

doi: 10.19969/j.fxcxb.21110104

# 离子色谱法在氢燃料电池汽车用氢气中的应用现状及展望

万伟\*, 刘雅琼, 杨孟智, 张祎玮, 王亚敏, 徐广通

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要:** 氢燃料电池汽车用氢气中痕量杂质会影响氢燃料电池的性能, 国内外标准均严格规定了痕量杂质的限值要求。离子色谱法(IC)具有操作简单、分析快速、灵敏度高、选择性好、可多组分检测的特点, ISO 14687-2:2012、SAE J2719:2015和GB/T 37244-2018等标准均涉及到离子色谱法分析其中的部分指标。目前离子色谱法在环境空气、固定污染源废气、天然气、烟气等气体分析领域有广泛应用, 在氢燃料杂质的分析领域尚在起步阶段。该文综述了氢燃料和其他气体分析领域中总卤化物、甲酸、氨和总硫化物的分析方法, 将离子色谱与不同分析技术进行比较。并基于离子色谱在其他气体杂质分析领域的应用进展, 对其在氢燃料电池汽车用氢气杂质分析中的应用作出展望。

**关键词:** 离子色谱法; 燃料电池汽车; 氢气; 痕量杂质

**中图分类号:** O657.7; G353.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2022)07-1111-10

## Application Status and Prospect of Ion Chromatography in Hydrogen Detection for Hydrogen Fuel Cell Vehicles

WAN Wei\*, LIU Ya-qiong, YANG Meng-zhi, ZHANG Yi-wei, WANG Ya-min, XU Guang-tong  
(SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Trace impurities in hydrogen for hydrogen fuel cell vehicles will affect the performance of hydrogen fuel cells. The limits of trace impurities have been strictly stipulated in domestic and foreign standards. Ion chromatography (IC) has the characteristics of simple operation, rapid analysis, high sensitivity, good selectivity, and multi-component detection. The analysis of some indexes by IC were involved in ISO 14687-2:2012, SAE J2719:2015 and GB/T 37244-2018. At present, IC has been widely used in the field of gas analysis such as ambient air, stationary source emission, natural gas and flue gas. The analysis of hydrogen fuel impurities is still in its infancy. In this paper, the analytical methods for total halogenated compounds, formic acid, ammonia and total sulfur in hydrogen fuel and other gas analysis fields are reviewed, and IC is compared with different analytical techniques. Based on the application progress of IC in other gas impurity analysis fields, its application in hydrogen impurity analysis for hydrogen fuel cell vehicles is prospected.

**Key words:** ion chromatography; fuel cell vehicles; hydrogen; trace amount of impurities

氢能具有热值高、清洁无碳、来源多样、用途广泛等优势, 被视为全球最具发展潜力的清洁能源之一, 是替代传统化石能源实现碳中和的重要途径<sup>[1]</sup>。氢燃料电池汽车(Fuel cell vehicles, FCV)具有能量转换效率高、零排放、无污染等优点, 成为世界各国青睐的新能源车产业发展的重点领域<sup>[2]</sup>。FCV的主要原理是氢气和空气中的氧气在氢燃料电池中发生电化学反应, 将化学能转化为电能。为保证氢燃料电池的长期高效运转, 国际标准化组织(ISO)、美国汽车工程师学会(SAE)和我国国标均严格规定了FCV用氢气中痕量杂质的限值要求<sup>[3]</sup>。

离子色谱(IC)是高效液相色谱的一种, 可用于分离阴离子或阳离子。该法主要基于化合物中各离子与固定相表面带电荷基团的可逆性离子交换能力差异进行分离<sup>[4]</sup>。因操作简单、分析快速、灵敏度高、选择性好, 被广泛应用于环境保护<sup>[5]</sup>、生命科学<sup>[6]</sup>、公共卫生<sup>[7]</sup>、能源开发<sup>[8]</sup>、食品安全<sup>[9]</sup>等领域。对于氢气中痕量杂质分析, ISO 14687-2:2012<sup>[10]</sup>、SAE J2719:2015<sup>[11]</sup>和GB/T 37244-2018<sup>[12]</sup>等标准

收稿日期: 2021-11-01; 修回日期: 2021-11-15

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB1505004)

\* 通讯作者: 万伟, 博士, 高级工程师, 研究方向: 氢气中超痕量杂质分析和环境污染物分析, E-mail: wanwei.ripp@sinopec.com

均涉及离子色谱法分析其中部分指标。目前离子色谱法在环境空气、固定污染源废气、天然气、烟气等气体分析领域有广泛应用,对氢燃料杂质的分析尚在起步阶段,相关报道较少。本文综述了氢燃料中总卤化物、甲酸、氨和总硫化物的分析方法,将离子色谱与不同分析技术进行比较。并基于离子色谱在其他气体杂质分析领域的应用进展,对其在氢燃料电池汽车用氢气杂质分析中的应用作出展望。

## 1 FCV用氢气指标要求

氢燃料的杂质指标要求中,与离子色谱相关的指标主要有总卤化物、甲酸、氨和总硫化物。卤化物对氢燃料电池性能有不可逆的影响,吸附在催化剂层上的卤化物会减少催化表面积,降低电池性能。氯化物通过形成可溶性氯化物络合物并沉积在燃料电池膜中来促进铂的溶解。卤化物潜在的来源包括氯碱生产过程中使用的制冷剂和加工清洗剂。甲酸吸附过程中可能会产生一氧化碳中间体,一氧化碳的吸附会影响催化剂活性,对氢燃料电池性能造成可逆影响。氨会污染质子交换膜形成铵根离子,降低离聚物的质子传导性,对氢燃料电池性能造成不可逆的衰退。硫化物的存在会导致催化剂中毒,形成稳定的硫化铂,占据催化剂的吸附活性位点,导致氢燃料电池性能不可逆地下降<sup>[13]</sup>。如表1所示,各标准中4项杂质含量的限值要求基本一致,均在 $10^{-3} \sim 10^{-1} \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 超痕量级别,这要求相关分析方法的灵敏度应达到非常高的水平。

表1 各标准中4项杂质指标含量的限值要求

Table 1 Maximum concentration of individual contaminants in different standards

| Characteristics                                    | Maximum concentration/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$ |                                |                                 |
|--|--|--------------------------------|---------------------------------|
|  | ISO 14687:2019 <sup>[13]</sup>                               | SAE J2719:2015 <sup>[11]</sup> | GB/T 37244-2018 <sup>[12]</sup> |
| Total halogenated compounds (Halogenate ion basis) | 0.05   | 0.05                           | 0.05                            |
| Formic acid (HCOOH)                                | 0.2  | 0.2                            | 0.2                             |
| Ammonia (NH <sub>3</sub> )                         | 0.1  | 0.1                            | 0.1                             |
| Total sulfur compounds (H <sub>2</sub> S basis)    | 0.004  | 0.004                          | 0.004                           |

