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
编制说明

1 工作概况

1.1 前言

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。CO 会导致严重的催化剂中毒，从而严重影响燃料电池动力总成的性能；CO_2 稀释氢气，并可能影响燃料电池动力总成的排气和循环鼓风机控制，非常高浓度的 CO_2 还可以通过反向水煤气变换反应催化转化为 CO，从而使催化剂中毒。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 CO 含量小于 0.2 μmol/mol，CO_2 小于 2 μmol/mol。因此对于燃料电池汽车用氢中一氧化碳、二氧化碳两项杂质，建立一套既有先进性，又可靠、实用、操作简便的测定方法是十分必要的。

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：20221863-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

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。

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 8984《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》对一氧化碳、二氧化碳进行检测。该方法采用甲烷转化结合气相色谱-氢火焰离子化检测进行测定，由于转化为甲烷的 CO 和 CO_2 在氢火焰离子化检测器上灵敏度低，方法检测下限在 0.1μmol/mol，较难可靠满足 GB/T 37244 规定的 CO 产品指标要求（小于 0.2μmol/mol）。本方法基于多柱多阀配置的用气相色谱检测系统，采用线性范围宽、可检测 nmol/mol 级化合物的氦离子化检测器，实现质子交换膜燃料电池汽车用氢气中一氧化碳和二氧化碳的分析。

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

本文件描述了采用气相色谱-氦离子化检测器法测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中一氧化碳和二氧化碳的试验方法。

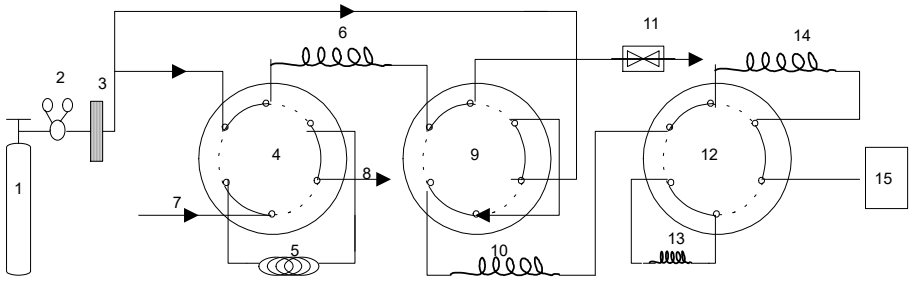
本文件适用于质子交换膜燃料电池汽车用氢气中一氧化碳和二氧化碳含量的测定。同时也适用于各类用途氢气中一氧化碳和二氧化碳测定。一氧化碳测定范围 0.05 μmol/mol～10 μmol/mol，二氧化碳测定范围 0.05 μmol/mol～10 μmol/mol。

3.2 主要内容的说明

3.2.1 色谱分析流程确立

使用氦气为载气，样品中大量氢气会影响一氧化碳和二氧化碳检测的灵敏度，因此系统分析流程应设计氢气放空阀路以降低氢气浓度，通

过优化方法，最大程度消除由于氢气拖尾峰对一氧化碳和二氧化碳测定的影响。同时为减少阀切换引入的二氧化碳的干扰和减少基线波动，阀路应全部置于氦气保护氛围中。确定的分析流程如图 1 所示：



标引序号说明：

1——氦气载气钢瓶；

2——钢瓶减压阀；

3——氦气纯化器；

4——六通阀（阀 1）；

5——定量环；

6——色谱柱 1；

7——样品气入口；

8——样品气出口；

9——六通阀（阀 2）；

10——色谱柱 2；

11——针阀；

12——六通阀（阀 3）；

13——平衡柱；

14——色谱柱 3；

15——氦离子化检测器

图 1　系统连接流程示意图

3.2.2　色谱柱的选择

色谱柱 1 选用 PLOT-Q 色谱柱作为预分离柱，用于将样品中各组分以氢气、空气（氧+氮）与一氧化碳混合峰、二氧化碳的顺序初步分离。色谱柱 2 选用 PLOT-Q 色谱柱，用于将放空后剩余氢气和空气与一氧化碳混合组分，以及二氧化碳组分进一步分离。色谱柱 3 选用分子筛柱，

