

质子交换膜燃料电池汽车用氢气 含硫化合物、甲醛和有机卤化物测定

高丽 石小兵

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：燃料氢气，含硫化合物，甲醛，有机卤化物

摘要

本文适用于质子交换膜燃料电池汽车用氢气（GB/T 37244-2018）中含硫化合物、甲醛和有机卤化物的测定；也可用于工业氢、高纯氢和超纯氢中含硫化合物、甲醛和有机卤化物的测定。当样品进样体积为800 mL时，含硫化合物的检测限值低至 $0.01 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol}$ ，甲醛检测限值低至 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol}$ ，一氯甲烷等卤化物检测限值低至 $0.5 \times 10^{-3} \mu\text{mol/mol}$ 。

建立的燃料电池用氢质量分析系统实现：（1）方法的检出限和测定范围满足工作要求；（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

1. 引言

由于氢燃料在减排方面具有较大的潜力，氢能及燃料电池汽车技术受到了全球范围内的广泛关注，我国也将其列为战略性新兴产业予以扶持，已经形成了珠三角、长三角和京津冀等多个规模示范区和产业聚集地。随着质子交换膜燃料电池（PEMFC）汽车的发展，人们越来越关注燃料电池用氢质量对燃料电池性能的影响。经研究表明，氢气中的CO、CO₂、NH₃以及含硫化合物等杂质会对PEMFC的性能造成严重的损害并降低其使用寿命。

作为氢燃料电池的能量来源，氢气的纯度及杂质含量都极大地影响着电池的寿命，效率和安全等性能，准确测定燃料氢气的纯度和杂质含量是极其重要的。为此，赛默飞采用低温富集技术与带硫化学发光检测器（SCD）的气相色谱仪联用的方法进行氢气中硫化物的准确测量；采用预富集技术和气相色谱—质谱仪器联用的方式测量氢气中甲醛和卤化物等杂质组分，建立燃料电池用氢质量分析方案，以降低检验成本，提高检测效率。

2. 仪器和设备

2.1 预浓缩仪：

Markes Multi Gas UNITY-xr

Multi Gas CIA advantage-xr (电子制冷)

2.2 气相色谱质谱仪：

样品流经管路材质均应经过惰性化处理

Trace 1610, ISQ7610, SCD 硫化学发光检测器

色谱柱：长60 m，内径0.32 mm，膜厚5 μm ，内覆100%二甲基聚硅氧烷

连接柱：用作微板流控装置与硫化学发光检测器和质谱检测器之间

2.3 气体稀释仪：

Markes SD 7000，管路均经过惰性化处理

2.4 标气

标气组成及浓度信息见表1。

表1 气体标准物质组成

样品编号	组分名称	摩尔分数 ($\mu\text{mol/mol}$)	
含硫 化合物	S1 (7组 分)	硫化氢	0.9890
		羰基硫	1.0000
		乙硫醇	0.9950
		二甲基硫醚	0.9930
		二硫化碳	0.9980
		噻吩	0.9920
		二甲基二硫醚	1.0000
甲醛 有机卤 化物	S2 (9组 分)	氮气	平衡
		甲醛	0.960
		一氯甲烷	0.977
		溴甲烷	1.000
		三氯一氟甲烷	0.998
		二氯甲烷	0.983
		顺-1,2-二氯乙烯	1.010
		三氯甲烷	0.996
		四氯乙烯	1.010
氯苯	1.010		
氮气	平衡		

2.5 分析条件

样品预浓缩、气相色谱质谱分析条件见表2。

表2 典型分析条件

参数	条件
样品预浓缩	
罐采样仪器	Markes Multi Gas CIA advantage-xr
取样体积	最高为800 mL
热脱附仪器	Markes Multi Gas UNITY-xr
气路温度	120°C
采样速率	50 mL/min
采样后	
气路吹扫清洗	以50 mL/min 的速率持续4 min
冷阱吹扫清洗	以50 mL/min 的速率持续1 min
色谱柱升温程序	
初始温度	40°C
平衡时间	1 min
初温停留时间	5 min
升温速率1	10°C/min
温度1	100°C
保持时间1	1 min
升温速率2	20°C/min
最终温度	220°C
终温停留时间	2 min
检测器	
硫化学发光检测器 (SCD)	
Top Heater	700°C
Bottom heater	950°C
Base	350°C
氢气流量	Base, 12 mL/min Top, 130 mL/min
Base PC (He)	25kPa (~40 mL/min)
氧气流速	30 mL/min
Furnace vac.	<300 Torr
Cell vac.	<50 Torr
质谱 (MS)	
采集模式	SIM/SCAN
扫描范围	29,30,33 m/z-200 m/z
MS离子源	280°C
传输线	250°C
载气	高纯氦气
流速	6 mL/min

表3 甲醛和有机卤化物定性离子和定量离子

组分名称	定性离子	定量离子
氯甲烷	52.0	50
溴甲烷	96.0	95
三氯一氟甲烷	103.0	102
二氯甲烷	84.0	49
顺-1,2-二氯乙烯	63.0	61
三氯甲烷	85.0	83
四氯乙烯	129.0	166
氯苯	77	112
甲醛	29	30

注意：甲醛：采集SIM模式，定性离子29，定量离子30。

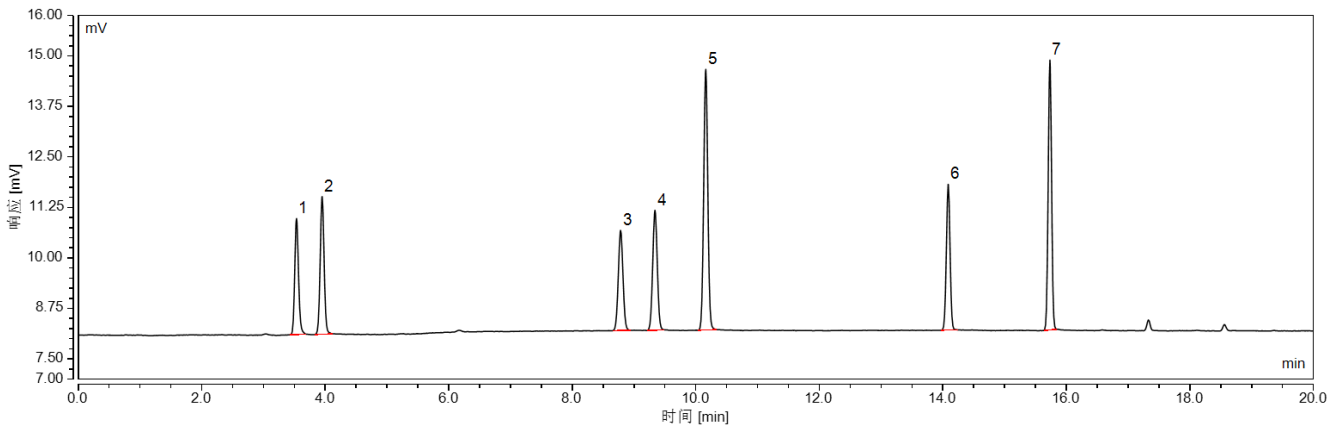
有机卤化物：采集SCAN模式，定量选用如表3定量离子。

3. 结果与讨论

3.1 含硫化物

配制摩尔分数在0.1 nmol/mol~10 nmol/mol 范围内7个混合硫化物校正样品，各样品浓度分别为10, 4, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1 nmol/mol，依次对校正样品进行测定，典型色谱图见图1，绘制校正曲线见图2，其校正曲线相关系数均大于0.995，计算校正系数、RF等见表4。