## 2 氢气样品的采样方式

在离子色谱法上样前,需将氢气中的痕量杂质转化到水相中。常见的采样方式主要有吸收液吸收和吸附管吸收两种方式。吸收液吸收是用溶液吸收气体中的可溶性成分,然后用离子色谱测定吸收液<sup>[14]</sup>。吸收液吸收包括酸吸收、水吸收和碱吸收。溶解度高的杂质可直接用水吸收,如氯化氢。酸性杂质如氯化氢、甲酸、硫化氢等通常采用碱性吸收液,碱性杂质(如氨)可采用酸性吸收液。吸附管吸收通常是通过一定材质或经浸渍处理的固体材料采集气体中的杂质,再用水提取杂质后进行离子色谱分析<sup>[15]</sup>。常用的材质包括尼龙滤膜、特氟龙滤膜、石英滤膜、硅胶管、玻璃纤维滤膜等。

## 3 离子色谱法在氢燃料杂质分析中的应用

### 3.1 总卤化物

总卤化物主要包括以氯化氢(HCl)、氯气(Cl<sub>2</sub>)、溴化氢(HBr)和有机卤化物(R-X)等各种形态存在的卤化物<sup>[12]</sup>。氢燃料中氯化氢、氯气、溴化氢等无机卤化物主要采用离子色谱法进行测定,有机卤化物主要采用气相色谱-质谱(GC-MS)法进行测定<sup>[10]</sup>。GB/T 37244-2018附录A只列举了氢燃料中氯化氢的离子色谱测定法,未说明氯气、溴化氢等与氯化氢检测差异较大的卤化物的分析情况。无机卤化物的分析方法有待完善。

**3.1.1 氯化氢** 氯化氢易溶于水,在25℃和1大气压下,1体积水可溶解503体积的氯化氢。对于氯化氢的监测,美国联邦环保署(EPA)、美国职业安全与卫生研究所(NIOSH)、ISO和日本工业标准(JIS)均采用离子色谱法测定(见表2)。EPA 26<sup>[16]</sup>主要将固定污染源排气预热和过滤后,采用非等速采样,使氯化氢被稀硫酸吸收,再利用离子色谱法检测。EPA 26A<sup>[17]</sup>是将特定污染源中的酸性颗粒物经旋风分离和过滤后,经等速采样被吸收并检测。EPA 9057<sup>[18]</sup>针对危险废物或市政垃圾燃烧产生的氯化氢或氯气,采用小型冲击式吸收瓶进行吸收后测定。NIOSH 7903<sup>[19]</sup>和NIOSH 7907<sup>[20]</sup>分别采用碱性硅胶管和碳酸钠溶液浸渍过的玻璃纤维滤膜富集氯化氢,用NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>洗脱后进行离子色谱测定。ISO 21438-2:2009<sup>[21]</sup>采用碱性石英纤维滤膜吸收工作场所空气中的氯化氢,采集240 L空气条件下,

该方法的检测范围为0.01~2.5 mg。Nwaboh等<sup>[22]</sup>采用碱性石英纤维滤膜收集生物甲烷中的氯化氢,离子色谱法测量的相对扩展不确定度为10%~37%( $k=2$ )。

国内关于氯化氢的分析方法主要有离子色谱法<sup>[23]</sup>、硝酸银容量法<sup>[24]</sup>和硫氰酸汞分光光度法<sup>[25]</sup>。硫氰酸汞法根据颜色深浅用分光光度法计算,选择性较差,所用试剂硫氰酸汞有毒,废液不易处理。硝酸银容量法是络合滴定,检出限较高,不适合痕量分析。离子色谱法灵敏度高、选择性好,技术日趋成熟。GB/T 37244-2018<sup>[12]</sup>将待测氢气以500 mL/min的流速通入装有去离子水的可溶性聚四氟乙烯(PFA)洗涤瓶,采样体积为100 L时,离子色谱法测定氯化氢的检出限为0.01  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。刘殿丽等<sup>[26]</sup>以稀碳酸钠和碳酸氢钠混合液为吸收液,控制 $\text{OH}^-$ 总浓度为0.33  $\mu\text{mol}$ ,在500~800 mL/min的采样速度下,可用于监测氯化氢含量小于0.1  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的重整氢气。HJ 549-2016<sup>[23]</sup>用水或碱性吸收液分别吸收环境空气或固定污染源废气中的氯化氢。采集60 L环境空气、定容体积为10.0 mL时,方法检出限为0.01  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;采集10 L固定污染源废气、定容体积为50.0 mL时,方法检出限为0.12  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。杨品等<sup>[27]</sup>采用碱性滤膜采集空气样品中的氯化氢,以去离子水超声解析,离子色谱法测定氯化氢的检出限为0.007  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表2 国内外无机卤化物的分析标准

