

# 《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》

## 征求意见稿编制说明

标准起草小组

2025 年 7 月

## 目 录

一、工作概况 .....	2
(一) 任务来源 .....	2
(二) 主要工作过程 .....	2
1、标准预研阶段 .....	2
2、申请立项阶段 .....	3
3、起草阶段 .....	3
二、标准编制的主要原则和依据 .....	4
(一) 标准编制原则 .....	4
(二) 国内依据 .....	5
(三) 国外依据 .....	6
三、标准的主要内容及其确定依据 .....	7
(一) 研究对象的确定 .....	7
(二) 仪器测试条件的优化 .....	7
(三) 线性范围 .....	7
(四) 检出限 .....	8
(五) 主要试验验证情况 .....	8
1、原理 .....	8
2、试验条件 .....	9
3、试剂或材料 .....	9
4、仪器设备 .....	10
5、样品 .....	10
6、试验步骤 .....	11
7、方法的实验室内验证 .....	12
7.2 方法正确度验证 .....	15
8、实验室间验证 .....	15
9、方法精密度验证 .....	16
四、标准中涉及的专利 .....	17
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 .....	17
六、采用国际或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况 ..	18
七、与现行有关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性 .....	18
八、重大分歧意见的处理经过和依据 .....	18
九、标准性质的建议说明 .....	18
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） ..	18
十一、废止现行相关标准的建议 .....	19
十二、其他应予说明的事项 .....	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》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

为保证标准制定工作的顺利进行，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》标准项目的预研工作。

标准起草小组经过大量和系统的调研，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》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 3634.2-2011	氢气 第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢
2	GB/T 4946-2008	气相色谱法 术语
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 6379.1-2004	测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 1 部分：总则与定义
8	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
9	GB/T 14850-2020 (ISO 7504:2015, IDT)	气体分析 词汇
10	GB/T 27404-2008	实验室质量控制规范 食品理化检测
11	GB/T 27417-2017	合格评定 化学分析方法确认和验证指南
12	GB/T 33318-2016	气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法
13	GB/T 37244-2018	质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气
14	GB/T 38677-2020	气体分析 测量过程及结果 校准技术要求
15	GB/T 43306-2023 (ISO 19230:2020, MOD)	气体分析 采样导则
16	GB/T 44238-2024	质子交换膜燃料电池汽车用氢气 氮、氩、氦和烃类的测定 气相色谱法
17	GB/T 44244-2024	质子交换膜燃料电池汽车用氢气 一氧化碳、二氧化碳的测定 气相色谱法
18	GB/T 44262-2024	质子交换膜燃料电池汽车用氢气采样技术要求
19	HG/T 38527-2022	高纯空气
20	ISO/IEC Guide 99:2007	国际法制计量术语—基础通用概念及相关术语 (International vocabulary of metrology-Basic and general concepts and associated terms)
21	ISO 14687:2025	氢燃料质量 产品规范 (Hydrogen fuel quality-Product specification)

起草小组参考这些标准的内容,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》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》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，GB/T 37244-2018 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气该标准针对氢气中各杂质组分规定了限量，对杂质检测方法引用了现有气体中组分含量的检测方法，这些方法针对检测对象是气体，这些方法是否适合氢气基体的检测，还有待于实验验证。GB/T 44238-2024 质子交换膜燃料电池汽车用氢气 氢、氫、氮和烃类的测定气相色谱法和 GB/T 44244-2024 质子交换膜燃料电池汽车用氢气 一氧化碳、二氧化碳的测定 气相色谱法，采用两个标准完成对质子交换膜燃料电池汽车用氢气 6 种杂质组分的检测，而新起草的这个标准是在同一台仪器上通过一次进样完成对 7 类杂质组分的检测，快速高效。

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

在我国，氢能作为国家战略新兴产业被写入 2019 年政府工作报告和 2020 年《国民经济和社会发展规划》，氢能也是实现 2060 年“碳中和”目标的重要一环。2022 年 3 月国家发布的《氢能产业发展中长期规划(2021-2035 年)》，明确了氢能是未来能源体系的重要组成部分和用能终端实现绿色低碳转型的重要载体，是我国未来重点发展的战略性新兴产业，要充分发挥氢能清洁低碳特点，推动交通行业绿色低碳转型。四川作为清洁能源大省，可再生能源丰富，具备促进水风光氢天然气等多能互补发展的资源优势和产业基础。为贯彻落实习近平总书记关于四川系列工作指示精神，因地制宜把氢能作为全省发展新质生产力的重要内容，持续优化氢能产业规划布局，深入推进我省能源生产和消费革命，促进经济社会发展全面绿色转型，助推实现“碳达峰、碳中和”目标。近几年来，四川省相继发布《关于推动未来产业创新发展的实施意见》《关于加快经济社会发展全面绿色转型的意见》《加快工业领域清洁低碳氢应用实施方案》《四川省进一步推动氢能全产业链发展及推广应用行动方案（2024—2027 年）》《四川省新能源产业链建圈强链工作方案（2025—2027 年）》《四川省氢能产业中长期发展规划（2025—2035 年）》等文件，为四川省氢能新质生产力的发展提供了良好的政策环境。

氢气质量的检测分析贯穿着“产运储销用”各个环节，质子交换膜燃料电池用氢气作为产业“前端生产的产品”和“后端应用的原料”，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。我国氢燃料电池汽车用氢气质量的现行国家标准是 GB/T 37244-2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》，该标准借鉴了 ISO 14687: 2012 版本对氢气质量的技术要求，对氢气中的各种微量杂质做出了严格规定，限量值都在  $10^{-9}$ ~ $10^{-6}$  数量级。相对于传统的工业氢关注氢气的纯度（Purity），氢燃料更注重氢气的质量（Quality），燃料电池用氢质量对燃料电池的性能和使用寿命具有重要影响。在氢燃料中，微量的二氧化碳、甲烷、氮、氩、氦等杂质组分的存在会降低氢气的分压，引起燃料电池局部氢气供应不足，可能造成电池发生碳蚀现象。而微量的一氧化碳易占据质子交换膜催化剂活性位，阻碍氢气在催化剂上的吸附，降低催化效能，严重时会导致催化剂中毒失活。因此，为了保证氢燃料电池的质量，对燃料电池使用的氢气中无机杂

