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
编制说明

1 工作概况

1.1 任务来源

随着全球工业化进程不断加快，一次化石能源燃料消耗量日益增加，对环境造成的污染亦越来越严重，因此迫切需要寻找一种作为替代品的清洁燃料。氢能作为一种高效、清洁、低碳环保、可持续发展的二次能源，被视为最具发展潜力的清洁能源。氢燃料电池车是氢能的重要应用载体，燃料电池器件的构成及工作原理从本质上要求作为反应原料的氢气要满足特定的质量指标，以保障燃料电池的长周期、可靠运行。氢气中的惰性杂质（如氦气、氩气、氮气）的稀释作用和扩散作用会降低电池的电势，导致功率损耗，增加燃料消耗以及燃料电池效率的损失；一些碳氢化合物会吸附在催化剂层上，减少催化剂表面积，从而降低了电池性能，也可能分解为一氧气化碳后吸附在催化剂层上。GB/T 37244《质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气》产品标准规定燃料氢气中氦气含量<300 μmol/mol，总氮气和氩气<100 μmol/mol，总烃<2 μmol/mol。因此对于 FCV 用氢中氦气、氩气、氮气和烃类杂质，建立一套既有先进性，适用性强、可靠实用，操作简便的测定标准是十分必要的

本标准制定任务来源于国家标准化管理委员会国标委[2022]51 号文件“国家标准化管理委员会关于下达 2021 年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知”。标准计划编号为：20221861-T-469。本标准由全国氢能标准化技术委员会提出并归口。

1.2 工作简要过程、协作单位、成员及主要工作

1.2.1 征求意见稿简要编制过程

2021 年 5 月申请立项，2022 年 12 月批准立项。

2023 年 2 月，参与单位征集，组建标准工作起草组。

2023 年 3 月-5 月，编写验证试验方案，设计气体标准物质配制方案，

协助参与实验室完成实验仪器准备。

2023 年 5 月-9 月，按照验证试验方案，参与实验室进行分析系统确认、精密度和正确度试验。

2023 年 9 月-10 月，完成不同实验室的数据收集和汇总整理。

2023 年 10 月-11 月，完成征求意见稿和征求稿编制说明。

2 标准制定原则和依据

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》、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。

GB/T 37244 推荐采用 GB/T 27894.3《天然气在一定不确定度下用气相色谱法测定组分第 3 部分：用两根填充柱测定氢、氦、氧、氮、二氧气化碳和直至 C_8 的烃类》测定燃料氢气中的氦气；采用 GB/T 3634.2《氢气 第 2 部分：纯氢、高纯氢和超纯氢》测定氮气和氩气；采用 GB/T 8984《气体中一氧气化碳、二氧气化碳和碳氢化合物的测定气相色谱法》测定总烃。GB/T 27894.3 采用氩气作载气测定天然气中的氦气组分，而当测定氢气中的氦气组分时，大量的氢气会导致其和氦气无法分离，因此方法不适用与 FCV 用氢气中氦气的测定。GB/T 3634.2 是对纯氢、高纯氢和超纯氢的分析，要求对氩气的检测限低于 0.2 μmol/mol，对氮气的检测限低于 0.4 μmol/mol，而 GB/T 37244 对燃料氢气的指标要求为总氮气和氩气<100 μmol/mol，前者分析方法采用氦气离子化检测器完成，成本较高，而 GB/T 8984 为总烃测试方法，无法获得详细烃组成信息；GB/T 3634.1《氢气 第 1 部分 工业氢》附录 A 测定工业氢中氧气、氩气和氮气含量的方法面临无法实现氩气和氧气分离的问题，需要在系统中增加脱氧气柱，利用差减法得到氩气含量。

本方法基于双阀和双柱气相色谱系统，结合热导和氢火焰离子化检测器测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中氦气、氩气、氮气和烃类的含量。

3　主要技术内容介绍及分析

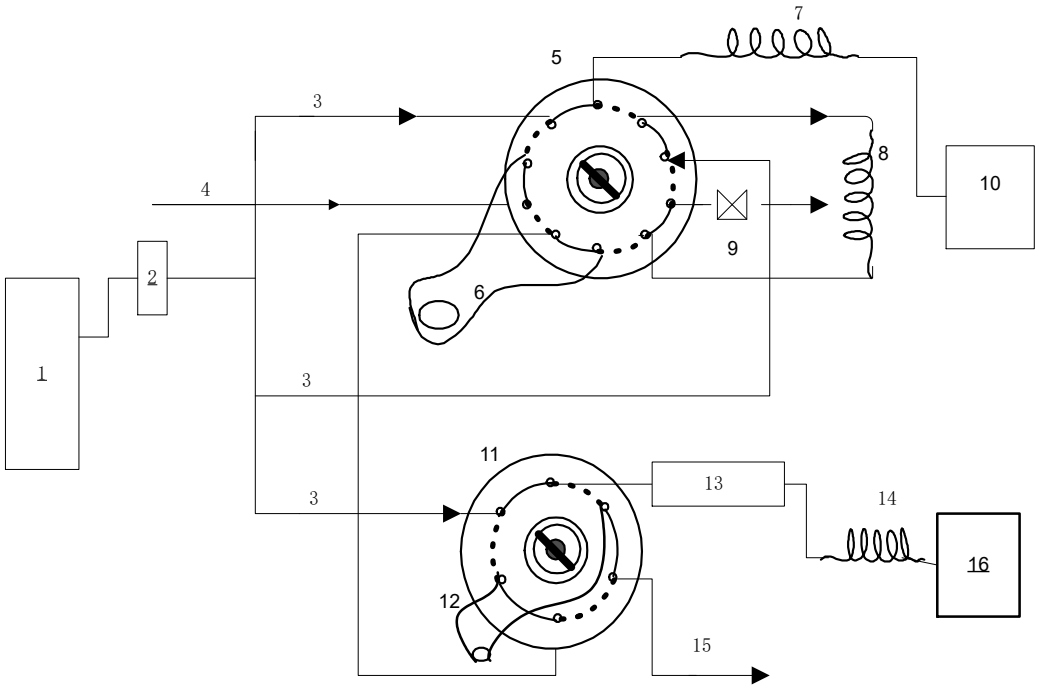
3.1　标准主要内容及适用范围

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、氩气和烃类含量的测定。同时也适用于各类用途氢气中氦气、氩气、氮气和烃类测定。氦气测定范围 10 μmol/mol～600 μmol/mol，氩气、氮气测定范围 5 μmol/mol～300 μmol/mol。甲烷测定范围 0.1 μmol/mol～200 μmol/mol，C_2-C_6 测定范围 0.1 μmol/mol～2 μmol/mol。

3.2　主要内容的说明

3.2.1　色谱分析流程确立

为分析氢气中的氦气、氩气、氮气和烃类化合物，确定了分析流程如图 1 所示。通过双通道气相色谱仪（气相色谱-热导检测器-火焰离子化检测器，GC-TCD-FID），使用氢气做载气，串接双定量环进样，可以同时直接测定氢气中十万分之一级含量的氦气、氩气、氮气和烃类。该设计选用特殊规格的分子筛柱实现了室温下氧气和氩气的分离，氦气、氩气、氮气通过热导检测器（TCD）通道阀切换进样进行分离和检测，烃类则通过氢火焰离子化检测器（FID）通道分流进样，搭配氧气化铝色谱柱实现了不同形态烃类及总烃含量的分析。