用气体稀释仪配制摩尔分数10 nmol/mol校正样品。当校正样品浓度在10 nmol/mol~0.1 nmol/mol时，预浓缩仪进样体积分别为800 mL，320 mL，160 mL，80 mL，40 mL，16 mL，8 mL。

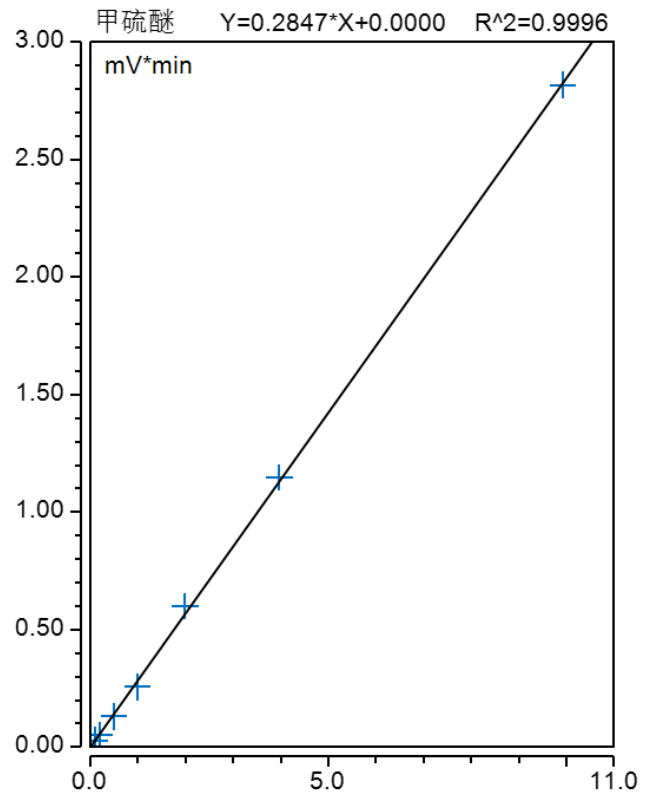
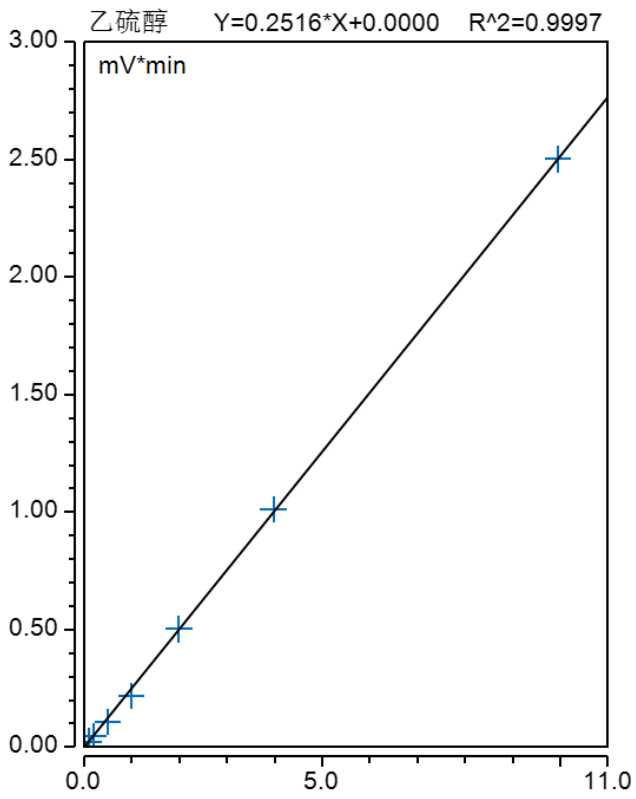
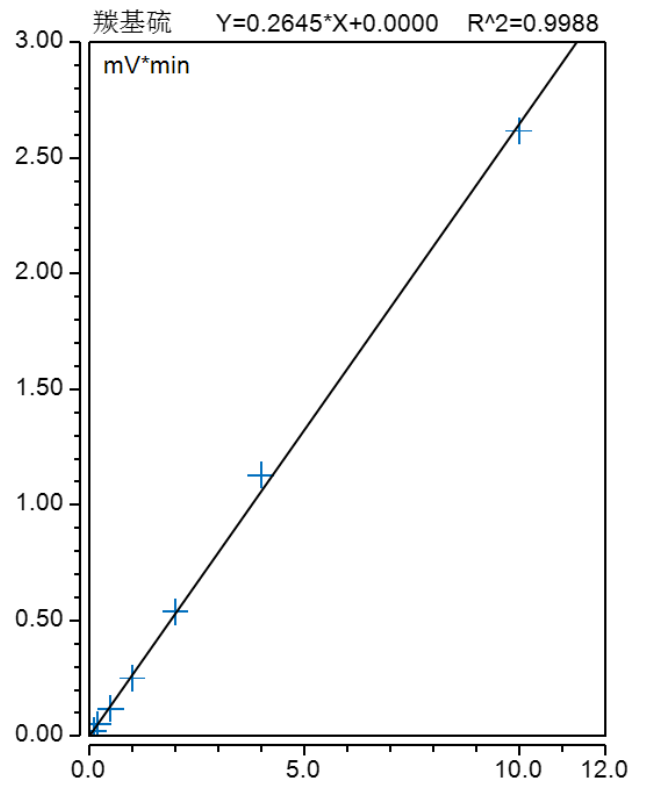
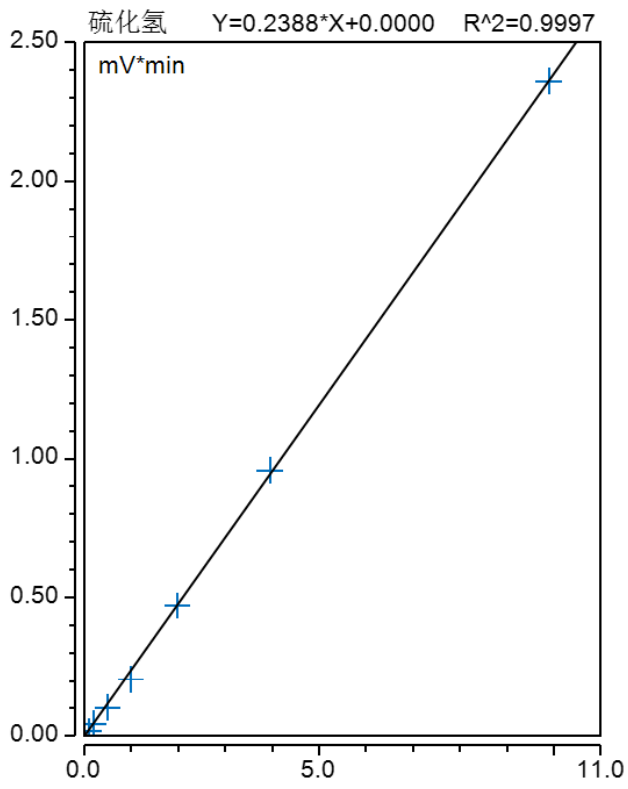