Table 2 Analytical standards of inorganic halides at home and abroad

| Region or organization | Standard number             | Sampling mode  | Analytical method                              | Sample source  | Analysis object          |
|------------------------|-----------------------------|--|--|--|--------------------------|
| US EPA                 | 26, 26A                     | $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaOH}$  | IC   | Stationary sources   | HCl, $\text{Cl}_2$ , HBr |
|                        | 9057, 0051                  | $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaOH}$  | IC   | Stack gas emission samples collected from hazardous waste and municipal waste incinerators | HCl, $\text{Cl}_2$       |
|                        | 0050                        | Acidic particles: teflon or quartz filter membrane<br>HCl or $\text{Cl}_2$ : $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaOH}$ | IC   | Stack gas emission samples collected from hazardous waste and municipal waste incinerators | HCl, $\text{Cl}_2$       |
| US NIOSH               | 7903                        | Alkaline silica gel  | IC   | Air sample   | HCl, HBr                 |
|                        | 7907                        | Quartz fiber filter impregnated with $\text{Na}_2\text{CO}_3$  | IC   | Air sample   | HCl, HBr                 |
|                        | 6011                        | Silver membrane  | IC   | Air sample   | $\text{Cl}_2$            |
| ISO                    | 21438-2:2009                | Alkaline quartz fiber filter membrane  | IC   | Air sample   | HCl, HBr                 |
| Japan                  | JIS K0107:2012              | $\text{H}_2\text{O}$ or NaOH   | IC/ silver nitrate titration                   | Flue gas   | HCl                      |
|                        | JIS K0106 ERRA-TUM 1:2000   | ABTs   | spectrophotometry                              | Flue gas   | $\text{Cl}_2$            |
| China                  | GB/T 37244-2018 Appendix A  | $\text{H}_2\text{O}$   | IC   | Hydrogen fuel  | HCl                      |
|                        | HJ 549-2016                 | $\text{H}_2\text{O}$ or NaOH   | IC   | Ambient air and stationary source emissions  | HCl                      |
|                        | HJ/T 27-1999                | NaOH   | Mercuric thiocyanate spectrophotometric method | Stationary source emission   | HCl                      |
|                        | HJ 548-2016                 | NaOH   | Silver nitrate titration                       | Stationary source emission   | HCl                      |
|                        | HJ/T 30-1999                | Acidic solution containing KBr and methyl orange   | Methyl orange spectrophotometric method        | Stationary source emission   | $\text{Cl}_2$            |
|                        | HJ 547-2017<br>HJ 1040-2019 | NaOH<br>NaOH   | Iodometric method<br>IC                        | Stationary source emission<br>Stationary source emission                                   | $\text{Cl}_2$<br>HBr     |

**3.1.2 氯 气** 氯气可溶于水,在25℃和1大气压下,1体积水可溶解2体积的氯气。氯气易溶于碱液,与碱液反应生成次氯酸根和氯离子。国外测定氯气的标准较少,主要采用离子色谱法<sup>[16-17]</sup>和分光光度法<sup>[28]</sup>。EPA 26和EPA 26A测定氯化氢和氯气时,将4个吸收瓶串联,一、二级吸收瓶装硫酸吸收液,三、四级吸收瓶装氢氧化钠吸收液,采用离子色谱法分别测定上述2种吸收液。其主要原理是氯化氢易被酸性吸收液吸收,形成氯离子,氯气在酸性溶液中溶解度很低而被碱性溶液吸收,生成一次氯离子和次氯酸根。过量硫代硫酸钠加入碱性吸收液与次氯酸根反应,形成二次氯离子。每摩尔氯气可转化成2摩尔氯离子。NIOSH 6011<sup>[29]</sup>采用银膜富集氯气,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 洗脱后进行离子色谱测定。对于采集90 L空气,该方法的检测范围为0.007~0.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Cassinelli<sup>[30]</sup>采用相同方法测定空气中氯气,方法的相对标准偏差(RSD)为7.2%,偏差为-1.3%。

氯气的国内测定标准主要有甲基橙分光光度法<sup>[31]</sup>和碘量法<sup>[32]</sup>。甲基橙分光光度法是将含溴化钾、甲基橙的酸性溶液和氯气反应，氯气将溴离子氧化成溴，溴能在酸性溶液中将甲基橙的红色褪去，再采用分光光度法测定褪色程度。甲基橙分光光度法的选择性较差，易受游离溴、二氧化硫和氮氧化物的影响。碘量法是用氢氧化钠吸收氯气，生成的次氯酸钠用盐酸酸化，释放出游离氯。碘化钾被游离氯还原生成碘，再用硫代硫酸钠滴定计算氯的含量。碘量法主要针对含高浓度氯气的固定污染源，检出限较高，不适合痕量分析。

国内虽然缺少离子色谱法测定氯气的分析标准，但 HJ 549-2016<sup>[23]</sup>在测定环境空气或固定污染源废气中的氯化氢时，重点考察了氯气对氯化氢测定的干扰。并借鉴 EPA 26，使用酸性吸收液串联碱性吸收液采样分别吸收氯化氢和氯气，可去除干扰。杨懂艳等<sup>[33]</sup>研究了氯气共存时氯化氢的监测，结果表明当固定污染源废气中的氯气含量较低时，直接采用水作吸收液采集氯化氢样品，能有效降低氯气干扰；当氯气含量较高时，采用酸-碱串联系统采集固定污染源废气，既可有效分离氯气，又可用离子色谱法同时测定两种气体。

氯化氢和氯气在水溶液中的溶解度和吸收效率不同，造成两者的测定方法有差异。在测定氢燃料中总卤化物时，必须考虑氯气的影响。而氢燃料中总卤化物以卤离子计，在理论上可不区分氢燃料中氯化氢和氯气的存在，大大简化了离子色谱法的研究范围。

**3.1.3 溴化氢** 溴化氢易溶于水，室温下溴化氢饱和溶液的质量分数为 69%。对于溴化氢的监测基本与氯化氢相似，EPA、NIOSH 和 ISO 均采用离子色谱法测定。EPA 26<sup>[16]</sup>对于采集 60 L 废气、定容体积为 50 mL 时，方法检出限为  $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。EPA 26 A<sup>[17]</sup>对于采集 1 000 L 废气、定容体积为 300 mL 时，方法检出限为  $0.04 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。NIOSH 7903<sup>[19]</sup>采用单根碱性硅胶管富集溴化氢的最低下限为  $0.9 \mu\text{g}$ 。NIOSH 7907<sup>[20]</sup>采用玻璃纤维滤膜富集溴化氢，对于采集 240 L 空气，方法检出限为  $0.0003 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Nonomura 等<sup>[34]</sup>采用氢氧化钠作为吸收液，用离子色谱法可同时测定燃料气中的卤素化合物和硫氧化物。

溴化氢的国内分析标准主要为离子色谱法。HJ 1040-2019<sup>[35]</sup>用碱性吸收液吸收固定污染源废气和空气中的溴化氢。对于采集 20 L 有组织排放废气、定容体积为 50.0 mL 时，方法检出限为  $0.01 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对于采集 30 L 无组织排放监控点空气、定容体积为 10.0 mL 时，方法检出限为  $0.002 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。田婷婷等<sup>[36]</sup>建立了离子色谱测定环境空气和废气中溴化氢的方法，当采集 60 L 环境空气时，检出限为  $0.0006 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；当采集 10 L 废气时，检出限为  $0.003 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，样品加标回收率为 95.6%~102%。王钢栋<sup>[37]</sup>应用淋洗液采集固定污染源废气中的溴化氢，回收率为 93.0%~105.0%，该方法前处理简便，灵敏度高，满足环境监测分析要求。张团生<sup>[38]</sup>经自动进样器直接进样，利用离子色谱法测定空气和废气中的溴化氢，方法检出限为  $0.003 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，RSD 为 0.165%~0.266%，且具有较高的回收率。

