

气相色谱法测定燃料电池汽车用氢气中的氦、氩、氮和烃类

SYS-GC-018

摘要：本文利用安装有气体进样阀、热导检测器（TCD）和氢火焰离子化检测器（FID）的岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪，建立了一种燃料电池汽车用氢气中的氦、氩、氮和烃类的测定方法。氦、氩、氮等各组份在 10~600 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内线性关系良好，相关系数大于 0.9999， $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烃类各组份在 0.1~2 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内线性相关系数大于 0.998；氦的检测限低于 25 $\mu\text{mol/mol}$ ，氩、氮的检测限低于 6 $\mu\text{mol/mol}$ ， $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烃类的检测限在 0.008~0.08 $\mu\text{mol/mol}$ ；使用接近检测限的标准气体连续进样 6 次，氦、氩、氮和 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烃类的峰面积 RSD 均小于 2.0%。该方法灵敏简便，能够准确测定氢气中的氦、氩、氮和烃类含量。

关键词：气相色谱仪 燃料电池汽车 氢气 热导检测器 氢火焰离子化检测器

技术特点：

- ❖ 通过两个气体阀和三根毛细管色谱柱组合方式，一次进样实现氦、氩、氮和烃类杂质组分的高效分离。
- ❖ 检测氢气中的无机气体杂质和烃类灵敏度高、重复性好。

氢气不仅是无机和有机化工生产过程的重要原料，而且是清洁高效的能源，质量能量密度大，可作为燃料电池汽车（FCV）用氢气并可零污染转化为电能。氢气的质量优劣直接影响燃料电池的稳定运行和使用寿命，其中的气体组分如 O_2 、Ar、 N_2 、He、烃类等组分会降低氢气分压，而 CO 、 CO_2 、硫化物、卤化物、甲醛、甲酸和氨等物质会降低电池活性，易导致催化剂中毒，影响电池寿命和运行安全。

在国际标准 ISO 14687-2019 和中国国家标准 GB/T 37244-2018 中，均已规定燃料电池汽车用氢气中杂质的含量限值。目前对于烃类和无机气体，主要采用气相色谱法，通过配置不同的检测器进行检测。

由石油化工科学研究院牵头制定已实施的氢能检测团体标准《氢气中氦、氩、氮和烃类的测定 气相色谱 - 热导和火焰离子化检测器法》（T/CECA-G 0179-2022），以及最新的氢能检测国家标准《质子交换膜燃料电池汽车用氢气 氦、氩、氮和烃类的测定 气相色谱法》（GB/T 44238-2024）中，均采用了同时搭载 TCD 和 FID 的气相色谱用于分析氢气中氦、氩、氮和烃类。本文参考以上标准，在岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪上，利用两个气体进样阀同时进样，建立了毛细管色谱柱分析 FCV 用氢气中氦、氩、氮和烃类杂质的测定方法。该方法操作便捷，稳定灵敏，完全满足 FCV 用氢气的质量监控和检测要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过进样管路分别与两个流路的十通阀和六通阀相连。载气将串联的两个定量环中的样品分别导入 TCD 流路的预分离柱 Q-BOND PLOT 以及 FID 流路的分析柱 Al_2O_3 。当样品气中的 He、Ar、 O_2 、 N_2 、 CH_4 全部进入 Msieve 5A PLOT 分析柱分离后由 TCD 检测，二氧化碳及 C_2 以上重组分被反吹；而烃类组分在 Al_2O_3 毛细管柱分离后由 FID 检测。

1.3 分析条件

柱箱温度：30°C (9 min) → 25°C / min → 190°C (20 min)	控制方式：程序流量 4 mL/min(3.5 min) → 3 mL/min → 10 mL/min (30min)
TCD载气：H ₂ (纯度 99.9995%)	FID温度：250°C
TCD温度：150°C；电流：80 mA，极性 +	进样方式：十通阀和六通阀进样；0.5 mL，2 mL
A P C：105 kPa (约 10 mL/min)	色谱柱：
TCD尾吹气：H ₂ ，8 mL/min	Rt-Q-BOND PLOT 30 m × 0.53 mm × 20 μm
SPL温度：200°C	Rt-MSieve 5A PLOT 60 m × 0.53 mm × 50 μm
分流比：10	HP-Al ₂ O ₃ /S 50 m × 0.53 mm × 15 μm
载气：He (纯度 99.999%)	

1.4 阀控制时间程序

预运行程序：

	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	1
2	1.00	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	0
3	1.05	其他	开始	2

时间程序：

	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	1
2	0.01	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	1
3	1.60	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0
4	2.00	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	0

