

质子交换膜燃料电池汽车用氢气中氨氫氮、一氧化碳、二氧化碳和烃类杂质的测定 气相色谱法

高丽 石小兵

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：质子交换膜燃料电池汽车，氢气，氨氫氮，一氧化碳，二氧化碳，烃类，气相色谱法

摘要

本方案配置 1 台 GC 完成质子交换膜燃料电池汽车用氢气(GB/T 37244) 中杂质的测定，实现一次进样，燃料氢中一氧化碳、二氧化碳、氨氫氮和烃类组分的检测，仪器操作简单，性价比高。

1. 引言

氢能因为其具有绿色无污染、零排放等优势，已成为我国实现 2060 年“碳中和”目标的重要组成部分。以氢气为燃料的质子交换膜燃料电池汽车（PEMFCV）因具有冷启动快、工作温度低、高功率密度等特点，而受到广泛关注。氢燃料电池汽车的研发和应用是我国氢能利用的重点应用产业，而氢气质量是确保燃料电池正常运行的关键因素之一。作为燃料电池能量来源的氢气主要来自工业副产氢、电解制氢、化工原料制氢和化石能源制氢。不同生产方式制取的氢气不可避免地会产生相应的杂质组分，会对燃料电池的性能和寿命产生不同程度的影响。经过近十几年探索和验证，我们了解到二氧化碳、甲烷、氨、氫、氮等杂质组分会降低氢气的分压，导致燃料电池局部氢气供应不足，可能造成电池反极并发生腐蚀现象。一氧化碳会占据 PEM 催化剂的活性位而阻碍氢气在催化剂上的吸附，降低氢气电离出质子的速率，严重时会导致催化剂完全失活。不同种类的硫化物如硫化氢、羰基硫、二氧化硫、硫醇、硫醚等都会对 PEMFC 阴极催化剂产生不可逆的毒化作用等等。

综上，氢气的纯度及杂质含量会对 PEMFC 的性能造成严重的损害并降低其使用寿命、影响效率和安全等，因而，准确而快速的测定燃料氢气的纯度和杂质含量是极其重要的。

2. 仪器和设备

2.1 气相色谱仪

仪器配置情况见表 1。

表 1 气相色谱仪仪器配置

Thermo GC-PDHID-TCD-FID 系统配置	
阀系统	10 通吹扫阀，6 通进样阀，4 通吹扫阀定量环 0.25 mL、1 mL
分析柱	4 根毛细管色谱柱，分别为 TG-Bond Q、TG-Bond MS-5A 和 TG-Bond/Al ₂ O ₃ ；填充柱 3 根，分别为 PP-N 柱和 MS-5A
检测器	脉冲放电氫离子化检测器（PDHID） 热导检测器（TCD） 氢火焰离子化检测器（FID）

2.2 气体稀释仪

2.3 标气

标气组成及浓度信息见表 2。

表 2 气体标准物质组成

样品编号	组分名称	摩尔分数 ($\mu\text{mol/mol}$)
S1	氦	602
	氩	201
	氮	201
	氧	50.7
	氢气	余
S2	一氧化碳	2.0
	二氧化碳	10.3
	氢气	余
S3	甲烷	5.3
	乙烷	2.1
	丙烷	2.0
	丁烷	2.1
	戊烷	2.1
	己烷	2.0
	苯	2.2
	甲苯	2.1
	氢气	余

2.4 分析条件

气相色谱典型分析条件见表 3。

表 3 典型色谱操作条件

参数	条件
柱温	
初始温度	90°C
平衡时间	0.5 min
初温停留时间	3.5 min
升温速率	25°C /min
终温	190°C
保持时间	8.5 min
辅助阀箱温度	50°C
第二柱温箱温度	90°C
检测器	
氦离子化检测器 (PDD)	
检测器温度	150°C
载气	高纯氮
载气压力	415 kPa
热导检测器 (TCD)	
检测器温度	200°C
热丝温度	300°C
载气	高纯氮
参比气流量	1 mL/min
载气压力 1	120 kPa
载气压力 2	99 kPa
氢火焰检测器 (FID)	
检测器温度	200°C
载气及流量	高纯氢气, 9 mL/min
氢气	30 mL/min
空气	350 mL/min
尾吹	高纯氮, 30 mL/min