## 3.2 甲酸

甲酸易溶于水。ISO 14687-2:2012<sup>[10]</sup>推荐采用红外光谱法 (FTIR)、GC-MS 法、离子色谱法测定氢燃料中的甲酸 (见表 3)。ISO/DIS 21087:2018(E)<sup>[39]</sup>更进一步规定了甲酸的分析标准主要为 ASTM D7653-10 (红外法) 和 JIS K0127:2013 (离子色谱法)。国内标准 GB/T 37244-2018 以 ASTM D7653-10 为仲裁方法。ASTM D7653-10<sup>[40]</sup>将  $9 \mu\text{m}$  热电制冷检测器和  $16 \mu\text{m}$  液氮制冷检测器进行比较，发现两种检测器测定氢燃料中甲酸的检出限均为  $0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，满足甲酸的限值要求。相比于红外光谱法，离子色谱法可通过吸收富集甲酸，检出限低，灵敏度高。JIS K0127:2013<sup>[41]</sup>为离子色谱分析通则，未对氢燃料中甲酸的测定做出详细规定。NIOSH 2011<sup>[42]</sup>采用硅胶管富集甲酸，水洗后进行离子色谱测定。对于采集 24 L 空气，该方法的检测范围为  $0.13 \sim 12 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Gibson 等<sup>[43]</sup>开发了一种被动扩散管取样器，可与离子色谱联合用于环境空气中乙酸和甲酸蒸汽的测定，收集的酸质量随着大气酸浓度的增加而线性增加。

国内甲酸的分析方法主要为离子色谱法和气相色谱法。GBZ/T 300.112-2017<sup>[44]</sup>将空气中的蒸汽态甲酸用碱性硅胶管采集，硫酸溶液解吸后进样，经气相色谱柱分离，氢火焰离子化检测器检测。对于采集 4.5 L 空气，该方法的最低检出浓度为  $0.58 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。HJ 1004-2018<sup>[45]</sup>采用离子色谱法测定甲酸，但分析对象为大气降水。虽然现行国内标准中缺少离子色谱分析气体中甲酸的方法，但

已有相关报道。魏王慧等<sup>[46]</sup>以1 mmol/L氢氧化钾作为吸收液, 将待测氢气以1 L/min的流速通入装有氢氧化钾的洗瓶, 采样体积为40 L时, 离子色谱法测定甲酸的检出限为0.005  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。吴红星<sup>[47]</sup>建立了离子色谱测定工业废气中甲酸的分析方法, 当采样体积为20 L时甲酸的检出限为0.01  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 加标回收率为93.0%~103.5%。荆海燕<sup>[48]</sup>采用被动采样-离子色谱法检测博物馆环境中的酸性气体甲酸, 与主动采样国标法或行标法的检测结果进行了比较, 发现两种方法的检测结果具有一致性。目前国内还未对离子色谱法测定气体中甲酸进行标准化研究, 离子色谱法对氢燃料的适用性尚待考察。

表3 国内外甲酸的分析标准  
Table 3 Analysis standards of formic acid at home and abroad

| Region or organization | Standard number    | Sampling mode                        | Analytical method | Sample source |
|------------------------|--------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------|
| US ASTM                | D7653-10           | Direct injection                     | FTIR              | Flue gas      |
| US NIOSH               | 2011               | Alkaline silica gel                  | IC                | Air sample    |
| ISO                    | 14687-2:2012       | Direct injection or preconcentration | FTIR, GC-MS, IC   | Hydrogen fuel |
| China                  | GB/T 17068-1997    | Alkaline silica gel                  | GC                | Workplace air |
|                        | GBZ/T 300.112-2017 | Alkaline silica gel                  | GC                | Workplace air |
|                        | HJ 1004-2018       | Direct injection                     | IC                | Precipitation |

### 3.3 氨

氨极易溶于水, 在25 °C和1大气压下, 1体积水可溶解700体积的氨。氢燃料中氨的分析方法主要有红外光谱法<sup>[40]</sup>、离子色谱法<sup>[49]</sup>和光腔衰荡法(CRDS)<sup>[50]</sup>(见表4)。光腔衰荡法中待测组分的含量与衰荡时间有关, 该方法的灵敏度高, 线性范围宽, 但进样的响应时间较长(约1 h), 且易受到其他杂质的干扰。离子色谱法的气体吸收需要更长时间(2~4 h), 仪器成本高, 但能够同时测定多组分。ASTM D7550-09<sup>[49]</sup>采用尼龙滤膜富集氢燃料中的氨, 水洗后进行离子色谱测定。根据氢气样品量的不同, 该方法的灵敏度范围为0.001~1  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。国外气体中氨的其他分析标准如表4所示。NIOSH 6016<sup>[51]</sup>用酸性硅胶管采集氨, 离子色谱法分析30 L空气时, 可检测的范围为24~98  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。ISO 23919:2020<sup>[52]</sup>采用硫酸吸收液吸收卷烟主流烟气中的氨, 用水或稀盐酸洗脱, 离子色谱法可检测每支卷烟中氨的质量为1~30  $\mu\text{g}$ 。JIS K0099:2004<sup>[53]</sup>以硼酸吸收液吸收燃料气中的氨, 当吸收液体积为50 mL时, 离子色谱法的检测范围为1.6~15.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Asada等<sup>[54]</sup>采用500 °C下碳化的多孔碳取样管对空气中的氨进行离子色谱测定, 体积分数为1  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时的平均回收率和RSD( $n=5$ )分别为97.0%和3.5%。

表4 国内外氨的分析标准  
Table 4 Analysis standards of ammonia at home and abroad

| Region or organization | Standard number | Sampling mode         | Analytical method                                    | Sample source                           |
|------------------------|-----------------|-----------------------|--|---|
| US ASTM                | D7550-09        | Nylon filter membrane | IC   | Hydrogen fuel                           |
|                        | D7653-10        | Direct injection      | FTIR   | Hydrogen fuel                           |
|                        | D7941M-14       | Direct injection      | CRDS   | Hydrogen fuel                           |
| US NIOSH               | 3800            | Direct injection      | FTIR   | Ambient air and combustion gas mixtures |
|                        | 6016            | Acid silica gel       | IC   | Air sample                              |
| ISO                    | 23919:2020      | Acid solution         | IC   | Cigarette mainstream smoke              |
| Japan                  | JIS K 0099:2004 | Acid solution         | IC   | Flue gas                                |
| China                  | GB/T 14669-93   | Acid solution         | Ion selective electrode method                       | Air                                     |
|                        | HJ 533-2009     | Acid solution         | Nessler's reagent spectrophotometry                  | Ambient air and exhaust gas             |
|                        | HJ 534-2009     | Acid solution         | Sodium hypochlorite-salicylic acid spectrophotometry | Ambient air                             |
|                        | HJ 1076-2019    | Acid solution         | IC   | Ambient air                             |