■ 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系列标气，其组成和浓度列于表 1，氢气平衡。

表 1 各标气组分浓度

No.	中文名称	浓度 (μmol/mol)					
		S1	S2	S3	S4	S5	S6
1	氦	301	606	99.0	52.1	29.8	10.2
2	氙	99.6	303	49.2	20.3	9.88	5.10
3	氮	101	306	49.8	20.6	9.99	5.16
4	甲烷	1.99	200	99.4	1.01	0.0995	10.0
5	乙烷	2.06	1.04	0.521	0.207	0.103	—
6	丙烷	1.96	0.988	0.495	0.197	0.0983	—
7	正丁烷	2.00	1.01	0.505	0.201	0.100	—

8	正戊烷	1.94	0.981	0.492	0.195	0.0976	—
9	正己烷	1.94	0.977	0.489	0.194	0.0972	—
10	苯	1.94	0.977	0.489	0.194	0.0971	—
11	甲苯	1.94	0.979	0.490	0.195	0.0973	—

2.2 样品制备

使用高压钢瓶采集的氢气气体样品，直接连接色谱仪器进气口，打开阀门并调节适宜的压力后，按设定程序自动进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准气体的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3、1.4 的条件分析 S1~S6 标准气体，一次进样，实现标气中的永久性气体 He、Ar、N₂ 被 Msieve 5A 毛细管色谱柱分离经 TCD 检测，所有烃类组分由 Al₂O₃ 毛细管色谱柱分离经 FID 检测。TCD 和 FID 通道分离标准气体组分的色谱图如图 1、2 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

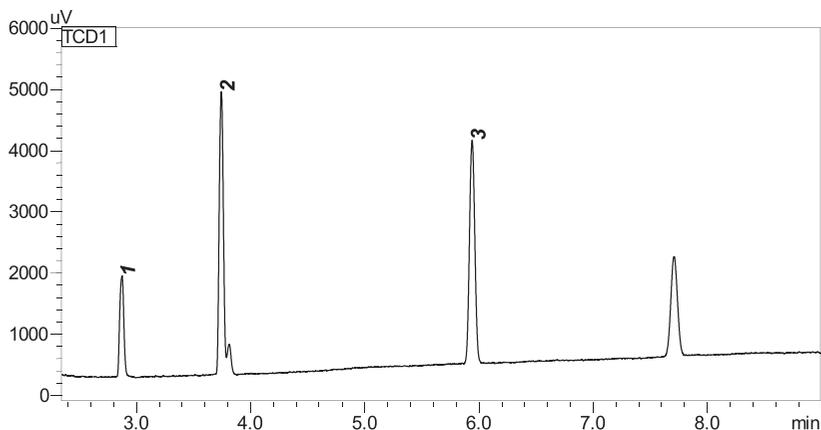


图 1 标准气体 TCD 通道谱图

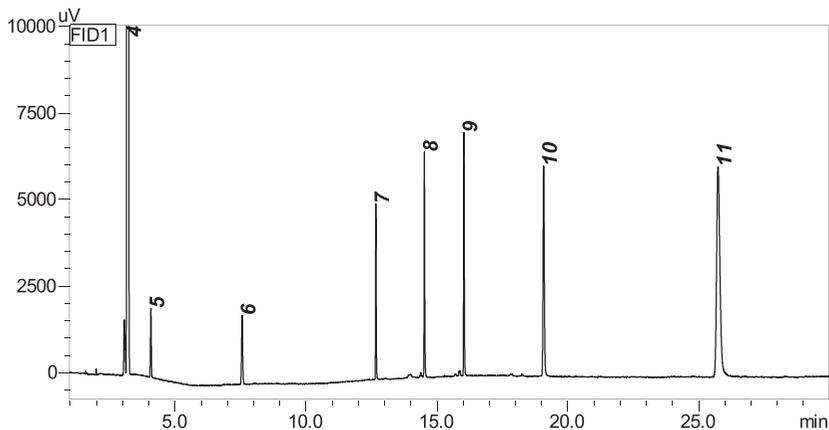


图 2 标准气体 FID 通道谱图

表 2 气体各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	检测器
1	氦	Helium	7440-59-7	2.877	TCD
2	氩	Argon	7440-37-1	3.748	TCD
3	氮	Nitrogen	7727-37-9	3.817	TCD
4	甲烷	Methane	74-82-8	3.211	FID
5	乙烷	Ethane	74-84-0	4.099	FID
6	丙烷	Propane	74-98-6	7.582	FID
7	正丁烷	n-Butane	106-97-8	12.689	FID
8	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	14.543	FID
9	正己烷	n-Hexane	110-54-3	16.053	FID
10	苯	Benzene	71-43-2	19.096	FID
11	甲苯	Toluene	108-88-3	25.759	FID

3.2 标准曲线和检出限

分别使用 S1~S6 标准气体进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线。选取部分典型组分的标准曲线如图 3 所示。根据含全部 11 种组分且烃类为最低浓度的 S5 标气的分析数据，以 3 倍信噪比计算氢气中 11 种杂质组分方法的检出限（6 次平均值）。各组分的检出限以及线性相关系数如表 3 所示。