3. 结果与讨论

3.1 氦中微量一氧化碳和二氧化碳分析

用气体标准样品或通过气体稀释仪将一氧化碳和二氧化碳标气稀释至 0.05 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 10 $\mu\text{mol/mol}$ 范围内的 8 个浓度级别, 进行检测并绘制多点校正曲线(强制过原点), PDD 流路典型样品色谱图见图 1, 绘制校正曲线见图 2, 测试校正曲线相关系数分别是 0.9999 和 0.9992。

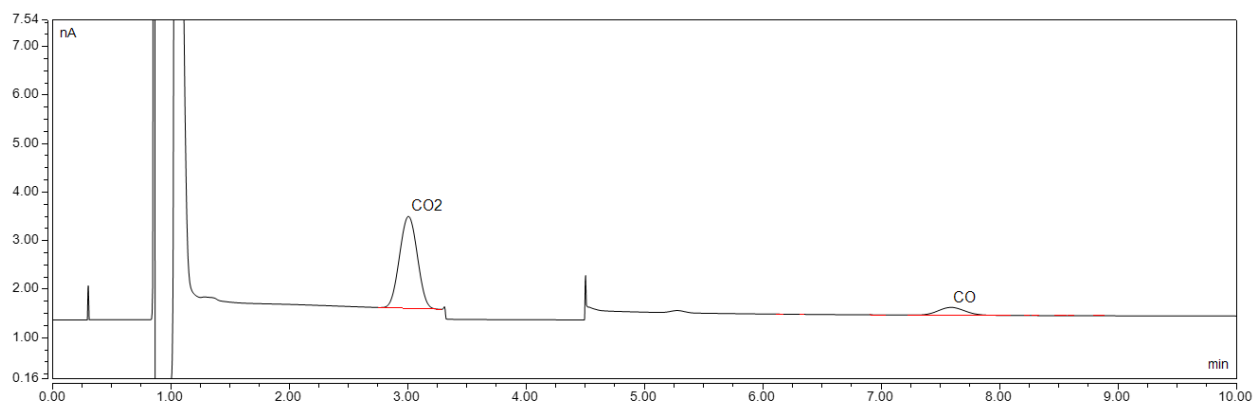


图 1 一氧化碳和二氧化碳分析 (PDD 流路) 典型色谱图

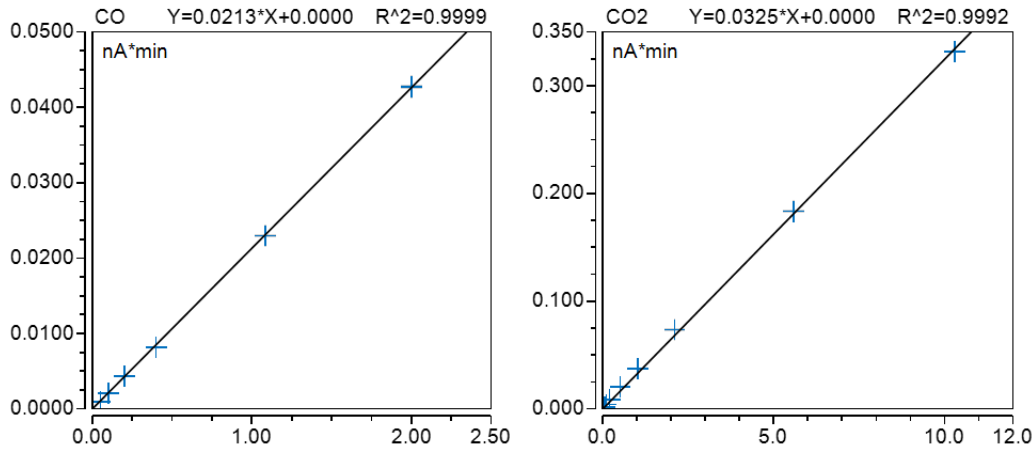


图2 一氧化碳和二氧化碳多浓度点校正曲线

方法精密度及回收率测试

用气体标准样品或通过气体稀释仪配置的校正样品置换管路（不少于 60s）后开始检测，平行测定至少两次，直至相邻两次测定组分的色谱峰面积响应值相对偏差不大于 5%，取其平均值分别按多点校正曲线和单点外标法（单点测试标气组分浓度：一氧化碳 0.2 ppm，二氧化碳 1.0 ppm）去计算一氧化碳和二氧化碳的含量和回收率（要求回收率 >70%），计算结果见表 4。