用于将一氧化碳与空气分离，平衡柱推荐采用特定规格的毛细管色谱柱，用于调节色谱柱 2 与色谱柱 3 切换时的基线平衡。

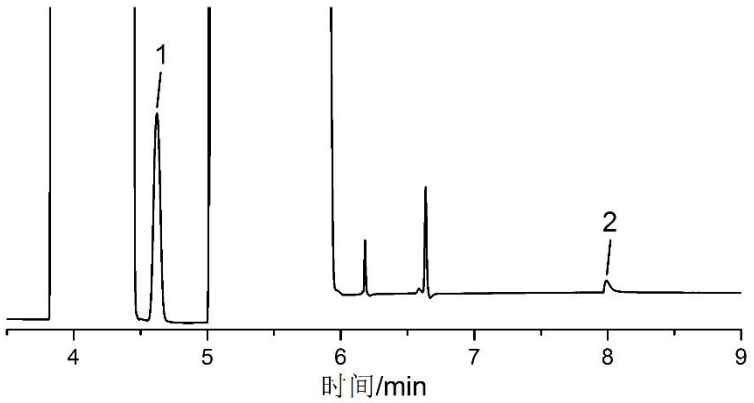
3.2.3 分析条件确定

通过优化系统阀切换时间和测试温度，可满足分析需求的典型色谱条件及阀事件表如表 1 所示。

表 1 典型色谱条件

参数	设定值
定量环	0.5 mL
色谱柱升温程序	35℃，保持 4 min，5℃/min ,终温 60℃
色谱柱控制模式	恒定流速 15 mL/min
氦离子化检测器	温度 100℃
	氦气流速 30 mL/min
阀事件	阀 1 0.01 min 开启
	阀 1 0.5 min 关闭
	阀 2 1.62 min 开启
	阀 2 2.6 min 关闭
	阀 3 4.45 min 开启
	阀 3 5 min 关闭
载气	氦气

根据表 1 的色谱条件，氢气中一氧化碳和二氧化碳典型色谱图如图 2 所示，其中 CO 含为 0.2 μmol/mol，CO_2 含量均为 2 μmol/mol。



1-二氧化碳；2-一氧化碳

图 2　典型氢气中一氧化碳和二氧化碳色谱图

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 10 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，0.05 μmol/mol~10 μmol/mol 范围内 7 个不同浓度点一氧化碳和二氧化碳混合标准物质共计 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	氦离子化检测器
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，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L2	中国石化销售股份有限公司河北石油分公司	安捷伦 8890 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L3	广州能源检测研究院	安捷伦 8890 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L4	中国计量科学研究院	安捷伦 7890B 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L5	中国测试技术研究院	朗析仪器 LX-3000 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	LANSiS 脉冲放电型
L6	安捷伦科技（中国）有限公司	安捷伦 8890 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L7	岛津企业管理（中国）有限公司	岛津 GC-2030 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L8	浙江福立仪器股份有限公司	福立 GC9720Plus 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L9	四川中测标物科技有限公司	安捷伦 6890N 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型
L10	中石化（大连）石油化工研究院有限公司	岛津 GC2030 气相色谱仪，配脉冲放电氦离子化检测器	VALCO 脉冲放电型

