

# 《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》

## 征求意见稿编制说明

标准起草小组

2025年7月

## 目录

一、工作概况 .....	3
(一) 任务来源 .....	3
(二) 主要工作过程 .....	3
1、标准预研阶段 .....	3
2、申请立项阶段 .....	4
3、起草阶段 .....	4
二、标准编制的主要原则和依据 .....	4
(一) 标准编制原则 .....	5
(二) 国内依据 .....	5
(三) 国外依据 .....	7
三、标准的主要内容及其确定依据 .....	8
(一) 研究对象的确定 .....	8
(二) 仪器测试条件的优化 .....	9
(三) 线性范围 .....	9
(四) 检出限 .....	10
(五) 主要试验验证情况 .....	10
1、原理 .....	10
2、参考试验条件 .....	10
3、试剂或材料 .....	11
4、仪器设备 .....	12
5、傅里叶变换红外光谱仪试验参考条件 .....	12
6、定量测定 .....	13
6.1 校准曲线法概述 .....	13
6.2 结果计算 .....	13
7、方法的实验室内验证 .....	13
8、实验室间验证 .....	16
9、方法精密度验证 .....	17
四、标准中涉及的专利 .....	18
五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况 .....	18
六、采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况 .....	19
七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性 .....	19
八、重大分歧意见的处理经过和依据 .....	19
九、标准性质的建议说明 .....	19
十、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡方法、实施日期等） .....	19
十一、无废止现行相关标准的建议 .....	19
十二、其它应予说明的事项 .....	19

一、工作概况

（一）任务来源

四川省市场监督管理局于2025年2月6日正式发布“川市监函〔2025〕29号文件”——《关于下达2025年第一批地方标准制修订立项计划的通知》，正式下达《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》的制定计划。本标准起草的牵头单位为中国测试技术研究院化学研究所。本标准由四川省经济和信息化厅归口，标准制定周期不超过18个月。

（二）主要工作过程

1、标准预研阶段

保证标准制定工作进行顺利，牵头单位公开征集起草单位，成功组建由中国测试技术研究院化学研究所等单位共同组成的标准起草小组，开展《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》标准项目的预研工作。

标准起草小组经过大量系统的调研，查询国内外相关技术动态，搜集整理了相关国内外标准文献，与《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》相关的标准情况见表1。

表 1 与本标准相关的标准列表

序号	标准号	标准名称
1	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
2	GB/T 3634.2-2011	GB/T 3634.2-2011 氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢
3	GB/T 5274.1-2018	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
4	GB/T 5275.8-2014	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
5	GB/T 5275.10-2009	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
6	GB/T 5275.11-2014	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
7	GB/T 6379.2-2004	测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
8	GB/T 8984-2008	气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法 现行
9	GB/T 14669-1993	空气质量 氨的测定 离子选择电极法
10	GB/T 16129-1995	居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法
11	GB/T 17989.2-2020	控制图 第2部分：常规控制图
12	GB/T 20001.4-2015	标准编写规则 第4部分：试验方法标准
13	GB/T 21186-2007	傅立叶变换红外光谱仪
14	GB/T 27404-2008	实验室质量控制规范 食品理化检测
15	GB/T 27417-2017	合格评定 化学分析方法确认和验证指南

16	GB/T 38527-2020	校准混合气体技术通则
17	GB/T 38677-2020	气体分析 测量过程及结果 校准技术要求
18	GB/T 43306-2023	气体分析 采样导则
19	GB/T 43361-2023	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
20	ISO 14687-2025	氢燃料质量 产品规范 (Hydrogen fuel quality-Product specification)
21	ISO 21087-2019	(气体分析 用于道路车辆的质子交换膜 (PEM) 燃料电池应用的氢燃料分析方法) Gas analysis — Analytical methods for hydrogen fuel — Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles

起草小组参考这些标准内容，于2025年7月完成了标准草案的编写工作。

## 2、申请立项阶段

2024年4月，牵头单位向四川省市场监督管理局提交《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》标准项目建议书，申请地方标准的制定计划。

2025年2月，四川省市场监督管理局正式发布“川市监函〔2025〕29号文件”——《关于下达2025年第一批地方标准制修订立项计划的通知》，正式下达《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》的制定计划。

## 3、起草阶段

任务下达后，牵头单位于2025年3月组织标准起草单位讨论标准制定方案和计划，确定了标准起草及验证试验方案制定的主要难点和标准制定工作分工。

2025年3月~2025年6月，标准起草小组针对标准内容进行了试验验证，起草小组各单位在标准草案稿的基础上分别完成了各自负责部分的修改工作。2025年6月，由牵头起草单位中国测试技术研究院化学研究所负责汇总整合各起草单位提交的征求意见稿的内容，并按照GB/T 1.1-2020和GB/T 20001.4-2015的要求进行格式修改，形成标准征求意见稿和编制说明。2025年7月，标准起草小组将征求意见稿及编制说明提交四川省市场监督管理局，面向行业从业人员、相关专家、有关部门和社会广泛征求意见。

## 二、标准编制的主要原则和依据

标准起草小组搜集了国内外相关国际标准、发达国家先进标准及文献资料，从查阅的相关资料可知，针对使用傅里叶变换红外光谱法测定质子交换膜燃料用氢气中杂质含量的测定国内还没有制定相应的地方标准。查询到国外已颁布相关

方法 ASTM D7653（傅里叶变换红外光谱法），但是该方法是否适用于我国氢气的实际国情并未得到相关验证。

本文件不涉及专利，无知识产权问题。起草小组参照了国内外先进分析方法，开展相关试验工作，制定出了技术指标和分析方法，现将有关情况说明如下：

**（一）标准编制原则**

本标准按照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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草，技术内容根据我国的实际情况并参考GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》等标准的内容，并遵循以下基本原则： 第一、标准技术要求与国际市场接轨； 第二、符合国内生产现状； 第三、切合国内市场对产品质量的需求； 第四、所选用分析检测方法方便使用，有利于贸易。

**（二）国内依据**

氢能作为21世纪最具发展潜力的清洁能源被广泛应用于质子交换膜燃料电池。燃料电池系统对氢气质量有很高要求，因为即使微量的杂质也会对燃料电池的性能和耐用性产生不利影响。研究表明，微量的氨极易与质子交换膜中的质子反应生成 $\text{NH}_4^+$ ，使电解质膜传质能力下降，导致电池性能发生显著衰退；微量的甲醛和甲酸可作为催化剂中毒污染物，导致燃料电池性能显著下降；微量的二氧化碳、甲烷会降低氢气的分压，导致燃料电池局部氢气供应不足，可能造成电池反极并发生碳蚀现象；微量的一氧化碳会占据PEM催化剂的活性位而阻碍氢气在催化剂上的吸附，降低氢气电离出质子的速率，而微量的卤离子在电池阴极上与氧气的竞争吸附会影响燃料电池的工作效率。为了降低上述杂质气体对燃料电池性能造成不可逆转的影响，国内外权威机构对氢气中杂质组分及限量值进行了规定，本标准涉及的杂质组分及限量值要求见表4。为确保氢气中杂质组分含量满足标准要求，建立准确可靠、具有溯源性的质量检测分析方法标准体系至关重要。

表 4 国内外标准对氢气气态杂质组分的限值要求

组分	GB/T 3634.2-2011	SAE J 2719:2020 GB/T 37244-2018	ISO 14687:2025
甲烷 (CH <sub>4</sub> )	1 μmol/mol	未规定	100 μmol/mol
二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )	1 μmol/mol	2 μmol/mol	2 μmol/mol
一氧化碳 (CO)	1 μmol/mol	0.2 μmol/mol	0.2 μmol/mol
甲醛 (HCHO)	未规定	0.01 μmol/mol	0.2 μmol/mol
甲酸 (HCOOH)	未规定	0.2 μmol/mol	未规定
氨 (NH <sub>3</sub> )	未规定	0.1 μmol/mol	0.1 μmol/mol
总卤化物[按卤离子计]	未规定	0.05 μmol/mol	0.05 μmol/mol

产业要发展，标准需现行。为推动国家氢能产业高质量发展，按照《氢能产业标准体系建设指南（2023版）》对标准化布局的相关要求，解决氢气质量分析技术瓶颈问题。中国测试技术研究院化学研究所系统性的开展了氢能与燃料电池领域相关气体组分分析方法、气体标准样品/气体标准物质制备方法以及气体采样、采样方法等标准化工作，支撑氢能与燃料电池、氢能源汽车等产业的健康持续发展。