表 4 样品组分精密度及回收率测试结果

组分	标准值 μmol/mol	次数	峰面积响应 nA*sec	相对标准偏差%	多点校正曲线法		单点外标法	
					平均计算值 μmol/mol	回收率% (平均计算值/标准值*100)	平均计算值 μmol/mol	回收率% (平均计算值/标准值*100)
二氧化碳	10.3000	1	19.8799	0.08%	10.2113	99.14%	9.2104	89.42%
		2	19.9012					
	5.5790	1	11.0208	0.24%	5.6480	101.24%	5.0944	91.31%
		2	10.9828					
	2.1000	1	4.3904	0.46%	2.2613	107.68%	2.0397	97.13%
		2	4.4192					
	1.0360	1	2.2345	0.18%	1.1486	110.86%	1.0360	100.00%
		2	2.2402					
	0.5100	1	1.2222	0.10%	0.6280	123.13%	0.5664	111.06%
		2	1.2240					
0.2020	1	0.4966	1.01%	0.2568	127.10%	0.2316	114.65%	
	2	0.5037						
0.1008	1	0.2438	0.14%	0.1253	124.26%	0.1130	112.10%	
	2	0.2442						
0.0506	1	0.1156	4.64%	0.0575	113.54%	0.0518	102.37%	
	2	0.1083						
一氧化碳	2.0000	1	2.5730	0.48%	2.0064	100.32%	1.9935	99.68%
		2	2.5557					
	1.0830	1	1.3795	0.20%	1.0779	99.53%	1.0709	98.88%
		2	1.3757					
	0.3981	1	0.4906	0.43%	0.3827	96.14%	0.3803	95.53%
		2	0.4876					
	0.2012	1	0.2585	0.16%	0.2025	100.66%	0.2012	100.02%
		2	0.2591					
	0.0990	1	0.1227	1.23%	0.0952	96.13%	0.0946	95.53%
		2	0.1206					
0.0508	1	0.0588	0.13%	0.0460	90.45%	0.0457	89.86%	
	2	0.0587						

重复性及检出限测试

用气体稀释仪配制 0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 的样品，平行测定至少 10 次，计算 10 针样品峰面积的相对标准偏差分别为 3.78% 和 7.55%。样品叠加色谱图见图 3。

使用 0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 样品的检测结果，根据 $S/N = 3$ 计算方法检出限 (MDL)，结果列于表 5 中。从表中可以看出，2 种杂质的检出限均低于 20 ppb。

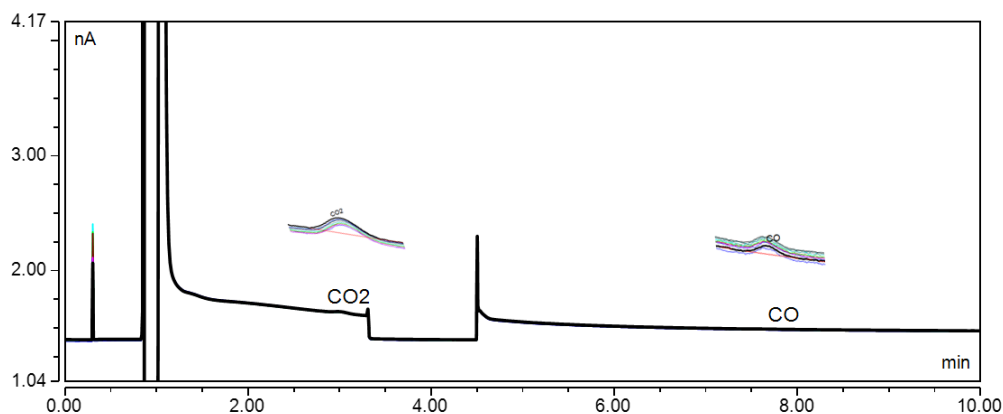


图 3 一氧化碳和二氧化碳检出限测试谱图

表 5 样品组分低浓度点连续 10 针进样重复性及检出限测试结果

组分	峰面积相对标准偏差 RSD% (n=10)	信噪比 S/N	检出限 $\mu\text{mol/mol}$
二氧化碳	3.78%	15.2	0.010
一氧化碳	7.55%	9.8	0.017

3.2 氢中烃类组分分析

用气体标准样品或通过气体稀释仪将烃类标气分别稀释至 6 个浓度级别，甲烷 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 5.3 $\mu\text{mol/mol}$ 之间，其他烃组分 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 2 $\mu\text{mol/mol}$ 之间，并进行标准曲线测定（强制过原点）。烃类组分典型色谱图见图 4，绘制校正曲线的线性相关系数均大于 0.9992。