质进行准确定量十分必要。

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 7 种杂质组分，国家标准 GB/T 37244-2018 推荐了四个不同的分析标准（GB/T 8984-2008、GB/T 6285-2016、GB/T 27894.3-2011、GB/T 3634.2-2011），其中涉及到多台分析仪器，实验操作复杂，分析耗时长、效率低，最重要的是推荐的参考方法对氦、氩等组分的分析精密度和检出限无法满足实际要求，不能作为氢中氦、氩含量分析的技术依据，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永久气体和总烃杂质组分分析方法的标准化体系，实现通过一次进样便可完成氢气中微量二氧化碳、一氧化碳、甲烷、氮、氩、氦及总烃的准确定性定量分析，采用三阀四柱流程，配备热导检测器、火焰离子化检测器和甲烷转化炉组合的气相色谱分析方法，实现一次性完成对上述微量杂质组分精确分析。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

国际标准化组织已发布氢燃料电池汽车用氢气质量 ISO 14687: 2025，该标准包含氢气质量的技术要求，对氢气中的各种微痕量气态杂质做出了严格规定，限量值都在  $10^{-9}$ ~ $10^{-6}$  数量级。

为开展氢燃料的质量分析标准化工作，国际标准化组织气体分析技术委员会专门成立 ISO/TC158/JWG7“氢燃料分析方法”工作组，用于主要开展氢能与燃料电池领域相关气体组分分析方法、气体分析术语、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。

针对上述氢气中 7 种杂质组分，并没有能够一次进样实现氢中 7 种微量无机杂质组分快速、准确定量分析的标准，目前在一次性实现氢中微量杂质分析方面

仍是空白。本次标准的标准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。

### 三、标准的主要内容及其确定依据

#### （一）研究对象的确定

针对上述氢气中二氧化碳、一氧化碳、甲烷、氮、氩、氦和总烃 7 类杂质，国家标准 GB/T 37244-2018 推荐了四个不同的分析标准（GB/T 8984-2008、GB/T 6285-2016、GB/T 27894.3-2011、GB/T 3634.2-2011），其中涉及到多台分析仪器，实验操作复杂，分析耗时长、效率低，最重要的是推荐的参考方法对氮、氩等组分的分析精密度和检出限无法满足实际要求，不能作为氢中氮、氩含量分析的技术依据，不利于实现氢中微量无机杂质组分快速、准确定量分析。基于此，标准研究小组研究了用配备甲烷转化炉，以及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

#### （二）仪器测试条件的优化

根据热导检测器原理和火焰离子化检测器原理可知，只要选择合适的载气与色谱柱，上述 7 类气体组分就能被有效分离并在相应的检测器上产生响应。对进样系统采用多路阀控制，并采用多个色谱柱进行分离，最后 7 个组分到达检测器被分析。

#### 1 仪器

配有甲烷转化炉、热导检测器和火焰离子化检测器的气相色谱仪。

#### 2 气相色谱仪参考实验条件

载气：超纯氢；

检测器温度：火焰离子化检测器 180℃，热导检测器 85℃；

甲烷转化炉温度：350℃；

柱箱温度：60℃；

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

电流：150 mA。

#### （三）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，具体浓度见附件 1）按浓度由低到高的顺序分别通入气相色谱仪，每个样品重复分析



10 次，以各目标组分的含量为横坐标，相应浓度下的峰面积或峰高为纵坐标绘制标准工作曲线。以每种目标组分 MQL 浓度点作为线性范围的最低点，以所需分析组分含量 2 倍以上的含量作为线性范围的上限，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。

由上述方法确定分析方法的线性范围见表 4。由表 4 可知，氦、氢、氧、氮等气体组分的线性关系良好，相关系数 R 均超过 0.99。五家试验验证单位的校准曲线数据见附件 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。

本标准采用最低浓度的气体标准样品/标准物质通入仪器进行检测，对样品进行 10 次重复性测量，计算标准偏差。检出限的计算公见 7.2。由此确定各家实验室的检出限（详见附录 3）。由 5 家实验室检出限、定量限的最大值确定本方法的检出限和定量限，数据见表 4。

表 4 分析方法的检出限、定量限及线性范围

序号	目标组分	回归方程	$R^2$	方法检出限 /( $\mu\text{mol/mol}$ )	方法定量限 /( $\mu\text{mol/mol}$ )	线性范围 /( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	THC	$y=5379.77x+541.39$	0.9999	0.01	0.03	1~20
2	CO	$y=10748.20x+103.71$	0.9998	0.01	0.02	0.1~5
3	CH <sub>4</sub>	$y=10908.58x+370.84$	0.9999	0.01	0.03	1~20
4	CO <sub>2</sub>	$y=10716.96x-2428.43$	0.9999	0.02	0.1	1~20
5	He	$y=1.38x-0.13$	0.9999	0.51	1.7	10~500
6	Ar	$y=8.23x-53.64$	0.9977	0.1	0.3	5~500
7	N <sub>2</sub>	$y=7.36x+16.39$	0.9999	0.1	0.3	5~500

#### （五）主要试验验证情况

##### 1、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。

## 2、试验条件

标准起草小组依据 GB/T 20001.4-2015，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：（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。

## 3、试剂或材料

在进行实验的时候，考虑到组分含量、仪器检出限等因素的影响，应尽量选择与目标组分热导率相差较大的载气，表 5 列出了常见气体组分的热导率。

表 5 0℃下常见气体组分的热导率常数

组分	热导率 (10 <sup>-5</sup> W/(m·K))	组分	热导率 (10 <sup>-5</sup> W/(m·K))
氢气	1.75	甲烷	0.30
氦气	1.46	乙烷	0.18
氮气	0.24	丙烷	0.15
氧气	0.25	正丁烷	0.13
氩气	0.17	异丁烷	0.14
一氧化碳	0.24	正戊烷	0.13
二氧化碳	0.15	异戊烷	0.13
乙烯	0.18	正己烷	0.13