标引序号说明：

1——氢气发生装置或氢气钢瓶；

2——捕集阱（烃类、氧气、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

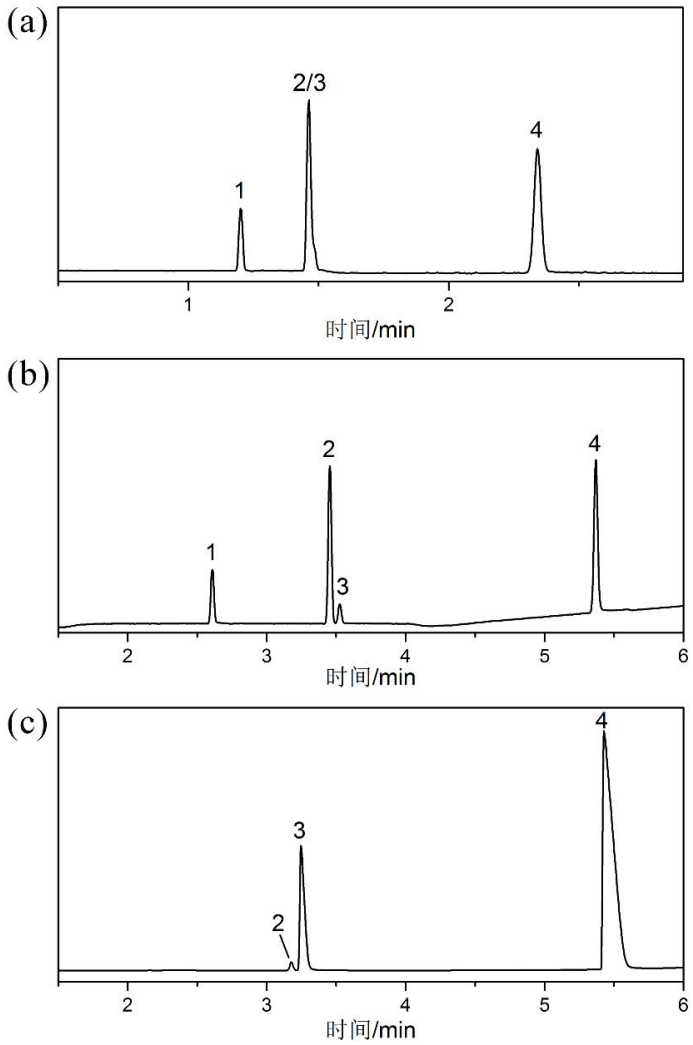
16——火焰离子化检测器（FID）

图 1　系统连接流程示意图

3.2.2　色谱柱的选择

选用 PLOT-Q 作为预分离色谱柱 1，用于反吹除氦气、氧气/氩气、氮气以外非检测目标组分，色谱柱 2 分子筛柱，用于氦气、氧气、氩气、氮气的分离，选用氧气化铝色谱柱（色谱柱 3）用于 C_1~C_6、苯和甲苯分离。

为实现氧气和氩气能在一根色谱柱分离，本方法选用不同规格分子筛柱对于氧气氩气分离情况进行了考察，图 2 为采用不同规格分子筛柱分析氦气、氩气、氧气和氮气混合组分或空气色谱图。



1-氦气，2-氩气，3-氧气，4-氮气

图 2　不同规格分子筛柱分析色谱图

（a）30 m RESTEK 分子筛柱分析氦气、氩气、氧气、氮气混合组分色谱图；（b）60 m RESTEK 分子筛柱分析氦气、氩气、氧气、氮气混合组分色谱图；（c）50 m 5A 分子筛柱分析空气色谱图

结果表明，采用 30 mRESTEK 分子筛柱时，氩气和氧气不能分离，而采用 60 mRESTEK 分子筛柱可基线分离氩气和氧气组分，分离度达 2.6；采用 50 m 5A 分子筛柱直接分析空气，氩气和氧气组分仍能基线分离，分离度达 2.3。由于 60 m RESTEK 分子筛柱实际需要采用 2 根 30 m RESTEK 分子筛柱连接实现，为减少柱连接死体积，及操作简便性，本标准采用 50 m 5A 分子筛色谱柱。

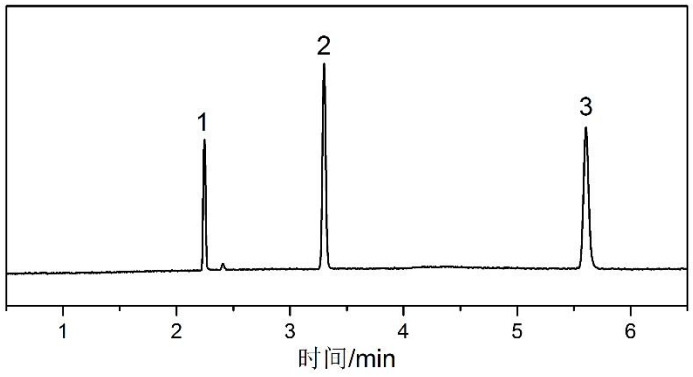
3.2.3 分析条件确定

使用氢气作载气，通过优化色谱操作条件，得到的典型色谱条件及阀事件表如表 1 所示：

氢气中氦气、氩气、氮气和烃类典型色谱图如图 3 和图 4 所示，其中氦气摩尔分数为 300μmol/mol，氩气摩尔分数为 100μmol/mol，氮气摩尔分数为 100μmol/mol，各烃类摩尔分数均为 2 μmol/mol。

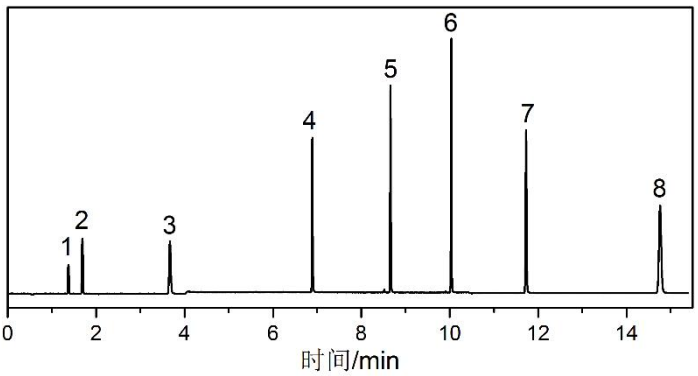
表 1　典型色谱条件

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℃ 参比气流速 25 mL/min，柱流量+尾吹流速 10 mL/min
检测器（FID）	温度 200℃～250℃,氢气流量 30 mL/min～35 mL/min，空气流量 350 mL/min～400 mL/min，氮气流量 20 mL/min～25 mL/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



1-氦气；2-氩气；3-氮气

图 3　典型氢气中氦气、氩气、氮气色谱图



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 4　典型氢气中烃类色谱图

3.2.4　方法评价指标考察和确认

3.2.4.1　验证试验参与单位及标准物质组成

共有来自国内不同区域、不同性质的 9 家实验室，采用不同厂家气相色谱仪开展了方法测定范围线性考察、准确度试验，根据试验结果，确定了方法定量方式、确定了方法测量范围内精密度和正确度。参与单位及仪器设备配置见表 2。

各实验室所用气体标准物质均由四川中测标物科技有限公司配制，摩尔分数范围分别为 10 μmol/mol~600 μmol/mol、5 μmol/mol~300 μmol/mol、0.1 μmol/mol~200 μmol/mol 内 6 个不同浓度点的氦气、氩气、氮气和甲烷混合标准物质，摩尔分数 0.1 μmol/mol~2 μmol/mol 范围内 5 个不同浓度点的乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、苯、甲苯混合标准物质共计 42 瓶，详见表 3。

表 2　验证试验参与单位及仪器设备配置情况

实验室编号	实验室名称	色谱仪型号
L1	中石化石油化工科学研究院有限公司	安捷伦 7890B 气相色谱仪，配热导检测器、火焰离子化检测器
L2	浙江福立仪器股份有限公司	福立 GC9720Plus 气相色谱仪，配热导检测器、火焰离子化检测器
L3	中国测试技术研究院	安捷伦 8890 气相色谱仪，配热导检测器、火焰离子化检测器
L4	四川中测标物科技有限公司	安捷伦 8890 气相色谱仪，配热导检测器、火焰离子化检测器
L5	安捷伦科技（中国）有限公司	安捷伦 8890 气相色谱仪，配热导检测器、火焰离子化检测器
L6	大连大特气体有限公司	
L7	广州能源检测研究院	安捷伦 8890 气相色谱仪，配热导检测器、火焰离子化检测器
L8	中石化（大连）石油化工研究院有限公司	岛津 GC2030 气相色谱仪，配热导检测器、火焰离子化检测器
L9	丰田汽车研发中心（中国）有限公司	

