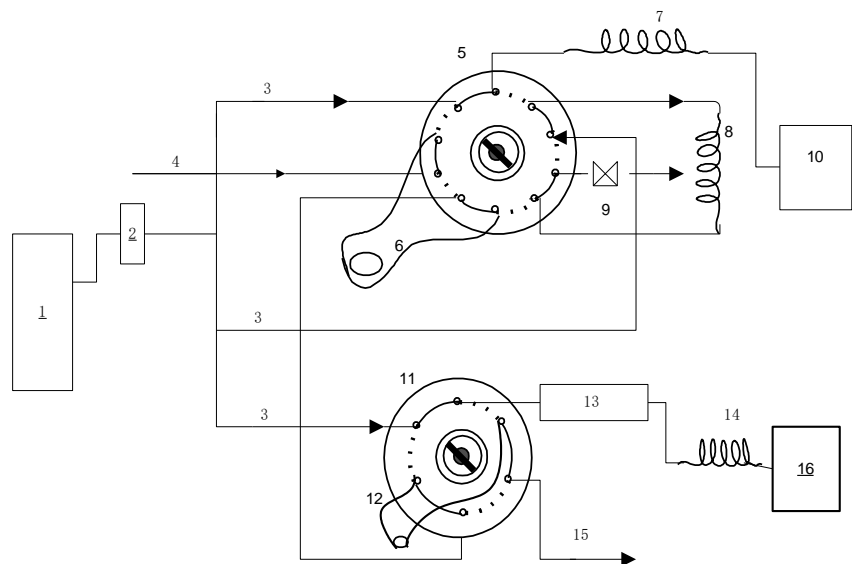
## 13 注意事项

- 13.1 实验环境周围无含高浓度试样干扰本部分目标化合物检测。
- 13.2 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定。
- 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)

测定氦气、氩气、氮气和烃类典型气相色谱系统流程、色谱柱配置、操作条件示例

A.1 气相色谱系统流程图



标引序号说明：

- 1——氢气发生装置或氢气钢瓶；
- 2——捕集阱（烃类、氧、氮气、水）；
- 3——氢气载气；
- 4——样品气入口；
- 5——十通阀（阀 1）；
- 6——定量环 1；
- 7——色谱柱 2；
- 8——色谱柱 1；
- 9——阻尼阀；
- 10——热导检测器（TCD）；
- 11——六通阀（阀 2）；
- 12——定量环 2；
- 13——分流/不分流进样口；
- 14——色谱柱 3；
- 15——样品气出口
- 16——火焰离子化检测器（FID）

图A.1 系统流程示意图

A.2 色谱柱

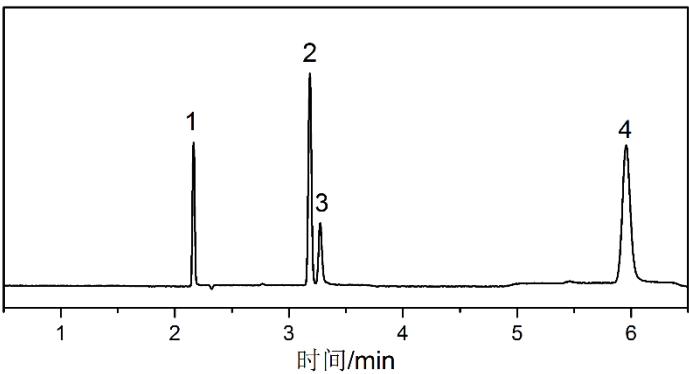
色谱柱1: GS-Q, 规格: 长度30 m; 内径 0.53 mm。  
色谱柱2: CP-Molesieve 5A, 规格: 长度50 m; 内径0.53mm; 膜厚 50 μm  
色谱柱3: HP-AL/KCL, 规格: 长度30m, 内径0.53 mm ; 膜厚15 μm

A.3 操作条件

表A.1 典型色谱分析条件

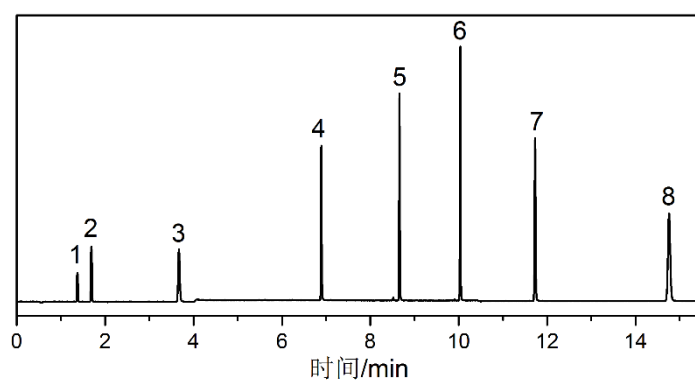
参数	设定值
定量环	0.5 mL, 2mL
色谱柱升温程序	30℃, 保持 4min, 25℃/min 至 190℃保持 2 min。运行时间 12.4 min
色谱柱 1、色谱柱 2	压力控制模式, 压力 16psi
色谱柱 3	流量控制模式, 6 mL/min
进样口 (分流/不分流进样口)	温度 100℃, 分流比 10:1, 流量控制模式, 6 mL/min
检测器 (TCD)	温度 150℃
检测器 (FID)	参比气流速 25 mL/min, 柱流量+尾吹流速 10 mL/min 温度 200℃~250℃,氢气流量 30mL/min~35 mL/min, 空气流量 350 mL/min~400 mL/min, 氮气流量 20mL/min~25mL/min
阀事件	阀 1 0.01 min 开启 阀 1 0.5 min 关闭 阀 2 0.05 min 开启 阀 2 1.5 min 关闭
载气	氢气

A.4 典型色谱图



1-氦气; 2-氩气; 3-氧气; 4-氮气

图A.2 氢气中氦气、氩气、氧、氮气典型色谱图



1-甲烷；2-乙烷；3-丙烷；4-正丁烷；5-正戊烷；6-正己烷；7-苯；8-甲苯

图A.3 氢气中C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烃类、苯、甲苯典型色谱图

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 7 个实验室氦气、氩气和氮气；8 个实验室甲烷、 $\text{C}_2\text{-C}_6$  烃类、苯和甲苯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/%
氦气	600	-1.72~1.32
	300	-
	100	-5.18~0.54
	50	-8.23~2.91
	30	-7.56~6.38~
	10	-18.64~10.80
氩气	300	-2.53~2.39
	100	-
	50	-9.91~2.81
	20	-6.18~4.08
	10	-13.18~18.86
	5	-13.83~7.97
氮气	300	-2.82~3.50
	100	-
	50	-3.12~1.55
	20	-3.21~12.17
	10	-5.93~19.33
	5	-9.96~19.27
甲烷	200	-2.04~4.33

	100	-2.16~4.55
	10	-3.15~6.02
	2	-
	1	-2.38~3.64
	0.1	-14.23~16.42
乙 烷	2	-
	1	-2.54~6.03
	0.5	-4.76~2.10
	0.2	-14.33~11.46
	0.1	-2.96~19.65
丙 烷	2	-
	1	-2.48~3.91
	0.5	-5.11~5.46
	0.2	-9.03~18.81
	0.1	-3.57~10.29
丁 烷	2	-
	1	-1.25~3.12
	0.5	-2.43~5.65
	0.2	-1.98~9.05
	0.1	-3.91~12.05
戊 烷	2	-
	1	3.20~0.61
	0.5	-2.19~3.89
	0.2	-5.02~6.96
	0.1	-2.89~6.67
己 烷	2	-
	1	-5.62~1.20
	0.5	-5.96~3.88
	0.2	-7.83~11.85
	0.1	-4.01~13.85
苯	2	-
	1	-1.58~2.37
	0.5	-4.65~3.96
	0.2	-1.90~4.42
	0.1	-1.39~6.16
甲 苯	2	-
	1	-0.51~3.46
	0.5	-4.05~4.93
	0.2	-0.30~7.73
	0.1	0.36~11.36