1-硫化氢；2-羰基硫化物；3-乙硫醇；4-甲硫醚；5-二硫化碳；6-噻吩；7-二甲基二硫醚

图1 硫化物分析典型色谱图

表4 硫化物线性相关系数

组分	拟合校正曲线	相关系数 R ²	RRF %	RF	RF RSD %
	(强制过原点)	R ² > 0.995	各组分相对二甲硫醚相对响应因子的相对偏差	(平均响应因子) 取7个浓度点	要求 RSD% < 30%
硫化氢	Y=0.2388*X+0.0000	0.9997	8.46	0.2209	9.56
羰基硫	Y=0.2645*X+0.0000	0.9988	6.77	0.2565	6.99
乙硫醇	Y=0.2516*X+0.0000	0.9997	3.52	0.2352	7.29
二甲基硫醚	Y=0.2847*X+0.0000	0.9996	0.00	0.2774	5.81
二硫化碳	Y=0.5489*X+0.0000	0.9995	8.72	0.5643	10.00
噻吩	Y=0.2811*X+0.0000	0.9998	5.63	0.2752	5.12
二甲基二硫醚	Y=0.4711*X+0.0000	0.9993	6.40	0.4703	6.59



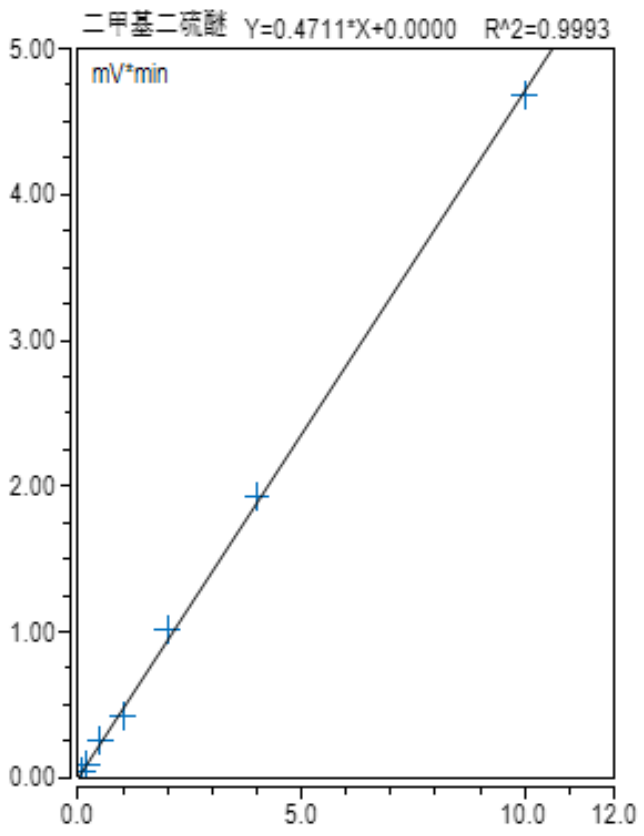
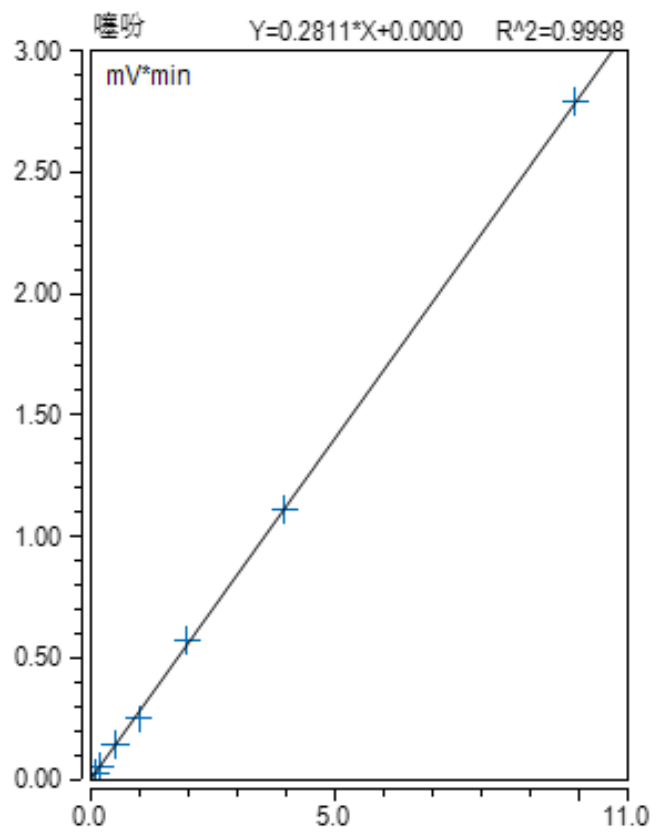
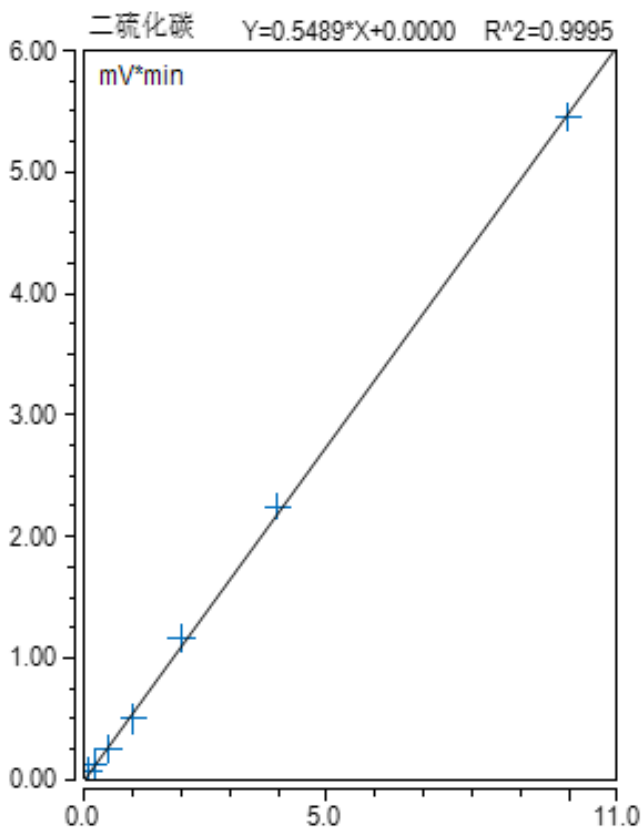
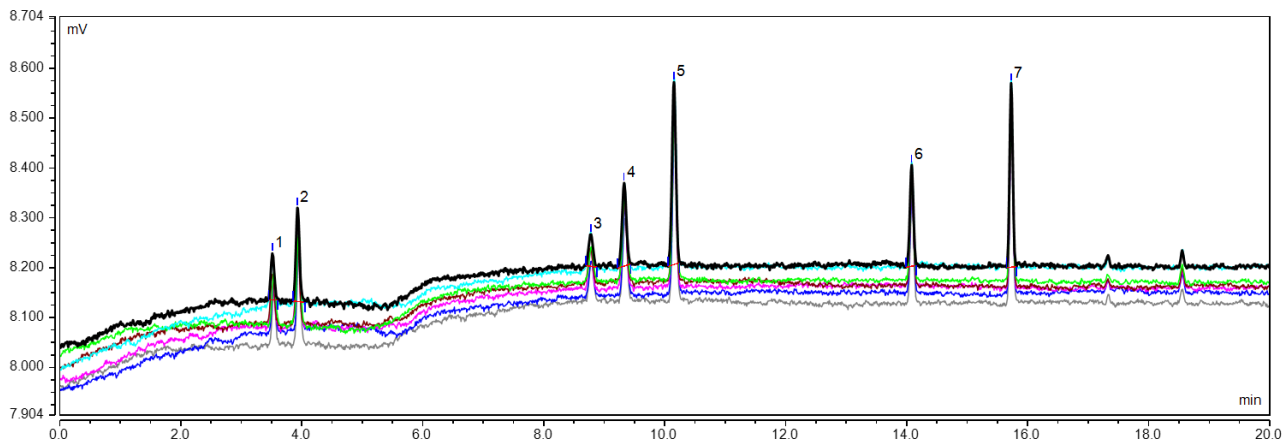