表 3　气体标准物质组成

实验室	编号	组分名称及摩尔分数
L1/L2/L7/	S1	299μmol/mol 氦气、100μmol/mol 氩气、101 μmol/mol 氮气、1.99 μmol/mol 甲烷、2.03 μmol/mol 乙烷、1.93 μmol/mol 丙烷、1.97 μmol/mol 正丁烷、1.92 μmol/mol 正戊烷、1.91 μmol/mol 正己烷、1.91 μmol/mol 苯、1.92 μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S2	603 μmol/mol 氦气、303μmol/mol 氩气、306 μmol/mol 氮气、203μmol/mol 甲烷、1.04μmol/mol 乙烷、0.991μmol/mol 丙烷、1.01μmol/mol 正丁烷、0.984μmol/mol 正戊烷、0.980μmol/mol 正己烷、0.980μmol/mol 苯、0.982μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S3	99.5 μmol/mol 氦气、49.4 μmol/mol 氩气、50.0μmol/mol 氮气、99.9μmol/mol 甲烷、0.523μmol/mol 乙烷、0.497μmol/mol 丙烷、0.507 μmol/mol 正丁烷、0.494μmol/mol 正戊烷、0.492μmol/mol 正己烷、0.492μmol/mol 苯、0.493μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S4	51.9 μmol/mol 氦气、20.2 μmol/mol 氩气、20.5μmol/mol 氮气、1.00μmol/mol 甲烷、0.206μmol/mol 乙烷、0.196μmol/mol 丙烷、0.200 μmol/mol 正丁烷、0.195μmol/mol 正戊烷、0.194μmol/mol 正己烷、0.194μmol/mol 苯、0.194μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S5	30.2 μmol/mol 氦气、10.0 μmol/mol 氩气、10.1μmol/mol 氮气、0.101μmol/mol 甲烷、0.105μmol/mol 乙烷、0.0995μmol/mol 丙烷、0.101 μmol/mol 正丁烷、0.0987μmol/mol 正戊烷、0.0983μmol/mol 正己烷、0.0983μmol/mol 苯、0.0985μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S6	10.2 μmol/mol 氦气、5.12 μmol/mol 氩气、5.18μmol/mol 氮气、10.0μmol/mol 甲烷混合气体，平衡气氢气

续表 3　气体标准物质组成

实验室	编号	组分名称及摩尔分数
L3	S1	300 μmol/mol 氦气、99.1 μmol/mol 氩气、100 μmol/mol 氮气、1.98μmol/mol 甲烷、2.04μmol/mol 乙烷、1.94 μmol/mol 丙烷、1.97μmol/mol 正丁烷、1.93 μmol/mol 正戊烷、1.92μmol/mol 正己烷、1.92μmol/mol 苯、1.93 μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S2	607 μmol/mol 氦气、300μmol/mol 氩气、305 μmol/mol 氮气、194μmol/mol 甲烷、1.01μmol/mol 乙烷、0.963μmol/mol 丙烷、0.979μmol/mol 正丁烷、0.952μmol/mol 正戊烷、0.948μmol/mol 正己烷、0.948μmol/mol 苯、0.951μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S3	99.4 μmol/mol 氦气、49.5 μmol/mol 氩气、50.1μmol/mol 氮气、99.7μmol/mol 甲烷、0.524μmol/mol 乙烷、0.497μmol/mol 丙烷、0.505 μmol/mol 正丁烷、0.493μmol/mol 正戊烷、0.491μmol/mol 正己烷、0.491μmol/mol 苯、0.493μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S4	51.6 μmol/mol 氦气、20.2 μmol/mol 氩气、20.5μmol/mol 氮气、1.01μmol/mol 甲烷、0.207μmol/mol 乙烷、0.196μmol/mol 丙烷、0.201 μmol/mol 正丁烷、0.195μmol/mol 正戊烷、0.195μmol/mol 正己烷、0.195μmol/mol 苯、0.194μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S5	30.1 μmol/mol 氦气、10.0 μmol/mol 氩气、10.0 μmol/mol 氮气、0.101μmol/mol 甲烷、0.103μmol/mol 乙烷、0.0980μmol/mol 丙烷、0.100 μmol/mol 正丁烷、0.0980μmol/mol 正戊烷、0.0970μmol/mol 正己烷、0.0970μmol/mol 苯、0.0970μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S6	10.1 μmol/mol 氦气、5.09 μmol/mol 氩气、5.13μmol/mol 氮气、9.98μmol/mol 甲烷混合气体，平衡气氢气

续表 3　气体标准物质组成

实验室	编号	组分名称及摩尔分数
L4	S1	298 μmol/mol 氦气、99.7 μmol/mol 氩气、101 μmol/mol 氮气、193μmol/mol 甲烷、1.01μmol/mol 乙烷、0.958μmol/mol 丙烷、0.977μmol/mol 正丁烷、0.951μmol/mol 正戊烷、0.947μmol/mol 正己烷、0.947μmol/mol 苯、0.949μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S2	604 μmol/mol 氦气、302 μmol/mol 氩气、306 μmol/mol 氮气、2.01μmol/mol 甲烷、2.05μmol/mol 乙烷、1.99μmol/mol 丙烷、1.93μmol/mol 正丁烷、1.92μmol/mol 正戊烷、1.92μmol/mol 正己烷、1.92μmol/mol 苯、1.93μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S3	97.6 μmol/mol 氦气、48.5 μmol/mol 氩气、49.1μmol/mol 氮气、99.2μmol/mol 甲烷、0.519μmol/mol 乙烷、0.494μmol/mol 丙烷、0.504 μmol/mol 正丁烷、0.490μmol/mol 正戊烷、0.488μmol/mol 正己烷、0.488μmol/mol 苯、0.489μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S4	51.4 μmol/mol 氦气、20.0 μmol/mol 氩气、20.3μmol/mol 氮气、0.998μmol/mol 甲烷、0.205μmol/mol 乙烷、0.195μmol/mol 丙烷、0.199 μmol/mol 正丁烷、0.194μmol/mol 正戊烷、0.193μmol/mol 正己烷、0.193μmol/mol 苯、0.193μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S5	30.1 μmol/mol 氦气、9.96 μmol/mol 氩气、10.1μmol/mol 氮气、0.100μmol/mol 甲烷、0.104μmol/mol 乙烷、0.0991μmol/mol 丙烷、0.101 μmol/mol 正丁烷、0.0984μmol/mol 正戊烷、0.0980μmol/mol 正己烷、0.0980μmol/mol 苯、0.0982μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S6	10.2 μmol/mol 氦气、5.09 μmol/mol 氩气、5.15μmol/mol 氮气、10.0μmol/mol 甲烷混合气体，平衡气氢气

续表 3　气体标准物质组成

实验室	编号	组分名称及摩尔分数
L5/L6	S1	299 μmol/mol 氦气、99.2 μmol/mol 氩气、100μmol/mol 氮气、2.00μmol/mol 甲烷、2.05μmol/mol 乙烷、1.95μmol/mol 丙烷、1.99μmol/mol 正丁烷、1.94μmol/mol 正戊烷、1.93μmol/mol 正己烷、1.93μmol/mol 苯、1.93μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S2	610 μmol/mol 氦气、300 μmol/mol 氩气、304μmol/mol 氮气、200μmol/mol 甲烷、1.03μmol/mol 乙烷、0.961μmol/mol 丙烷、1.00μmol/mol 正丁烷、0.974μmol/mol 正戊烷、0.970μmol/mol 正己烷、0.970μmol/mol 苯、0.972μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S3	98.9 μmol/mol 氦气、49.2 μmol/mol 氩气、49.7μmol/mol 氮气、99.3μmol/mol 甲烷、0.520μmol/mol 乙烷、0.495μmol/mol 丙烷、0.505 μmol/mol 正丁烷、0.491μmol/mol 正戊烷、0.489μmol/mol 正己烷、0.489μmol/mol 苯、0.490μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S4	52.0 μmol/mol 氦气、20.2 μmol/mol 氩气、20.5μmol/mol 氮气、1.00μmol/mol 甲烷、0.206μmol/mol 乙烷、0.196μmol/mol 丙烷、0.200 μmol/mol 正丁烷、0.195μmol/mol 正戊烷、0.194μmol/mol 正己烷、0.194μmol/mol 苯、0.194μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S5	30.4 μmol/mol 氦气、10.0 μmol/mol 氩气、10.2μmol/mol 氮气、0.101μmol/mol 甲烷、0.105μmol/mol 乙烷、0.100μmol/mol 丙烷、0.100 μmol/mol 正丁烷、0.102μmol/mol 正戊烷、0.0990μmol/mol 正己烷、0.0990μmol/mol 苯、0.0992μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S6	10.2 μmol/mol 氦气、5.11 μmol/mol 氩气、5.17μmol/mol 氮气、10.0μmol/mol 甲烷混合气体，平衡气氢气