标准起草小组参考表 5，并依据 JJG 700 的描述，选择超纯氢作为载气。

氢气作为载气，为避免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。

由于本标准使用的气相色谱仪配有火焰离子化检测器，需要使用高纯氢作为

燃气、高纯空气作为助燃气进行点火。

高纯氢，应满足 GB/T 3634.2 的要求。高纯空气，应满足 HG/T 5896 的要求。

本条对气体标准样品/标准物质的组分及制备方法做出了规定。

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。

#### 4、仪器设备

本章对色谱仪、色谱柱及气路系统进行规定。

色谱仪含有：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。

本标准针对氢气中 7 种无机组分进行定量分析，为实现一次性快速分析，色谱仪配有甲烷转化炉、热导检测器和火焰离子检测器。由于测量组分比较多，这些组分的理化性质相差较大，为使不同待测组分在色谱柱上具有良好的保留效果与分离度，根据前期调研的情况，结合文献资料，标准起草小组最终确定本方法检测组分对应的色谱柱类型，详见表 6。

表 6 检测组分及对应的色谱柱类型

通道	色谱柱类型	测定组分
1	ASDAR 8"×1/8	氩
2	MS-13X	氦、氮
3	空柱	总烃
4	SC-ST	甲烷、一氧化碳、二氧化碳

由于待测样品中的活性组分易与接触到的气路系统内壁发生物理或化学反应，因此气路系统应采用不锈钢材质。

#### 5、样品

本章的结构和内容按照 20001.4 进行编写。其中 GB/T 44262 是质子交换膜燃料电池汽车用氢气采样的专用指南文件。

实际样品中的颗粒会导致色谱柱堵塞和电器元件的损坏，因此样品分析前应通过适当方法除去。

## 6、试验步骤

本章的结构按照 GB/T 20001.4-2015 的要求，对测定前的准备、色谱参考条件、校准曲线的制作、样品测定、关机及尾气排放与处理提出了要求。

### 6.1 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。

### 6.2 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。

### 6.3 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。

### 6.4 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。

## 6.5 关机

按照仪器说明书要求操作。

## 6.6 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。

## 6.7 试验数据处理

本标准采用校准曲线法进行测定，作为气相色谱分析方法，与常规的气相色谱分析法有很多相近之处，因而本章的结构和内容按照 GB/T 20001.4-2015 的要求参照 GB/T 33318 相关部分进行编写，符合色谱分析的常规需求和规定。

样品气体中组分  $i$  的含量按公式 (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。

## 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性。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, 见附件 1) 按含量由小到大的顺序分别通入气相色谱仪, 每个样品重复分析 10 次, 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 7）。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 6。

表 7 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
CO <sub>2</sub>	(1~20) ×10 <sup>-6</sup>	0.02	0.1	0.01	0.006	2
CO	(0.1~5) ×10 <sup>-6</sup>	0.01	0.02	0.01	0.003	0.2
CH <sub>4</sub>	(1~20) ×10 <sup>-6</sup>	0.01	0.02	0.01	0.003	2
N <sub>2</sub>	(5~500) ×10 <sup>-6</sup>	0.1	0.3	0.05	0.004	100
Ar	(5~500) ×10 <sup>-6</sup>	0.1	0.3	0.08	0.002	100
He	(10~500) ×10 <sup>-6</sup>	0.5	1.7	0.3	0.002	300

THC	(1~20) ×10 <sup>-6</sup>	0.01	0.03	0.01	0.004	2
-----	-----------------------------	------	------	------	-------	---

## 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：

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

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8。

表 8 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气相色谱仪进行分析，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9），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9 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	
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 10 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 11 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）
二氧化碳（CO <sub>2</sub> ）	1-20	0.14	0.15
一氧化碳（CO）	0.1~5	0.06	0.06
甲烷（CH <sub>4</sub> ）	1~20	0.19	0.20
氮（N <sub>2</sub> ）	5~500	2.5	2.7
氩（Ar）	5~500	3.7	6.6
氦（He）	10~500	2.4	3.0
总烃（THC）	1~20	0.05	0.07

### 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

氢能具备来源丰富、能量密度高、储运方式多样的能源属性和能源互联媒介

核心的能源禀赋，对构建清洁低碳安全高效的现代能源体系、实现碳达峰碳中和目标，具有重要的战略意义。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。本标准描述了用配备甲烷转化炉，以及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，采用三阀四柱流程，配备热导检测器、火焰离子化检测器和甲烷转化炉组合的气相色谱分析方法，实现一次性完成对上述微量杂质组分定性定量分析。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，提高其工作效率和降低检测成本，对填补地方标准在一次性实现氢气中微量杂质分析中的空白具有重要的意义。为响应国务院印发的《中国制造 2025》中对“绿色制造工程”的要求，助力节能环保装备的推广使用等提供可靠的技术支撑和保障。

因此，本标准方法的实施及应用将会产生广泛的经济、社会和生态效益。

## 六、采用国际或国外先进标准的，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；据查证，目前国内外尚无利用气相色谱法通过一次进样测定气体中 7 种无机杂质组分含量的标准方法。实施后，将在国内处于先进水平。

## 七、与现行有关法律、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

本标准的技术方法参考了相应国际先进标准并结合我国目前气体分析水平现状，满足国内当前和今后一段时间内的需要，没有重大分歧意见。

## 九、标准性质的建议说明

本标准属性定义为推荐性标准。

## 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）

近年来国家对氢能产业发展给予高度重视，氢气质量问题体现在氢能全产业链，急需建立对应的氢气中杂质的分析方法标准以支撑氢能行业的发展。当前，

气体分析朝着快速的方向发展。本标准采用三阀四柱流程，配备热导检测器、火焰离子化检测器和甲烷转化炉组合的气相色谱分析方法，实现一次性完成对上述微量杂质组分精确分析，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。