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/L3/L4/L8	S1	0.201 μmol/mol 一氧化碳、2.00 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S2	10.0 μmol/mol 一氧化碳、10.1 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S3	5.00 μmol/mol 一氧化碳、5.04 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S4	1.00 μmol/mol 一氧化碳、1.01 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S5	0.500 μmol/mol 一氧化碳、0.504 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S6	0.100 μmol/mol 一氧化碳、0.100 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S7	0.0502 μmol/mol 一氧化碳、0.0506 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
L5	S1	0.197 μmol/mol 一氧化碳、1.97 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S2	10.0 μmol/mol 一氧化碳、10.1 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S3	4.96 μmol/mol 一氧化碳、5.00 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S4	0.990 μmol/mol 一氧化碳、0.999 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S5	0.503 μmol/mol 一氧化碳、0.507 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S6	0.101 μmol/mol 一氧化碳、0.102 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S7	0.0505 μmol/mol 一氧化碳、0.0509 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
L6	S1	0.20 μmol/mol 一氧化碳、2.00 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S2	10.0 μmol/mol 一氧化碳、10.1 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S3	5.00 μmol/mol 一氧化碳、5.04 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S4	0.999 μmol/mol 一氧化碳、1.01 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S5	0.498 μmol/mol 一氧化碳、0.502 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S6	0.0993 μmol/mol 一氧化碳、0.100 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S7	0.0499 μmol/mol 一氧化碳、0.0503 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
L7	S1	0.200 μmol/mol 一氧化碳、2.00 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S2	9.98 μmol/mol 一氧化碳、9.8 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S3	5.03 μmol/mol 一氧化碳、5.07 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S4	0.993 μmol/mol 一氧化碳、1.00 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S5	0.498 μmol/mol 一氧化碳、0.503 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S6	0.101 μmol/mol 一氧化碳、0.102 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S7	0.0501 μmol/mol 一氧化碳、0.0505 μmol/mol 二氧化碳混合气体，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	0.201 μmol/mol 一氧化碳、2.00 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S2	10.1 μmol/mol 一氧化碳、10.2 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S3	5.00 μmol/mol 一氧化碳、5.04 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S4	1.00 μmol/mol 一氧化碳、1.01 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S5	0.506 μmol/mol 一氧化碳、0.511 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S6	0.099 μmol/mol 一氧化碳、0.100 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S7	0.0501 μmol/mol 一氧化碳、0.0505 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
L10	S1	0.201 μmol/mol 一氧化碳、2.00 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S2	9.97 μmol/mol 一氧化碳、10.1 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S3	5.04 μmol/mol 一氧化碳、5.09 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S4	1.00 μmol/mol 一氧化碳、1.01 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S5	0.499 μmol/mol 一氧化碳、0.504 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S6	0.0999 μmol/mol 一氧化碳、0.101 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气
	S7	0.0505 μmol/mol 一氧化碳、0.0501 μmol/mol 二氧化碳混合气体，平衡气氢气

3.2.4.2　线性验证

对 0.05 μmol/mol~10 μmol/mol 范围内 7 个不同浓度点校准混合物样品进行色谱分析，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。参与实验室各组分校准曲线斜率及线性相关系数见表 4。

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 8 个实验室对目标化合物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　各实验室线性验证数据汇总

实验室	一氧化碳		二氧化碳	
	斜率/(mol/μmol)	斜率/(mol/μmol)	斜率/(mol/μmol)	R^2
L1	1163.7	1816.6	1816.6	0.9998
L2	9.1.6	1554.7	1554.7	0.9999
L3	1108.7	1683.6	1683.6	0.9998
L4	386.4	692.2	692.2	0.9996
L5	469.3	1136.6	1136.6	0.9999
L6	628.23	966.0	966.0	0.9998
L7	1.8×10^5	2.7×10^5	2.7×10^5	0.9991
L8	2.6×10^5	3.8×10^5	3.8×10^5	0.9999
L9	411.4	1017.9	1017.9	0.9999
L10	6.0×10^5	7.8×10^5	7.8×10^5	0.9998