续表 3　气体标准物质组成

实验室	编号	组分名称及摩尔分数
L8	S1	299 μmol/mol 氦气、98.9 μmol/mol 氩气、100μmol/mol 氮气、2.01μmol/mol 甲烷、2.05μmol/mol 乙烷、1.95μmol/mol 丙烷、1.99μmol/mol 正丁烷、1.93μmol/mol 正戊烷、1.92μmol/mol 正己烷、1.92μmol/mol 苯、1.93μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S2	593 μmol/mol 氦气、303 μmol/mol 氩气、299μmol/mol 氮气、199μmol/mol 甲烷、1.02μmol/mol 乙烷、0.972μmol/mol 丙烷、0.992μmol/mol 正丁烷、0.965μmol/mol 正戊烷、0.961μmol/mol 正己烷、0.961 μmol/mol 苯、0.963μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S3	98.3 μmol/mol 氦气、48.9 μmol/mol 氩气、49.4μmol/mol 氮气、98.7μmol/mol 甲烷、0.517μmol/mol 乙烷、0.492μmol/mol 丙烷、0.501 μmol/mol 正丁烷、0.488μmol/mol 正戊烷、0.486μmol/mol 正己烷、0.486μmol/mol 苯、0.487μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S4	52.2 μmol/mol 氦气、20.3 μmol/mol 氩气、20.6μmol/mol 氮气、1.01μmol/mol 甲烷、0.207μmol/mol 乙烷、0.1967μmol/mol 丙烷、0.201 μmol/mol 正丁烷、0.195μmol/mol 正戊烷、0.195μmol/mol 正己烷、0.195μmol/mol 苯、0.195μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S5	30.0 μmol/mol 氦气、9.93 μmol/mol 氩气、10.1μmol/mol 氮气、0.100μmol/mol 甲烷、0.104μmol/mol 乙烷、0.0988μmol/mol 丙烷、0.101 μmol/mol 正丁烷、0.0981μmol/mol 正戊烷、0.0977μmol/mol 正己烷、0.0977μmol/mol 苯、0.0979μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S6	10.2 μmol/mol 氦气、5.09 μmol/mol 氩气、5.15μmol/mol 氮气、9.97μmol/mol 甲烷混合气体，平衡气氢气

续表 3　气体标准物质组成

实验室	编号	组分名称及摩尔分数
L9	S1	302 μmol/mol 氦气、98.7 μmol/mol 氩气、99.9μmol/mol 氮气、1.99 μmol/mol 甲烷、2.05μmol/mol 乙烷、1.95μmol/mol 丙烷、1.99μmol/mol 正丁烷、1.94μmol/mol 正戊烷、1.93μmol/mol 正己烷、1.93μmol/mol 苯、1.93μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S2	582 μmol/mol 氦气、290 μmol/mol 氩气、294μmol/mol 氮气、194μmol/mol 甲烷、1.01μmol/mol 乙烷、0.958μmol/mol 丙烷、0.977μmol/mol 正丁烷、0.951μmol/mol 正戊烷、0.947μmol/mol 正己烷、0.947μmol/mol 苯、0.949 μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S3	99.5 μmol/mol 氦气、49.4 μmol/mol 氩气、50.0μmol/mol 氮气、99.9μmol/mol 甲烷、0.523μmol/mol 乙烷、0.497μmol/mol 丙烷、0.507 μmol/mol 正丁烷、0.494μmol/mol 正戊烷、0.491μmol/mol 正己烷、0.491μmol/mol 苯、0.492μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S4	51.9 μmol/mol 氦气、20.2 μmol/mol 氩气、20.4μmol/mol 氮气、1.00μmol/mol 甲烷、0.206μmol/mol 乙烷、0.196μmol/mol 丙烷、0.200 μmol/mol 正丁烷、0.194μmol/mol 正戊烷、0.194μmol/mol 正己烷、0.193μmol/mol 苯、0.194μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S5	30.1 μmol/mol 氦气、9.95 μmol/mol 氩气、10.1μmol/mol 氮气、0.100μmol/mol 甲烷、0.104μmol/mol 乙烷、0.0990μmol/mol 丙烷、0.101 μmol/mol 正丁烷、0.0983μmol/mol 正戊烷、0.0978μmol/mol 正己烷、0.0978μmol/mol 苯、0.0980μmol/mol 甲苯混合气体，平衡气氢气
	S6	10.3 μmol/mol 氦气、5.15 μmol/mol 氩气、5.21μmol/mol 氮气、10.1μmol/mol 甲烷混合气体，平衡气氢气

3.2.4.2 线性验证

对摩尔分数 10 μmol/mol~600 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点的氦气、摩尔分数 5 μmol/mol~300 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点的氩气和氮气、摩尔分数 0.1 μmol/mol~200 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点的甲烷、以及摩尔分数 0.1 μmol/mol~2 μmol/mol 范围内 5 个不同浓度点的乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、苯、甲苯进行色谱分析，以组分的摩尔分数标称值为横坐标，峰面积为纵坐标，斜率和截距依据最小二乘法并强制过原点计算，验证系统线性相关性。参与实验室氦气、氩气和氮气各组分校准曲线斜率及线性相关系数见表 4，参与实验室各烃类组分校准曲线斜率及线性相关系数见表 5。

结果显示，各实验室校准曲线均成线性，相关系数 R^2 大于 0.995，其中 9 个实验室对氦气、氩气、氮气组分所建校准曲线的相关系数 R^2 大于 0.999，7 个实验室对烃类组分组分所建校准曲线的相关系数 R^2 大于 0.999，表明使用不同分析仪器和分析流程，在方法规定的浓度测量范围内，各方法均具备使用校准曲线法和单点校准法定量基础。

表 4　各实验室氦气、氩气和氮气线性验证数据汇总

实验室	氦气		氩气		氮气	
	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2
L1	0.0230	0.9999	0.1411	0.9999	0.1534	0.9999
L2	2.8348	0.9998	17.8247	0.9994	15.9608	0.9998
L3	0.0201	0.9990	0.1433	0.9991	0.1457	0.9993
L4	0.0125	0.9998	0.09151	0.9999	0.0963	0.9998
L5	0.0321	0.9999	0.1999	0.9999	0.1928	0.9999
L6	0.00016	0.9999	0.00118	0.9999	0.00115	0.9998
L7	0.0276	0.9999	0.1365	0.9999	0.1506	0.9999
L9	0.0314	0.9999	0.1634	0.9999	0.1605	0.9999

表 5　各实验室烃类线性验证数据汇总

实验室	甲烷		乙烷		丙烷		正丁烷	
	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2
L1	2.3564	0.9999	4.5298	0.9998	6.7621	0.9999	9.0418	0.9999
L2	569.33	0.9999	1016.16	0.9995	1504.21	0.9997	2027.59	0.9999
L3	0.7301	0.9999	1.4139	0.9997	2.1595	0.9997	2.8861	0.9992
L4	0.7205	0.9999	1.3579	0.9991	2.0667	0.9991	2.8857	0.9996
L5	1.4776	0.9999	2.9291	0.9999	4.3577	0.9999	5.7788	0.9999
L6	1.7922	0.9999	3.2588	0.9999	4.9910	0.9999	6.5831	0.9999
L7	2.5390	0.9999	4.8707	0.9999	7.2418	0.9999	9.6765	0.9999
L8	5203.9	0.9999	8904.4	0.9987	13211	0.9998	17866	0.9989
实验室	正戊烷		正己烷		苯		甲苯	
	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2	斜率 /(mol/μmol)	R^2
L1	11.113	0.9999	13.476	0.9999	13.577	0.9999	15.728	0.9999
L2	2495.99	0.9999	3021.62	0.9999	2940.43	0.9996	2912.52	0.9993
L3	3.3405	0.9998	4.0516	0.9999	4.0694	0.9998	4.8026	0.9999
L4	3.3778	0.9998	4.0880	0.9999	4.1351	0.9999	4.7933	0.9999
L5	7.1043	0.9999	8.6881	0.9999	8.6418	0.9999	10.0633	0.9999
L6	7.9717	0.9999	9.3886	0.9999	9.3989	0.9998	10.7703	0.9999
L7	12.002	0.9999	14.749	0.9995	14.731	0.9999	17.074	0.9990
L8	22483	0.9997	27928	0.9989	27246	0.9999	30308	0.9997

3.2.4.3　方法定量方式选择

分别采用校准曲线法和单点校准法进行定量分析。对摩尔分数 10 μmol/mol~600 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点的氦气、摩尔分数 5 μmol/mol~300 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点的氩气和氮气、摩尔分数 0.1 μmol/mol~200 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点的甲烷、以及摩尔分数 0.1 μmol/mol~2 μmol/mol 范围内 5 个不同浓度点的乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、苯、甲苯进行色谱分析。校准曲线法以组分的摩

尔分数标称值为横坐标，峰面积为纵坐标，斜率和截距依据最小二乘法计算，单点校准法以摩尔分数 300 μmol/mol 氦气、100 μmol/mol 氩气、100 μmol/mol 氮气、2 μmol/mol 烃类气体标准物质为校准样品计算。以实验室 L1 数据为例，每个浓度点平行测定两次，各组分校准曲线斜率及线性相关系数 R^2 见表 5，两种定量方法结果列于表 6~表 16。

表 6　氦气两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
603	603.4	604.1	603.7	606.5	607.2	606.9
299	297.6	297.2	297.4	299.2	298.8	299.0
99.5	97.99	99.14	98.57	98.50	99.66	99.08
51.9	51.17	52.10	51.63	51.44	52.37	51.90
30.2	30.85	31.19	31.02	31.01	31.35	31.18
10.2	10.80	10.32	10.56	10.86	10.37	10.61

表 7　氩气两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
303	304.8	301.5	303.2	307.6	304.4	306.0
100	98.54	99.60	99.07	99.47	100.53	100.00
49.4	49.74	49.17	49.46	50.20	49.64	49.92
20.2	20.15	19.81	19.98	20.34	20.00	20.17
10	9.629	9.518	9.574	9.719	9.607	9.663
5.12	5.255	5.463	5.359	5.304	5.515	5.410

表 8　氮气两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
306	308.4	305.0	306.7	312.0	308.6	310.3
101	99.73	99.92	99.82	100.91	101.09	101.00
50	49.06	49.46	49.26	49.64	50.04	49.84
20.5	19.38	20.40	19.89	19.61	20.64	20.12
10.1	9.071	10.374	9.722	9.177	10.497	9.837
5.1	4.618	4.460	4.539	4.672	4.512	4.592

表 9　甲烷两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
203	203.4	203.5	203.5	201.0	201.1	201.1
99.9	98.53	99.27	98.90	97.37	98.10	97.74
10	10.09	10.09	10.09	9.971	9.971	9.971
1.99	2.001	2.026	2.014	1.978	2.002	1.990
1	1.005	1.023	1.014	0.993	1.011	1.002
0.101	0.1039	0.1021	0.1030	0.1026	0.1009	0.1018

表 10　乙烷两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
2.03	2.018	2.020	2.019	2.029	2.031	2.030
1.04	1.063	1.053	1.058	1.068	1.059	1.064
0.523	0.5240	0.5370	0.5305	0.5268	0.5399	0.5333
0.206	0.2022	0.2043	0.2032	0.2032	0.2054	0.2043
0.105	0.1063	0.1065	0.1064	0.1068	0.1070	0.1069

表 11　丙烷两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
1.93	1.934	1.930	1.932	1.932	1.928	1.930
0.991	0.986	0.979	0.983	0.9848	0.9782	0.9815
0.497	0.5068	0.5033	0.5051	0.5062	0.5028	0.5045
0.196	0.1978	0.1989	0.1983	0.1975	0.1986	0.1981
0.0995	0.0974	0.0984	0.0979	0.0973	0.0982	0.0978

表 12　正丁烷两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
1.97	1.956	1.974	1.965	1.961	1.979	1.970
1.01	1.024	1.016	1.020	1.027	1.019	1.023
0.507	0.5088	0.5031	0.5060	0.5100	0.5043	0.5072
0.2	0.1984	0.1961	0.1972	0.1988	0.1966	0.1977
0.101	0.1024	0.1007	0.1015	0.1026	0.1009	0.1018

表 13　正戊烷两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
1.92	1.921	1.918	1.919	1.921	1.919	1.920
0.984	0.983	0.986	0.984	0.9836	0.9860	0.9848
0.494	0.4918	0.5021	0.4970	0.4920	0.5023	0.4972
0.195	0.1948	0.1943	0.1946	0.1949	0.1944	0.1946
0.0987	0.0970	0.0990	0.0980	0.0970	0.0990	0.0980

表 14　正己烷两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
1.91	1.908	1.899	1.903	1.914	1.906	1.910
0.98	0.991	0.984	0.988	0.9949	0.9874	0.9912
0.492	0.4990	0.5011	0.5001	0.5008	0.5029	0.5018
0.194	0.1993	0.1984	0.1988	0.2000	0.1991	0.1995
0.0983	0.0972	0.0980	0.0976	0.0976	0.0983	0.0979

表 15　苯两种定量方法结果比较

单位：μmol/mol

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
1.91	1.911	1.906	1.908	1.913	1.907	1.910
0.98	0.9788	0.9840	0.9814	0.9796	0.9848	0.9822
0.492	0.4973	0.4935	0.4954	0.4977	0.4939	0.4958
0.194	0.1942	0.1936	0.1939	0.1944	0.1937	0.1940
0.0983	0.0986	0.0991	0.0988	0.0986	0.0992	0.0989

表 16　甲苯两种定量方法结果比较

标准值	校准曲线法			单点校准法		
	测定值 1	测定值 2	平均值	测定值 1	测定值 2	平均值
1.92	1.930	1.914	1.922	1.928	1.912	1.920
0.982	0.9647	0.9915	0.9781	0.9636	0.9904	0.9770
0.493	0.4938	0.4905	0.4921	0.4932	0.4899	0.4916
0.194	0.1940	0.1933	0.1936	0.1938	0.1931	0.1934
0.0985	0.1024	0.1034	0.1029	0.1023	0.1033	0.1028

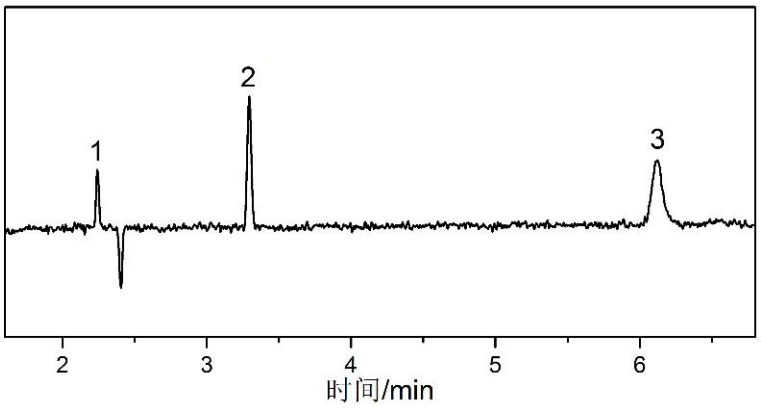
结果表明，两种定量方式得到的分析结果一致性良好，均可以作为定量分析用。在日常分析中，由于实验室不方便且较难获得准确度高的多个浓度水平的标准物质，使得校准曲线定量方式不宜使用，因此，本

方法确定将单点校准法作为定量模式。

按照表 1 分析条件，实验室 L1 对方法测定范围下限浓度值的氦气、氩气、氮气和 C_1-C_6 烃类、苯、甲苯气体标准物质进行检测，对应信噪比结果见表 17，所得色谱图见图 5 和图 6。

