

DB51

四川省地方标准

DB51/T X X X X—201X

质子交换膜燃料电池用氢气中杂质含量  
的测定 傅里叶变换红外光谱法

(征求意见稿)

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

四川省市场监督管理局

发布



目 录

目 录..... I

前 言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 2

4 原理..... 2

5 试验条件..... 2

6 试剂或材料..... 2

7 仪器设备..... 2

8 样品..... 3

9 试验步骤..... 3

10 试验数据处理..... 4

11 精密度..... 5

12 质量保证和控制..... 5

13 试验报告..... 5

附 录 A （资料性） 傅里叶变换红外光谱测量系统示意图..... 7

## 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。

本标准由四川省市场监督管理局提出并归口、归口并解释。

本标准为首次制定。

本标准主要起草单位：

本标准主要起草人：

本标准参加起草人：

# 质子交换膜燃料电池用氢气中杂质含量的测定 傅里叶变换红外光谱法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本文件描述了采用傅里叶变换红外光谱法测定质子交换膜燃料电池用氢气中杂质含量的分析方法和原理，规定了试验条件、试剂或材料、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度、质量控制和保证、试验报告的要求。

本文件适用于质子交换膜燃料电池汽车用氢气产品中甲烷、二氧化碳、一氧化碳、甲醛、甲酸、氨、氯化氢含量的测定。各组分含量的测定范围见表 1。

表 1 各组分含量的测定范围和检出限

杂质组分	测量范围
甲烷（CH <sub>4</sub> ）含量（摩尔分数）	（0.2~10）×10 <sup>-6</sup>
	（30~200）×10 <sup>-6</sup>
二氧化碳（CO <sub>2</sub> ）含量（摩尔分数）	（0.2~5）×10 <sup>-6</sup>
一氧化碳（CO）含量（摩尔分数）	（0.1~5）×10 <sup>-6</sup>
甲醛（HCHO）含量（摩尔分数）	（0.1~1）×10 <sup>-6</sup>
甲酸（HCOOH）含量（摩尔分数）	（0.05~1）×10 <sup>-6</sup>
氨（NH <sub>3</sub> ）含量（摩尔分数）	（0.05~1）×10 <sup>-6</sup>
氯化氢（HCl）含量（摩尔分数）	（0.1~1）×10 <sup>-6</sup>

## 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。

GB/T 21186 《傅立叶变换红外光谱仪》

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 5275.8 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 8 部分：扩散法

GB/T 5275.10 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 10 部分：渗透法

GB/T 5275.11 气体分析 动态体积法制备校准用混合气体 第 11 部分：电化学发生法

GB/T 38677 《气体分析 测量过程及结果 校准技术要求》

GB/T 43306 《气体分析 采样导则》

### 3 术语和定义

GB/T 38677 界定的术语和定义适用于本文件。

### 4 原理

红外光源发射的光束经过迈克尔逊干涉仪发生干涉,干涉光通过含有样品气的气体池后到达检测器。通过傅里叶变换对干涉信号进行处理,得到含有样品气信息的红外吸收光谱图。根据光谱图上的特征吸收峰对样品气中待测组分进行定性分析。待测组分含量与特征吸收峰面积成正比,通过外标法确定待测组分含量。

### 5 试验条件

宜满足下列要求:

- 试验场所温度: (15~30) °C;
- 试验场所相对湿度小于 70 %;
- 试验场所不宜存放与试剂无关的易燃、易爆和强腐蚀性的物质;
- 试验场所周围无强电磁场干扰,无强烈震动;
- 供电电源: 交流电压 (220 ± 22) V, 频率 50 Hz ± 1 Hz。

### 6 试剂或材料

#### 6.1 稀释气

氢气,纯度不小于99.9999%,采用本方法未检出上述杂质组分。

注:稀释气建议采用水电解工艺制备的氢气。

#### 6.2 外光路吹扫气

氮气,纯度不小于99.999%,应符合GB/T 8979的要求。

#### 6.3 液氮

用于MCT检测器低温冷却。

#### 6.4 气体标准样品/标准物质

推荐采用GB/T 5274.1制备氢气中杂质组分气体标准样品/标准物质,也可使用基于GB/T 5275.8、GB/T 5275.10、GB/T 5275.11或其他适用的动态法制备氢气中杂质组分气体标准样品/标准物质。

### 7 仪器设备

7.1 傅里叶变换红外光谱仪系统

傅里叶变换红外光谱测量系统包括仪器主机、光源、迈克尔逊干涉仪、气体池、ZnSe窗片、MCT检测器、气体进样系统和气体排放系统，示意图见附录A。傅里叶变换红外光谱仪性能应符合GB/T 21186的要求。