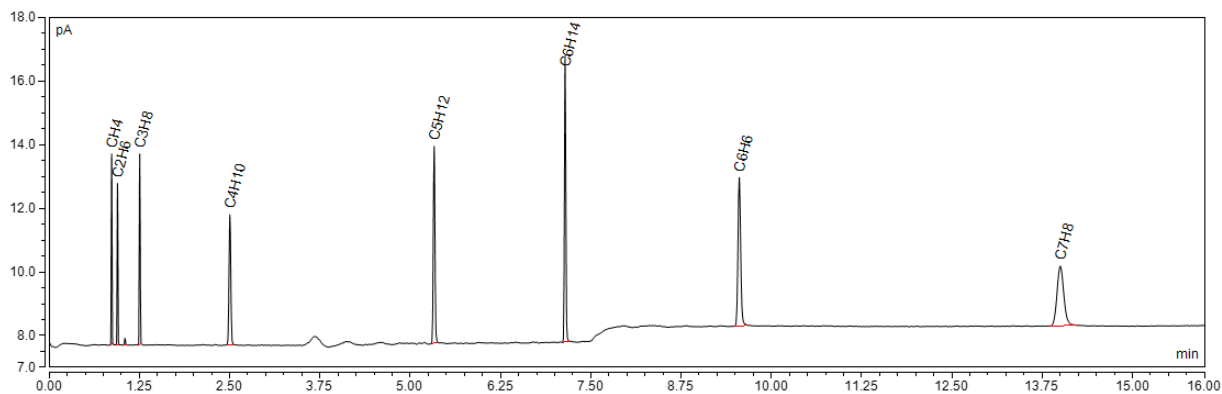


图 4 烃类组分 (FID 流路) 典型色谱图

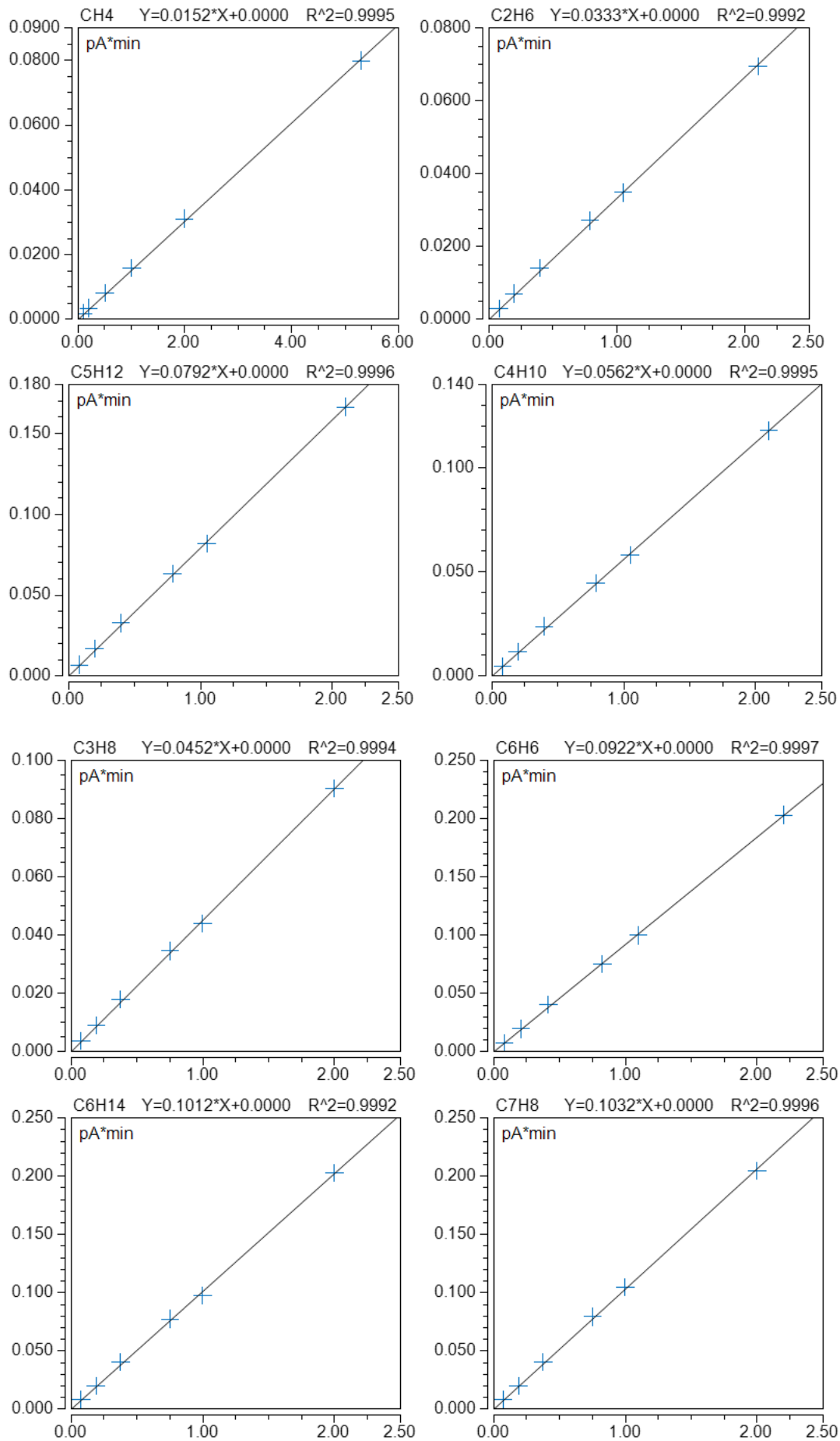


图 5 烃类组分多浓度点校正曲线

方法精密度及回收率测试

用气体标准样品或通过气体稀释仪配置的校正样品置换管路（不少于 60s）后开始检测，平行测定至少两次，直至相邻两次测定组分的色谱峰面积响应值相对偏差不大于 5%，取其平均值分别按多点校正曲线法和单点外标法（单点测试标气：甲烷 5.3 ppm，其余烃组分约 2.0 ppm）去计算样品含量和回收率（要求回收率 >70%），计算结果见表 6。

表 6 样品组分精密度及回收率测试结果

组分	标准值 μmol/mol	峰面积相对 标准偏差%	多点校正曲线法		单点外标法	
			平均计算值 μmol/mol	回收率%（平均计算 值/标准值*100）	平均计算值 μmol/mol	回收率%（平均计算 值/标准值*100）
甲烷	5.3000	0.96%	5.3369	100.70%	5.3356	100.67%
	1.9900	0.31%	2.0448	102.75%	2.0587	103.45%
	0.9990	0.13%	1.0467	104.77%	1.0538	105.48%
	0.5010	0.74%	0.5365	107.09%	0.5401	107.80%
	0.2008	4.69%	0.2336	116.33%	0.2352	117.13%
	0.1005	0.85%	0.1188	118.21%	0.1231	122.49%
乙烷	2.1000	0.23%	2.0527	97.75%	2.0900	99.52%
	1.0490	2.04%	1.0316	98.34%	1.0395	99.09%
	0.7885	0.91%	0.8211	104.13%	0.8273	104.92%
	0.3958	1.44%	0.4274	107.97%	0.4306	108.79%
	0.1985	1.87%	0.2160	108.79%	0.2176	109.62%
	0.0796	2.19%	0.0904	113.62%	0.0911	114.50%
丙烷	2.0000	0.25%	2.0158	100.79%	2.0056	100.28%
	0.9990	0.12%	0.9747	97.56%	0.9742	97.51%
	0.7509	0.70%	0.7728	102.92%	0.7724	102.86%
	0.3770	0.68%	0.3939	104.48%	0.3937	104.42%
	0.1890	2.15%	0.2019	106.83%	0.2018	106.77%
	0.0758	2.31%	0.0813	107.23%	0.0812	107.17%
丁烷	2.1000	0.07%	2.1192	100.91%	2.1123	100.59%