建议在本标准正式实施时保证文本的充足供应，让相关行业的使用者及时得到文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。并对标准的使用对象重点地进行培训和宣传。

#### **十一、废止现行相关标准的建议**

无。

#### **十二、其他应予说明的事项**

无。

附件 1:

验证试验所用的混合气体标准样品/标准物质

表 1.1 氢气中二氧化碳、一氧化碳、甲烷、氮、氩、氦、氧混合气体标准样品/标准物质

组分	GB/T 37244-2018 限量值/ $\mu\text{mol/mol}$	ISO 14687:2025 D 级限值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	验证实验用气体标准样品/标准物质浓度/ $\mu\text{mol/mol}$				
			A1	A2	A3	A4	A5
CO <sub>2</sub>	2	2	1	2	5	10	20
CO	0.2	0.2	0.1	0.2	0.5	2	5
CH <sub>4</sub>	2 (总烃, 以甲烷计)	100	1	2	5	10	20
N <sub>2</sub>	100	300	5	20	100	300	500
Ar		300	5	20	100	300	500
He	300	300	10	50	100	300	500
O <sub>2</sub>	5	5	1	2	5	10	20
平衡气	H <sub>2</sub>						

## 附件 2:

五家标准验证试验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 <sup>2</sup>	线性方程	R <sup>2</sup>	线性方程	R <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	y=10716.96x - 2428.43	0.99997	y =10795.23x - 2291.98	0.99995	y =10676.56x - 2630.51	0.99998
CO	y=10748.20x + 103.71	0.99985	y =10837.78x + 178.16	0.99987	y =10635.72x + 24.18	0.99980
CH <sub>4</sub>	y=10908.58x + 370.84	0.99997	y =10897.31x + 588.57	0.99995	y =10870.51x + 498.47	0.99992
N <sub>2</sub>	y=7.36x + 16.39	0.99997	y =7.43x + 16.82	0.99997	y =7.32x + 14.87	0.99997
Ar	y=8.23x - 53.64	0.99771	y =8.25x - 53.91	0.99664	y = 8.19x - 56.27	0.99787
He	y=1.38x - 0.13	0.99999	y =1.39x + 1.21	0.99999	y = 1.38 x - 0.91	0.99999
THC	y=5379.77x + 541.39	0.99994	y = 5423.97 x + 523.59	0.99993	y = 5334.14 x + 556.20	0.99994
组分	实验室 D		实验室 E		/	
	线性方程	R <sup>2</sup>	线性方程	R <sup>2</sup>	/	/
CO <sub>2</sub>	y=10734.13x - 2036.16	0.99997	y =10586.41x - 3214.66	0.99994	/	/
CO	y=10775.20x + 99.25	0.99995	y =10657.11x + 123.14	0.99997	/	/
CH <sub>4</sub>	y=10959.54x + 306. 58	0.99998	y =10795.65x + 345.44	0.99996	/	/
N <sub>2</sub>	y=7.42x + 18.97	0.99994	y =7.16x + 20.15	0.99994	/	/
Ar	y=8.56x - 43.23	0.99791	y =8.66x - 45.21	0.99684	/	/
He	y=1.43x - 0.19	0.99979	y =1.32x + 1.34	0.99999	/	/
THC	y=5456.23x + 523.19	0.99996	y = 5433.06x + 498.36	0.99995	/	/

附件 3：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
CO <sub>2</sub>	0.01	0.06	0.02	0.07	0.01	0.07	0.02	0.08	0.02	0.1
CO	0.01	0.015	0.01	0.012	0.01	0.02	0.009	0.015	0.01	0.014
CH <sub>4</sub>	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.008	0.02	0.01	0.02
N <sub>2</sub>	0.09	0.3	0.08	0.023	0.06	0.02	0.026	0.03	0.1	0.3
Ar	0.08	0.27	0.09	0.27	0.08	0.26	0.1	0.3	0.09	0.26
He	0.51	1.6	0.45	1.7	0.45	1.2	0.46	1.5	0.48	1.7
THC	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03

附件 4 正确度验证：

表 4.1 实验室 A 正确度验证结果

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	CO <sub>2</sub>	2	1.967	1.99	2.015	1.979	2.004	1.993	1.992	1.994	1.987	1.999	1.992	-0.40%
2	CO	0.2	0.212	0.224	0.221	0.214	0.212	0.221	0.231	0.217	0.219	0.213	0.218	9.20%
3	CH <sub>4</sub>	2	2.046	2.032	2.036	2.032	2.02	2.031	2.041	2.036	2.04	2.041	2.0355	1.77%
4	N <sub>2</sub>	20	19.925	19.925	20.06	19.925	19.789	19.925	20.06	19.789	19.925	19.925	19.925	-0.38%
5	Ar	20	21.469	21.712	21.59	21.833	21.59	21.712	21.712	21.59	21.59	21.469	21.627	8.13%
6	He	50	49.975	49.975	49.252	49.252	49.975	49.252	49.975	49.975	50.698	49.975	49.830	-0.34%
7	THC	2	2.016	2.023	2.029	2.038	2.018	2.043	2.041	2.033	2.036	2.03	2.0307	1.54%
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	CO <sub>2</sub>	5	5.006	5.004	5.013	5.02	5.036	5.045	5.052	5.03	5.026	5.031	5.0263	0.53%
2	CO	0.5	0.492	0.477	0.485	0.487	0.477	0.482	0.479	0.483	0.485	0.486	0.4833	-3.34%
3	CH <sub>4</sub>	5	5.047	5.019	5.052	5.021	5.045	5.043	5.050	5.034	5.043	5.046	5.04	0.80%
4	N <sub>2</sub>	100	101.599	101.599	102.007	101.463	101.463	101.735	101.735	101.599	101.735	101.871	101.681	1.68%
5	Ar	100	99.741	99.863	99.984	100.106	100.227	99.863	99.620	99.863	99.863	99.377	99.851	-0.15%
6	He	100	99.857	100.580	99.857	101.302	101.302	99.857	100.580	99.134	99.857	99.857	100.218	0.22%
7	THC	5	5.084	5.059	5.051	5.058	5.071	5.052	5.051	5.066	5.06	5.067	5.0619	1.24%
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	CO <sub>2</sub>	10	10.012	9.962	9.871	9.934	9.927	9.909	9.934	9.919	9.924	9.957	9.9349	-0.65%
2	CO	2	1.955	1.95	1.987	1.991	1.968	1.982	1.93	1.974	1.96	1.943	1.964	-1.80%
3	CH <sub>4</sub>	10	9.953	9.953	9.916	9.945	9.937	9.94	9.924	9.943	9.93	9.934	9.9375	-0.63%