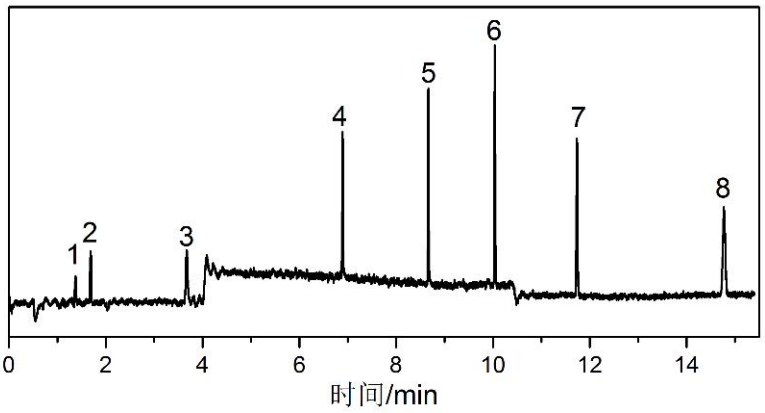
表 17　组分在方法测定下限时信噪比

组分	含量/μmol/mol	信噪比
氦气	10	5.9
氩气	5	12.6
氮气	5	6.7
甲烷	0.1	3.2
乙烷	0.1	6.1
丙烷	0.1	5.8
正丁烷	0.1	16.5
正戊烷	0.1	22.2
正己烷	0.1	27.2
苯	0.1	17.9
甲苯	0.1	10.0



1-氦气；2-氩气；3-氮气

图 5　10 μmol/mol 氦气、5 μmol/mol 氩气和 5 μmol/mol 氮气色谱图



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 6　0.1 μmol/mol 烃类色谱图

结果显示，当氦气摩尔分数在 10 μmol/mol、氩气和氮气摩尔分数在 5μmol/mol、各烃类摩尔分数在 0.1μmol/mol 时，各组分信噪比均不小于 3，满足可信定量的要求。

3.2.4.4　精密度试验

3.2.4.4.1　精密度统计

对氦气在测量范围（10 μmol/mol~ 600 μmol/mol）、氮气、氩气在测量范围（5 μmol/mol~ 300 μmol/mol）、甲烷在测量范围（0.1 μmol/mol~ 200 μmol/mol）、C_2-C_6 烃类、苯、甲苯在测量范围（0.1 μmol/mol~ 2 μmol/mol）内进行实验室间研究。氦气、氩气和氮气组分方法精密度数据来自 8 个实验室间试验结果，参与实验室数量 L=8，样品数 S=6，重复数为 2，由 8 个实验室、对 6 个样品进行的实验室间研究得到的数据列于表 18~表 20。甲烷组分方法精密度来自 8 个实验室间试验结果，参与实验室数量 L=8，样品数 S=6，重复数为 2，由 8 个实验室、对 6 个样品进行的实验室间研究得到的数据列于表 21。C_2-C_6 烃类、苯、甲苯组分方法精密度来自 8 个实验室间试验结果，参与实验室数量 L=8，样品数 S=5，重复数为 2，由 8 个实验室、对 5 个样品进行的实验室间研究得到的数据列于表 22~表 28。

根据 GB/T 6683-2021 对测试结果统计检验。氦气、氩气、氮气和各烃类精密度统计报告分别见附录一至附录十一。

表 18　氦气实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)					
		S1	S2	S3	S4	S5	S6
L1	1	606.5	299.2	98.50	51.44	31.01	10.86
	2	607.2	298.8	99.66	52.37	31.35	10.37
L2	1	603.9	300.6	90.58	46.23	27.64	9.040
	2	605.9	297.4	98.12	49.03	28.20	10.00
L3	1	572.2	294.1	87.93	49.87	25.39	9.023
	2	581.5	305.9	84.81	44.88	25.39	8.303
L4	1	600.7	294.9	92.39	54.35	31.33	7.834
	2	623.3	301.1	93.92	51.44	32.71	8.803
L5	1	620.1	301.7	96.87	50.04	30.77	11.41
	2	609.1	296.3	98.18	49.48	32.04	11.13
L6	1	605.9	301.4	99.46	51.37	28.30	8.237
	2	597.7	296.6	99.40	51.43	28.36	8.361
L7	1	608.5	299.0	97.72	52.88	31.25	11.30
	2	609.7	299.0	98.29	53.08	31.54	11.30
L9	1	574.9	299.7	98.22	52.29	31.79	11.51
	2	569.1	304.3	97.49	52.14	30.03	11.29

表 19　氩气实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)					
		S1	S2	S3	S4	S5	S6
L1	1	307.6	99.47	50.20	20.34	9.719	5.304
	2	304.4	100.5	49.64	20.00	9.607	5.515
L2	1	309.3	101.2	44.36	20.31	8.421	4.536
	2	311.2	98.77	44.65	19.06	8.943	4.288
L3	1	274.4	96.73	43.86	20.16	10.01	4.648
	2	280.4	101.5	46.21	20.12	10.01	4.887
L4	1	300.9	101.6	50.05	19.65	11.61	5.619
	2	303.0	97.79	48.42	20.28	12.07	4.471
L5	1	303.4	99.68	49.32	18.89	10.67	5.193
	2	303.3	98.72	50.25	19.01	10.14	5.380
L6	1	305.8	100.8	48.06	20.02	9.673	5.549
	2	298.5	97.60	47.97	19.32	9.478	5.486
L7	1	303.1	100.3	49.62	20.94	10.01	5.382
	2	304.5	99.70	49.14	21.11	9.844	5.372
L9	1	284.4	98.10	50.58	19.95	9.788	4.783
	2	280.9	99.30	51.00	20.02	10.30	4.945

表 20　氮气实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)					
		S1	S2	S3	S4	S5	S6
L1	1	312.0	100.9	49.64	19.61	9.177	4.672
	2	308.6	101.1	50.04	20.64	10.50	4.512
L2	1	318.1	102.1	50.40	20.04	9.785	5.260
	2	315.3	99.86	51.15	20.98	10.59	5.582
L3	1	292.2	100.0	40.71	18.41	9.359	5.018
	2	300.0	100.6	43.89	18.05	9.359	5.064
L4	1	304.6	99.49	48.67	21.29	11.99	6.089
	2	312.4	102.5	48.74	24.25	12.11	5.880
L5	1	312.3	99.85	48.97	19.95	9.684	4.640
	2	312.6	100.1	49.95	19.74	10.10	4.816
L6	1	295.8	99.69	48.12	20.04	9.781	4.806
	2	298.8	100.3	48.18	20.09	9.409	4.772
L7	1	303.7	100.9	49.96	21.44	11.89	6.043
	2	305.1	101.1	49.68	21.27	11.82	6.123
L9	1	286.9	99.90	48.72	21.05	11.920	4.872
	2	284.5	99.90	48.54	21.21	11.634	4.567

表 21　甲烷实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)					
		S1	S2	S3	S4	S5	S6
L1	1	201.0	97.37	9.971	1.978	0.9933	0.1026
	2	201.1	98.10	9.971	2.002	1.011	0.1009
L2	1	211.3	103.3	10.12	1.947	0.9745	0.1046
	2	212.3	102.5	10.20	2.033	0.9792	0.1026
L3	1	197.4	101.7	9.692	1.981	1.056	0.1156
	2	197.0	101.4	9.728	1.979	1.038	0.1184
L4	1	189.7	97.23	9.709	2.061	1.018	0.1155
	2	189.0	97.18	9.662	1.959	1.005	0.1170
L5	1	202.2	100.8	10.63	2.006	1.047	0.1179
	2	202.4	101.7	10.57	1.994	1.026	0.1172
L6	1	199.1	97.64	10.60	2.003	0.9723	0.1103
	2	199.3	97.58	10.60	1.997	0.9800	0.1086
L7	1	207.7	100.7	10.22	1.973	1.015	0.09612
	2	208.0	101.4	10.34	2.007	1.043	0.09845
L8	1	205.6	103.0	10.06	1.879	0.9261	0.09725
	2	206.3	103.4	10.04	2.141	1.136	0.07429

表 22　乙烷实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)				
		S1	S2	S3	S4	S5
L1	1	2.029	1.068	0.5268	0.2032	0.1068
	2	2.031	1.059	0.5399	0.2054	0.1070
L2	1	2.031	1.015	0.5387	0.2394	0.1065
	2	2.029	1.013	0.5293	0.2198	0.1051
L3	1	2.040	1.011	0.5404	0.2294	0.1065
	2	2.040	1.035	0.5262	0.2209	0.1278
L4	1	2.043	0.9812	0.4965	0.1751	0.1295
	2	2.057	1.005	0.4921	0.1765	0.1199
L5	1	2.058	1.035	0.5242	0.2049	0.1048
	2	2.042	1.033	0.5344	0.2161	0.1123
L6	1	2.066	1.043	0.5287	0.2078	0.0999
	2	2.034	1.034	0.5152	0.2013	0.1039
L7	1	2.032	1.057	0.5266	0.2126	0.1098
	2	2.028	1.048	0.5323	0.2153	0.1107
L8	1	1.991	1.067	0.5137	0.1736	0.1200
	2	2.109	1.096	0.5414	0.1962	0.1189

表 23　丙烷实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)				
		S1	S2	S3	S4	S5
L1	1	1.932	0.9848	0.5062	0.1975	0.09733
	2	1.928	0.9782	0.5028	0.1986	0.09825
L2	1	1.935	0.9501	0.5076	0.1841	0.09550
	2	1.925	0.9871	0.4724	0.1725	0.09640
L3	1	1.923	0.9513	0.4752	0.2148	0.09771
	2	1.957	0.9269	0.5052	0.1996	0.1185
L4	1	2.005	1.008	0.5396	0.2354	0.1061
	2	1.975	0.9834	0.5023	0.2282	0.1037
L5	1	1.958	0.9869	0.5088	0.2032	0.1084
	2	1.942	0.9668	0.5054	0.2105	0.1045
L6	1	1.947	0.9707	0.4926	0.1955	0.1008
	2	1.953	0.9760	0.4826	0.2005	0.09657
L7	1	1.929	1.007	0.5009	0.2047	0.09978
	2	1.931	0.9933	0.5045	0.2027	0.09970
L8	1	1.954	1.011	0.4864	0.2081	0.1062
	2	1.946	0.9419	0.4474	0.1857	0.1031

表 24　正丁烷实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)				
		S1	S2	S3	S4	S5
L1	1	1.961	1.027	0.5100	0.1988	0.1026
	2	1.979	1.019	0.5043	0.1966	0.1009
L2	1	1.969	0.9887	0.5160	0.1945	0.09450
	2	1.971	1.027	0.5069	0.1976	0.09960
L3	1	1.980	0.9901	0.5478	0.2286	0.1084
	2	1.960	0.9859	0.5192	0.2098	0.1076
L4	1	1.930	0.9781	0.5153	0.2077	0.1061
	2	1.930	0.9615	0.4967	0.2222	0.1054
L5	1	1.993	0.9986	0.5054	0.2030	0.1121
	2	1.987	0.9992	0.5156	0.2023	0.1120
L6	1	1.985	0.9850	0.4915	0.1972	0.1010
	2	1.995	0.9975	0.5145	0.1956	0.1026
L7	1	1.969	1.000	0.4960	0.2047	0.1046
	2	1.971	0.9944	0.5078	0.2102	0.1029
L8	1	1.967	1.029	0.4805	0.1900	0.1008
	2	2.013	1.017	0.4971	0.2105	0.09856

表 25　正戊烷实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)				
		S1	S2	S3	S4	S5
L1	1	1.921	0.9836	0.4920	0.1949	0.09702
	2	1.919	0.9860	0.5023	0.1944	0.09902
L2	1	1.915	0.9736	0.4895	0.2020	0.09570
	2	1.925	0.9834	0.4908	0.2000	0.1012
L3	1	1.919	0.9483	0.5068	0.2007	0.1081
	2	1.941	0.9673	0.5176	0.2040	0.1009
L4	1	1.926	0.9531	0.4981	0.2051	0.1094
	2	1.934	0.9531	0.5043	0.2095	0.09867
L5	1	1.943	0.9745	0.4859	0.1976	0.1018
	2	1.937	0.9786	0.4931	0.1994	0.1069
L6	1	1.925	0.9576	0.4901	0.1917	0.09533
	2	1.955	0.9981	0.5038	0.1966	0.09772
L7	1	1.922	0.9925	0.4885	0.1985	0.09935
	2	1.918	0.9773	0.5006	0.2002	0.09705
L8	1	1.927	0.9404	0.4649	0.1890	0.1083
	2	1.933	0.9278	0.4897	0.1814	0.08709

表 26　正己烷实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)				
		S1	S2	S3	S4	S5
L1	1	1.914	0.9949	0.5008	0.2000	0.09759
	2	1.906	0.9874	0.5029	0.1991	0.09831
L2	1	1.917	0.9726	0.4731	0.1993	0.1003
	2	1.903	0.9801	0.4958	0.2004	0.1013
L3	1	1.918	0.9570	0.4985	0.1941	0.1031
	2	1.922	0.9422	0.5151	0.1959	0.09348
L4	1	1.937	0.9607	0.4940	0.2049	0.1063
	2	1.903	0.9384	0.4896	0.2020	0.0949
L5	1	1.936	0.9610	0.4861	0.1971	0.1005
	2	1.924	0.9674	0.4881	0.1996	0.1030
L6	1	1.930	0.9525	0.4938	0.1985	0.09899
	2	1.930	0.9829	0.4984	0.1918	0.1051
L7	1	1.915	0.9966	0.5070	0.2151	0.1121
	2	1.905	0.9868	0.5152	0.2189	0.1118
L8	1	1.873	0.9164	0.4592	0.1812	0.08607
	2	1.966	0.8975	0.4550	0.1783	0.1015

表 27　苯实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)				
		S1	S2	S3	S4	S5
L1	1	1.913	0.9796	0.4977	0.1944	0.09864
	2	1.907	0.9848	0.4939	0.1937	0.09921
L2	1	1.911	0.9934	0.4566	0.2006	0.1055
	2	1.909	0.9977	0.4816	0.1998	0.09610
L3	1	1.914	0.9615	0.5016	0.1904	0.09978
	2	1.926	0.9413	0.5193	0.1922	0.1008
L4	1	1.921	0.9464	0.4844	0.2035	0.1049
	2	1.919	0.9348	0.4844	0.1941	0.1032
L5	1	1.938	0.9771	0.4902	0.1938	0.1011
	2	1.922	0.9710	0.4868	0.1963	0.1019
L6	1	1.931	0.9752	0.4920	0.1978	0.09915
	2	1.929	1.011	0.4938	0.2048	0.1071
L7	1	1.913	0.9753	0.4884	0.2058	0.1004
	2	1.907	0.9865	0.4927	0.1994	0.1020
L8	1	1.929	0.9388	0.4772	0.1901	0.09546
	2	1.911	0.9529	0.4778	0.2036	0.09723

表 28　甲苯实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)				
		S1	S2	S3	S4	S5
L1	1	1.928	0.9636	0.4932	0.1938	0.1023
	2	1.912	0.9904	0.4899	0.1931	0.1033
L2	1	1.920	1.016	0.4687	0.2076	0.1037
	2	1.920	1.016	0.4774	0.2104	0.09870
L3	1	1.943	0.9519	0.5063	0.1908	0.09821
	2	1.917	0.9506	0.5036	0.2050	0.09717
L4	1	1.924	0.9695	0.4858	0.1984	0.1106
	2	1.936	0.9527	0.4938	0.2042	0.1081
L5	1	1.934	0.9626	0.4874	0.2062	0.1013
	2	1.926	0.9722	0.4968	0.1943	0.09863
L6	1	1.985	0.9858	0.4914	0.2025	0.09659
	2	1.875	0.9510	0.4881	0.1898	0.1025
L7	1	1.913	0.9865	0.4940	0.2022	0.1050
	2	1.927	0.9855	0.4974	0.2026	0.1026
L8	1	1.899	1.001	0.5007	0.1806	0.09644
	2	1.961	0.9741	0.5212	0.2131	0.1001

按此规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。氦气、氩气、氮气和 C_1-C_6 烃类、苯和甲苯重复性 r 及再现性 R 统计结果列于表 29 和表 30。

表 29　氦气、氩气和氮气精密度统计结果（95%置信水平）

组分	含量范围/(μmol/mol/)	重复性(r)	再现性(R)
氦气	10~600	$0.5098x^{0.5366}$	$1.1213x^{0.5366}$
氩气	5~300	$0.2468x^{0.5811}$	$0.5339x^{0.5811}$
氮气	5~300	0.9543	2.5910

注：x 为两次测定结果体积分数的平均值，μmol/mol

表 30　C_1-C_6烃类、苯和甲苯精密度统计结果（95%置信水平）

组分	含量范围/(μmol/mol/)	重复性(r)	再现性(R)
甲烷	0.1~200	$0.02305x^{0.8625}$	$0.1445x^{0.8625}$
乙烷	0.1~2	0.02580	0.03786
丙烷	0.1~2	$0.05425x^{0.558}$	$0.06726x^{0.558}$
正丁烷	0.1~2	$0.03539x^{0.4308}$	$0.5645x^{0.4308}$
正戊烷	0.1~2	$0.02748x^{0.4315}$	$0.03414x^{0.4315}$
正己烷	0.1~2	$0.03175x^{0.4417}$	$0.06486x^{0.4417}$
苯	0.1~2	$0.01982(x-0.0001)^{0.312}$	$0.02222(x-0.0001)^{0.312}$
甲苯	0.1~2	$0.0486x^{0.6754}$	$0.05701x^{0.6754}$

注：x 为两次测定结果体积分数的平均值，μmol/mol

3.2.4.4.2　精密度验证

按照单点校准法定量，对两个实际样品进行方法重复性考察，验证是否满足 95%置信水平时重复性结果。验证数据列于表 31。

表 31　氦气、氩气和氮气重复性验证

样品	组分	校准曲线法				
		测定值 1	测定值 2	测定均值	差值	r
样品 1	氦气	212.38	214.10	213.24	1.72	9.0589
	氩气	13.95	14.43	14.19	0.49	1.1529
样品 2	氦气	334.21	335.46	334.84	1.25	11.5405
	氩气	6.90	6.79	6.85	0.10	0.7548
	氮气	144.01	143.75	143.88	0.26	0.9543

表 32　烃类重复性验证

样品	组分	校准曲线法				
		测定值 1	测定值 2	测定均值	差值	r
样品 1	甲烷	54.54	54.69	54.62	0.15	0.7263
	乙烷	0.487	0.476	0.482	0.011	0.0258
样品 2	甲烷	0.784	0.793	0.789	0.0088	0.01878

结果表明，测定结果均符合 95%置信水平的重复性 r 要求。

3.2.4.5 方法正确度确定

参考 ISO21087-2019 对方法正确度确定的规定，方法的正确度根据各组分的实测值与标准物质标准值的的相对误差确定。采用单点校准定量方式，对 7 个实验室氦气组分 10 μmol/mol~600 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点校准混合物的正确度统计结果见表 33 和表 44；对 7 个实验室氮气和氩气组分 5 μmol/mol~300 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点校准混合物的正确度统计结果见表 34~表 35、表 45~表 46；对 8 个实验室甲烷组分 0.1 μmol/mol~200 μmol/mol 范围内 6 个不同浓度点校准混合物的正确度统计结果见表 36 和表 47；对 8 个实验室 C_2-C_6、苯和甲苯组分 0.1 μmol/mol~2 μmol/mol 范围内 5 个不同浓度点校准混合物的正确度统计结果见表 37~表 43、表 48~表 54。

分析结果显示，氦气组分在 10 μmol/mol～600 μmol/mol 测定范围内、氮气组分在 5 μmol/mol～300 μmol/mol 测定范围内、甲烷组分在 0.1 μmol/mol～200 μmol/mol 测定范围内、C_2-C_6 烃类、苯和甲苯组分在 0.1 μmol/mol～2 μmol/mol 测定范围内，各浓度点相对误差计算值均在±20%以内。根据 GB/T 37244-2018 对于氦气、氩气、氮气和烃类浓度限值的规定，氦气在近限值浓度 300 μmol/mol，即在 100 μmol/mol~600 μmol/mol 测量范围内时，各浓度点测量值与标准值相对偏差计算值不大于±6%；氩气在近限值浓度 100 μmol/mol，即在 50 μmol/mol~300 μmol/mol 测量范围内时，各浓度点测量值与标准值相对偏差计算值不大于±10%；氮气在近限值浓度 100 μmol/mol，即在 50 μmol/mol~300 μmol/mol 测量范围内时，各浓度点测量值与标准值相对偏差计算值不大于±4%；甲烷在近限值浓度 2 μmol/mol，即在 1 μmol/mol~10 μmol/mol 测量范围内时，各浓度点测量值与标准值相对偏差计算值基本不大于±6%。

表 33　不同实验室氦气正确度统计

标准值、测定值单位：μmol/mol

实验室	标准值	测定均值	相对偏差%	实验室	标准值	测定均值	相对偏差%
L1	603	607	0.64%	L2	603	605	0.31%
	299	299	0.00%		299	299	0.00%
	99.5	99.1	-0.42%		99.5	94.4	-5.18%
	51.9	51.9	0.01%		51.9	47.6	-8.23%
	30.2	31.2	3.24%		30.2	27.9	-7.56%
	10.2	10.6	4.06%		10.2	9.52	-6.67%
L4	604	612	1.32%	L5	610	615	0.75%
	298	298	0.00%		299	299	0.00%
	97.6	93.2	-4.55%		98.9	97.5	-1.39%
	51.4	52.9	2.91%		52.0	49.8	-4.31%
	30.1	32.0	6.38%		30.4	31.4	3.31%
	10.2	8.32	-18.45%		10.2	11.3	10.45%
L6	610	602	-1.34%	L7	603	609	1.01%
	299	299	0.00%		299	299	0.00%
	98.9	99.4	0.54%		99.5	98.0	-1.51%
	52.0	51.4	-1.16%		51.9	53.0	2.08%
	30.4	28.3	-6.80%		30.2	31.39	3.94%
	10.2	8.30	-18.64%		10.2	11.30	10.80%
L9	582	572	-1.72%				
	302	302	0.00%				
	99.5	97.9	-1.65%				
	51.9	52.2	0.61%				
	30.1	30.9	2.69%				
	10.3	11.4	10.70%				

表 34　不同实验室氩气正确度统计

标准值、测定值单位：μmol/mol

实验室	标准值	测定均值	相对偏差%	实验室	标准值	测定均值	相对偏差%
L1	303	306	0.99%	L2	303	310	2.39%
	100	100	0.00%		100	100	0.00%
	49.4	49.9	1.05%		49.4	44.5	-9.91%
	20.2	20.2	-0.16%		20.2	19.7	-2.56%
	10.0	9.66	-3.37%		10.0	8.68	-13.18%
	5.12	5.41	5.66%		5.12	4.41	-13.83%
L4	302	302	-0.03%	L5	300	303	1.12%
	99.7	99.7	0.00%		99.2	99.2	0.00%
	48.5	49.2	1.52%		49.2	49.8	1.19%
	20.0	20.0	-0.17%		20.2	19.0	-6.18%
	10.0	11.8	18.86%		10.1	10.4	3.06%
	5.09	5.04	-0.89%		5.11	5.29	3.46%
L6	300	302	0.71%	L7	303	304	0.26%
	99.2	99	0.00%		100	100	0.00%
	49.2	48.0	-2.41%		49.4	49.4	-0.04%
	20.2	19.7	-2.63%		20.2	21.0	4.08%
	10.1	9.6	-5.19%		10.0	9.93	-0.75%
	5.11	5.52	7.97%		5.12	5.38	5.03%
L9	290	283	-2.53%				
	98.7	98.7	0.00%				
	49.4	50.8	2.81%				
	20.2	20.0	-1.07%				
	10.0	10.0	0.94%				
	5.15	4.86	-5.56%				

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/118135030123006031