图2 硫化物多浓度点校正曲线 (0.1-10 ppb)

重复性

用气体稀释仪配制摩尔分数0.5 nmol/mol校正样品，预浓缩仪进样体积为80 mL，对摩尔分数为0.05 nmol/mol混合硫化物标气连续测定7次，硫化物各组分RSD均小于5%，7针标气叠加谱图见图3，重复性测试结果见表5。



1-硫化氢；2-羰基硫化物；3-乙硫醇；4-甲硫醚；5-二硫化碳；6-噻吩；7-二甲基二硫醚

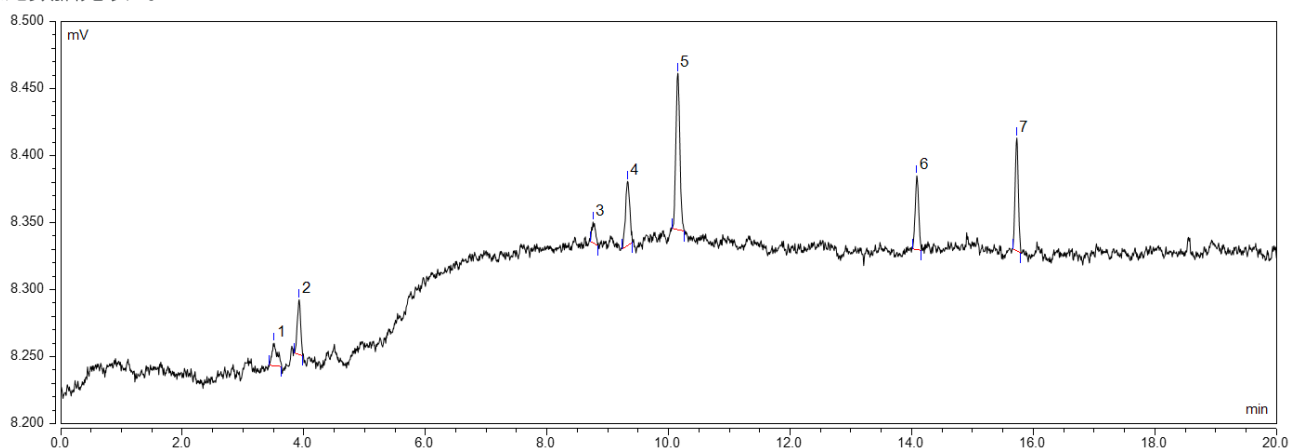
图3 0.05 ppb硫化物组分7针叠加色谱图

表5 硫化物各组分重复性测试结果

组分名	峰面积响应值 (mV*min)							RSD %
	1	2	3	4	5	6	7	
硫化氢	0.0072	0.0070	0.0071	0.0074	0.0077	0.0072	0.0066	4.74
羰基硫	0.0141	0.0136	0.0137	0.0122	0.0140	0.0140	0.0138	4.81
乙硫醇	0.0070	0.0069	0.0066	0.0065	0.0065	0.0068	0.0061	4.59
甲硫醚	0.0140	0.0148	0.0150	0.0140	0.0142	0.0149	0.0143	2.98
二硫化碳	0.0289	0.0293	0.0295	0.0281	0.0273	0.0294	0.0280	2.96
噻吩	0.0147	0.0143	0.0139	0.0144	0.0141	0.0146	0.0141	2.02
二甲基二硫醚	0.0249	0.0242	0.0232	0.0239	0.0227	0.0234	0.0233	3.10

检出限测试

用气体稀释仪配制摩尔分数0.5 nmol/mol校正样品，预浓缩仪进样体积为16 mL，标样组分浓度0.01 nmol/mol，谱图见图4，各组分信噪比数据见表6。