4	N <sub>2</sub>	300	300.011	300.418	300.282	301.098	299.875	300.282	300.282	300.147	300.962	300.418	300.3775	0.13%
5	Ar	300	281.81	283.026	283.269	283.512	282.904	282.053	284.12	283.998	283.269	284.241	283.2202	-5.59%
6	He	300	299.384	299.384	300.107	300.107	300.107	300.107	297.938	298.661	299.384	300.83	299.6009	-0.13%
7	THC	10	9.905	9.896	9.9	9.919	9.924	9.946	9.922	9.914	9.898	9.912	9.9136	-0.86%

表 4.2 实验室 B 正确度验证结果

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	CO <sub>2</sub>	2	1.959	1.977	2.006	1.967	1.997	1.984	1.995	1.977	2.032	1.939	1.983	-0.83%
2	CO	0.2	0.210	0.214	0.218	0.215	0.213	0.221	0.232	0.220	0.215	0.212	0.217	8.50%
3	CH <sub>4</sub>	2	2.055	2.037	2.032	2.028	2.055	2.010	2.037	1.992	2.055	2.037	2.034	1.69%
4	N <sub>2</sub>	20	19.947	20.081	20.216	20.081	20.350	20.081	19.947	20.081	20.216	19.947	20.095	0.47%
5	Ar	20	21.460	21.702	21.823	21.339	21.218	21.702	21.581	21.460	21.823	21.460	21.557	7.78%
6	He	50	49.905	49.129	50.680	49.905	50.680	49.129	49.905	49.905	50.680	49.905	49.982	-0.04%
7	THC	2	2.022	2.030	2.043	2.048	2.030	2.047	2.053	2.040	2.043	2.041	2.040	1.98%
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	CO <sub>2</sub>	5	5.005	5.010	5.015	5.026	5.062	5.044	5.055	5.035	5.025	5.030	5.031	0.61%
2	CO	0.5	0.477	0.478	0.483	0.487	0.478	0.481	0.480	0.482	0.484	0.493	0.482	-3.54%
3	CH <sub>4</sub>	5	5.074	5.055	5.076	5.053	5.013	5.112	5.055	5.082	5.007	5.076	5.060	1.21%
4	N <sub>2</sub>	100	101.522	101.791	101.387	101.522	101.656	101.252	101.925	102.195	101.118	101.522	101.589	1.59%
5	Ar	100	99.467	99.709	99.346	99.467	99.467	98.982	99.103	99.346	99.588	99.467	99.394	-0.61%
6	He	100	101.243	101.132	100.610	101.385	101.161	101.613	101.161	100.835	100.385	101.610	101.114	1.11%
7	THC	5	5.072	5.048	5.043	5.055	5.063	5.043	5.047	5.063	5.056	5.064	5.055	1.11%
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	CO <sub>2</sub>	10	9.978	9.934	9.870	9.953	9.905	9.802	9.953	9.871	9.997	9.806	9.907	-0.93%
2	CO	2	1.960	1.956	1.994	1.999	1.979	1.978	1.936	1.974	1.955	1.945	1.968	-1.62%
3	CH <sub>4</sub>	10	9.996	9.964	9.901	9.904	10.002	9.963	9.819	9.914	9.891	9.974	9.933	-0.67%
4	N <sub>2</sub>	300	300.209	300.478	301.017	301.151	298.728	300.748	298.998	300.074	301.017	298.728	300.115	0.04%
5	Ar	300	283.768	285.465	285.586	285.465	284.980	284.859	285.222	285.101	285.222	284.374	285.004	-5.00%

6	He	300	283.548	283.548	283.548	283.548	283.548	283.548	283.548	283.548	283.548	283.548	283.548	-5.48%
7	THC	10	9.869	9.886	9.908	9.890	9.914	9.920	9.910	9.889	9.877	9.917	9.898	-1.02%