	1.0490	0.00%	1.0347	98.63%	1.0359	98.75%
	0.7885	2.29%	0.8074	102.40%	0.8084	102.52%
	0.3958	2.49%	0.4179	105.58%	0.4184	105.71%
	0.1985	2.66%	0.2055	103.50%	0.2057	103.63%
	0.0796	1.06%	0.0813	102.19%	0.0814	102.31%
戊烷	2.1000	0.10%	2.1105	100.50%	2.1174	100.83%
	1.0490	0.61%	1.0290	98.09%	1.0298	98.16%
	0.7885	0.13%	0.7988	101.30%	0.7993	101.36%
	0.3958	0.89%	0.4106	103.74%	0.4109	103.82%
	0.1985	0.56%	0.2154	108.49%	0.2156	108.59%
	0.0796	2.83%	0.0893	112.24%	0.0894	112.37%
己烷	2.0000	0.11%	2.0168	100.84%	2.0061	100.30%
	0.9990	0.57%	0.9708	97.18%	0.9682	96.92%
	0.7509	0.21%	0.7646	101.82%	0.7626	101.55%
	0.3770	2.63%	0.3944	104.62%	0.3933	104.32%
	0.1890	0.69%	0.1999	105.74%	0.1993	105.45%
	0.0758	4.75%	0.0830	109.48%	0.0809	106.77%
苯	2.2000	0.34%	2.1858	99.35%	2.1913	99.60%
	1.0989	1.76%	1.0730	97.64%	1.0713	97.48%
	0.8260	0.72%	0.8245	99.82%	0.8232	99.66%
	0.4147	3.41%	0.4281	103.23%	0.4274	103.06%
	0.2079	1.25%	0.2161	103.94%	0.2157	103.75%
	0.0833	2.75%	0.0869	104.32%	0.0868	104.20%
甲苯	2.0000	0.35%	1.9916	99.58%	2.0187	100.93%
	0.9990	1.34%	1.0229	102.39%	1.0318	103.28%
	0.7509	2.52%	0.7834	104.32%	0.7902	105.23%
	0.3770	2.03%	0.3868	102.60%	0.3902	103.50%
	0.1890	3.37%	0.1970	104.23%	0.1986	105.08%
	0.0758	3.12%	0.0762	100.50%	0.0768	101.36%

重复性及检出限测试

用气体稀释仪配制 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 的样品，平行测定至少 7 次，计算 7 针样品保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差。使用 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 样品的检测结果，根据 $S/N = 3$ 计算方法检测出限（MDL），结果列于表 7 中。从表中可以看出，烃组杂质的检出限均低于 0.1 ppm。

表 7 烃组分低浓度点连续 7 针进样重复性及检出限测试结果

组分	浓度 $\mu\text{mol/mol}$	保留时间重复 性% (n=7)	峰面积重复性% (n=7)	峰高重复性% (n=7)	S/N	检出限 $\mu\text{mol/mol}$
甲烷	0.1	0.07%	6.27%	5.52%	5.0	0.06
乙烷	0.04	0.09%	8.73%	6.65%	4.7	0.03
丙烷	0.1	0.05%	3.29%	2.32%	9.4	0.03
丁烷	0.1	0.05%	2.65%	2.29%	6.9	0.04
戊烷	0.1	0.05%	8.26%	4.92%	9.4	0.03
己烷	0.1	0.03%	6.71%	2.79%	14.0	0.02
苯	0.11	0.08%	5.09%	4.51%	6.9	0.05
甲苯	0.1	0.09%	5.66%	7.43%	3.1	0.10

3.3 氦中氩氦氮组分分析

用气体标准样品或通过气体稀释仪将氦氩氮标气稀释至 5 个浓度级别（10 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 602 $\mu\text{mol/mol}$ 范围内），进行检测并绘制多点校正曲线（强制过原点），TCD 流路典型样品色谱图见图 6，绘制校正曲线见图 7，测试校正曲线相关系数均大于 0.9992。

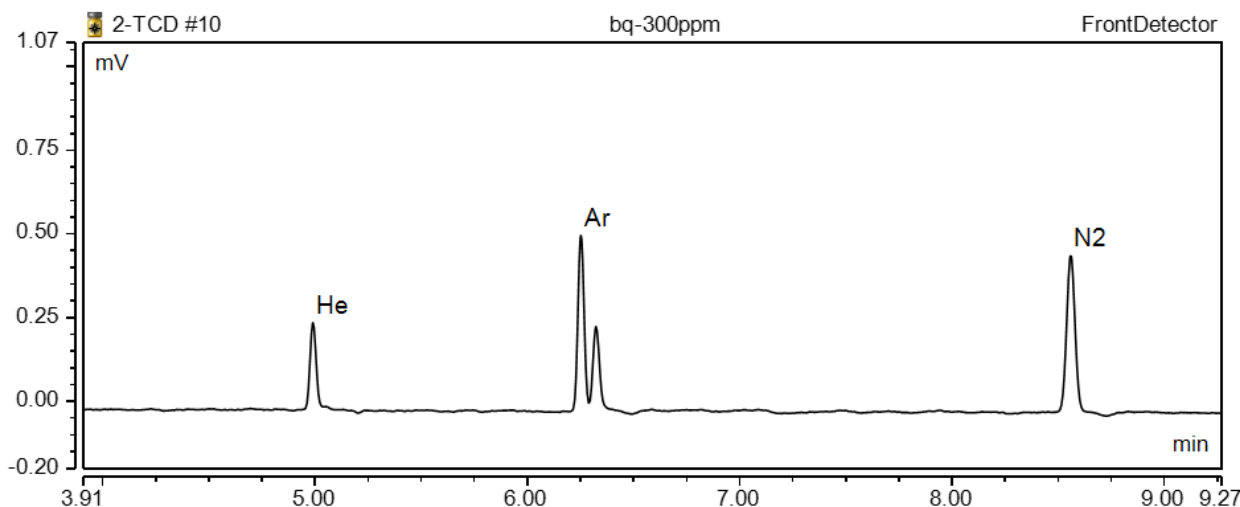
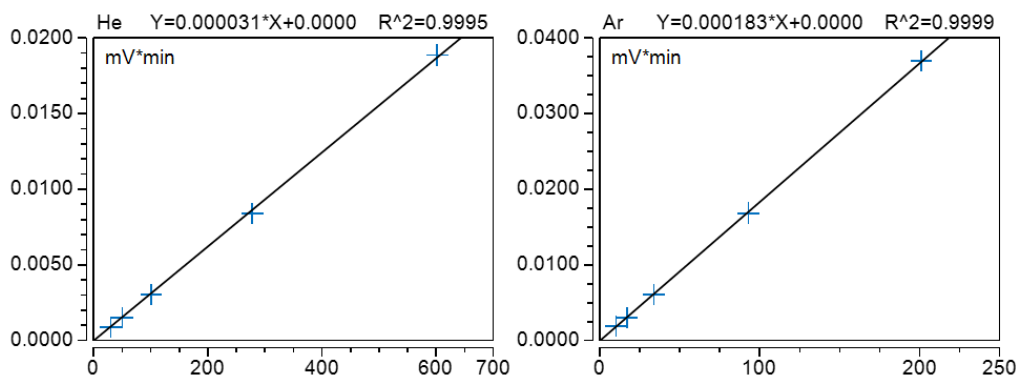


图 6 氦中氩氦氮（TCD 流路）典型色谱图



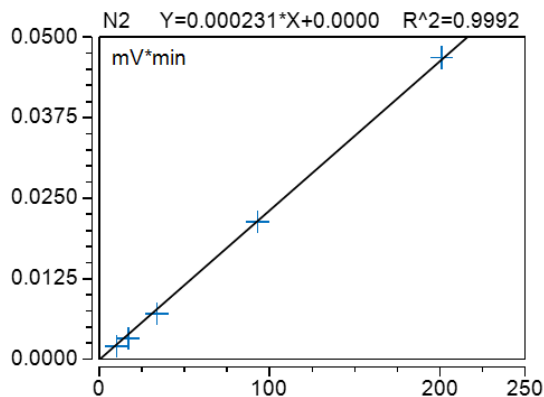


图 7 氢中氮氩氮多浓度点校正曲线

方法精密度及回收率测试

用气体标准样品或通过气体稀释仪配置的校正样品置换管路（不少于 60s）后开始检测，平行测定至少两次，直至相邻两次测定组分的色谱峰面积响应值相对偏差不大于 5%，取其平均值分别按多点校正曲线和单点外标法（单点测试标气：氮约 300 ppm，氩和氮约 100 ppm）去计算样品含量和回收率（要求回收率 >70%），计算结果见表 8。

表 8 样品组分精密度及回收率测试结果

组分	标准值 μmol/mol	次数	峰面积响应 nA*sec	相对标准偏 差%	多点校正曲线法		单点外标法	
					平均计算值 μmol/mol	回收率% (平均计算 值/标准值*100)	平均计算值 μmol/mol	回收率% (平均计算 值/标准值*100)
氮	602.0000	1	1131.3032	1.02%	610.6269	101.43%	628.9135	104.47%
		2	1147.6709					
	278.1200	1	514.1604	2.20%	279.8874	100.64%	288.2693	103.65%
		2	530.4320					
	100.7700	1	183.7769	2.01%	99.8999	99.14%	102.8916	102.11%
		2	189.0681					
50.3848	1	90.7479	2.70%	47.7186	94.71%	49.1477	97.54%	
	2	87.3469						
29.9703	1	55.6003	0.95%	29.9959	100.09%	30.8942	103.08%	
	2	56.3501						
氩	201.0000	1	2218.1331	0.37%	202.1046	100.55%	204.4110	101.70%
		2	2229.6504					
	92.8600	1	1031.0221	0.75%	93.2057	100.37%	94.2694	101.52%
		2	1020.1872					
	33.6500	1	360.7349	0.46%	32.8905	97.74%	33.2659	98.86%
		2	363.0984					
16.8200	1	184.5434	1.27%	16.9235	100.62%	17.1166	101.76%	
	2	187.8973						
10.0100	1	9.8279	0.05%	9.8311	98.21%	10.0112	100.01%	
	2	9.8342						
氮	201.0000	1	2815.0381	0.05%	202.7730	100.88%	204.8632	101.92%
		2	2817.1916					
	92.8600	1	1299.4306	1.08%	92.8581	100.00%	93.8153	101.03%
		2	1279.8002					
	33.6500	1	428.2160	0.21%	30.8785	91.76%	31.1967	92.71%
		2	429.4642					
16.8200	1	206.2140	0.89%	14.7558	87.73%	14.9079	88.63%	
	2	203.6438						
10.0100	1	113.3670	0.98%	8.1070	80.99%	8.1906	81.82%	
	2	111.8125						

重复性及检出限测试

用气体标准样品平行测定 7 次，计算 7 针样品保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差。使用该浓度点样品的检测结果，根据 $S/N = 3$ 计算方法检出限 (MDL)，结果列于表 9 中。从表中可以看出，氦氩氮组分的检出限均低于 10 ppm。七针测试叠加色谱图见图 8。

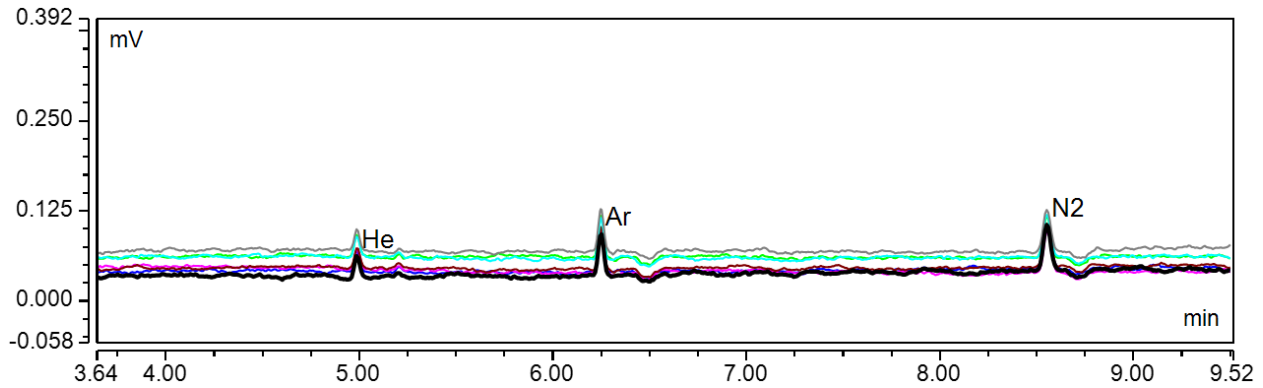


图 8 氢中氦氩氮低浓度点叠加色谱图

表 9 氦氩氮低浓度点连续 7 针进样重复性及检出限测试结果

组分	浓度 $\mu\text{mol/mol}$	保留时间重复 性% (n=7)	峰面积重复性% (n=7)	峰高重复性% (n=7)	S/N	检出限 $\mu\text{mol/mol}$
氢	31.5	0.03%	5.91%	2.82%	10.7	8.83
氦	9.69	0.02%	5.54%	2.60%	29.8	0.98
氮	12.9	0.02%	4.26%	3.16%	30.3	1.28

4. 结论

本文采用 1 台 Thermo Scienti-c™ 气相色谱仪，配置 TCD、FID 和 PDD 检测器、多阀多色谱柱系统分析质子交换膜燃料电池汽车用氢气中永久气体组分和烃类组分，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。经验证考察，各杂质组分相关系数均大于 0.9992，满足 GB/T 37244《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》、团标 T/CECA-G 0179—2022《氢气中氦、氦、氮和烃类的测定 气相色谱 - 热导和火焰离子化检测器法》和团标 T/CECA-G 0181—2022《氢气中一氧化碳和二氧化碳的测定 气相色谱 - 氦离子化检测器法》对校准曲线相关系数、检出限等要求；同时，也完全满足 GB/T 3634.2 和 ISO 14687 中规定的各杂质的检出限要求。



赛默飞
官方微信

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

thermo scientific