

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二氧化碳、 一氧化碳、甲烷、氮、氩、氦和总烃 含量的测定 气相色谱法

(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 3

8 样品 3

9 试验步骤 4

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 6

附录 A..... 7

附录 B..... 8

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二氧化碳、一氧化碳、甲烷、氮、氩、氦和总烃含量的测定 气相色谱法

警示——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

本文件描述了用配备甲烷转化炉、热导和火焰离子化双检测器的气相色谱仪测定氢气中微量二氧化碳、一氧化碳、甲烷、氮、氩、氦和总烃含量的方法和原理，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中二氧化碳、一氧化碳、甲烷、氮、氩、氦和总烃含量的测定，各组分含量的测定范围见表 1。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测定。

表 1 各组分含量的测定范围

杂质组分	测量范围
二氧化碳（CO ₂ ）含量（摩尔分数）	（1~20）×10 ⁻⁶
一氧化碳（CO）含量（摩尔分数）	（0.1~5）×10 ⁻⁶
甲烷（CH ₄ ）含量（摩尔分数）	（1~20）×10 ⁻⁶
氮（N ₂ ）含量（摩尔分数）	（5~500）×10 ⁻⁶
氩（Ar）含量（摩尔分数）	（5~500）×10 ⁻⁶
氦（He）含量（摩尔分数）	（10~500）×10 ⁻⁶
总烃（THC）含量（摩尔分数）	（1~20）×10 ⁻⁶

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 3634.2 氢气 第 2 部分：纯氢、高纯氢和超纯氢
- GB/T 4946 气相色谱法 术语

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

GB/T 14850 气体分析 词汇

GB/T 38677 气体分析 测量过程及结果 校准技术要求

GB/T 44262 质子交换膜燃料电池汽车用氢气采样技术要求

HG/T 5896 高纯空气

3 术语和定义

GB/T 4946、GB/T 14850 和 GB/T 38677 界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

在特定的色谱条件下，将样品气经六通阀进样之后，通过多路阀控制使得各种待测组分通过不同的色谱柱进行分离，分离后进入热导检测器和火焰离子化检测器对组分含量进行测定，其中火焰离子化检测器对一氧化碳、二氧化碳、甲烷及总烃含量进行测定；热导检测器对氮、氩、氦含量进行测定。气体标准样品/标准物质和样品气在同一测试系统中采用相同的操作条件进行测定。通过气体标准样品/标准物质在检测器上的响应信号与样品气中同一组分的响应信号比较而定量。参考的气相色谱仪气路流程示意图见附录 A。

5 试验条件

宜满足下列要求：

——试验场所温度：（5～40）℃；

——试验场所相对湿度：（20～85）%；

——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（50±1）Hz。

6 试剂或材料

6.1 载气

超纯氢，纯度不小于99.999 9%，采用本方法不得检出表1所列杂质。

注：稀释气建议采用水电解工艺制备的氢气。

6.2 燃气

高纯氢，应满足GB/T 3634.2的要求。

6.3 助燃气

高纯空气，应满足HG/T 5896的要求。

6.4 气体标准样品/标准物质

推荐采用GB/T 5274.1制备氢气中待测组分气体标准样品/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 色谱仪

色谱仪包括气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、甲烷转化炉、热导检测器、火焰离子化检测器和数据处理系统。

7.2 色谱柱

色谱柱I：长约2.5m、内径约2.1 mm的不锈钢管，内壁涂覆粒度为0.15 mm~0.18 mm的改性分子筛，或其他等效色谱柱，用于测定气体中氩气的含量。

色谱柱II：长约3 m、内径约2.1 mm的不锈钢管，内壁涂覆粒度为0.15 mm~0.18 mm的分子筛，或其他等效色谱柱，用于测定气体中氦气、氮气的含量。

色谱柱III：长约2 m、内径约2.1 mm的不锈钢管，对总烃没有保留作用的空柱，或其他等效色谱柱，用于测定气体中总烃的含量。

色谱柱IV：长约2 m、内径约2.1 mm的不锈钢管，内壁涂覆粒度为0.15 mm~0.18 mm的碳分子筛，或其他等效色谱柱，用于测定气体中甲烷、一氧化碳和二氧化碳的含量。