表 4.3 实验室 C 正确度验证结果

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	CO <sub>2</sub>	2	1.972	1.992	2.020	1.980	2.002	1.993	2.011	2.000	1.992	2.000	1.996	-0.19%
2	CO	0.2	0.214	0.224	0.220	0.214	0.212	0.221	0.232	0.215	0.219	0.213	0.218	9.20%
3	CH <sub>4</sub>	2	2.032	2.040	2.053	2.013	2.060	2.047	2.069	2.038	2.024	2.068	2.044	2.22%
4	N <sub>2</sub>	20	19.971	20.107	20.107	19.834	20.107	19.971	20.107	19.834	19.971	20.107	20.012	0.06%
5	Ar	20	21.641	21.519	21.763	21.641	21.885	21.763	21.641	21.763	21.519	21.641	21.678	8.39%
6	He	50	49.157	49.881	49.157	48.434	49.881	49.157	49.157	49.881	50.605	49.881	49.519	-0.96%
7	THC	2	2.006	2.018	2.020	2.030	2.012	2.032	2.035	2.028	2.031	2.025	2.024	1.18%
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	CO <sub>2</sub>	5	5.026	4.999	5.007	4.988	5.040	5.083	5.056	5.041	5.032	5.040	5.031	0.62%
2	CO	0.5	0.484	0.479	0.487	0.490	0.480	0.484	0.482	0.485	0.488	0.489	0.485	-3.04%
3	CH <sub>4</sub>	5	5.008	5.030	5.081	5.009	5.175	5.133	5.049	5.000	5.173	5.086	5.074	1.49%
4	N <sub>2</sub>	100	101.422	101.559	101.149	101.969	101.832	101.695	101.149	101.559	101.969	101.422	101.573	1.57%
5	Ar	100	98.552	98.796	98.918	99.162	100.261	99.895	99.773	100.383	98.796	98.552	99.309	-0.69%
6	He	100	99.831	100.555	100.555	101.279	100.555	99.831	100.555	100.555	101.279	101.279	100.627	0.63%
7	THC	5	5.091	5.066	5.063	5.071	5.085	5.064	5.058	5.075	5.076	5.086	5.074	1.47%
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	CO <sub>2</sub>	10	9.97	10.01	9.84	9.98	9.91	9.88	9.98	9.91	9.93	9.97	9.94	-0.62%
2	CO	2	1.95	1.94	1.97	1.99	1.96	1.97	1.92	1.97	1.95	1.93	1.96	-2.25%
3	CH <sub>4</sub>	10	9.75	9.78	10.04	9.87	10.02	9.87	9.92	9.96	9.88	9.98	9.91	-0.93%
4	N <sub>2</sub>	300	298.76	300.27	299.86	300.95	300.68	299.58	301.50	300.95	298.76	302.32	300.36	0.12%
5	Ar	300	282.28	283.26	283.38	282.41	283.75	281.06	285.95	286.44	285.09	286.07	283.97	-5.34%

6	He	300	298.18	298.91	298.91	299.63	299.63	301.08	299.63	300.36	298.91	299.63	299.49	-0.17%
7	THC	10	9.92	9.90	9.91	9.92	9.91	9.94	9.92	9.91	9.90	9.92	9.92	-0.84%

表 4.4 实验室 D 正确度验证结果

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	CO <sub>2</sub>	2	1.980	2.000	2.028	1.988	2.010	2.001	2.019	2.008	2.000	2.008	2.004	0.21%
2	CO	0.2	0.215	0.225	0.221	0.215	0.213	0.222	0.233	0.216	0.220	0.214	0.219	9.70%
3	CH <sub>4</sub>	2	2.034	2.028	2.031	2.021	2.038	2.035	2.037	2.036	2.032	2.036	2.033	1.64%
4	N <sub>2</sub>	20	20.051	20.187	20.187	19.913	20.187	20.051	20.187	19.913	20.051	20.187	20.091	0.46%
5	Ar	20	21.598	21.476	21.719	21.598	21.841	21.719	21.598	21.719	21.476	21.598	21.634	8.17%
6	He	50	49.354	50.081	49.354	48.628	50.081	49.354	49.354	50.081	50.807	50.081	49.718	-0.56%
7	THC	2	2.014	2.026	2.028	2.038	2.020	2.040	2.043	2.036	2.039	2.033	2.032	1.59%
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	CO <sub>2</sub>	5	5.016	4.989	4.997	4.978	5.030	5.073	5.046	5.031	5.022	5.030	5.021	0.42%
2	CO	0.5	0.483	0.478	0.486	0.489	0.479	0.483	0.481	0.484	0.487	0.488	0.484	-3.24%
3	CH <sub>4</sub>	5	4.998	5.020	5.071	4.999	5.165	5.123	5.039	4.990	5.163	5.076	5.064	1.29%
4	N <sub>2</sub>	100	101.219	101.356	100.947	101.765	101.628	101.492	100.947	101.356	101.765	101.219	101.369	1.37%
5	Ar	100	98.355	98.598	98.720	98.964	100.060	99.695	99.573	100.182	98.598	98.355	99.110	-0.89%
6	He	100	99.631	100.354	100.354	101.076	100.354	99.631	100.354	100.354	101.076	101.076	100.426	0.43%
7	THC	5	5.081	5.056	5.053	5.061	5.075	5.054	5.048	5.065	5.066	5.076	5.064	1.27%
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	CO <sub>2</sub>	10	10.000	10.035	9.873	10.010	9.942	9.914	10.007	9.941	9.963	10.000	9.969	-0.31%
2	CO	2	1.956	1.946	1.980	1.995	1.965	1.979	1.928	1.976	1.951	1.935	1.961	-1.95%
3	CH <sub>4</sub>	10	9.777	9.811	10.070	9.903	10.054	9.901	9.946	9.992	9.910	10.005	9.937	-0.63%
4	N <sub>2</sub>	300	299.660	301.168	300.757	301.854	301.579	300.483	302.401	301.854	299.660	303.224	301.264	0.42%
5	Ar	300	283.131	284.111	284.233	283.253	284.600	281.906	286.805	287.294	285.947	286.927	284.821	-5.06%

6	He	300	299.079	299.805	299.805	300.531	300.531	301.982	300.531	301.257	299.805	300.531	300.386	0.13%
7	THC	10	9.947	9.931	9.935	9.951	9.940	9.972	9.954	9.944	9.934	9.953	9.946	-0.54%