1-硫化氢；2-羰基硫；3-乙硫醇；4-甲硫醚；5-二硫化碳；6-噻吩；7-二甲基二硫醚

图4 硫化物检出限测试谱图

表6 硫化物各组分检出限信噪比数据

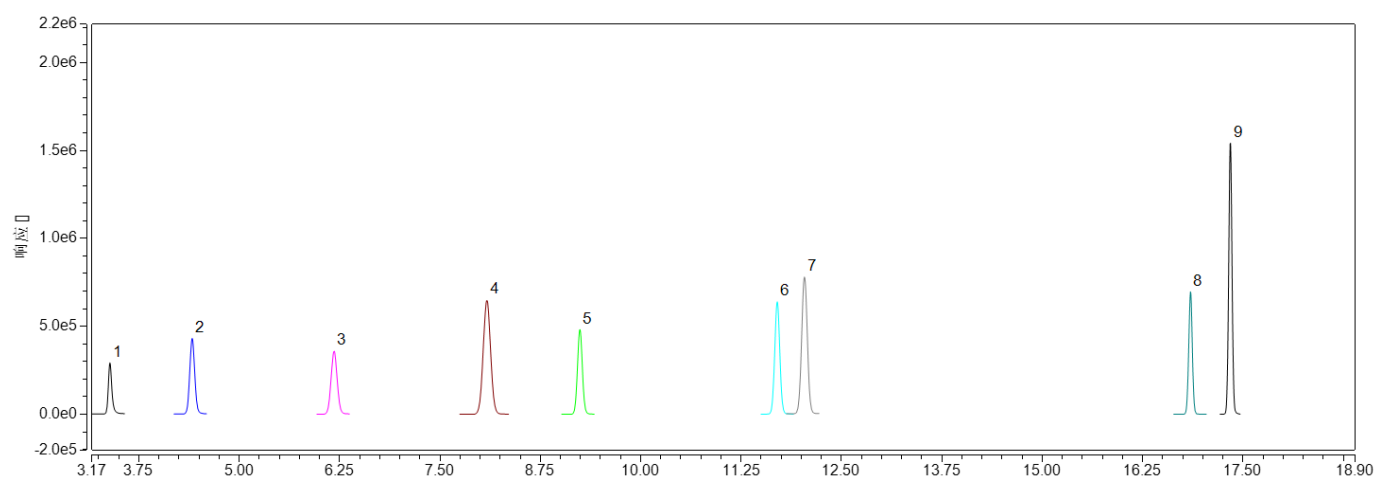
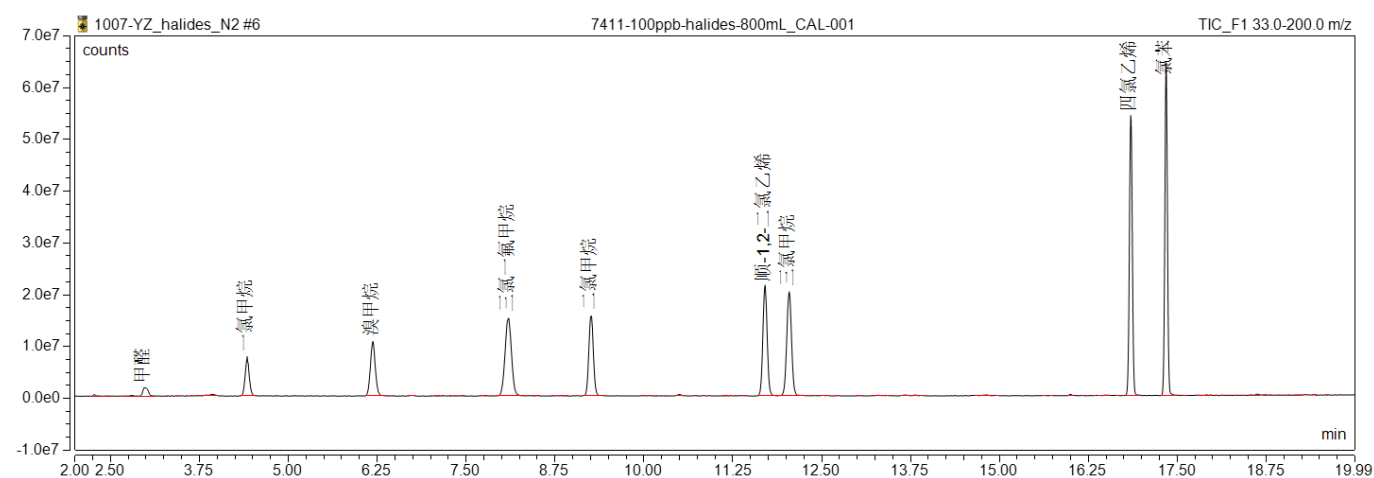
组分	检出限 nmol/mol	S/N
硫化氢	0.0099	2.1
羰基硫	0.0100	4.2
乙硫醇	0.0100	2.9
甲硫醚	0.0099	8.3
二硫化碳	0.0100	18.5
噻吩	0.0099	6.6
二甲基二硫醚	0.0100	10.5

3.2 甲醛、有机卤化物

甲醛：配制摩尔分数 在400 nmol/mol ~ 1 nmol/mol 范围内8点校正样品。摩尔分数分别为400, 200, 100, 40, 20, 10, 5, 1 nmol/mol;

有机卤化物：配制摩尔分数 在1 nmol/mol ~ 100 nmol/mol 范围内7点校正样品，摩尔分数分别为100, 50, 20, 10, 8, 5, 1 nmol/mol。

用气体稀释仪配制摩尔分数100 nmol/mol校正样品。当校正样品浓度在100 nmol/mol ~ 1 nmol/mol时，预浓缩仪进样体积分别为800 mL, 400 mL, 160 mL, 80 mL, 64 mL, 40 mL, 8 mL。采用GC-MS, SIM扫描模式，按照本文实验条件进行分析测定，典型色谱图见图5，绘制校正曲线见图6，计算校正系数等见表7。

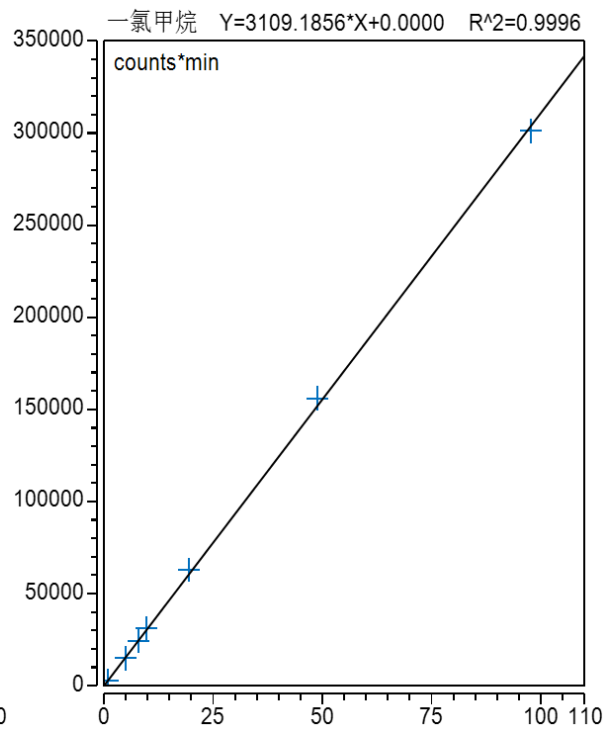
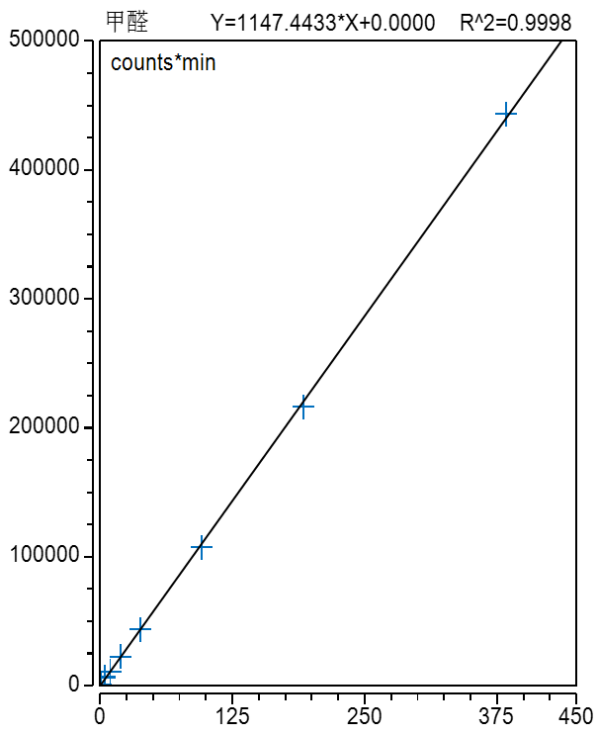