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 0.05 μmol/mol~10 μmol/mol 范围内 7 个不同浓度点校准混合物样品进行色谱分析。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 0.2 μmol/mol 一氧化碳、2 μmol/mol 二氧化碳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，一氧化碳校准曲线方程为 $y=1163.7x$，线性相关系数 R^2 为 0.9998，二氧化碳校准曲线方程为 $y=1816.6x$，线性相关系数 R^2 为 0.9998。两种定量方法结果列于表 5 和表 6。

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。

表 5　一氧化碳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
10.0	10.0	10.1	10.1	10.6	10.6	10.6
5.00	4.90	4.93	4.92	5.16	5.20	5.18
1.00	0.909	0.908	0.909	0.958	0.957	0.958
0.500	0.452	0.451	0.452	0.476	0.476	0.476
0.201	0.191	0.191	0.191	0.201	0.201	0.201
0.100	0.0920	0.0916	0.0918	0.0969	0.0965	0.0967
0.0501	0.0468	0.0458	0.0463	0.0494	0.0483	0.0488

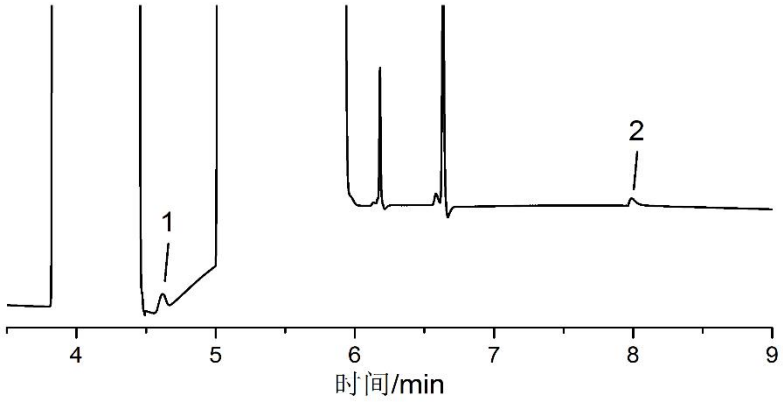
表 6　二氧化碳两种定量方法结果比较

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
10.1	10.0	10.1	10.1	9.66	9.71	9.69
5.04	5.11	5.12	5.12	4.93	4.94	4.93
2.00	2.07	2.08	2.08	2.00	2.00	2.00
1.01	0.988	0.977	0.983	0.952	0.942	0.947
0.504	0.490	0.492	0.491	0.472	0.474	0.473
0.101	0.110	0.111	0.111	0.106	0.107	0.107
0.0505	0.0478	0.0479	0.0479	0.0461	0.0462	0.0461

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一氧化碳和二氧化碳气体标准物质进行检测，对应信噪比结果见表 7，所得色谱图见图 3。

表 7　组分在方法测定下限时信噪比

组分	含量/μmol/mol	信噪比
一氧化碳	0.05	10.2
二氧化碳	0.05	20.2



1-二氧化碳；2-一氧化碳

图 3　0.05μmol/mol 一氧化碳和二氧化碳色谱图

结果显示，当一氧化碳和二氧化碳含量在 0.05 μmol/mol 时，组分信噪比均不小于 10，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

对一氧化碳和二氧化碳分别在测量范围（0.05 μmol/mol~ 10 μmol/mol）内进行实验室间研究。方法精密度数据来自 10 个实验室间试验结果，参与实验室数量 L=10，样品数 S=7，重复数为 2，由 10 个实验室、对 7 个样品进行的实验室间研究得到的数据列于表 8~表 9。

根据 GB/T 6683-2021 对测试结果统计检验。一氧化碳和二氧化碳精密度统计报告分别见附录一和附录二。

按此规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。一氧化碳和二氧化碳组分重复性 r 及再现性 R 统计结果列于表 10。