表 4.5 实验室 E 正确度验证结果

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	CO <sub>2</sub>	2	1.971	1.994	2.019	1.983	2.008	1.997	1.996	1.998	1.991	2.003	1.996	-0.20%
2	CO	0.2	0.212	0.224	0.221	0.214	0.212	0.221	0.231	0.217	0.219	0.213	0.218	8.98%
3	CH <sub>4</sub>	2	2.05	2.036	2.04	2.036	2.024	2.035	2.045	2.04	2.044	2.045	2.04	1.98%
4	N <sub>2</sub>	20	19.965	19.965	20.1	19.965	19.829	19.965	20.1	19.829	19.965	19.965	19.965	-0.18%
5	Ar	20	21.426	21.669	21.547	21.789	21.547	21.669	21.669	21.547	21.547	21.426	21.583	7.92%
6	He	50	49.875	49.875	49.153	49.153	49.875	49.153	49.875	49.875	50.597	49.875	49.731	-0.54%
7	THC	2	21.801	21.662	21.942	21.521	21.942	21.239	21.942	21.801	21.662	21.942	21.745	-1.16%
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	CO <sub>2</sub>	5	5.001	4.999	5.008	5.015	5.031	5.04	5.047	5.025	5.021	5.026	5.021	0.43%
2	CO	0.5	0.492	0.477	0.485	0.487	0.477	0.482	0.479	0.483	0.485	0.486	0.483	-3.44%
3	CH <sub>4</sub>	5	5.032	5.004	5.037	5.006	5.03	5.028	5.035	5.019	5.028	5.031	5.025	0.50%
4	N <sub>2</sub>	100	101.294	101.294	101.701	101.159	101.159	101.43	101.43	101.294	101.43	101.565	101.376	1.38%
5	Ar	100	99.731	99.853	99.974	100.096	100.217	99.853	99.61	99.853	99.853	99.367	99.841	-0.16%
6	He	100	99.557	100.278	99.557	100.998	100.998	99.557	100.278	98.837	99.557	99.557	99.918	-0.08%
7	THC	5	103.492	103.492	102.651	103.072	103.072	102.932	102.932	103.072	103.211	103.072	103.1	-1.81%
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	CO <sub>2</sub>	10	10.002	9.952	9.861	9.924	9.917	9.899	9.924	9.909	9.914	9.947	9.925	-0.75%
2	CO	2	1.953	1.948	1.985	1.989	1.966	1.98	1.928	1.972	1.958	1.941	1.962	-1.90%
3	CH <sub>4</sub>	10	9.943	9.943	9.906	9.935	9.927	9.93	9.914	9.933	9.92	9.924	9.928	-0.72%
4	N <sub>2</sub>	300	299.711	300.118	299.982	300.797	299.575	299.982	299.982	299.847	300.661	300.118	300.077	0.03%
5	Ar	300	280.683	281.894	282.136	282.378	281.772	280.925	282.984	282.862	282.136	283.104	282.087	-5.97%



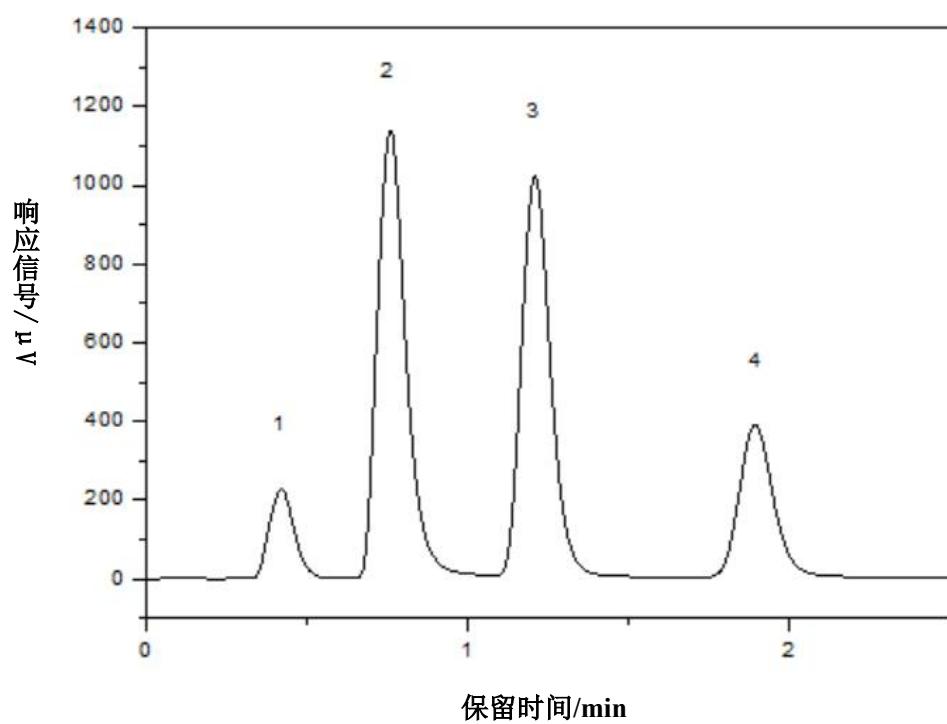
6	He	300	298.785	298.785	299.507	299.507	299.507	299.507	297.342	298.064	298.785	300.228	299.002	-0.33%
7	THC	10	302.267	301.006	315.012	318.933	314.031	311.37	302.267	312.491	314.171	313.892	310.544	0.18%

附件 5 方法精密度试验数据:

组分	测定范围 /μmol/mol	浓度 /μmol/mol	$S_r^2$	$S_L^2$	$S_R^2$	$s_r$	$s_R$	重复性限 /μmol/mol	再现性限 /μmol/mol
CO <sub>2</sub>	1≤x <sub>i</sub> ≤20	2	0.0002833	0.0000294	0.0003127	0.0168326	0.0176834	0.14	0.15
		5	0.0004849	0.0000249	0.0005098	0.0220199	0.0225788		
		10	0.0022724	0.0002792	0.0025516	0.0476697	0.0505135		
CO	0.1≤x <sub>i</sub> ≤5	0.2	0.0000383	0.0000031	0.0000414	0.0061889	0.0064343	0.06	0.06
		0.5	0.0000193	0.0000011	0.0000204	0.0043906	0.0045145		
		2	0.0004309	0.0000222	0.0004531	0.0207590	0.0212859		
CH <sub>4</sub>	1≤x <sub>i</sub> ≤20	2	0.0003503	0.0000123	0.0003626	0.0187163	0.0190419	0.19	0.20
		5	0.0020448	0.0001940	0.0022388	0.0452197	0.0473165		
		10	0.0044176	0.0002845	0.0047021	0.0664648	0.0685718		
N <sub>2</sub>	5≤x <sub>i</sub> ≤500	20	0.0103195	0.0046747	0.0149941	0.1015849	0.1224506	2.5	2.7
		100	0.0531936	0.0153530	0.0685466	0.2306375	0.2618141		
		300	0.7740071	0.1541319	0.9281391	0.8797768	0.9633997		
Ar	5≤x <sub>i</sub> ≤500	20	0.0189694	0.0003017	0.0192711	0.1377294	0.1388202	3.7	6.6
		100	0.2301832	0.0867102	0.3168934	0.4797741	0.5629329		
		300	1.6797160	3.8209729	5.5006889	1.2960386	2.3453548		
He	10≤x <sub>i</sub> ≤500	50	0.3009105	0.0013420	0.3022525	0.5485531	0.5497750	2.4	3.0
		100	0.4388564	0.1583827	0.5972391	0.6624624	0.7728124		
		300	0.711705647	0.428540267	1.140245914	0.843626485	1.067822979		
THC	1≤x <sub>i</sub> ≤20	2	0.0000890	0.0000254	0.0001144	0.0094334	0.0106953	0.05	0.07
		5	0.0001126	0.0000864	0.0001990	0.0106094	0.0141050		
		10	0.0002167	0.0003254	0.0005421	0.0147201	0.0232822		