7.3 气路系统

与待测样品接触部分都应采用不锈钢材质。

8 样品

8.1 采样

应按GB/T 44262的规定执行。

8.2 样品预处理

样品测定前宜除去颗粒。

9 试验步骤

9.1 仪器准备

根据仪器操作说明书启动气相色谱仪。应使用氢气检漏仪检查进样系统气路与分析系统各连接管线接头的气密性，保证分析系统气密性良好，排气口保持畅通。

9.2 色谱参考条件

载气：超纯氢；

检测器温度：火焰离子化检测器 180 °C，热导检测器 85 °C；

甲烷转化炉温度：350 °C；

柱箱温度：60 °C；

气体流量：尾吹气 20 mL/min，载气 10 mL/min，空气 400 mL/min；

电流：150 mA。

9.3 校准曲线的绘制

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。

待仪器基线稳定后，将气体标准样品/标准物质与仪器连接，充分吹扫进样系统。按组分含量由小到大的顺序依次对气体标准样品/标准物质进行测定，宜使用至少5个不同含量的气体标准样品/标准物质，每个校准点进行重复测定，直至连续两次测定结果响应值的精密度的在±5%范围内，取色谱峰面积或峰高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色谱响应值对标准浓度值的线性方程。线性方程直线性的相关系数应不小于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

按照9.2的参考色谱条件进行设置，待仪器稳定后开始进行测定。

样品气测定时，仪器设定的操作参数应与制作校准曲线时操作参数一致，将样品气通入仪器进样测定，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2中的重复性限要求，取3次色谱峰面积或峰高的平均值为样品气各组分的响应值。

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，以防止尾气的富集。

10 试验数据处理

样品气体中组分*i*的含量按式（1）计算：

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

式中：

- x_i ——样品组分*i*的含量；
- $\overline{A_i}$ ——样品中组分*i*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

目标组分的含量的测试结果以*x*表示。在重复性条件下，样品气中待测组分含量*x*的两次独立测量结果的差值不超过表2给出的重复性限，超过重复性限的情况不超过5%。

表 2 各组分含量测定的重复性限和再现性限要求

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）
二氧化碳（CO ₂ ）	$1\times10^{-6}\leq x\leq20\times10^{-6}$	0.14	0.15
一氧化碳（CO）	$0.1\times10^{-6}\leq x\leq5\times10^{-6}$	0.06	0.06
甲烷（CH ₄ ）	$1\times10^{-6}\leq x\leq20\times10^{-6}$	0.19	0.20
氮（N ₂ ）	$5\times10^{-6}\leq x\leq500\times10^{-6}$	2.5	2.7
氩（Ar）	$5\times10^{-6}\leq x\leq500\times10^{-6}$	3.7	6.6
氦（He）	$10\times10^{-6}\leq x\leq500\times10^{-6}$	2.4	3.0
总烃（THC）	$1\times10^{-6}\leq x\leq20\times10^{-6}$	0.05	0.07

11.2 再现性

在再现性条件下，样品气中待测组分含量*x*的两次独立测量结果的差值不超过表2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

12.1 测量结果质量控制方法

测量结果宜依据GB/T 17989.2规定的方法进行质量控制。

12.2 计量设备基本要求

所有计量设备，包括气相色谱仪都应经过有效溯源并确认其满足使用要求。

12.3 性能核查

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、基线噪声、基线漂移，如出现基线明显变差影响分析结果，应进行试漏处理、排除污染的影响或联系厂家进行处理。