国内氨的分析方法有纳氏试剂分光光度法<sup>[55]</sup>、次氯酸钠-水杨酸分光光度法<sup>[56]</sup>、离子选择电极法<sup>[57]</sup>和离子色谱法<sup>[58]</sup>。前3种方法属于化学分析法, 操作繁琐, 测量结果易受温度、pH值以及交叉污染等因素的影响。离子色谱法测定氨具有便捷性和高选择性, 在国内获得广泛的应用。HJ 1076-2019<sup>[58]</sup>中环境空气样品经滤膜过滤, 氨被稀硫酸吸收液吸收后, 用阳离子色谱柱交换分离, 电导检测器检测。当采集30 L环境空气、吸收液体积为10 mL时, 氨的检出限为0.004  $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。李红华等<sup>[59]</sup>用

甲磺酸吸收液采集工作场所空气中的氨，离子色谱法测定甲磺酸吸收液的吸收效率大于 99%，RSD 小于 5%。应波等<sup>[60]</sup>建立了一种以稀硫酸作为吸收液采样，用抑制电导离子色谱测定空气中氨气的方法，吸收效率大于 98%，与纳氏试剂分光光度法的测定结果一致。

### 3.4 总 硫

氢燃料中的总硫限值要求极为苛刻，超痕量总硫的检测成为氢气分析的关键难题。氢燃料中的硫化物主要包括硫化氢( $H_2S$ )、羰基硫( $COS$ )、甲硫醇( $CH_3SH$ )和二硫化碳( $CS_2$ )等。国内外气体中硫化物的分析方法主要有气相色谱法<sup>[61]</sup>、碘量法<sup>[62]</sup>、亚甲蓝法<sup>[63]</sup>、乙酸铅反应速率双光路检测法<sup>[64]</sup>、氧化微库仑法<sup>[65]</sup>等(见表 5)。碘量法、亚甲蓝法、乙酸铅反应速率双光路检测法、氧化微库仑法不适于超痕量分析。气相色谱灵敏度高、定性定量准确，结合合适的预处理技术和检测器可以满足超痕量分析的要求。目前液氮预浓缩配合气相色谱-硫化学发光检测器( $GC-SCD$ )<sup>[61]</sup>和气相色谱-火焰光度检测器( $GC-FPD$ )<sup>[66]</sup>已成为硫化物的主要分析方法。

表 5 国内外硫化物的分析标准  
Table 5 Analysis standards of sulfur compounds at home and abroad

| Region or organization | Standard number | Sampling mode                    | Analytical method  | Sample source                 |                                      |
|------------------------|-----------------|----------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|
| US ASTM                | D7652-11        | Liquid nitrogen preconcentration | GC-SCD   | Hydrogen fuel                 |                                      |
|                        | D5504-12        | Direct injection                 | GC-SCD   | Natural gas and gaseous fuels |                                      |
|                        | D6228-19        | Direct injection                 | GC-FPD   | Natural gas and gaseous fuels |                                      |
| US NIOSH               | 1600            | Solid sorbent tube               | GC-FPD   | Air sample                    |                                      |
|                        | 6013            | Solid sorbent tube               | IC   | Air sample                    |                                      |
|                        | 2542            | Glass fibre                      | GC-FPD   | Air sample                    |                                      |
| ISO                    | 14687-2:2012    | Oxidative combustion             | IC   | Hydrogen fuel                 |                                      |
|                        | 14687-2:2012    | Direct injection                 | GC   | Natural gas                   |                                      |
| Japan                  | JIS K0512:1995  | Oxidative combustion             | IC   | Hydrogen fuel                 |                                      |
|                        |                 | Direct injection                 | GC-FPD   | Hydrogen fuel                 |                                      |
| China                  | GB/T 11060      | -*                               | Iodometric titration method, methylene blue method, lead acetate reaction rate dual photo path method, oxidative microcoulometry method, etc | Natural gas                   |                                      |
|                        |                 | NB/SH/T 0919-2015                | Direct injection   | GC-SCD                        | Natural gas and gaseous fuels        |
|                        |                 | GB/T 37907-2019                  | Direct injection   | IC                            | Reclaimed water                      |
|                        |                 | GB/T 39305-2020                  | Direct injection   | IC                            | Reclaimed water                      |
|                        |                 | DB21/T 2974-2018                 | Oxidative combustion   | IC                            | Crude petroleum and liquid petroleum |

\* indicated that each method in GB/T 11060 had its own sampling mode, which was not repeated one by one

ISO 14687-2:2012<sup>[10]</sup>和 JIS K0512:1995<sup>[67]</sup>推荐采用燃烧氧化-离子色谱法测定氢燃料中的总硫。测定原理是将气体中的硫化物在氢氧火焰的高温下燃烧，燃烧产物被双氧水吸收并氧化成硫酸，然后进行离子色谱分析，分析结果以  $SO_2$  计。相比于气相色谱法，燃烧氧化-离子色谱法操作简单、成本低。Fung 等<sup>[68]</sup>将燃烧氧化-离子色谱法用于燃料和有机废物中杂原子的分析，线性范围高达 3 个数量级，重复性小于 2%。

国内采用离子色谱法测定硫化物的标准中，分析对象主要为水<sup>[69-70]</sup>、原油和液体石油产品<sup>[71]</sup>，暂无气体中硫化物的离子色谱分析标准。乔宁强等<sup>[72]</sup>将天然气中  $H_2S$  通过碱液吸收和双氧水氧化后采用离子色谱分析，采样体积为 0.1 L 时，该方法的检出限为  $0.07 \mu mol \cdot mol^{-1}$ 。张妍等<sup>[73]</sup>用装有氢氧化钠溶液的多孔玻板吸收管采集工作场所空气中的硫化氢，采用离子色谱-安培检测器检测，采样体积为 7.5 L 时方法检出限为  $0.003 \mu mol \cdot mol^{-1}$ 。刘献军等<sup>[74]</sup>将卷烟主流烟气中的硫化氢经含有氢氧化钠、乙酸钠、乙二胺和抗坏血酸的混合溶液捕集后，采用离子交换色谱-脉冲安培检测器进行分析，方法的精密度及回收率较好。国内外采用离子色谱法分析氢燃料和其他气体中总卤化物、甲酸、氨和总硫化物的研究列于表 6。