7.2 气体稀释装置

用于将气体标准样品/标准物质（6.4）和稀释气（6.1）稀释成目标浓度的单独设备或具有相同功能的部件。样品接触的内部管路、接头等部件材质应根据样品气中待测组分性质进行硅烷化惰性处理。气体稀释装置应具有足够的进样压力和流量。气体稀释装置经校准后使用，稀释比相对扩展不确定度应不大于2%（ $k=2$ ）。

7.3 气路

阀门、连接头、密封件、管线等与待测组分接触部分应进行惰性化处理。

8 样品

8.1 采样

应按GB/T 43306《气体分析 采样导则》的规定执行。

8.2 样品预处理

样品测定前宜除去颗粒物。

9 试验步骤

9.1 参考试验条件

参考试验条件见表2。

表 2 傅里叶变换红外光谱仪测定参考试验条件

参数	分析条件
气体池光程	10 m
气体池材质	铝合金镀镍
分辨率	0.5 cm <sup>-1</sup>
扫描次数	128次
气体进样流量	3 L/min
气体池温度	40 ℃

9.2 仪器准备

开机前，应使用氢气检漏仪检查仪器气体池及分析系统管线接头处的气密性，保证整个分析系统气密性良好。排气口保持畅通。

9.3 校准仪器

对于常规分析，应事先用气体标准样品/标准物质制作校准曲线。

用外光路吹扫气吹扫傅里叶变换红外光谱仪外光路系统，稀释气吹扫气体池，直到测量系统中二氧化碳和水的含量稳定时，采集稀释气光谱进行背景扣除。

将气体标准样品/标准物质与气体稀释装置和傅里叶变换红外光谱仪相连接，利用气体稀释装置将气体标准样品/标准物质稀释到不同含量，宜使用至少 5 个不同含量的气体标准样品/标准物质，按含量由小到大的顺序依次进行测定，每个校准点应连续测定直至测定过程中响应信号不出现单向漂移，取 3 次测定峰面积的平均值为气体标准样品/标准物质的响应值。采用最小二乘法制作峰面积响应值与标准浓度值的线性方程，相关系数应不小于 0.99，否则应检查原因，调整后重新制作校准曲线。

#### 9.4 样品测定

根据仪器操作说明书开启傅里叶变换红外光谱仪，设定适合的分辨率、扫描次数、气体进样流量以及气体池温度。用外光路吹扫气吹扫仪器外光路系统，稀释气吹扫气体池，直到测量系统中二氧化碳和水的含量稳定时，采集稀释气谱图进行背景扣除。

样品气测定时，仪器设定的操作参数（如温度、压力、流量等）应与制作校准曲线时的操作参数保持一致。将样品气通入仪器测定，至少进行 3 次重复测定，直至相邻两次测定结果之差满足表 3 中的重复性限要求，取其平均值进行定量。

若样品气中待测组分含量高于测定范围，可利用气体稀释装置稀释后进行测定。

#### 9.5 关机

按照仪器说明书要求操作。

#### 9.6 尾气排放与处理

测定时，宜有尾气处理设备，对排气口排出的气体进行处理以防止尾气对环境造成污染。

### 10 试验数据处理

样品气体中组分  $i$  的含量按式（1）计算：

$$\rho_i = \frac{\overline{A_i} - a}{b} \quad (1)$$

式中：  $\rho_i$  ——样品组分  $i$  的含量；

$\overline{A_i}$  ——样品组分  $i$  的峰面积平均值；

$a$  ——校准曲线截距；

$b$  ——校准曲线斜率。

11 精密度

11.1 重复性

在重复性条件下，样品气中待测组分含量的相邻两次独立测定结果的差值不超过表3给出的重复性限，超过重复性限的情况不超过5%。

表 3 傅里叶变换红外光谱仪测定参考试验条件

组分名称	组分含量（摩尔分数）	重复性限（摩尔分数）	再现性限（摩尔分数）
甲烷（CH <sub>4</sub> ）	$0.2 \times 10^{-6} \leq x \leq 10 \times 10^{-6}$	$0.10 \times 10^{-6}$	$0.56 \times 10^{-6}$
	$30 \times 10^{-6} \leq x \leq 200 \times 10^{-6}$	$1.50 \times 10^{-6}$	$6.74 \times 10^{-6}$
二氧化碳（CO <sub>2</sub> ）	$0.2 \times 10^{-6} \leq x \leq 5 \times 10^{-6}$	$0.02 \times 10^{-6}$	$1.69 \times 10^{-6}$
一氧化碳（CO）	$0.1 \times 10^{-6} \leq x \leq 5 \times 10^{-6}$	$0.05 \times 10^{-6}$	$0.06 \times 10^{-6}$
甲醛（HCHO）	$0.1 \times 10^{-6} \leq x \leq 1 \times 10^{-6}$	$0.04 \times 10^{-6}$	$0.04 \times 10^{-6}$
甲酸（HCOOH）	$0.05 \times 10^{-6} \leq x \leq 1 \times 10^{-6}$	$0.01 \times 10^{-6}$	$0.01 \times 10^{-6}$
氨（NH <sub>3</sub> ）	$0.05 \times 10^{-6} \leq x \leq 1 \times 10^{-6}$	$0.01 \times 10^{-6}$	$0.02 \times 10^{-6}$
氯化氢（HCl）	$0.1 \times 10^{-6} \leq x \leq 1 \times 10^{-6}$	$0.04 \times 10^{-6}$	$0.05 \times 10^{-6}$