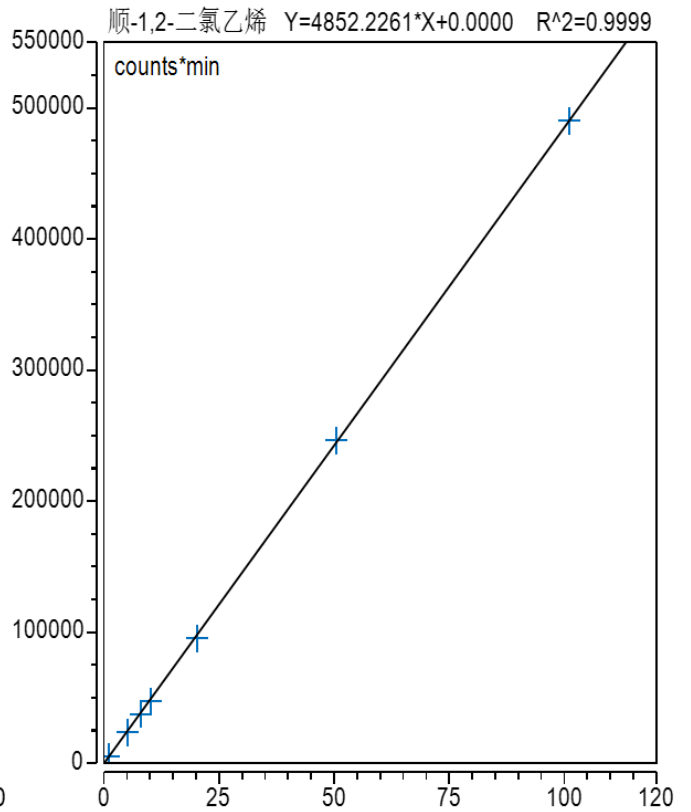
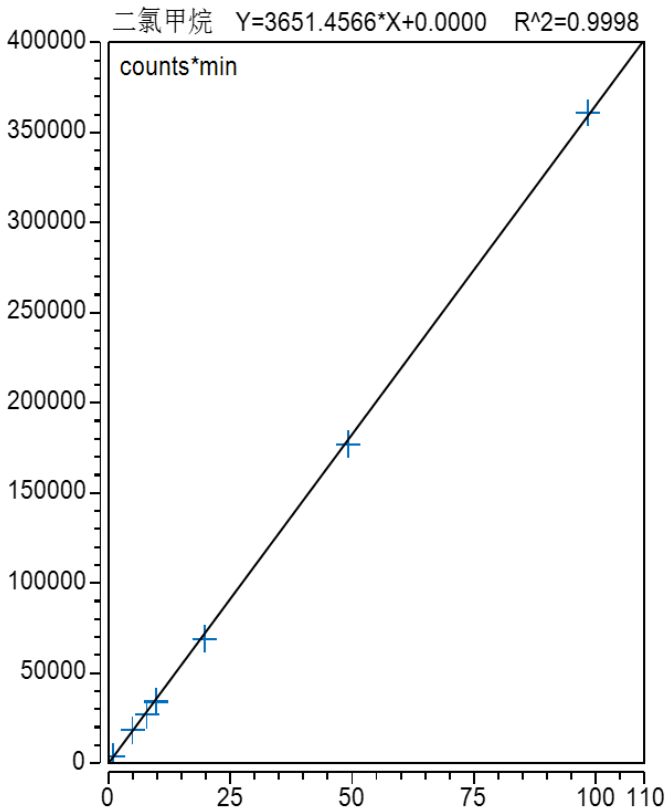
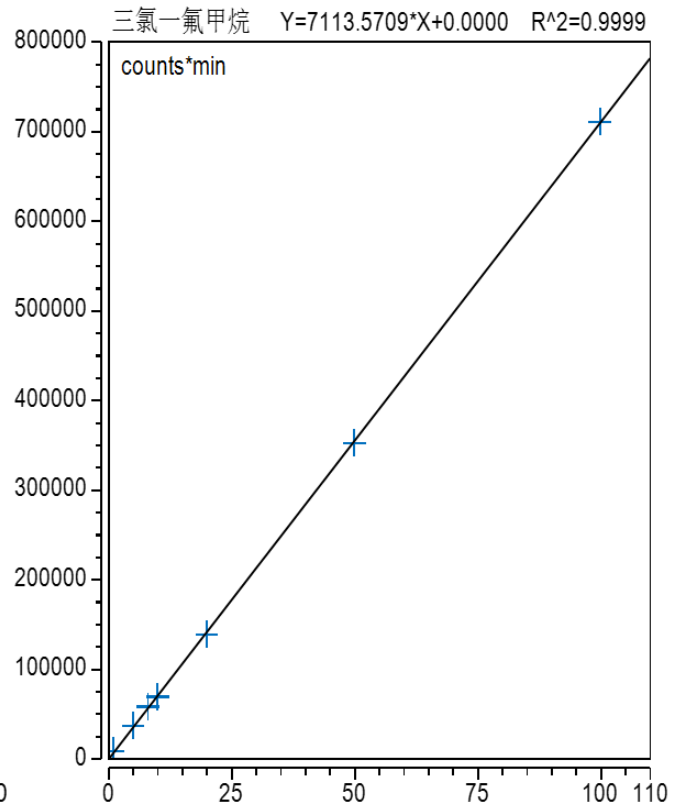
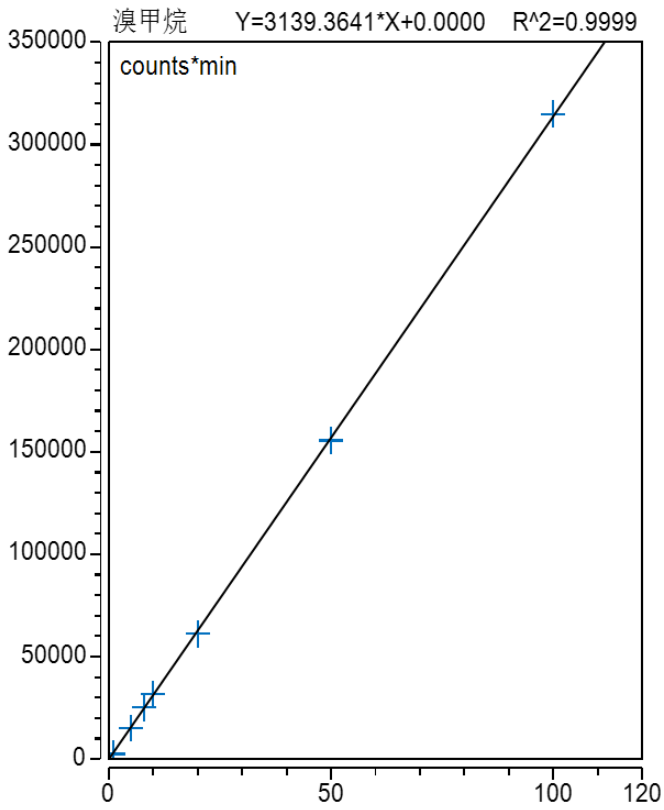
1-甲醛；2-一氯甲烷；3-溴甲烷；4-三氯一氟甲烷；5-二氯甲烷；6-顺-1,2-二氯乙烯；7-三氯甲烷；8-四氯乙烯；9-氯苯

图5 甲醛、有机卤化物TIC图和定量通道谱图

表7 甲醛、有机卤化物线性相关系数

组分	拟合校正曲线方程	相关系数	各组分 RF 的RSD %
	(强制过原点)	要求> 0.995	要求< 30%
甲醛	$Y=1151.8661*X+0.0000$	0.9998	8.05
一氯甲烷	$Y=3109.1856*X+0.0000$	0.9996	7.18
溴甲烷	$Y=3139.3642*X+0.0000$	0.9999	8.27
三氯一氟甲烷	$Y=7113.5709*X+0.0000$	0.9999	9.47
二氯甲烷	$Y=3651.4566*X+0.0000$	0.9998	3.12
顺-1,2-二氯乙烯	$Y=4852.2261*X+0.0000$	0.9999	3.22
三氯甲烷	$Y=6486.5905*X+0.0000$	0.9999	3.48
四氯乙烯	$Y=4114.8094*X+0.0000$	0.9985	10.73
氯苯	$Y=8018.8238*X+0.0000$	0.9991	9.18