表6 国内外采用离子色谱法分析氢燃料和其他气体中总卤化物、甲酸、氨和总硫化物的研究  
Table 6 Researches of total halogenated compounds, formic acid, ammonia and total sulfur compounds in hydrogen fuel and other gases by ion chromatography at home and abroad

| Sampling mode   | Sample source                               | Analysis object  | Reference |
|---|---|------------------|-----------|
| Alkaline quartz fiber filter                                    | Biomethane                                  | HCl              | [22]      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>            | Hydrogen fuel                               | HCl              | [26]      |
| Alkaline filter   | Air sample                                  | HCl              | [27]      |
| Silver membrane   | Air sample                                  | Cl <sub>2</sub>  | [30]      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaOH                           | Stationary source emission                  | Cl <sub>2</sub>  | [33]      |
| NaOH  | Fuel gas                                    | HBr              | [34]      |
| H <sub>2</sub> O  | Ambient air and stationary source emissions | HBr              | [36]      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>            | Stationary source emissions                 | HBr              | [37]      |
| NaOH  | Ambient air and stationary source emissions | HBr              | [38]      |
| KOH + glycerine   | Ambient air                                 | HCOOH            | [43]      |
| KOH   | Hydrogen fuel                               | HCOOH            | [46]      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>            | Industrial waste gas                        | HCOOH            | [47]      |
| K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NaNO <sub>2</sub> + glycerinum | Corrosive gases in museum                   | HCOOH            | [48]      |
| Porous carbon   | Air sample                                  | NH <sub>3</sub>  | [54]      |
| Methanesulfonic acid  | Workplace air                               | NH <sub>3</sub>  | [59]      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                  | Air sample                                  | NH <sub>3</sub>  | [60]      |
| Oxidative combustion  | Fuel and wastes                             | Sulfur compounds | [68]      |
| Alkaline solutions and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            | Natural gas                                 | Sulfur compounds | [72]      |
| NaOH  | Workplace air                               | Sulfur compounds | [73]      |
| NaOH + sodium acetate + ethylene diamine + ascorbic acid        | Cigarette mainstream smoke                  | Sulfur compounds | [74]      |

## 4 展 望

FCV用氢气中痕量杂质会影响氢燃料电池的性能, 必须开发适合的检测技术对氢气品质进行严格控制。离子色谱法操作简单、分析快速、灵敏度高、选择性好、可多组分检测, 适用于氢燃料中总卤化物、甲酸、氨和总硫化物的分析。目前离子色谱法在环境空气、固定污染源废气、天然气、烟气等气体分析领域有广泛应用, 而在氢燃料杂质分析中的应用尚在起步阶段。我国氢燃料分析标准GB/T 37244-2018中总卤化物、甲酸、氨和总硫化物的技术指标参数全部参照ISO 14687-2:2012制定, 标准中只有总卤化物采用离子色谱法, 大大限制了离子色谱在氢燃料分析中的应用范围。现将离子色谱法在氢燃料杂质中的分析作出展望:

(1)对于无机卤化物的测定, 相比于硝酸银容量法、硫氰酸汞分光光度法、甲基橙分光光度法、碘量法, 离子色谱法灵敏度高、选择性好, 可同时测定氯化氢、氯气和溴化氢。GB/T 37244-2018附录A只列举了氢燃料中氯化氢的分析, 氯气和溴化氢应纳入测定范围。

(2)对于甲酸的测定, 相比于红外光谱法、气相色谱-质谱法、气相色谱法, 离子色谱法可结合吸收富集甲酸, 获得较低的检出限。离子色谱法分析氢燃料或其他气体领域中的甲酸已有大量报道, 但标准化研究需要进一步开展。

(3)对于氨的测定, 可采用多种分析技术。离子色谱法因具有便捷性和高选择性的突出特点受到广泛关注。国内氨的分析标准已有针对环境空气的离子色谱法, 氢燃料中的氨需要建立对应的检测标准。

(4)对于总硫化物的测定, 燃烧氧化-离子色谱法具有前处理方便、进样量少、分析时间短的特点, 已列入氢燃料中总硫化物的分析方法, 尚未成为标准方法。在国内, 燃烧氧化-离子色谱法在原油和液体石油产品中总硫化物和总氯的分析中得到应用, 暂无针对气体的分析报道。随着燃烧氧化-离子色谱仪的普及, 可以预见其应用领域很快会扩展到氢燃料的杂质分析中。

### 参考文献:

- [1] Zhang J G. *Chem. Eng. Des.* (张剑光. 化工设计), **2020**, 30(1): 3-12.
- [2] Xu C, Xu G T, Zong B N, Xie Z K. *Chem. Ind. Eng. Prog.* (徐聪, 徐广通, 宗保宁, 谢在库. 化工进展), **2021**, 40(2): 688-702.
- [3] Ling F X, Han B. *Pet. Refin. Eng.* (凌凤香, 韩博. 炼油技术与工程), **2021**, 51(1): 1-5.
- [4] Liu P Y, Ni L J, Zhang F F, Muhayimana S, Luan S R. *J. Instrum. Anal.* (刘鹏宇, 倪力军, 张芳芳, Solange Muhayimana, 栾绍嵘. 分析测试学报), **2020**, 39(7): 912-916.

- [5] Huang Z J, Gong T T, Xian Q M. *China Meas. Test*(黄芷君, 龚婷婷, 鲜啟鸣. 中国测试), **2021**, 47(1): 62 – 67.
- [6] Zhao H, Zha H X, Zhao S Q. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.*(赵好, 查河霞, 赵士权. 理化检验 – 化学分册), **2017**, 53(11): 1345 – 1347.
- [7] Zhang W. *Chin. J. Health Insp.*(张维. 中国卫生监督杂志), **2012**, 19(1): 44 – 49.
- [8] Zhou L, Chen Y, Li F S, Wang S, Feng Z H, Sui M. *China Oils Fats*(周黎, 陈勇, 李法社, 王霜, 冯宗红, 隋猛. 中国油脂), **2020**, 45(10): 115 – 120.
- [9] Peng L S, Chen Q, Huang P, Xu W Y, Long Z, Huang S K. *Sci. Technol. Food Ind.*(彭丽诗, 陈琼, 黄盼, 许伟沂, 龙梓, 黄树楷. 食品工业科技), **2020**, 41(9): 250 – 254.
- [10] International Standardization Organization. ISO 14687 – 2:2012. Hydrogen Fuel – Product Specification – Part 2: Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Applications for Road Vehicles.
- [11] Society of Automotive Engineers. SAE J2719:2015. Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles.
- [12] GB/T 37244 – 2018. Fuel Specification for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Vehicles Hydrogen. National Standard for the People's Republic of China (质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气. 中华人民共和国国家标准).
- [13] International Standardization Organization. ISO 14687:2019. Hydrogen Fuel Quality – Product Specification.
- [14] Fan Y C, Zhu Y. *Chin. J. Chromatogr.*(范云场, 朱岩. 色谱), **2007**, 25(5): 633 – 640.
- [15] Fang L M, Lü H X, Xu F Y, Shi C O. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.*(方琳美, 吕海霞, 徐方圆, 施超欧. 理化检验 – 化学分册), **2017**, 53(8): 923 – 927.
- [16] United States Environmental Protection Agency. EPA Method 26. Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources Non-isokinetic Method.
- [17] United States Environmental Protection Agency. EPA Method 26A. Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources Isokinetic Method.
- [18] United States Environmental Protection Agency. EPA Method 9057. Determination of Chloride from HCl/Cl<sub>2</sub> Emission Sampling Train (Method 0050 and 0051) by Anion Chromatography.
- [19] The National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Method 7903. Acids, Inorganic.
- [20] The National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Method 7907. Volatile Acids by Ion Chromatography.
- [21] International Standardization Organization. ISO 21438 – 2 : 2009. Workplace Atmospheres – Determination of Inorganic Acids by Ion Chromatography – Part 2: Volatile Acids, Except Hydrofluoric Acid (Hydrochloric Acid, Hydrobromic Acid and Nitric Acid).
- [22] Nwaboh J A, Meuzelaar H, Liu J W, Persijn S, Li J R, van der Veen A M H, Chatellier N, Papin A, Qu Z C, Werhahn O, Ebert V. *Analyst*, **2021**, 146(4): 1402 – 1413.
- [23] Ministry of Environmental Protection. HJ 549 – 2016. Ambient Air and Stationary Source Emissions – Determination of Hydrogen Chloride – Ion Chromatography(环境保护部. 环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法).
- [24] Ministry of Environmental Protection. HJ 548 – 2016. Stationary Source Emissions – Determination of Hydrogen Chloride – Silver Nitrate Titration(环境保护部. 固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法).
- [25] State Environmental Protection Administration of China. HJ/T 27 – 1999. Stationary Source Emission – Determination of Hydrogen Chloride – Mercuric Thiocyanate Spectrophotometric Method(国家环境保护总局. 固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞 分光光度法).
- [26] Liu D L, Li M, Chen J B. *Petrochem. Technol. Appl.*(刘殿丽, 李明, 陈金彪. 石化技术与应用), **2010**, 28(5): 427 – 429.
- [27] Yang P, Wei G H, Long Q Y, Su L Y, Chen P H, Zhang H B. *Ship Sci. Technol.*(杨品, 韦桂欢, 龙庆云, 苏玲燕, 陈培红, 张洪彬. 舰船科学技术), **2020**, 42(1): 80 – 82.
- [28] Japanese Industrial Standards Committee. JIS K0106 ERRATUM 1: 2000. Methods for Determination of Chlorine in Flue Gas (Erratum 1).
- [29] The National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Method 6011. Bromine.
- [30] Cassinelli M E. *Appl. Occ. Environ. Hyg.*, **1991**, 6(3): 215 – 226.
- [31] State Environmental Protection Administration of China. HJ/T 30 – 1999. Stationary Source Emission – Determination of Chlorine – Methyl Orange Spectrophotometric Method(国家环境保护总局. 固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法).
- [32] Ministry of Environmental Protection. HJ 547 – 2017. Stationary Source Emission – Determination of Chlorine – Iodometric Method(环境保护部. 固定污染源废气 氯气的测定 碘量法).
- [33] Yang D Y, Chen Y Y, Ding M M, Shi X Y. The Annual Academic Meeting of the Chinese Society of Environmental Sciences, Kunming(杨懂艳, 陈圆圆, 丁萌萌, 史鑫源. 中国环境科学学会学术年会, 昆明), **2013**.
- [34] Nonomura M, Kurita K. *J. Chem. Chem. Eng.*, **2011**, 5(4): 289 – 295.