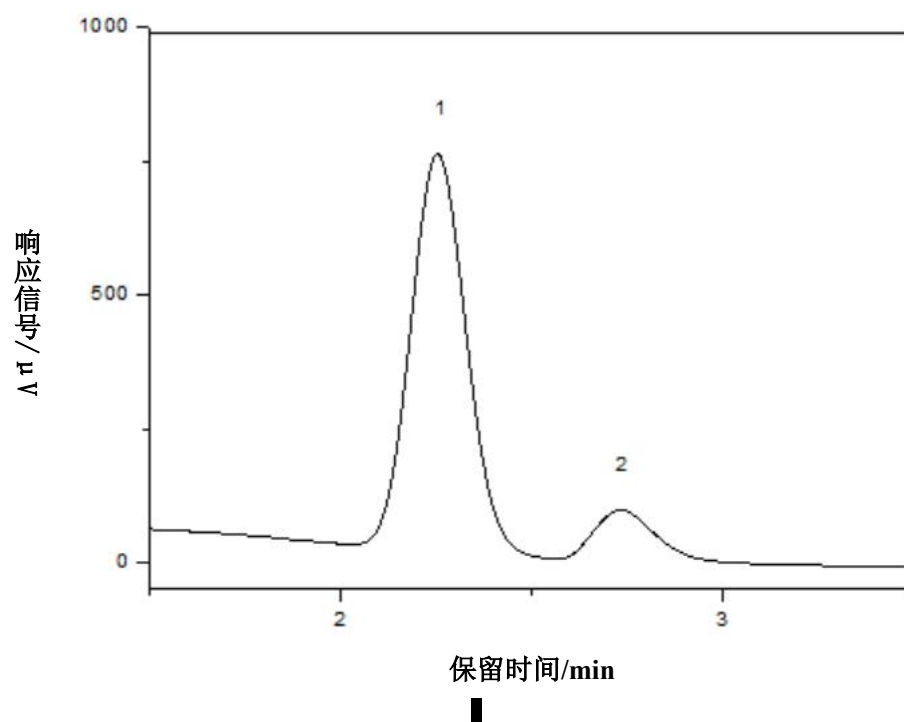
附件 6 典型谱图：



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 6.1 氢气中氦气、氩气+氧气、氮气含量测定的典型分析谱图

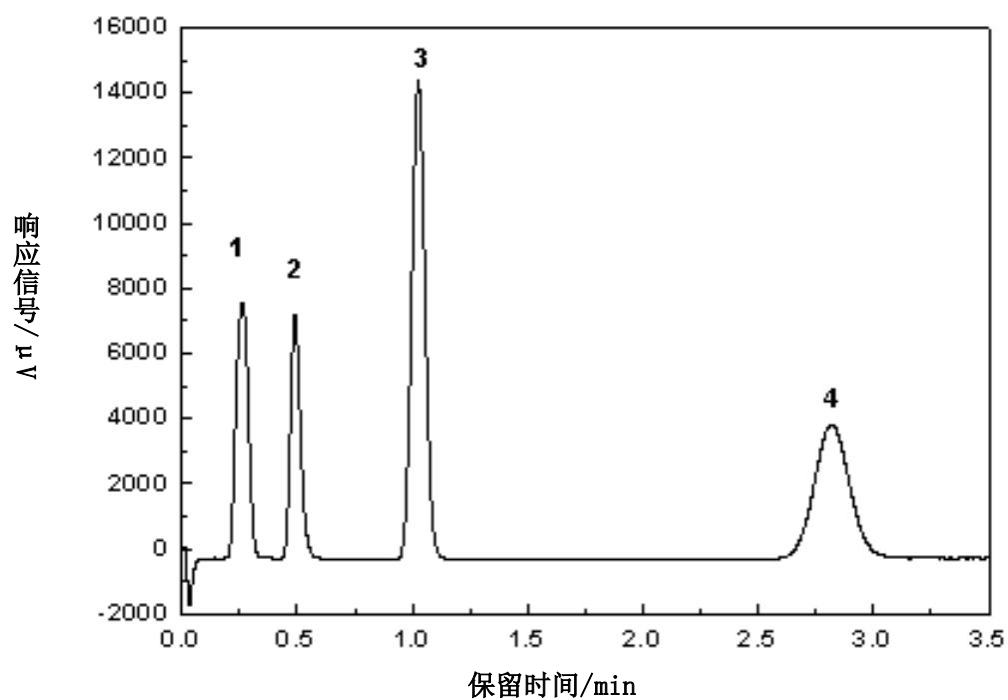


标引序号说明：

1——氩气；

2——氧气（被吸收，无法准确定量）。

图 6.2 氢气中氩气、氧气含量测定的典型分析谱图



标引序号说明:

1——总烃;

2——一氧化碳;

3——甲烷;

4——二氧化碳。

图 6.3 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