11.2 再现性

在再现性条件下，样品气中待测组分含量的相邻两次独立测定结果的差值不超过表3给出的再现性限，超过再现性限的情况不超过5%。

12 质量保证和控制

每次仪器开机稳定后、进样前应进行性能核查，核查项目至少应包括：仪器状态、干涉图、气路气密性等；通过扫描真空气体池，观察透射图是否有异常峰。以稀释气为样品气，扫描真空气体池扣除背景后，测量稀释气，观察光谱吸收图是否有异常峰以及二氧化碳和水峰是否有显著变化。当有异常峰出现时，说明系统可能存在漏气或管路系统有残留气体污染等；如果水和二氧化碳的光谱峰为非常明显的正峰，说明系统可能存在漏气；如果水和二氧化碳的光谱峰为非常明显的负峰，说明仪器系统内部还没有吹扫干净。

所有计量设备，都应经过有效溯源并确认其满足使用要求。测量结果宜依据GB/T 17989.2规定的方法进行质量控制。

13 试验报告

- 试验报告至少应给出以下几个方面的内容：
- 试验对象的描述，例如样品的名称、编号、状态、采样点、采样日期和时间；
  - 本文件名称及代号、采样方法、分析方法等；
  - 试验条件；
  - 试验结果；

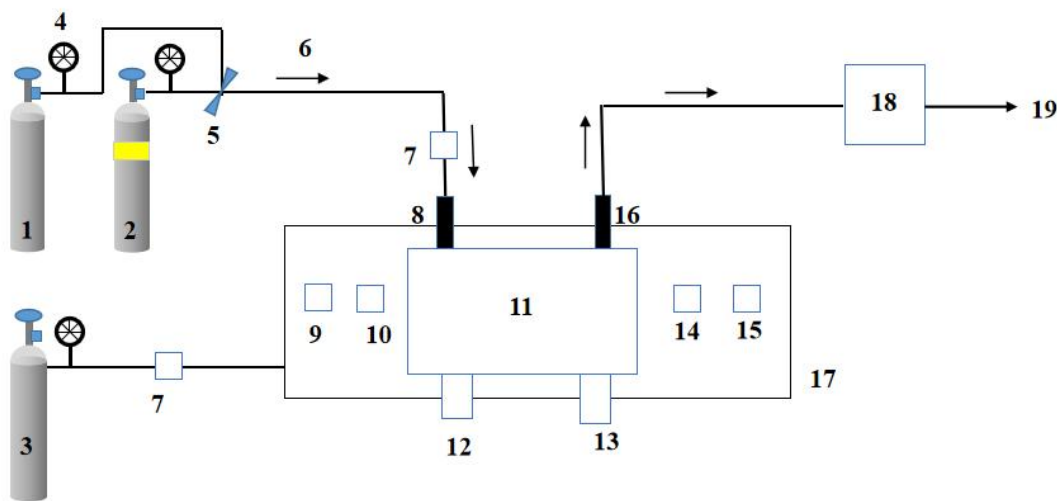
- 试验日期；
- 实验室名称；
- 试验人员姓名、审核人姓名和批准人姓名；
- 实施试验活动的地点、环境条件；
- 观察到的异常现象。

附 录 A

(资料性)

傅里叶变换红外光谱测量系统示意图

A.1 傅里叶变换红外光谱测量系统示意图见图 A.1。



说明：

- |                   |              |
|-------------------|--------------|
| 1——样品气；           | 2——稀释气；      |
| 3——外光路吹扫气；        | 4——压力调节阀；    |
| 5——切换阀；           | 6——气路；       |
| 7——流量控制器；         | 8——样品气进样口；   |
| 9——红外光源；          | 10——迈克尔逊干涉仪； |
| 11——气体池；          | 12——温度传感器；   |
| 13——压力传感器；        | 14——ZnSe窗片；  |
| 15——MCT检测器；       | 16——样品气出口；   |
| 17——傅里叶变换红外光谱仪主机； | 18——尾气处理设备；  |
| 19——放空。           |              |

图 A.1 傅里叶变换红外光谱测量系统示意图

参考文献

- [1] GB/T 17989.2 控制图 第2部分：常规控制图
-