- [35] Ministry of Ecological Environment. HJ 1040 – 2019. Stationary Source Emission – Determination of Hydrogen Bromide – Ion Chromatography(生态环境部. 固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法).
- [36] Tian T T, Hu Y B, Peng R, Qian S, Xie Y H. *Sichuan Environ.* (田婷婷, 胡永波, 彭蓉, 钱蜀, 谢永洪. 四川环境), **2015**, 34(5): 12 – 16.
- [37] Wang G D. *North. Environ.* (王钢栋. 北方环境), **2013**, 25(8): 45 – 46.
- [38] Zhang T S. *Fujian Anal. Test.* (张团生. 福建分析测试), **2019**, 28(5): 53 – 57.
- [39] International Standardization Organization. ISO/DIS 21087: 2018 (E). Gas Analysis – Analytical Methods for Hydrogen Fuel – Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Applications for Road Vehicles.
- [40] American Society for Testing and Materials. ASTM D7653 – 10. Standard Test Method for Determination of Trace Gaseous Contaminants in Hydrogen Fuel by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.
- [41] Japanese Industry Standards Committee. JIS K0127: 2013. General Rules for Ion Chromatographic.
- [42] The National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Method 2011. Formic Acid.
- [43] Gibson L T, Cooksey B G, Littlejohn D, Tennent N H. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 341(1): 11 – 19.
- [44] National Health and Family Planning Commission. GBZ/T 300.112 – 2017. Determination of Toxic Substances in the Air of Workplace. Part 112: Formic Acid and Acetic Acid(国家卫生和计划生育委员会. 工作场所空气有毒物质测定 第112部分: 甲酸和乙酸).
- [45] Ministry of Ecological Environment. HJ 1004 – 2018. Ambient Air – Determination of Organic Acids (Acetate, Formate and Oxalate) in Precipitation – Ion Chromatography(生态环境部. 环境空气 降水中有有机酸(乙酸、甲酸和草酸)的测定 离子色谱法).
- [46] Wei W H, Gao Y Q, Dong Y, Yu R X, Jiang Y, Ren Y C, Chen Y. *Low Temp. Spec. Gases*(魏王慧, 高艳秋, 董翊, 于瑞祥, 姜阳, 任逸尘, 陈鹰. 低温与特气), **2019**, 37(6): 47 – 50.
- [47] Wu H X. *North. Environ.* (吴红星. 北方环境), **2013**, 25(9): 126 – 127.
- [48] Jing H Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (荆海燕. 分析实验室), **2019**, 38(6): 718 – 722.
- [49] American Society for Testing and Materials. ASTM D7550 – 09. Standard Test Method for Determination of Ammonium, Alkali and Alkaline Earth Metals in Hydrogen and Other Cell Feed Gases by Ion Chromatography.
- [50] American Society for Testing and Materials. ASTM D7941M – 14. Standard Test Method for Hydrogen Purity Analysis Using a Continuous Wave Cavity Ring – Down Spectroscopy Analyzer.
- [51] The National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Method 6016. Ammonia by IC.
- [52] International Standardization Organization. ISO 23919: 2020. Cigarettes – Determination of Ammonia in Cigarette Mainstream Smoke Using Ion Chromatography.
- [53] Japanese Industry Standards Committee. JIS K0099: 2004. Methods for Determination of Ammonia in Flue Gas.
- [54] Asada T, Oikawa K, Kawata K, Iyobe T, Yamada A. *Anal. Sci.*, **2004**, 20(1): 125 – 128.
- [55] Ministry of Environmental Protection. HJ 533 – 2009. Ambient Air and Exhaust Gas – Determination of Ammonia – Nessler’s Reagent Spectrophotometry(环境保护部. 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法).
- [56] Ministry of Environmental Protection. HJ 534 – 2009. Ambient Air – Determination of Ammonia – Sodium Hypochlorite – Salicylic Acid Spectrophotometry(环境保护部. 环境空气 氨的测定 次氯酸钠 – 水杨酸分光光度法).
- [57] State Environmental Protection Administration of China. GB/T 14669 – 93. Air Quality – Determination of Ammonia – Ion Selective Electrode Method(国家环境保护总局. 空气质量 氨的测定 离子选择电极法).
- [58] Ministry of Ecology and Environment. HJ 1076 – 2019. Ambient Air – Determination of Ammonia, Methylamine, Dimethylamine and Trimethylamine – Ion Chromatography(生态环境部. 环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法).
- [59] Li H H, Yin J W, Wu L K, Zhu Z L, Zhong W Y. *Pract. Prev. Med.* (李红华, 尹江伟, 吴礼康, 朱志良, 钟伟燕. 实用预防医学), **2015**, 22(12): 1517 – 1521.
- [60] Ying B, Li S M, Yue Y L. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (应波, 李淑敏, 岳银玲. 中国卫生检验杂志), **2006**, 16(1): 64 – 65.
- [61] American Society for Testing and Materials. ASTM D7652 – 11. Standard Test Method for Determination of Trace Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, Methyl Mercaptan, Carbon Disulfide and Total Sulfur in Hydrogen Fuel by Gas Chromatography and Sulfur Chemiluminescence Detection.
- [62] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of China. GB/T 11060.1 – 2010. Natural Gas – Determination of Sulfur Compound – Part 1: Determination of Hydrogen Sulfide Content by Iodometric Titration Method(国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 天然气 含硫化化合物的测定 第1部分: 用碘量法测定硫化氢含量).

- [63] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of China. GB/T 11060.2 – 2008. Natural Gas – Determination of Sulfur Compound – Part 2: Determination of Hydrogen Sulfide Content by Methylene Blue Method (质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 天然气 含硫化化合物的测定 第2部分: 用亚甲蓝法测定硫化氢含量).
- [64] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of China. GB/T 11060.3 – 2018. Natural Gas – Determination of Sulfur Compound – Part 3: Determination of Hydrogen Sulfide Content by Lead Acetate Reaction Rate Dual Photo Path Method (国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 天然气 含硫化化合物的测定 第3部分: 用乙酸铅反应速率双光路检测法测定硫化氢含量).
- [65] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of China. GB/T 11060.4 – 2017. Natural Gas – Determination of Sulfur Compound – Part 4: Determination of Total Sulfur Content by Oxidative Microcoulometry Method (国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 天然气 含硫化化合物的测定 第4部分: 用氧化微库仑法测定总硫含量).
- [66] American Society for Testing and Materials. ASTM D6228 – 19. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection.
- [67] Japanese Industry Standards Committee. JIS K0512:1995. Hydrogen.
- [68] Fung Y S, Dao K L. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 315(3): 347 – 355.
- [69] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of China. GB/T 37907 – 2019. Reclaimed Water Quality – Determination of Sulfide and Cyanide – Ion Chromatography (国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 再生水水质 硫化物和氰化物的测定 离子色谱法).
- [70] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of China. GB/T 39305 – 2020. Reclaimed Water Quality – Determination of Fluoride, Chloride, Nitrite, Nitrate, Sulfate – Ion Chromatography (国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根的测定 离子色谱法).
- [71] Liaoning Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision. DB21/T 2974 – 2018. Determination of Total Chlorine and Sulfur in Crude Petroleum and Liquid Petroleum by Oxidative Combustion Followed by Ion Chromatography (辽宁省质量技术监督局. 原油和液体石油产品中总硫和总氯的测定 燃烧氧化 – 离子色谱法).
- [72] Qiao N Q, Yang X, Wang B, Tai W L. *Chem. Eng. Oil Gas* (乔宁强, 杨贤, 王斌, 邵文亮. 石油与天然气化工), **2017**, 46(6): 82 – 85.
- [73] Zhang Y, Fu J, Cao J B, Shen Z, Jiang Z B, Liu L, Zhong L, Cao D D, Yang M D, Li L F, Hu X Y. *Occup. Health* (张妍, 傅佳, 曹建彪, 沈壮, 姜振邦, 刘浏, 钟磊, 曹冬冬, 杨梦迪, 李隆飞, 胡晓宇. 职业与健康), **2017**, 33(15): 2068 – 2070.
- [74] Liu X J, Shen X C, Zhuang Y D, Zhang Y. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (刘献军, 沈晓晨, 庄亚东, 张映. 理化检验 – 化学分册), **2013**, 49(2): 142 – 145.

(责任编辑: 丁 岩)