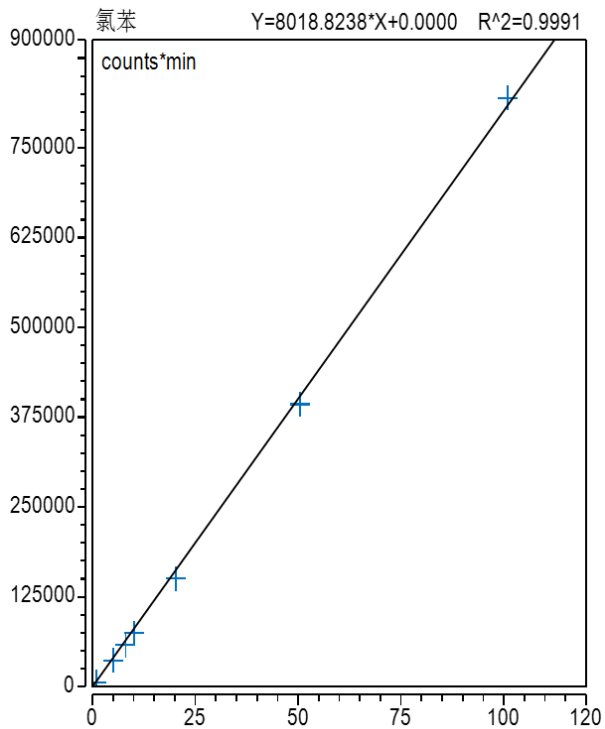
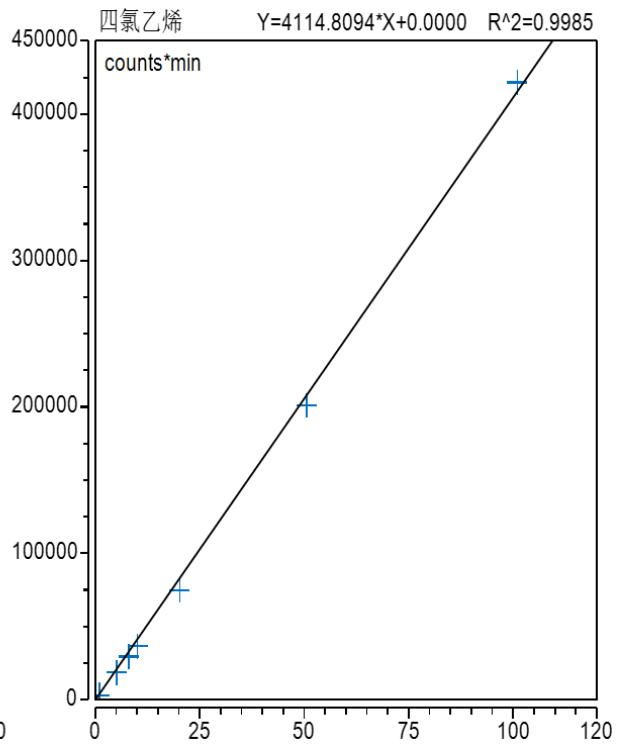
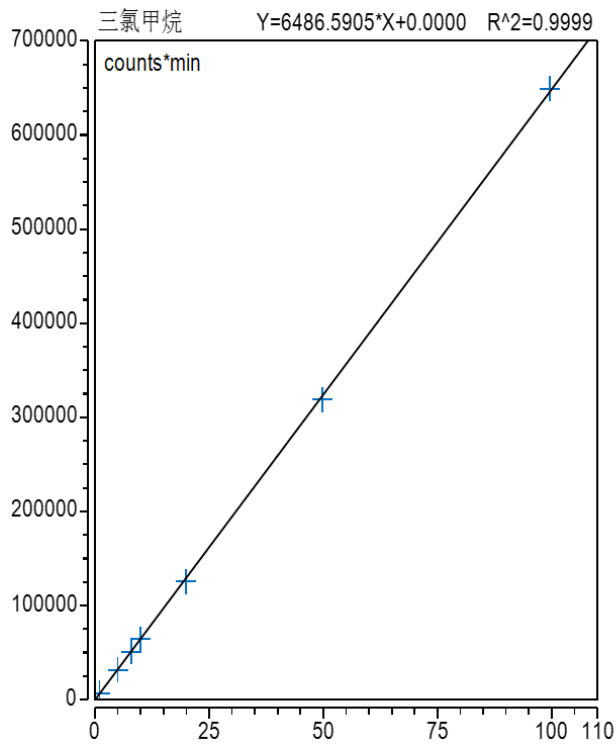


图6 甲醛 (1-400 ppb)、有机卤化物 (1-100 ppb) 多浓度点校正曲线

重复性

配制摩尔分数为100 nmol/mol混合甲醛、有机卤化物标准气体，进样体积为8 mL，配制成摩尔分数为1 nmol/mol甲醛、有机卤化物标准气体，连续测定7次，所有组分的RSD <3.17%。7针标气叠加谱图见图7，重复性测试结果见表8。