表 8　一氧化碳实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)						
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
L1	1	0.2009	10.5828	5.1621	0.9581	0.4762	0.0969	0.0494
	2	0.2011	10.6071	5.1975	0.9573	0.4756	0.0965	0.0483
L2	1	0.2015	10.6159	5.2228	1.0078	0.4904	0.1008	0.0469
	2	0.2005	10.6042	5.2206	1.0072	0.4889	0.0990	0.0466
L3	1	0.1998	9.4740	4.9387	0.9673	0.4827	0.0973	0.0489
	2	0.2016	9.4808	4.9217	0.9638	0.4820	0.0974	0.0468
L4	1	0.2011	-	6.0236	1.1257	0.5169	0.1001	0.0437
	2	0.2009	-	6.0559	1.1127	0.5129	0.1004	0.0451
L5	1	0.2017	10.3186	5.2513	0.9704	0.4634	0.0984	0.0491
	2	0.1923	10.3570	4.9510	0.9334	0.4747	0.0945	0.0516
L6	1	0.2006	10.7079	5.2051	1.0044	0.4997	0.0945	0.0445
	2	0.1994	10.6644	5.1887	1.0047	0.5006	0.0947	0.0452
L7	1	0.1985	9.2005	4.9783	0.9938	0.4787	0.0972	0.0441
	2	0.1986	9.1981	4.9576	0.9816	0.4830	0.0980	0.0437
L8	1	0.1993	10.5432	5.1948	1.0109	0.4856	0.0949	0.0459
	2	0.2027	10.5404	5.2287	1.0208	0.4899	0.0994	0.0426
L9	1	0.2008	10.3766	5.1310	1.0109	0.4912	0.0954	0.0525
	2	0.2085	10.3797	5.1169	1.0175	0.4815	0.0912	0.0468
L10	1	0.2069	10.7737	5.6489	1.0353	0.5251	0.0899	0.0468
	2	0.1951	10.6736	5.4715	0.9937	0.5195	0.0898	0.0476

表 9　二氧化碳实验室间分析结果

实验室	测定次数	样品测定结果/(μmol/mol)						
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
L1	1	1.9989	9.6622	4.9252	0.9525	0.4724	0.1064	0.0461
	2	2.0011	9.7119	4.9377	0.9416	0.4740	0.1071	0.0462
L2	1	2.0004	9.8851	5.0845	1.0220	0.5006	0.1176	-
	2	1.9996	9.8725	5.0808	1.0204	0.5005	0.1172	-
L3	1	2.0000	8.6778	4.8149	0.9760	0.4958	0.1166	0.0636
	2	1.9995	8.6970	4.8107	0.9745	0.4946	0.1181	0.0633
L4	1	2.0024	10.1082	5.0343	0.9611	0.4784	0.1079	0.0613
	2	1.9976	10.1065	5.0149	0.9558	0.4756	0.1110	0.0586
L5	1	2.0131	10.3655	4.6214	0.9508	0.4856	0.0993	0.0462
	2	1.9269	9.9498	4.3618	0.9229	0.4637	0.0917	0.0451
L6	1	2.0006	9.7224	4.8740	1.0037	0.5136	0.1185	0.0643
	2	1.9994	9.6108	4.8774	1.0000	0.5108	0.1181	0.0642
L7	1	1.9550	9.1988	4.7311	0.9428	0.4700	0.1162	0.0573
	2	1.9744	9.1435	4.7410	0.9613	0.4674	0.1151	0.0587
L8	1	1.9991	9.4336	4.7792	1.0397	0.5385	0.1211	0.0599
	2	2.0009	9.4697	4.7903	1.0384	0.5376	0.1214	0.0586
L9	1	2.0080	9.7693	4.8733	0.9910	0.4786	0.1022	0.0472
	2	2.0076	9.7780	4.9170	0.9937	0.4798	0.0958	0.0535
L10	1	1.9992	9.5022	4.7925	0.9821	0.5578	0.1095	0.0538
	2	2.0008	9.5238	4.8088	0.9767	0.5362	0.1078	0.0550

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/936232132215010041