就本标准而言，针对上述氢气中杂质组分的测定，我国现行国家标准GB/T 37244-2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》分别推荐了5个参考分析标准方法：甲烷、二氧化碳及一氧化碳含量的测定推荐采用GB/T 8984-2008《气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法》、甲醛的测定推荐采用GB/T 16129-1995《居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法》、氨的测定推荐采用GB/T 14669-1993《空气质量 氨的测定 离子选择电极法》、总卤化物含量的测定推荐GB/T 37244-2018中附录A《氢气中总卤化物含量的测定方法》，对于甲酸的定量分析，国内还没有气体中甲酸含量现行有效的分析方法标准，在GB/T 37244-2018中推荐采用ASTM D7653《Standard Test Method for Determination of Trace Gaseous Contaminants in Hydrogen Fuel by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy》分析甲酸含量。按照GB/T 37244-2018的要求，需采用5个方法标准才能实现甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氨、甲醛、甲酸、氯化氢等7种气态杂质组分的分析，涉及多台分析仪器，实验操作复杂，实验室分析成本高，分析效率低，并且所引用部分标准并未经过氢气样品的适应性验证，不利于实现氢中微量无机杂质组分快速、准确定量分析。

为了解决上述问题，进一步完善氢燃料中气体杂质组分分析方法的标准化体系，基于FTIR技术具有分析速度快、操作简单、重复性好、结果准确可靠等技

术优势，研究团队联合分析仪器厂家开发建立动态稀释-傅里叶变换红外光谱法，可实现使用一种分析设备完成氢气中7种气态杂质组分的准确定性定量分析。该方法具有实验设备精简、分析效率高、操作简单、结果准确可靠等优点，对填补标准在一次性实现氢燃料中微量杂质分析中的空白具有重要的意义。

（三）国外依据

国际 标准 ISO 21087:2019 《 Gas analysis-Analytical methods for hydrogen fuel-Proton exchange membrane(PEM) fuel cell applications for road vehicles》针对上述7种杂质组分推荐了8个分析方法参考标准，具体情况见表5。

表 5 ISO 21087:2019推荐的分析方法参考标准

组分	分析方法	参考标准
甲烷（CH <sub>4</sub> ）	傅里叶变换红外光谱	ASTM D7653
二氧化碳（CO <sub>2</sub> ）	甲烷转化炉-气相色谱-火焰离子化检测器	JIS K 0114
	带脉冲射流喷射器的气相色谱-质谱仪	ASTM D7649
	傅里叶变换红外光谱	ASTM D7653
	连续波光腔衰荡光谱	ASTM D7941
一氧化碳（CO）	甲烷转化炉-气相色谱-火焰离子化检测器	JIS K 0114
	傅里叶变换红外光谱	ASTM D7653
	连续波光腔衰荡光谱	ASTM D7941
甲醛（HCHO）	气相色谱-质谱（预浓缩）	ASTM D7892
	气相色谱-质谱（非预浓缩）	NPL Report AS 64
	连续波光腔衰荡光谱	ASTM D7941
	高效液相色谱(对甲苯甲醛采样管)	JIS K 0303
	傅里叶变换红外光谱	ASTM D7653
甲酸（HCOOH）	傅里叶变换红外光谱	ASTM D7653
	离子色谱附带撞击滤尘器取样	JIS K0127
氨（NH <sub>3</sub> ）	气相色谱-质谱	NPL Report AS 64
	傅里叶变换红外光谱	ASTM D7653
	离子色谱	JIS K0127
	离子色谱附带撞击滤尘器取样	JIS K0127
	连续波光腔衰荡光谱	ASTM D7941
总卤化物[按卤离子计]	离子色谱附带撞击滤尘器取样	JIS K0127
	气相色谱-质谱（预浓缩）	ASTM D7892

根据国外推荐的分析方法，标准起草小组依据ISO 21087 《 Gas analysis-Analytical methods for hydrogen fuel-proton exchange membrane(PEM) fuel cell applications for road vehicles》对分析方法适用性进行了评价。针对标准本身的技术要求内容以及我国的实际应用情况，该标准提出的7种杂质组分的分析方法仅有4种适合作为我国氢气中杂质组分分析的推荐方法，分别为ASTM D7653傅里叶变换红外光谱法测定甲烷、二氧化碳、一氧化碳、甲醛、甲酸、氨，ASTM

D7941 连续波光腔衰荡光谱法测定二氧化碳、一氧化碳、甲醛、氨，ASTM D7892 气相色谱-质谱（预浓缩）测定甲醛和总卤化物[按卤离子计]，JIS K0127 离子色谱法测定氨。通过对上述满足条件的标准方法对比分析，采用傅里叶变换红外光谱法可以最大限度的覆盖本标准提出的目标分析组分。ASTM D7653 标准方法中虽然对检出限、测量范围、测量方法等进行了规定，但是该方法的精度与偏差缺乏具体数据支撑，并且该标准在我国并未进行转化，因此并不适合在我国直接投入使用。针对上述氢气中7种杂质组分，实现一次性对氢中杂质组分快速、准确定量分析的标准仍是空白。

### 三、标准的主要内容及其确定依据

#### （一）研究对象的确定

起草小组对国内外氢燃料产品质量标准进行研究发现：我国氢燃料电池汽车用氢气质量的现行国家标准GB/T 37244-2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气》中规定了燃料氢气中气态杂质组分一氧化碳、二氧化碳、甲烷、甲酸、甲醛、氨气、卤离子、水的含量。ISO/TC 197/WG27（国际标准化组织氢能技术委员会氢燃料质量工作组）在2025年发布了新版ISO 14687:2025 氢燃料质量 产品规范（Hydrogen fuel quality-Product specification），此版增加了对甲烷的限值要求。

基于傅里叶变换红外光谱分析法的分析原理可知，红外光谱是由于分子振动能级（同时伴随转动能级）跃迁而产生的。只要满足以下两个条件的物质分子即能吸收红外辐射，在检测器上均能产生信号响应。根据吸收的波数以及吸收激光强度对物质分子进行进行、定量分析。

（1）辐射光子具有的能量与发生振动跃迁所需的跃迁能量相等。

（2）辐射与物质之间有耦合作用。

由于环境空气中的水对分析样品中水含量测定影响大，且水具有较强吸附性，使用该方法难以准确定量，因此本研究对象不考虑水的测定，而硫化物限量值为0.004  $\mu\text{mol/mol}$ ，傅里叶红外光谱检出限达不到要求，故也不作为本标准的研究对象。综上确定本研究的测量对象为质子交换膜燃料电池汽车用氢燃料产品中甲烷、二氧化碳、一氧化碳、甲醛、甲酸、氨、氯化氢7中气态杂质组分。

## （二）仪器测试条件的优化

仪器测试条件不同直接影响测量结果的好坏。影响测试性能的主要参数有仪器分辨率、气体池温度、扫描次数。根据仪器的配置，对仪器的四个分辨率（ $0.5\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\text{ cm}^{-1}$ 、 $4\text{ cm}^{-1}$ ）分别进行了测试，结果显示分辨率为  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ，光谱特征峰能被明显区分出来，随着分辨率越大，光谱特征峰越趋于平滑，特征峰越不易被识别。

根据理想气体状态方程可知，气体池的温度高低会影响气体池内待测分子的数量，因此气体池温度不宜过高。但是气体池温度过低受环境温度影响较大，因此选择略高于环境温度的工作温度（ $40^{\circ}\text{C}$ ）进行分析测试。

扫描次数的增加会提高扫描光谱的信噪比，在一定程度上增加光谱信号，降低检出限。但过多的扫描次数会大幅增加试验时间成本并光谱信号增加趋于平缓。通过优化对比确定扫描次数为 128 次。

定量波数的选择在实际应用中可依据以下几点原则进行调整：1、特征峰面积大小；2、特征峰形状；3、特征峰受其它组分特征峰的影响情况。用于待测组分定量的特征峰应具有响应信号高、峰形对称并不受其它组分影响的特点。

## （三）线性范围

参照表4中罗列的国内外标准对氢气中气态杂质的限值要求，依据国际标准 ISO 21087 的评价方法（分析方法的定量限应低于规定限量值，测量范围的上限值应至少为杂质规定量值的两倍）。根据傅里叶变换红外光谱仪的实际测量结果和对线性浓度点正确度、重复性的兼顾，确定该方法测量范围的最低点（表6）。结合氢气中杂质的实际含量，综合考虑确定本标准的测量范围为甲烷的测定范围： $(0.2\sim 10)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）和  $(30\sim 200)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）；二氧化碳的测定范围： $(0.2\sim 5)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）；一氧化碳的测定范围： $(0.1\sim 5)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）；甲醛的测定范围： $(0.1\sim 1)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）；甲酸的测定范围： $(0.05\sim 1)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）；氨的测定范围： $(0.05\sim 1)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）；氯化氢的测定范围： $(0.1\sim 1)\times 10^{-6}$ （摩尔分数）。测定范围上限可根据实际情况进行调整，但测量范围的上限值应至少为杂质规定限值的两倍且应考虑线性最低点的正确度是否满足要求。

表 6 线性范围最低点的确定

杂质组分	最低浓度点 (10 <sup>-6</sup> (摩尔分数))	平均峰面积 (n=10)	RSD (%)
甲烷	0.2	0.00145	10.9%
	0.05	0.000361	27.1%
二氧化碳	0.2	0.00452	2.5%
	0.03	0.000570	13.0%
一氧化碳	0.1	0.000911	15.1%
	0.05	0.000297	20.2%
甲醛	0.1	0.000550	8.2%
	0.05	0.000278	14.3%
甲酸	0.05	0.000737	6.9%
	0.03	0.000335	12.9%
氨	0.05	0.000444	4.7%
	0.02	0.000311	10.9%
氯化氢	0.1	0.000381	15.0%
	0.06	0.000254	36.2%

#### (四) 检出限

依据ISO 21087中对检出限的定义及计算方法，用于估算检出限的样品应满足如下条件：

- a) 空白样品，即不含任何待测物的基质样品；
- b) 待测物浓度接近预期检出限的样品。

对于傅里叶变换红外光谱法这种需要通过检测高于仪器噪声的样品来得到测量结果的方法，样品的浓度应接近或高于检出限，此种情况可以通过向空白样品加标的方式来实现。

本标准采用逐级稀释的方式，将气体标准样品/标准物质稀释至样品的测量信号值高于纯氢气噪声的两倍，对样品进行10次重复性测量，计算标准偏差。检出限由计算公式计算得到。由此确定本标准各组分的检出限。甲烷为 $0.023 \times 10^{-6}$ （摩尔分数）；二氧化碳为 $0.012 \times 10^{-6}$ （摩尔分数）；一氧化碳为 $0.025 \times 10^{-6}$ （摩尔分数）；甲醛为 $0.020 \times 10^{-6}$ （摩尔分数）；甲酸为 $0.008 \times 10^{-6}$ （摩尔分数）；氨为 $0.006 \times 10^{-6}$ （摩尔分数）；氯化氢为 $0.021 \times 10^{-6}$ （摩尔分数）。

#### (五) 主要试验验证情况

##### 1、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。根据吸收光谱图上的特征吸收峰对样品气进行定性。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。

##### 2、参考试验条件

本标准依据GB/T 20001.4-201、GB/T 21186 的要求，对温度、相对湿度、供电电源及试验环境推荐了适宜条件：

- 试验场所温度：（15～30）℃；
- 试验场所相对湿度小于 70%；
- 试验场所不应存放与试验无关的易燃、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 50Hz±1Hz。

3、试剂或材料

氢气作为稀释气，为避免稀释气对测量结果造成不利影响，本标准规定氢气纯度不小于99.9999%，采用本方法未检出上述杂质组分。

氮气作为外光路吹扫气，主要是吹扫外仪器外光路系统中的二氧化碳、水分等杂质组分，减少空气中二氧化碳、水分等对样品中二氧化碳含量准确定量以及基线噪声的影响。本标准规定氮气纯度不小于99.999%，应符合GB/T 8979的要求。

液氮用于MCT检测器低温冷却。

气体标准样品/标准物质/标准样品按照GB/T 5274.1的方法进行制备，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进行制备。制备的气体标准样品/标准物质应满足GB/T 38527的通用技术要求。考虑到检出限、定量限、线性范围实验用 5 个浓度点，正确度与精密度实验用 3 个浓度点，每个组分将需要 8 个浓度点。由于上列测量组分多数具有较强的吸附性，配制过低浓度的瓶装标准气体存在配制值不准且配制难的问题。因此本次分析方法采用将制备的高浓度气体标准样品/标准物质/标准样品用气体稀释装置稀释成相应浓度点进行校准曲线的制作以及正确度的验证。具体对应的浓度值见表7。

试验所需要的气体标准样品/标准物质由四川中测标物科技有限公司制备提供。

表 7 校准曲线制备及正确度验证浓度点

组分	GB/T 37244-2018 限值/10 <sup>-6</sup> （摩尔分 数）	ISO 14687:2025 D级限值/ 10 <sup>-6</sup> （摩尔分 数）	验证实验用气体标准样品/标准物质浓度/10 <sup>-6</sup> （摩尔分数）							
			检出限和定量限、线性范围实验用					正确度和精密度实验用		
			C1	C2	C3	C4	C5	C7	C8	C9

CH <sub>4</sub>	2（总烃，以甲烷计）	100	0.2	0.5	2.0	5.0	10.0	0.5	2.0	5.0
			30	80	100	150	200	80	100	150
CO <sub>2</sub>	2	2	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	0.5	1.0	2.0
CO	0.2	0.2	0.1	0.2	1.0	2.0	5.0	0.2	1.0	2.0
HCHO	0.01	0.2	0.1	0.1	0.2	0.5	1.0	0.1	0.2	0.5
HCOOH	0.2	/	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	0.1	0.2	0.5
NH <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	0.1	0.5	1.0
HCl	0.05	0.05	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0	0.2	0.5	0.8
平衡气	H <sub>2</sub>									

4、仪器设备

本章对傅里叶变换红外光谱仪系统、气体稀释装置以及测量系统所需的阀门、连接件、密封件、管线等进行规定。

傅里叶变换红外光谱仪系统包括仪器主机、气体池、ZnSe窗片、MCT 检测器、气体进样系统和气体排放系统。傅里叶变换红外光谱仪性能应符合GB/T 21186。

气体稀释装置是用于将气体标准样品/标准物质/标准样品和稀释气稀释成目标浓度的单独设备或具有相同功能的部件。为减少稀释装置内部与气体样品接触部分管路对待测组分的吸附，本条规定样品通过的内部管路应使用惰性化材质。

为减少测量系统对待测组分的吸附作用，确保测量结果的准确性，使用的阀门、连接件、密封件等与待测样品接触部分都应采用不锈钢材质，并经惰性化处理。

5、傅里叶变换红外光谱仪试验参考条件

通过对分析条件进行优化得到傅里叶变换红外光谱仪测定参考试验条件，详细情况见表8。

表 8 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 °C
-------	-------

## 6、定量测定

### 6.1 校准曲线法概述

在相同实验条件下，将气体标准样品/标准物质按照浓度由低到高的顺序依次进样分析，以气体标准样品/标准物质的浓度为横坐标，相应浓度的峰面积为纵坐标绘制相应的标准工作曲线，用标准工作曲线对待测样品进行定量分析。待测样品的浓度和响应峰面积应在仪器测定的线性范围内。如果样品的组分含量超过标准工作曲线范围，应采用稀释装置稀释到合适浓度后再进样分析。五家单位的校准曲线见附件1。

### 6.2 结果计算

样品气体中组分*i*的含量按式（1）计算：

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

式中：

$\rho_i$ ——样品组分*i*的含量，（摩尔分数）/10<sup>-6</sup>；

$\overline{A_i}$ ——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。

## 7、方法的实验室内验证

### 7.1 检出限、定量限和线性范围

方法检出限应按照整个测量程序（包括样品前处理或预浓缩）对样品进行分析，并使用与测试样品相同的公式进行计算。

测定限或定量限（ $x_{LOQ}$ ）是指在方法所规定的实验条件下，样品中被测组分能被可靠定量测定的最低浓度或最低量，此测量结果应具有一定的正确度和精密度。根据所需严格程度或可容忍的风险水平，定量限通常是低浓度样品或空白样品测量标准偏差的4~20倍。

根据ISO 21087中提供的计算方法，检出限（ $x_{LOD}$ ）和定量限（ $x_{LOQ}$ ）的计算方法通常是将标准偏差  $s_0'$  乘以一个合适的因子。方法检出限通过  $x_{LOD} = 3 * s_0'$  计算得到。定量限  $x_{LOQ} = K_Q * s_0'$  计算得到， $K_Q$ 得取值规则如下：

- 当规定限值 $\geq 1 \mu\text{mol/mol}$ 时， $K_Q=10$ ；
- 当规定限值 $< 1 \mu\text{mol/mol}$ 并且 $> 10 \text{ nmol/mol}$ 时， $K_Q=5$ ；
- 当规定限值 $\leq 10 \text{ nmol/mol}$ 时，意味着定量限与检出限相等，此时 $K_Q=3$ 。

线性范围：在仪器最佳工作条件下，将系列气体标准样品/标准物质（5个浓度点）按含量由小到大的顺序分别通入傅里叶变换红外光谱仪，每个样品重复分析10次（在测量前吹扫系统让其达到吸附饱和的状态），以各目标组分的浓度为横坐标，相应浓度下的峰面积为纵坐标绘制标准工作曲线。以所需分析组分含量2倍以上的浓度作为线性范围的上限，测量范围的下限（定量限）应满足式（2），以此确定该分析方法的线性范围。同时，标准曲线回归方程的相关系数不低于0.99。

$$x_{LOQ} + u_{LOQ} < x_{\text{规定}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$u_{LOQ}$ ——定量限的不确定度；

#### 7.1.1 定量限不确定度评定：

定量限的不确定度来源主要考虑由标准物质/标准样品引入的不确定度、气体稀释装置引入的不确定度以及测量重复性引入的不确定度。下面对各不确定度分量进行评定：

##### 7.1.1.1 标准物质/标准样品引入的不确定度

根据气体标准样品/标准物质/标准样品证书，气体标准样品/标准物质/标准样品相对扩展不确定度为 $U_0$ ，包含因子 $k$ 。则气体标准样品/标准物质/标准样品浓度的相对标准不确定度按式(3)计算：

$$u_0 = \frac{U_0}{k} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$u_0$ ——气体标准样品/标准物质/标准样品浓度的相对标准不确定度；

$U_0$ ——气体标准样品/标准物质/标准样品浓度的相对扩展不确定度；

$k$ ——扩展因子。

##### 7.1.1.2 气体稀释装置引入的不确定度

根据气体稀释装置的校准证书，气体稀释流量引起的相对扩展不确定度为  $U_1$ ，包含因子  $k$ 。则气体稀释装置流量引入的相对标准不确定度按式（4）进行计算：

$$u_1 = \frac{U_1}{k} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- $u_1$ ——气体稀释装置流量的相对标准不确定度；
- $U_1$ ——气体稀释装置流量的相对扩展不确定度；
- $k$ ——扩展因子。

7.1.1.3 测量重复性引入的不确定度

测得值为  $p$  次测量的平均值，测得值的单次测量相对实验标准偏差  $s$ ，测量重复性引入的相对标准不确定度  $u_2$  按式（5）计算：

$$u_2 = \frac{s}{\sqrt{p}} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- $s$ ——定量限测得值单次测量的相对实验标准偏差；
- $u_2$ ——定量限测量重复性引入的相对标准不确定度。

根据7.1描述的计算方法，得到五家实验室的检出限与定量限结果，见附件2。将其最大值作为本标准的检出限与定量限。通过验证可知，该方法的检出限、定量限和线性范围均满足ISO 21087的评定要求（表9）。测量组分的线性关系良好，相关系数  $R$  均超过0.99。典型分析谱图见附件5。

表 9 分析方法的检出限、定量限及线性范围

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

目标组分	线性范围	方法检出限	方法定量限	仪器厂商提供的方法检出限	定量限不确定度	标准限量值
CH <sub>4</sub>	0.20~10.00	0.048	0.081	0.01	0.008	2
	30.00~200.00					
CO <sub>2</sub>	0.20~5.00	0.011	0.019	0.01	0.003	2
CO	0.10~5.00	0.032	0.054	0.01	0.006	0.2
HCHO	0.10~1.00	0.021	0.034	0.015	0.004	0.2
HCOOH	0.05~1.00	0.004	0.006	0.008	0.002	0.2
NH <sub>3</sub>	0.05~1.00	0.008	0.013	0.006	0.002	0.1
HCl	0.10~1.00	0.022	0.037	0.015	0.004	0.05

7.2 方法正确度验证

本标准通过分析有证标准物质/标准样品对方法正确度进行验证。使用有证标准物质/标准样品（CRM）进行一系列重复性测量，获得平均值和标准偏差，并将这些结果与有证标准物质/标准样品的特性值进行比较。在本文件中，理想的有证气体标准样品/标准物质/标准样品应以氢气为底气。

偏倚可用绝对值表示，如公式（6）所示：

$$R = \bar{x} - x_{CRM} \dots\dots\dots (6)$$

或用相对值来表示，如公式（7）所示：

$$R \text{ (}\%) = \frac{\bar{x} - x_{CRM}}{x_{CRM}} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中：  
 $\bar{x}$  ——样品（RM）的测定浓度；  
 $x_{CRM}$  ——样品（RM）的标示浓度（制备值）；  
R ——正确度；

依据GB/T 27404-2008附录F，参考F.5内准确度的判断方法，正确度的检查方法具体要求见表10。

表 10 方法正确度的指导范围

被测组分含量（μmol/mol）	正确度/%
<0.001	- 50 ~ + 20
0.001~0.010	- 30 ~ + 10
0.010~10	- 20 ~ + 10
10~1 000	- 15 ~ + 15
1 000~10 000	- 10 ~ + 10
>10 000	- 5 ~ + 5

按照本方法在最佳仪器设备条件下，将各浓度样品分别通入傅里叶变换红外光谱仪进行分析，每个样品重复分析10次，以10次连续分析结果的平均值作为该样品的响应值，通过校准曲线计算出测量值，再分别进行正确度考察，具体结果见附件3。

8、实验室间验证

根据标准起草的要求，需对方法正确度指标进行实验室间验证。  
标准起草小组共组织了5家验证实验室（见表11），除牵头单位外，将验证

样品分别委托至标准参与单位，使用本标准规定的方法进行正确度验证试验。

表 11 标准方法验证实验室

序号	实验室编号	单位名称	仪器型号
1	A	中国测试技术研究院化学研究所	IGS Analyzer
2	B	中国石油天然气股份有限公司四川销售分公司	
3	C	四川华能氢能科技有限公司	
4	D	四川省产品质量监督检验检测院	
5	E	四川中测标物科技有限公司	

标准起草牵头单位之外的其余4家验证实验室的正确度考察结果见附件3。

依据附件3的正确度考察结果可知，其余4家验证单位在线性方程范围内低、中、高三个不同浓度点的正确度数据均满足要求。

9、方法精密度验证

9.1 方法重复性

精密度（测量精密度）是指在规定条件下，对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得的量值间的一致程度。精密度通常用标准偏差（或相对标准偏差）来表示，标准偏差通过在规定条件下对合适的样品进行重复测量得到。

重复性是指由同一分析人员在短时间内使用相同的设备进行重复测量得到的测量结果的变化程度，能够给出测量结果的最小变化。

方法重复性可通过同一样品，然后在较短的时间间隔内由同一个分析人员进行分析测定，并计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，得到的标准偏差s除以平均值后的百分率即得到重复性标准差 $S_r$ 。

重复性标差 $S_r$ 也就是测量结果的变异系数（CV值），依据GB/T 27417-2017附录B，计算得到的CV值小于表12内的列表值，就可说明方法的重复性好。

表 12 各浓度范围的重复性

被测组分含量	实验室内变异系数/%
0.1 nmol/mol	43
1 nmol/mol	30
10 nmol/mol	21
100 nmol/mol	15
1 $\mu$ mol/mol	11
10 $\mu$ mol/mol	7.5
100 $\mu$ mol/mol	5.3
1000 $\mu$ mol/mol	3.8
1%	2.7
10%	2.0
100%	1.3

在标准的验证试验中，方法重复性依据验证方法正确度的数据（附件3）进行计算，得出的实验室内变异系数见附件4。

结果表明，各气体组分浓度的CV值均在允许范围内，表明本方法具有良好的重复性。

9.2 方法再现性

依据GB/T 6379.2中的公式，方法的再现性方差的估计值计算如下：

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \dots\dots\dots (8)$$

式中：

- $s_R^2$ ——再现性方差的估计值；
- $s_L^2$ ——实验室间方差的估计值（各实验室对应组分平均值的RSD）；
- $s_r^2$ ——所有实验室方差估计值的算术平均值（各实验室对应组分RSD的算术平均值）。

在本验证试验中，方法的再现性方差SR依据方法正确度的验证中校准曲线法的数据进行计算，实验室间方差的估计值及所有实验室方差估计值的算术平均值结果见附件4。

依据GB/T 20001.4，方法的重复性限（r）按照2.8倍的重复性计算，方法的再现性限（R）按照2.8倍的再现性计算，结果见表13。

表 13 方法重复性和方法再现性试验数据汇总表

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

组分名称	浓度范围	重复性限（r）	再现性限（R）
CH <sub>4</sub>	0.2~10	0.10	0.56
	30~200	1.50	6.74
CO <sub>2</sub>	0.2~5	0.02	1.69
CO	0.1~5	0.05	0.06
HCHO	0.1~1	0.04	0.04
HCOOH	0.05~1	0.01	0.01
NH <sub>3</sub>	0.05~1	0.01	0.02
HCl	0.1~1	0.04	0.05

四、标准中涉及的专利

本标准未涉及到专利内容。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

氢能因其来源广、燃烧发热量高、能量密度大、可储存、可再生的特点，成为我国节能减排和能源变革过程中最理想的能源互联媒介，是重塑能源谱系和发

展战略性新兴产业的重要组成部分。四川在发展氢能方面具有良好的资源禀赋、产业基础、创新活力和市场承载能力，从政府文件到产业政策都给予氢能足够的支持。本标准是国内唯一采用气体稀释装置与傅里叶变换红外光谱仪连用，实现一种分析仪即可完成氢气中 7 种气态杂质组分定量分析的方法标准。该标准方法在制定和实施过程中，会涉及到气体标准样品/标准物质/标准样品、气体稀释装置、傅里叶变换红外光谱仪等核心材料和仪器，能有效促进我国计量、分析、仪器加工制造等领域的发展进步，直接或间接促进经济发展。本标准对于氢能“产运储用”产业链中的核心氢燃料中的气态杂质组分含量检测和监控提供有效的手段，在推动绿色氢能产业的高质量发展，实现“碳达峰、碳中和”过程中具有重要的社会和生态效益。

#### **六、采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况**

本标准未采用国际标准或国外先进标准。本标准是国内唯一采用气体稀释装置与傅里叶变换红外光谱仪连用，实现使用一种分析仪即可完成氢气中 7 种气态杂质组分定量分析的地方标准。实施后，将在国内处于先进水平。

#### **七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

本标准严格按照 GB/T 1.1-2020 给出的规则起草，相关技术指标符合我国现行相关法律、法规、规章及相关标准要求，与国内现有相关标准方法不冲突。

#### **八、重大分歧意见的处理经过和依据**

本标准无重大分歧意见。

#### **九、标准性质的建议说明**

本标准属性定义为地方标准。

#### **十、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡方法、实施日期等）**

无

#### **十一、无废止现行相关标准的建议**

无

#### **十二、其它应予说明的事项**

无

附件1：校准曲线

五家标准参与单位的校准曲线数据

组分	实验室A		实验室B		实验室C	
	线性方程	$R^2$	线性方程	$R^2$	线性方程	$R^2$
CH <sub>4</sub>	$y = 0.00682 x + 0.00020$	0.99991	$y = 0.00691 x + 0.00009$	0.99996	$y = 0.00688 x + 0.00016$	0.99995
	$y = 0.00409 x + 0.09618$	0.99144	$y = 0.00410 x + 0.09545$	0.99168	$y = 0.00411 x + 0.08910$	0.99407
CO <sub>2</sub>	$y = 0.01945 x + 0.00217$	0.99821	$y = 0.01940 x + 0.00229$	0.99732	$y = 0.01943 x + 0.00201$	0.99806
CO	$y = 0.00742 x + 0.00015$	0.99994	$y = 0.00738 x + 0.00007$	0.99985	$y = 0.00739 x + 0.00005$	0.99989
HCHO	$y = 0.00618 x - 0.00004$	0.99986	$y = 0.00619 x - 0.00008$	0.99998	$y = 0.00619 x + 0.00009$	0.99990
HCOOH	$y = 0.02466 x - 0.00045$	0.99998	$y = 0.02468 x - 0.00045$	0.99997	$y = 0.02465 x - 0.00030$	0.99997
NH <sub>3</sub>	$y = 0.01379 x - 0.00020$	0.99997	$y = 0.01358 x - 0.00005$	0.99997	$y = 0.01382 x - 0.00016$	0.99998
HCl	$y = 0.00840 x - 0.00052$	0.99953	$y = 0.00751 x - 0.00026$	0.99967	$y = 0.00821 x - 0.00035$	0.99993
组分	实验室D		实验室E			
	线性方程	$R^2$	线性方程	$R^2$		
CH <sub>4</sub>	$y = 0.00613 x + 0.00080$	0.99894	$y = 0.00910 x + 0.00078$	0.99911		
	$y = 0.00415 x + 0.09047$	0.98989	$y = 0.00389 x + 0.11450$	0.99315		
CO <sub>2</sub>	$y = 0.01787 x + 0.00178$	0.99892	$y = 0.00588 x + 0.00098$	0.99695		
CO	$y = 0.00326 x + 0.00006$	0.99968	$y = 0.00674 x + 0.00020$	0.99967		
HCHO	$y = 0.00475 x - 0.00013$	0.99970	$y = 0.00562 x - 0.00014$	0.99995		
HCOOH	$y = 0.02469 x - 0.00073$	0.99999	$y = 0.02189 x + 0.00032$	0.99979		
NH <sub>3</sub>	$y = 0.01402 x + 0.00011$	0.99984	$y = 0.01426 x + 0.00006$	0.99995		
HCl	$y = 0.00410 x - 0.00002$	0.99926	$y = 0.00385 x - 0.00004$	0.99951		

附件2：检出限与定量限

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

组分	A		B		C		D		E	
	检出限	定量限	检出限	定量限	检出限	定量限	检出限	定量限	检出限	定量限
CH <sub>4</sub>	0.040	0.067	0.048	0.081	0.041	0.069	0.040	0.067	0.041	0.068
CO <sub>2</sub>	0.010	0.017	0.007	0.012	0.008	0.013	0.009	0.015	0.011	0.040
CO	0.032	0.054	0.022	0.036	0.023	0.038	0.021	0.035	0.024	0.019
HCHO	0.013	0.021	0.019	0.031	0.019	0.031	0.021	0.034	0.014	0.023
HCOOH	0.004	0.006	0.004	0.007	0.004	0.006	0.003	0.005	0.003	0.006
NH <sub>3</sub>	0.003	0.004	0.005	0.008	0.005	0.008	0.006	0.010	0.008	0.013
HCl	0.012	0.020	0.015	0.024	0.014	0.023	0.019	0.031	0.022	0.037

附件3：正确度验证

表2.1 实验室A正确度验证结果

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

序号	组分名称	标准值	低浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	HCOOH	0.1	0.109	0.107	0.107	0.108	0.107	0.105	0.107	0.103	0.109	0.104	0.11	6.6%
2	HCHO	0.2	0.205	0.205	0.223	0.213	0.217	0.212	0.223	0.216	0.226	0.189	0.21	6.5%
3	NH <sub>3</sub>	0.1	0.095	0.094	0.090	0.097	0.099	0.095	0.094	0.095	0.094	0.094	0.095	-5.2%
4	HCl	0.2	0.205	0.210	0.185	0.215	0.206	0.199	0.206	0.196	0.216	0.216	0.21	2.8%
5	CO	0.2	0.226	0.172	0.168	0.168	0.172	0.206	0.177	0.221	0.210	0.199	0.19	-4.0%
6	CO <sub>2</sub>	0.5	0.452	0.464	0.458	0.458	0.452	0.460	0.459	0.465	0.458	0.456	0.46	-8.3%
7	CH <sub>4</sub>	0.5	0.488	0.493	0.479	0.499	0.490	0.487	0.452	0.509	0.500	0.461	0.49	-2.9%
		80	84.0	83.9	84.0	83.8	83.6	83.6	83.7	83.6	83.8	83.8	83.8	4.7%
序号	组分名称	标准值	中浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	HCOOH	0.2	0.205	0.206	0.203	0.204	0.207	0.202	0.204	0.199	0.204	0.202	0.20	1.8%
2	HCHO	0.5	0.520	0.517	0.514	0.493	0.522	0.526	0.514	0.503	0.504	0.515	0.51	2.5%
3	NH <sub>3</sub>	0.2	0.205	0.203	0.205	0.204	0.204	0.211	0.208	0.208	0.213	0.209	0.207	3.4%
4	HCl	0.5	0.494	0.500	0.503	0.511	0.502	0.508	0.495	0.508	0.502	0.510	0.50	0.7%
5	CO	1.0	0.975	1.01	1.00	0.993	1.05	0.982	1.01	1.010	1.00	0.992	1.00	0.2%
6	CO <sub>2</sub>	1.0	1.03	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.05	1.04	1.04	1.03	1.04	3.8%
7	CH <sub>4</sub>	2.0	1.98	1.99	2.01	2.01	1.98	1.99	1.99	1.98	2.01	1.99	1.99	-0.4%
		100	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	6.1%
序号	组分名称	标准值	高浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	HCOOH	0.5	0.501	0.503	0.500	0.499	0.501	0.501	0.504	0.502	0.505	0.498	0.50	0.3%

[illegible]

表2.2 实验室B正确度验证结果

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

序号	组分名称	标准值	低浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	0.5	0.449	0.507	0.514	0.494	0.458	0.455	0.485	0.488	0.486	0.545	0.49	-2.4%
		80	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8	83.0	83.5	83.6	83.7	83.6	83.6	4.6%
2	CO <sub>2</sub>	0.5	0.445	0.453	0.462	0.446	0.451	0.443	0.442	0.442	0.446	0.454	0.45	-10.3%
3	CO	0.2	0.192	0.156	0.189	0.177	0.163	0.158	0.189	0.164	0.177	0.190	0.18	-12.3%
4	HCHO	0.2	0.201	0.220	0.202	0.214	0.221	0.211	0.219	0.212	0.226	0.204	0.21	6.5%
5	HCOOH	0.1	0.108	0.107	0.102	0.103	0.103	0.104	0.101	0.105	0.102	0.103	0.10	3.9%
6	NH <sub>3</sub>	0.1	0.094	0.089	0.096	0.099	0.096	0.092	0.096	0.092	0.101	0.104	0.10	-4.2%
7	HCl	0.2	0.191	0.194	0.200	0.195	0.196	0.201	0.193	0.191	0.185	0.191	0.19	-3.2%
序号	组分名称	标准值	中浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	2.0	2.03	2.06	2.01	2.03	2.00	2.04	2.01	1.96	2.02	2.05	2.02	1.0%
		100	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	6.1%
2	CO <sub>2</sub>	1.0	1.02	1.02	1.03	1.02	1.03	1.04	1.02	1.02	1.01	1.03	1.02	2.4%
3	CO	1.0	1.01	1.02	0.99	1.03	0.99	1.01	1.05	1.06	1.00	1.03	1.02	1.7%
4	HCHO	0.5	0.511	0.505	0.522	0.512	0.501	0.521	0.531	0.508	0.527	0.513	0.51	3.0%
5	HCOOH	0.2	0.200	0.203	0.200	0.201	0.201	0.200	0.206	0.202	0.202	0.204	0.20	0.9%
6	NH <sub>3</sub>	0.2	0.192	0.198	0.200	0.198	0.196	0.205	0.199	0.202	0.206	0.202	0.20	-0.1%
7	HCl	0.5	0.495	0.496	0.507	0.528	0.522	0.518	0.540	0.522	0.505	0.515	0.51	3.0%
序号	组分名称	标准值	高浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	5.0	4.99	5.03	5.03	5.02	4.96	4.99	5.03	5.01	5.00	4.99	5.01	0.1%

		150	152	152	153	153	153	153	153	153	153	153	153	1.8%
2	CO <sub>2</sub>	2.0	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.13	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	6.9%
3	CO	2.0	2.07	2.04	2.02	2.04	2.04	2.04	2.02	2.03	2.07	2.02	2.04	1.9%
4	HCHO	0.8	0.820	0.791	0.794	0.811	0.809	0.811	0.796	0.794	0.815	0.793	0.80	0.4%
5	HCOOH	0.5	0.500	0.499	0.503	0.500	0.505	0.498	0.498	0.501	0.502	0.504	0.50	0.2%
6	NH <sub>3</sub>	0.5	0.517	0.514	0.510	0.511	0.507	0.511	0.510	0.513	0.512	0.510	0.51	2.3%
7	HCl	0.8	0.824	0.838	0.831	0.851	0.835	0.831	0.858	0.856	0.852	0.840	0.84	5.2%

表2.3 实验室C正确度验证结果

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

序号	组分名称	标准值	低浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	0.5	0.491	0.483	0.501	0.534	0.453	0.516	0.480	0.453	0.452	0.473	0.48	-3.3%
		80	85.4	85.4	85.4	85.4	85.3	85.4	85.3	85.2	85.2	85.2	85.32	6.6%
2	CO <sub>2</sub>	0.5	0.454	0.447	0.460	0.463	0.460	0.455	0.453	0.463	0.462	0.452	0.46	-8.6%
3	CO	0.2	0.179	0.190	0.169	0.184	0.170	0.201	0.193	0.210	0.204	0.184	0.19	-5.8%
4	HCHO	0.2	0.203	0.197	0.209	0.208	0.222	0.209	0.207	0.186	0.203	0.211	0.21	2.8%
5	HCOOH	0.1	0.108	0.104	0.112	0.106	0.106	0.109	0.107	0.103	0.106	0.106	0.11	6.8%
6	NH <sub>3</sub>	0.1	0.096	0.095	0.095	0.096	0.096	0.095	0.100	0.098	0.096	0.094	0.10	-3.9%
7	HCl	0.2	0.209	0.206	0.212	0.198	0.188	0.190	0.173	0.198	0.202	0.201	0.20	-1.1%
序号	组分名称	标准值	中浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	2.0	2.01	1.99	1.96	2.04	2.04	1.98	1.95	2.00	2.06	2.04	2.01	0.4%
		100	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	0.8%
2	CO <sub>2</sub>	1.0	1.04	1.04	1.03	1.04	1.03	1.04	1.05	1.04	1.03	1.04	1.04	3.9%
3	CO	1.0	1.02	1.03	1.03	1.01	1.00	1.06	1.04	1.03	1.01	1.02	1.02	2.4%
4	HCHO	0.5	0.489	0.482	0.489	0.491	0.480	0.479	0.475	0.482	0.481	0.486	0.48	-3.3%
5	HCOOH	0.2	0.204	0.206	0.198	0.203	0.200	0.203	0.205	0.204	0.201	0.203	0.20	1.3%
6	NH <sub>3</sub>	0.2	0.189	0.189	0.193	0.194	0.192	0.193	0.189	0.185	0.194	0.198	0.19	-4.1%
7	HCl	0.5	0.511	0.503	0.501	0.491	0.503	0.508	0.504	0.492	0.497	0.527	0.50	0.7%

序号	组分名称	标准值	高浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	5.0	4.98	5.03	5.06	5.00	5.04	5.00	5.03	5.03	5.03	5.09	5.03	0.6%
		150	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	154	2.4%
2	CO <sub>2</sub>	2.0	2.16	2.16	2.15	2.15	2.15	2.14	2.15	2.14	2.16	2.16	2.15	7.6%
3	CO	2.0	2.06	2.05	2.05	2.04	2.06	2.04	2.04	2.03	2.05	2.04	2.05	2.3%
4	HCHO	0.8	0.779	0.788	0.801	0.798	0.775	0.779	0.788	0.791	0.788	0.766	0.79	-1.8%
5	HCOOH	0.5	0.497	0.502	0.499	0.499	0.503	0.503	0.506	0.502	0.498	0.506	0.50	0.3%
6	NH <sub>3</sub>	0.5	0.493	0.488	0.493	0.488	0.494	0.492	0.496	0.498	0.492	0.500	0.49	-1.3%
7	HCl	0.8	0.805	0.817	0.817	0.791	0.801	0.802	0.807	0.788	0.802	0.780	0.80	0.1%

表2.4 实验室D正确度验证结果

单位:  $10^{-6}$  (摩尔分数)

序号	组分名称	标准值	低浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	0.5	0.390	0.455	0.463	0.441	0.400	0.397	0.430	0.434	0.432	0.499	0.43	-13.2%
		80	85.1	84.9	84.6	84.4	84.5	85.1	85.1	84.7	85.1	85.0	84.9	6.1%
2	CO <sub>2</sub>	0.5	0.506	0.499	0.513	0.517	0.514	0.508	0.505	0.517	0.515	0.504	0.51	1.9%
3	CO	0.2	0.177	0.174	0.172	0.181	0.154	0.196	0.173	0.173	0.203	0.191	0.18	-10.3%
4	HCHO	0.2	0.185	0.170	0.176	0.194	0.187	0.195	0.175	0.193	0.176	0.169	0.18	-9.0%
5	HCOOH	0.1	0.096	0.092	0.097	0.096	0.094	0.098	0.097	0.096	0.093	0.098	0.10	-4.4%
6	NH <sub>3</sub>	0.1	0.084	0.084	0.082	0.085	0.084	0.083	0.085	0.087	0.087	0.089	0.09	-14.9%
7	HCl	0.2	0.197	0.181	0.180	0.241	0.191	0.203	0.178	0.192	0.214	0.190	0.20	-1.7%
序号	组分名称	标准值	中浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	2.0	2.17	2.20	2.16	2.17	2.13	2.18	2.15	2.10	2.16	2.19	2.16	8.1%
		100	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	6.4%
2	CO <sub>2</sub>	1.0	1.02	1.03	1.03	1.02	1.02	1.03	1.02	1.03	1.03	1.03	1.03	2.5%
3	CO	1.0	1.01	1.01	1.03	1.01	1.05	1.01	1.05	1.04	1.00	1.03	1.02	2.4%
4	HCHO	0.5	0.489	0.473	0.476	0.476	0.460	0.500	0.483	0.508	0.502	0.485	0.49	-3.0%
5	HCOOH	0.2	0.205	0.207	0.208	0.209	0.206	0.205	0.203	0.207	0.204	0.204	0.21	2.9%
6	NH <sub>3</sub>	0.2	0.186	0.189	0.185	0.193	0.188	0.193	0.191	0.192	0.189	0.190	0.19	-5.2%
7	HCl	0.5	0.528	0.518	0.497	0.534	0.503	0.488	0.498	0.500	0.525	0.470	0.51	1.2%
序号	组分名称	标准值	高浓度-测量结果										平均值	正确度

			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	5.0	5.35	5.40	5.43	5.46	5.48	5.51	5.39	5.53	5.52	5.51	5.46	9.1%
		150	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	153	1.9%
2	CO <sub>2</sub>	2.0	2.10	2.10	2.10	2.10	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	5.2%
3	CO	2.0	2.04	2.06	2.07	2.06	2.06	2.04	2.08	2.02	2.08	2.05	2.06	2.8%
4	HCHO	0.8	0.811	0.814	0.813	0.814	0.826	0.852	0.797	0.792	0.835	0.807	0.82	2.0%
5	HCOOH	0.5	0.503	0.505	0.504	0.506	0.504	0.504	0.503	0.503	0.507	0.502	0.50	0.8%
6	NH <sub>3</sub>	0.5	0.486	0.487	0.490	0.491	0.487	0.489	0.494	0.488	0.495	0.492	0.49	-2.0%
7	HCl	0.8	0.829	0.811	0.802	0.840	0.778	0.818	0.792	0.826	0.790	0.860	0.81	1.8%

表2.5 实验室E正确度验证结果

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

序号	组分名称	标准值	低浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	0.5	0.459	0.389	0.481	0.484	0.436	0.460	0.486	0.470	0.489	0.466	0.460	-8.0%
		80	80.9	80.9	81.0	80.9	81.0	80.9	80.9	81.00	80.9	80.9	80.9	1.2%
2	CO <sub>2</sub>	0.5	0.467	0.453	0.452	0.451	0.468	0.463	0.461	0.455	0.468	0.469	0.46	-7.9%
3	CO	0.2	0.153	0.155	0.189	0.191	0.196	0.189	0.152	0.169	0.186	0.162	0.17	-12.9%
4	HCHO	0.2	0.201	0.214	0.214	0.204	0.236	0.234	0.221	0.211	0.224	0.236	0.22	9.8%
5	HCOOH	0.1	0.096	0.100	0.100	0.096	0.101	0.103	0.100	0.094	0.097	0.100	0.10	-1.3%
6	NH <sub>3</sub>	0.1	0.096	0.099	0.094	0.097	0.095	0.095	0.097	0.095	0.099	0.093	0.10	-4.0%
7	HCl	0.2	0.197	0.213	0.215	0.212	0.198	0.190	0.212	0.205	0.207	0.204	0.21	2.7%
序号	组分名称	标准值	中浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH <sub>4</sub>	2.0	2.04	2.10	2.13	2.09	2.08	2.05	2.10	2.13	2.12	2.11	2.09	4.6%
		100	104	104	104	104	104	107	104	104	102	104	104	4.3%
2	CO <sub>2</sub>	1.0	1.06	1.07	1.07	1.07	1.07	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	6.4%
3	CO	1.0	1.04	1.00	1.01	1.02	1.03	1.02	1.02	1.06	1.00	1.04	1.02	2.4%
4	HCHO	0.5	0.518	0.494	0.524	0.506	0.509	0.519	0.523	0.515	0.521	0.524	0.52	3.1%
5	HCOOH	0.2	0.200	0.206	0.206	0.201	0.201	0.205	0.201	0.202	0.205	0.203	0.20	1.5%
6	NH <sub>3</sub>	0.2	0.208	0.200	0.205	0.200	0.204	0.195	0.205	0.199	0.204	0.203	0.20	1.1%
7	HCl	0.5	0.472	0.489	0.480	0.480	0.469	0.473	0.468	0.466	0.524	0.523	0.48	-3.1%

序号	组分名称	标准值	高浓度-测量结果										平均值	正确度
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	CH4	5.0	5.19	5.17	5.14	5.15	5.16	5.13	5.21	5.17	5.17	5.15	5.16	3.2%
		150	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	151	0.6%
2	CO <sub>2</sub>	2.0	2.17	2.14	2.15	2.15	2.16	2.16	2.16	2.13	2.15	2.14	2.15	7.6%
3	CO	2.0	2.05	2.05	2.04	2.08	2.05	2.05	2.05	2.06	2.05	2.05	2.05	2.7%
4	HCHO	0.8	0.798	0.791	0.810	0.808	0.825	0.806	0.827	0.798	0.800	0.802	0.81	0.8%
5	HCOOH	0.5	0.502	0.503	0.508	0.505	0.510	0.518	0.511	0.517	0.509	0.505	0.51	1.7%
6	NH <sub>3</sub>	0.5	0.510	0.506	0.505	0.507	0.511	0.508	0.511	0.506	0.507	0.510	0.51	1.6%
7	HCl	0.8	0.806	0.792	0.810	0.788	0.803	0.791	0.794	0.795	0.815	0.817	0.80	0.1%

附件 4： 方法精密度实验数据

单位：10<sup>-6</sup>（摩尔分数）

组分	测量范围	浓度	$S_r^2$	$S_L^2$	$S_R^2$	$S_r$	$S_R$	重复性限	再现性限
CH <sub>4</sub>	0.20≤ $x_i$ ≤10.00	0.500	0.0007975	0.0004176	0.0012150	0.02824	0.035	0.10	0.56
		2.00	0.0008909	0.0055398	0.0064307	0.02985	0.080		
		5.00	0.0014007	0.0391834	0.0405841	0.03743	0.201		
	30.00~200.00	80.00	0.0355208	2.9112666	2.9467874	0.18847	1.717	1.50	6.74
		100.00	0.2876695	5.5005691	5.7882386	0.53635	2.406		
		150.00	0.0100618	0.9803547	0.9904165	0.10031	0.995		
CO <sub>2</sub>	0.20≤ $x_i$ ≤5.00	0.50	0.0000369	0.0005717	0.0006086	0.00608	0.025	0.02	1.69
		1.00	0.0000349	0.0001961	0.0002310	0.00591	0.015		
		2.00	0.0000511	0.3649133	0.3649645	0.00715	0.604		
CO	0.10≤ $x_i$ ≤5.00	0.20	0.0002885	0.0000340	0.0003225	0.01699	0.018	0.05	0.06
		1.00	0.0003813	0.0000810	0.0004623	0.01953	0.022		
		2.00	0.0002382	0.0002033	0.0004415	0.01543	0.021		
HCHO	0.10≤ $x_i$ ≤1.00	0.20	0.0001299	0.0002859	0.0004158	0.01140	0.020	0.04	0.04
		0.50	0.0001061	0.0003513	0.0004574	0.01030	0.021		
		0.80	0.0001621	0.0000458	0.0002079	0.01273	0.014		
HCOOH	0.05≤ $x_i$ ≤1.00	0.10	0.0000057	0.0000274	0.0000331	0.00238	0.006	0.01	0.01
		0.20	0.0000047	0.0000006	0.0000053	0.00217	0.002		
		0.50	0.0000108	0.0000116	0.0000223	0.00328	0.005		

NH <sub>3</sub>	0.05≤x <sub>i</sub> ≤1.00	0.10	0.0000073	0.0000181	0.0000254	0.00270	0.005	0.01	0.02
		0.20	0.0000128	0.0000456	0.0000584	0.00358	0.008		
		0.50	0.0000088	0.0000746	0.0000835	0.00297	0.009		
HCl	0.10≤x <sub>i</sub> ≤1.00	0.20	0.0001354	0.0000243	0.0001597	0.01163	0.013	0.04	0.05
		0.50	0.0002472	0.0000485	0.0002957	0.01572	0.017		
		0.80	0.0002120	0.0002492	0.0004612	0.01456	0.021		

附件5：典型分析谱图

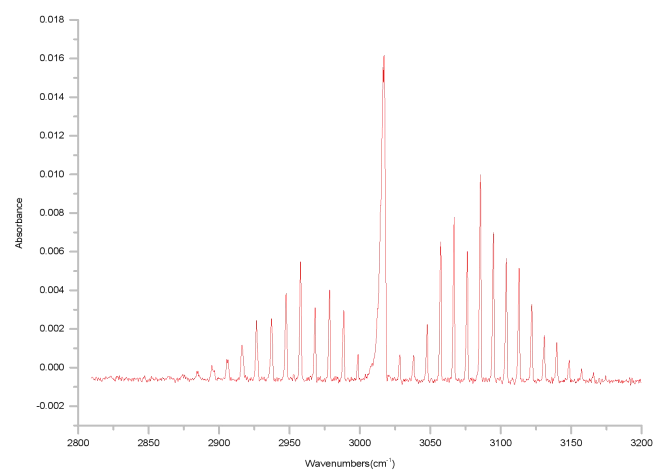


图 1 甲烷（2 μmol/mol）的分析图谱

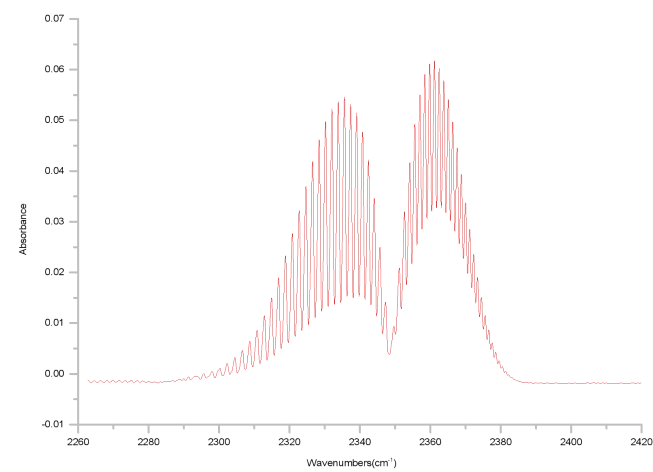


图2 二氧化碳（2 μmol/mol）的分析图谱

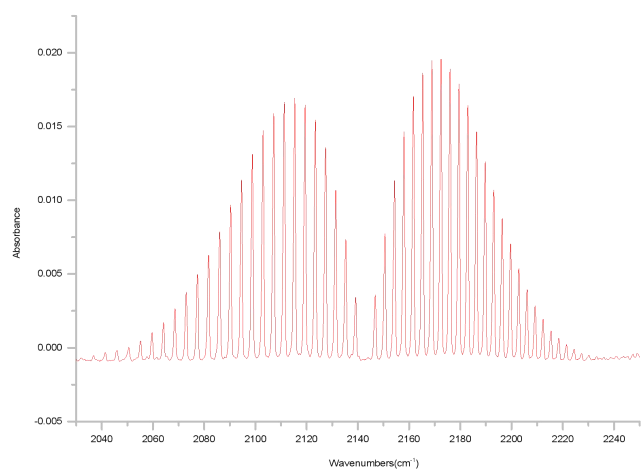


图3 一氧化碳 ( $5\text{ }\mu\text{mol/mol}$ ) 的分析图谱

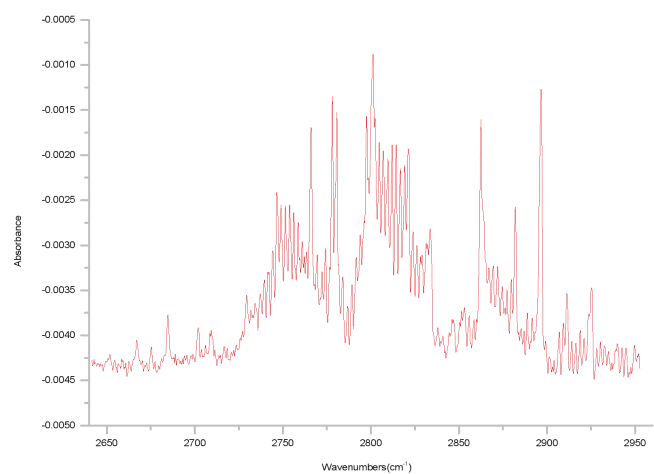


图4 甲醛 ( $1\text{ }\mu\text{mol/mol}$ ) 的分析图谱

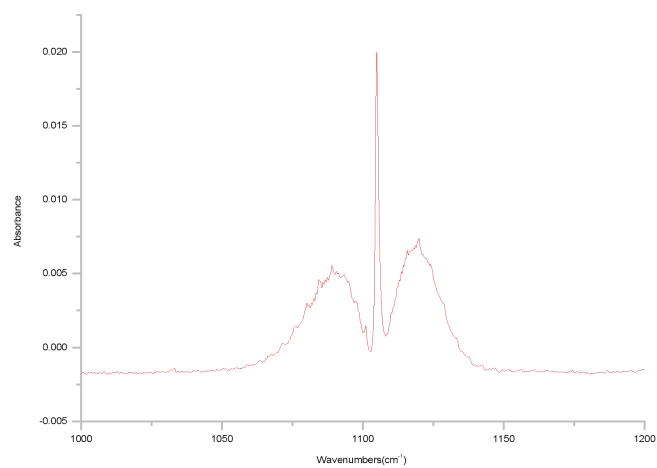


图 5 甲酸（1  $\mu\text{mol/mol}$ ）的分析图谱

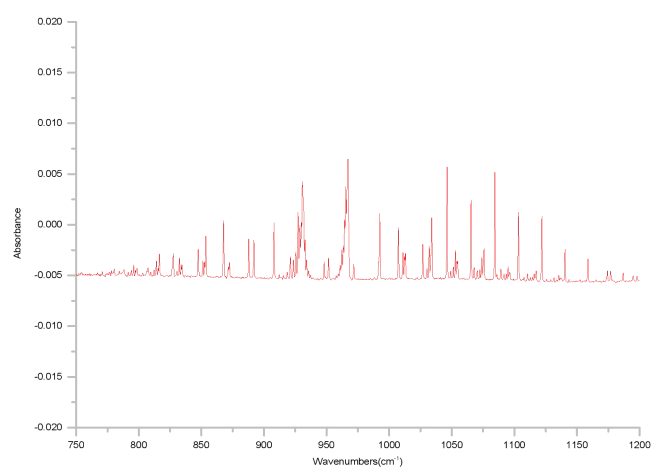


图 6 氨（1  $\mu\text{mol/mol}$ ）的分析图谱

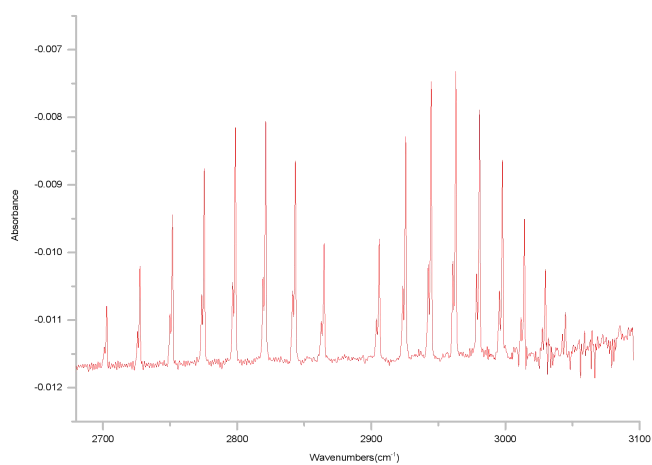


图 7 氯化氢（1  $\mu\text{mol/mol}$ ）的分析图谱