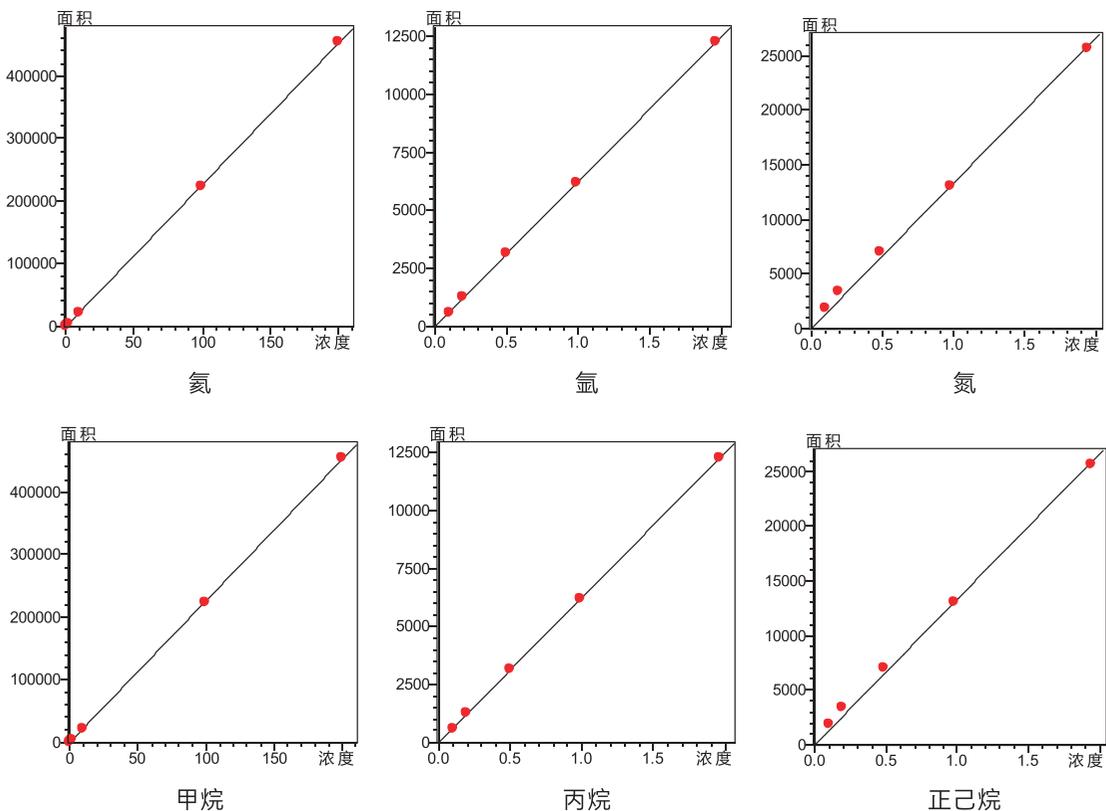


图 3 部分典型组分的标准曲线

表 3 各组分相关系数及检出限 (n=6)

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μmol/mol)	No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μmol/mol)
1	氦	0.9999	23.9	7	正丁烷	0.9999	0.012
2	氫	0.9999	4.5	8	正戊烷	0.9999	0.012
3	氮	0.9999	5.6	9	正己烷	0.9998	0.008
4	甲烷	0.9999	0.075	10	苯	0.9984	0.009
5	乙烷	0.9999	0.031	11	甲苯	0.9958	0.008
6	丙烷	0.9999	0.029				

3.3 实验重复性

使用 2.1 中的 S5 标样连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 测定结果列于表 4 中。

表 4 气体各组分的峰面积重复性 RSD% (n=6)

No.	组分名称	峰面积 RSD (%)	No.	组分名称	峰面积 RSD (%)
1	氦	1.21	7	正丁烷	1.04
2	氫	1.26	8	正戊烷	0.60
3	氮	0.74	9	正己烷	1.78
4	甲烷	1.15	10	苯	0.65
5	乙烷	1.15	11	甲苯	1.61
6	丙烷	1.11			

■ 结论

本文采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪, 建立了 TCD 和 FID 检测质子交换膜燃料电池汽车用氢气中的氦、氫、氮和烃类的测定方法。该方法线性范围内较宽, 氦、氫、氮等组分在 10~600 μmol/mol 浓度范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.9999, C₁~C₆ 烃类组分在 0.1~2 μmol/mol 浓度范围内线性相关系数大于 0.998; 方法灵敏度高, 氦的检测限低于 25 μmol/mol, 氫、氮的检测限低于 6 μmol/mol, C₁~C₆ 烃类的检测限在 0.008~0.07 μmol/mol; 方法重复性良好, 连续 6 次进样测试, 氦、氫、氮和烃类的峰面积 RSD 均小于 2%。该方法操作简便, 能广泛用于 FCV 用氢气或其他工业用高纯氢气中的氦、氫、氮和烃类含量的检测。

岛津应用云