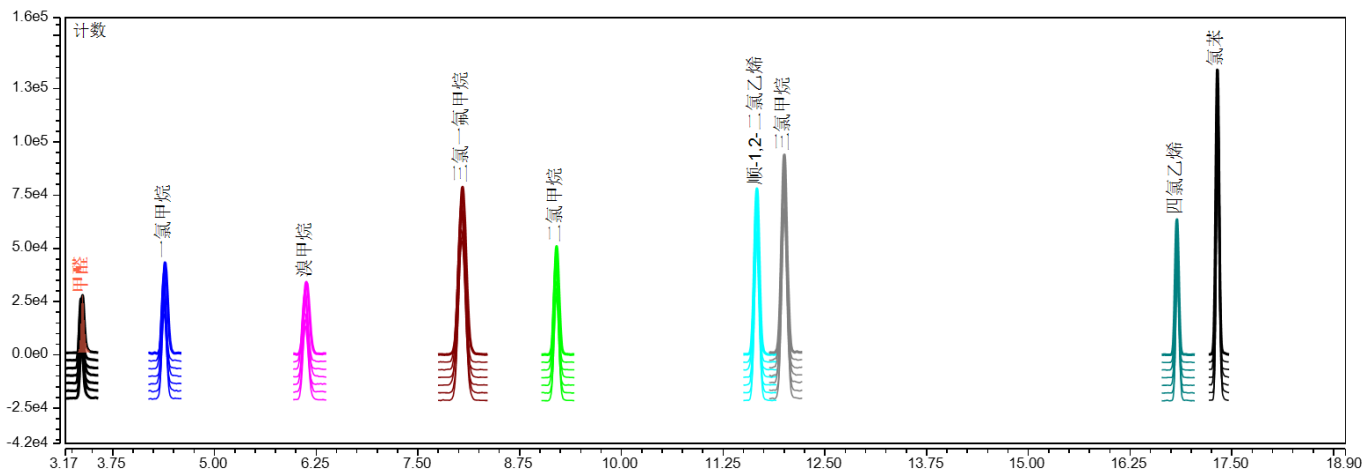


图7 1 ppb甲醛、有机卤化物组分7针叠加色谱图

表8 甲醛、有机卤化物各组分重复性测试结果

组分名	峰面积响应值 (counts*min)							RSD %
	1	2	3	4	5	6	7	
甲醛	1115	1121	1108	1135	1136	1140	1105	1.27
一氯甲烷	2739	2729	2775	2816	2872	2890	2976	3.17
溴甲烷	2713	2769	2690	2848	2766	2740	2820	2.03
三氯一氟甲烷	7949	7861	7896	8160	7895	7982	8149	1.54
二氯甲烷	3450	3357	3469	3517	3497	3414	3525	1.74
顺-1,2-二氯乙烯	5458	5293	5209	5491	5427	5459	5622	2.49
三氯甲烷	7130	6987	7114	7330	7160	7102	7304	1.67
四氯乙烯	3163	3222	3180	3235	3206	3092	3272	1.82
氯苯	6401	6346	6449	6508	6564	6490	6584	1.32

检出限测试

配制10 nmol/mol的混合甲醛、有机卤化物标准气体，进样体积为8 mL，配制成摩尔分数为0.1 nmol/mol甲醛、有机卤化物标准气体，进样后考察甲醛的信噪比。甲醛的TIC图见图8，甲醛信噪比数据见表9。

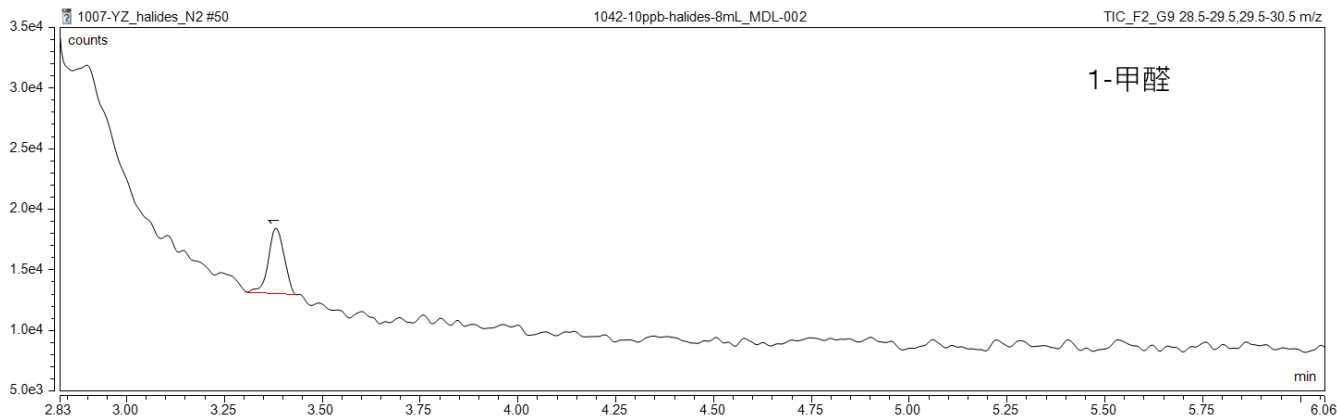
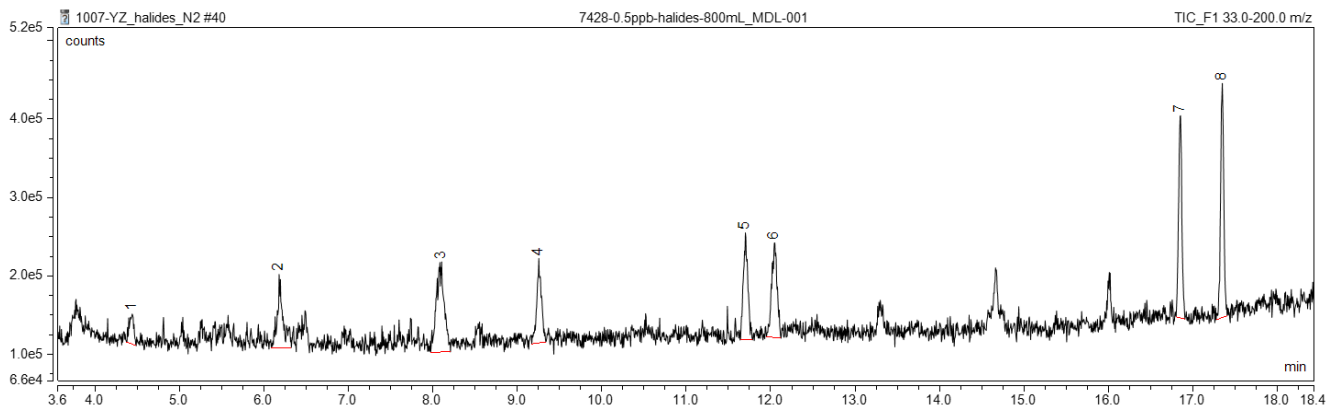


图8 甲醛检出限测试TIC图

表9 甲醛组分检出限信噪比数据

组分	检出限 nmol/mol	S/N
甲醛	0.0960	5.2

用稀释仪二次稀释后配制0.5 nmol/mol的混合有机卤化物标准气体，进样体积为800 mL，进样后考察有机卤化物的信噪比。有机卤化物的TIC见图9，有机卤化物信噪比数据见表10。



1-一氯甲烷; 2-溴甲烷; 3-三氯一氟甲烷; 4-二氯甲烷; 5-顺-1,2-二氯乙烯; 6-三氯甲烷; 7-四氯乙烯; 8-氯苯

图9 有机卤化物检出限测试TIC图

表10 有机卤化物各组分检出限信噪比数据

组分	检出限 nmol/mol	S/N
一氯甲烷	0.4885	1.5
溴甲烷	0.5000	3.8
三氯一氟甲烷	0.4990	5.9
二氯甲烷	0.4915	4.8
顺-1,2-二氯乙烯	0.5050	5.3
三氯甲烷	0.4980	6.8
四氯乙烯	0.5050	15.7
氯苯	0.5050	15.1

4. 结论

本文采用Thermo Scientific™ ISQ 7610气质联用仪，SCD检测器结合Markes Multi Gas UNITY-xr，Multi Gas CIA advantage-xr预浓缩仪分析质子交换膜燃料电池汽车用氢气中含硫化物、甲醛和有机卤化物，在目标物浓度0.1 ppb-10 ppb的线性范围内，7种含硫化物相关系数均大于0.995，甲醛浓度1-400 ppb的线性范围内，相关系数为0.9998、有机卤化物浓度在1-100 ppb的线性范围内，8种有机卤化物相关系数均大于0.995。满足GB/T 37244-2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》和团标T/CECA-G 0180—2022《氢气中含硫化物、甲醛和有机卤化物的测定预浓缩/气相色谱-硫化学发光和质谱检测法》对校准曲线相关系数、检出限的要求。本文方法操作简单，灵敏度高、能够满足质子交换膜燃料电池汽车用氢气对杂质的分析需求。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific