

Nexis GC-2030 分析氢燃料电池用氢气中总烃及无机气体杂质

GC-165

摘要： 本文使用岛津 Nexis GC-2030 系统气相色谱仪，以多阀多柱多检测器系统建立了测定氢燃料电池用氢气中的总烃（以 CH_4 计）及 $\text{He, Ar, O}_2, \text{N}_2, \text{CO, CO}_2, \text{CH}_4$ 分析方法。使用带吹扫夹套的自动阀进样，氢气为载气 TCD 分析 $\text{He, Ar, O}_2, \text{N}_2$ ；FID 分析总烃， $\text{CO, CO}_2, \text{CH}_4$ 。本方法有重复性和灵敏度良好，分析时间短，操作简单等特点。

关键词： 气相色谱仪 氢能源 氢燃料电池 无机气体 总烃

《中国氢能源及燃料电池产业白皮书》中指出，氢能将成为中国能源体系的重要组成部分。预计到 2050 年氢能在中国能源体系中的占比约为 10%，氢气需求量接近 6000 万吨，年经济产值超过 10 万亿元。全国加氢站达到 10000 座以上，交通运输、工业等领域将实现氢能普及应用，燃料电池车产量达到 520 万辆 / 年，固定式发电装置 2 万台套 / 年，燃料电池系统产能 550 万台套 / 年。

氢能及氢燃料电池产业将迎来新发展和新机遇，国内现有天然气制氢、煤制氢、可再生能源制氢、电解水制氢、工业副产物制氢等多种方式。不同的生产

工艺和纯化方式所产生的杂质各不相同；储存和转运、加注过程需要保证氢气不被污染，氢气中的杂质分析是氢燃料电池用氢品质控制的重要部分。

本文按《GB/T 37244-2018 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》的质量要求，部分参考《ISO21087 Gas analysis — Analytical methods for hydrogen fuel — Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles》的基础上建立了氢燃料电池用氢气中总烃、 $\text{He, Ar, O}_2, \text{N}_2, \text{CO, CO}_2, \text{CH}_4$ 的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：Nexis GC-2030

1.2 分析条件

载气：瓶装 $\text{H}_2 \geq 99.999\%$

柱温程序：恒温 50°C

MTN(甲烷转化炉) 温度： 350°C

FID1 温度： 150°C

TCD 温度： 85°C ，150 mA

1.3 仪器流路图

样品在仪器内部的进样、分离、检测示意图见图 1

TCD 数据采集：延迟 0.5 min

进样方式：自动阀进样，1.0、2.0 mL 定量环

色谱柱：总烃分析专用柱 1 m

SC-ST 1m

Ar/O₂ 分离专用柱 2 m

MS-13X 80/100mesh 3 m

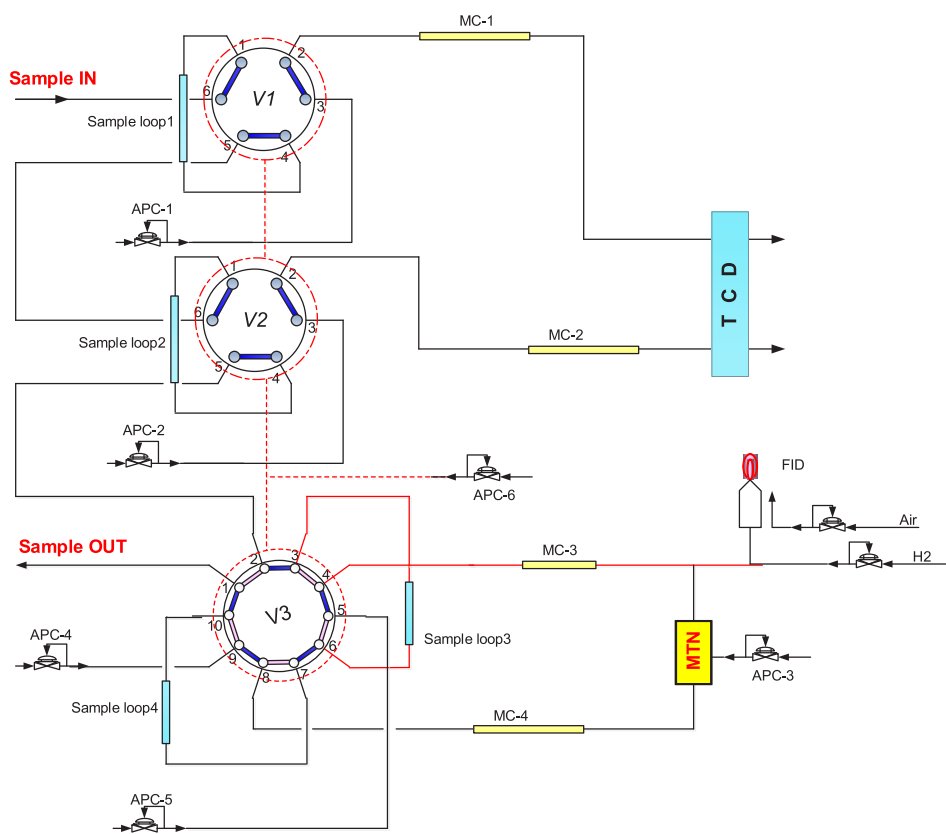


图 1 仪器流路图

1.3 仪器事件

仪器自动运行时间程序见表 1:

表 1 时间程序表

时间 (分钟)	设备	事件	设定值
0.01	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	1
0.01	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	1
1.60	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	1
1.60	TCD	极性 (1:+/2:-)	2
3.60	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0
3.60	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	0
3.60	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	0
3.90	TCD	极性 (1:+/2:-)	1

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

由四川中测标物科技有限公司提供的标气 ($\mu\text{L/L}$): He 336 ppm, Ar 10.8 ppm, O_2 10.8 ppm, N_2 54.4 ppm, CO 2.27 ppm, CH_4 5.46 ppm, CO_2 5.47 ppm, H_2 平衡气。制作标准曲线。

2.2 样品制备

上述标准样品经稳压稳流装置后用不锈钢管与仪器的样品进口相连, 充分置换后进行分析。

■ 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照图 1 流程原理和 1.2 条件分析标准气体，TCD 检测器分析 Ar, O₂, He, N₂，色谱图见图 2; FID 检测器分析总烃 (以 CH₄ 计), CO, CH₄, CO₂，色谱图见图 3。

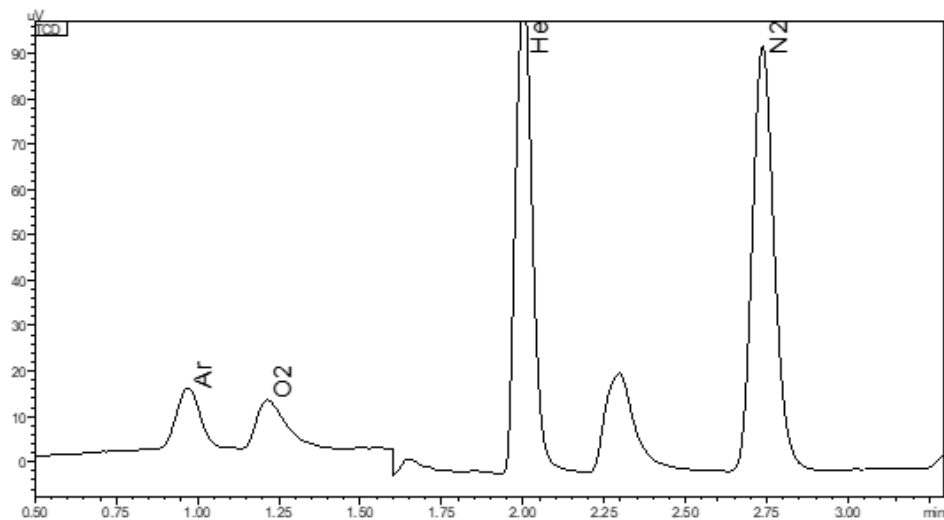


图 2 TCD 色谱图

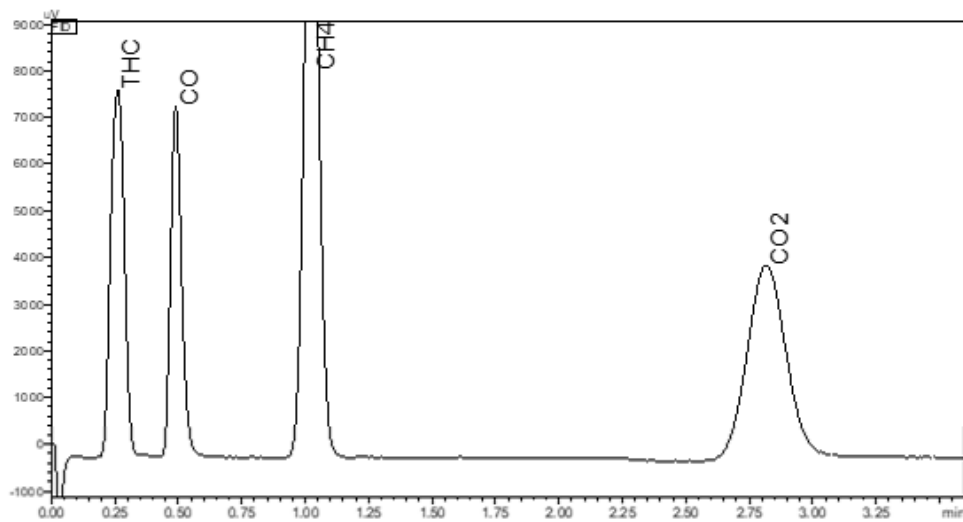


图 3 FID 色谱图

表 2 组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD)

No.	中文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氩气	7440-37-1	0.971
2	氧气	7782-44-7	1.215
3	氦气	7440-59-7	2.003
4	氮气	7727-37-9	2.737

表3 组分名称、CAS号以及保留时间(FID)

No.	中文名称	CAS	保留时间 (min)
1	总烃	/	0.262
2	一氧化碳	630-08-0	0.490
3	甲烷	74-82-8	1.024
4	二氧化碳	124-38-9	2.817

3.2 实验重复性和检出限

以此标样连续进样7次,考察仪器的重复性。实验测定结果见表4。根据标准品数据,计算气体组分的检出限(S/N=3),注意总烃是以CH₄计,如表4所示。

表4 气体组分的峰面积重复性RSD%(n=7)及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (ppm)
1	氩气	1.16	1.25
2	氧气	3.11	1.62
3	氦气	0.36	4.75
4	氮气	0.31	0.87
5	总烃	0.21	0.07
6	一氧化碳	0.42	0.03
7	甲烷	0.20	0.04
8	二氧化碳	0.47	0.14

■ 结论

氢气中杂质超标不仅会影响到储存、转运、充装过程的安全,而且更严重的是会影响能源电池的转化效率、使用寿命和使用安全,所以《GB/T 37244-2018》严格规定了各种杂质的质量控制指标,部分质量指标见表5。

表5 《GB/T 37244-2018》部分杂质 质量指标

化合物名称	He	Ar+N ₂	O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	总烃
标准规定值 (ppm)	300	100	5	2	0.2	2	2

本文利用岛津 Nexis GC-2030 系统气相,多阀多柱、多检测器系统,建立了氢气中总烃(以CH₄计)及He,Ar,O₂,N₂,CO,CO₂,CH₄八种杂质的分析方法。使用自动阀进样,方法操作简单、分析时间短、重复性和灵敏度良好,能很好满足氢燃料电池用氢气中上述杂质的分析。

岛津应用云