12.4 校准

每次启动仪器时应使用气体标准样品/标准物质对仪器进行校准，仪器长期运行时应定期校准。

12.5 检查峰形

当出现峰的分离度变差或响应异常时，应对色谱柱进行老化处理，完成后应进行仪器校准。

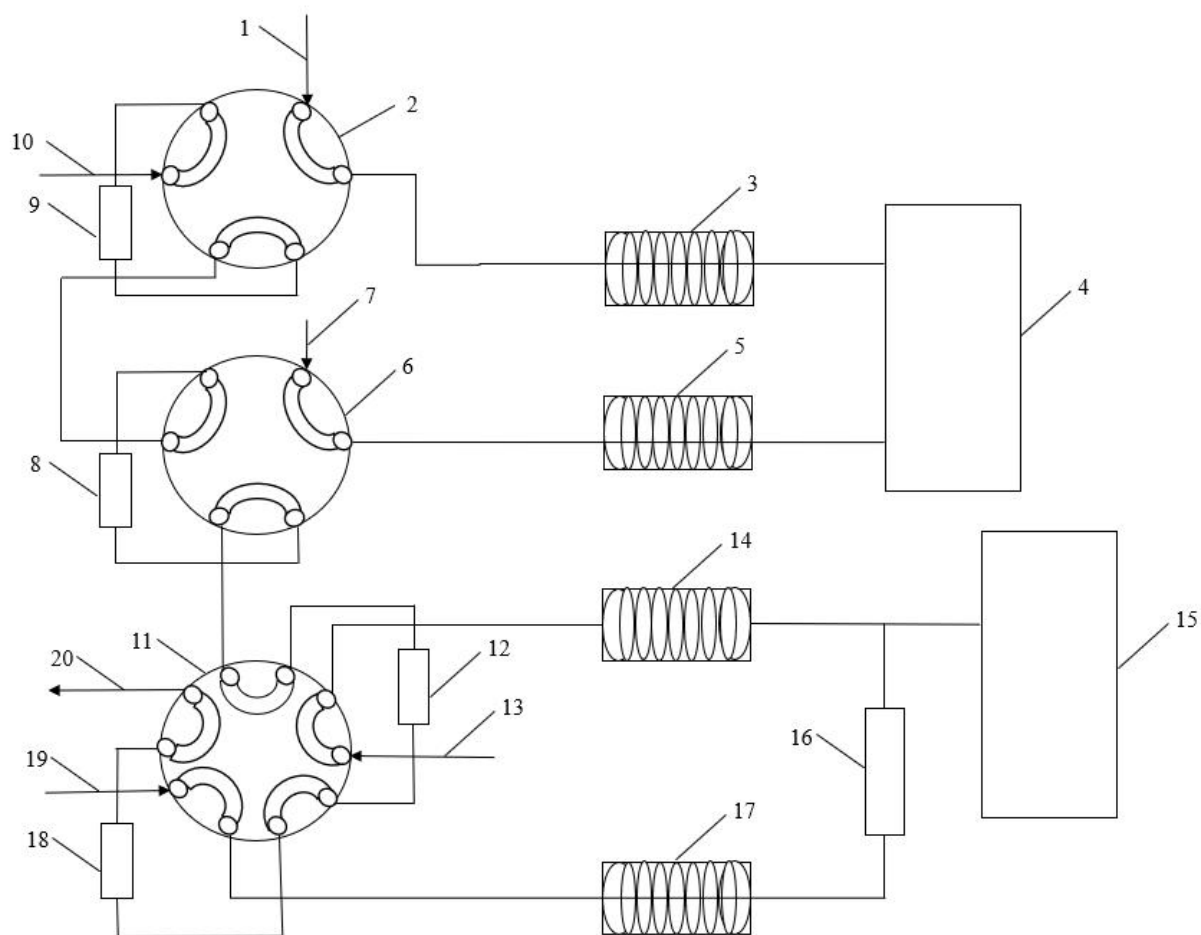
13 试验报告

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；
- 本文件名称及编号、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)
气相色谱仪气路流程示意图

A.1 气相色谱仪气路流程示意图见图 A.1。



标引序号说明：

1——载气入口 I；

3——色谱柱 I；

5——色谱柱 II；

7——载气入口 II；

9——定量环 II；

11——十通阀；

13——载气入口 III；

15——氢火焰离子化检测器；

17——色谱柱 IV；

19——载气入口 IV；

2——六通阀 I；

4——热导检测器；

6——六通阀 II；

8——定量环 I；

10——样品气入口；

12——定量环 III；

14——色谱柱 III；

16——甲烷转化炉；

18——定量环 IV；

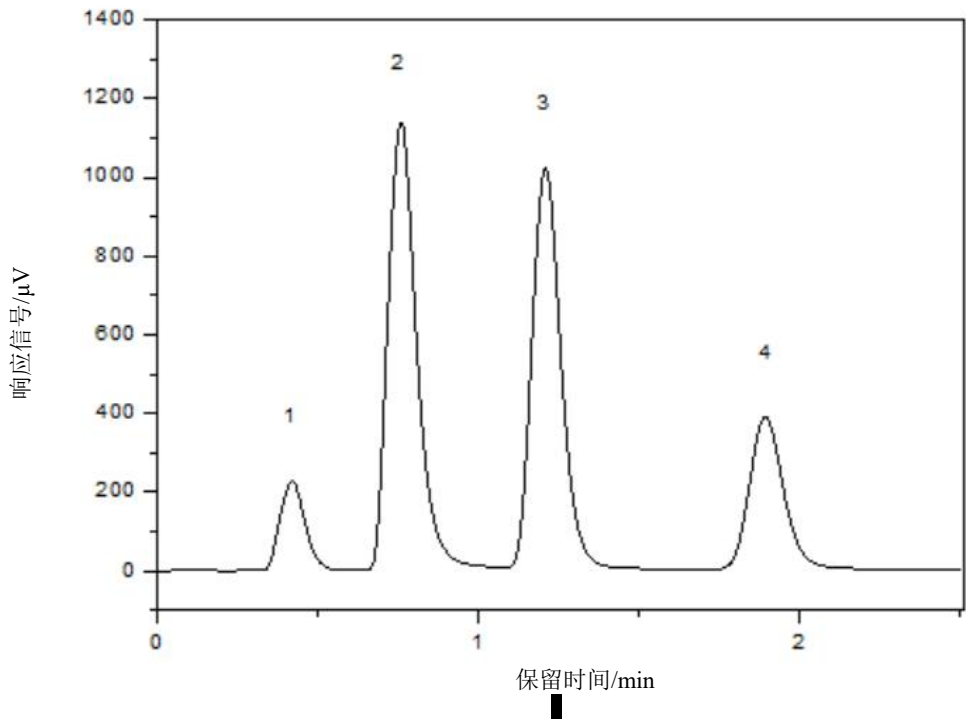
20——样品气出口。

图 A.1 气相色谱气路流程示意图

附录 B

(资料性)
典型谱图

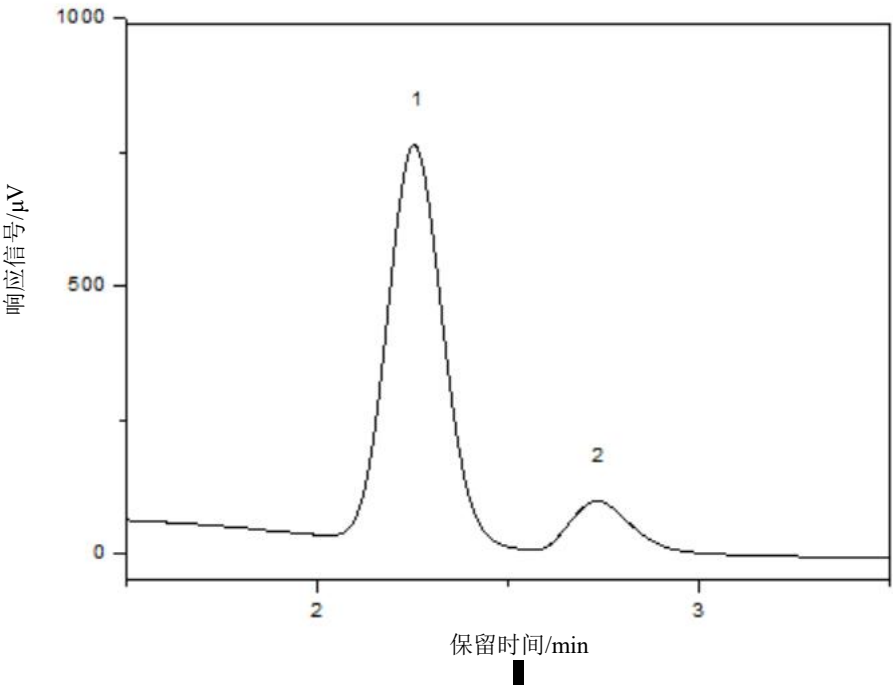
B.1 氢气中氦气、氩气+氧气、氮气含量测定的典型色谱图见图 B.1。



标引序号说明：
1——氦气；
2——氩气+氧气（不定量）；
3——氮气；
4——甲烷（不定量）。

图 B.1 氢气中氦气、氩气+氧气、氮气含量测定的典型分析谱图

B.2 氢气中氩、氧含量测定的典型色谱图见图 B.2。



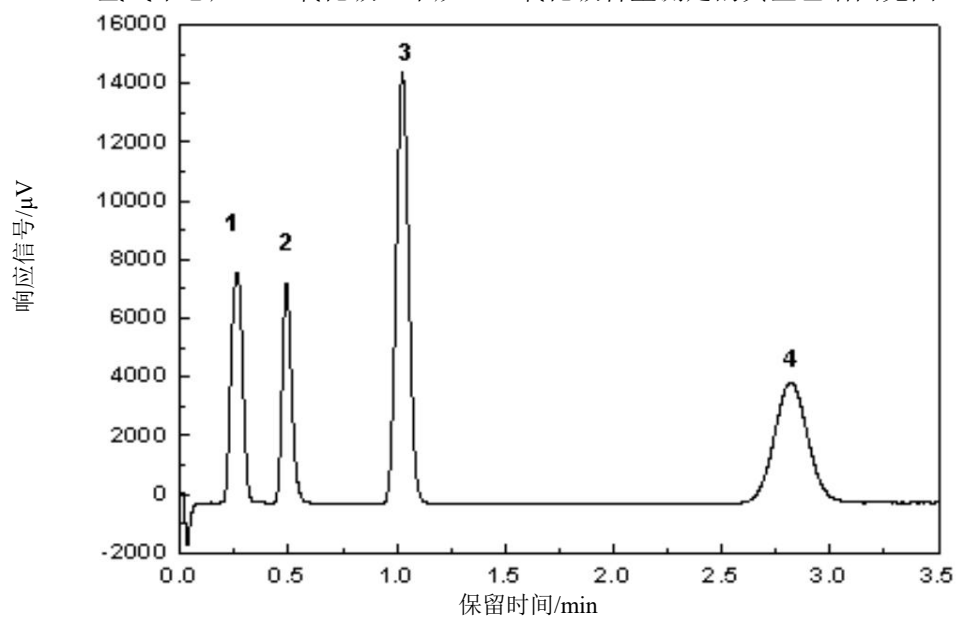
标引序号说明：

1——氩气；

2——氧气（被吸收，无法准确定量）。

图 B.2 氢气中氩气、氧气含量测定的典型分析谱图

B.3 氢气中总烃、一氧化碳、甲烷、二氧化碳含量测定的典型色谱图见图 B.3。



标引序号说明：

- 1——总烃；
- 2——一氧化碳；
- 3——甲烷；
- 4——二氧化碳。

图 B.3 氢气中总烃、一氧化碳、甲烷、二氧化碳含量测定的典型分析谱图

参考文献

- [1] GB/T 17989.2 控制图