

新能源用氢燃料关键分析 技术方案



序言

化石能源的开发和使用对生态环境已经产生了许多负面的影响，氢能是公认的清洁能源载体，从开发到利用全过程可实现零排放、零污染，是 21 世纪最具发展潜力的清洁能源之一，也是未来能源战略的关键。与传统能源相比，氢能具有能量密度大、转化效率高，不产生污染物，发电效率和热值高，且输送方便，运输损耗小，可贮存等优点。根据国际能源署预计，到 2040 年全球能源需求将增长 30%，能源清洁、低碳、高效及可持续发展成为大趋势。

氢气来源广泛，煤制氢、石脑油裂解制氢、天然气制氢、水电解制氢、甲醇制氢等制氢技术已经非常成熟。氢气的贮存和运输是氢气使用的关键环节，目前氢气运输的主要途径是压缩后通过拖车和管道方式运输，液氢是一种极具潜力的存储技术。

早在 2019 年 3 月，氢能就被首次写入《政府工作报告》；2022 年 3 月，国家发展和改革委员会发布《氢能产业发展中长期规划（2021—2035 年）》，氢能被确定为未来国家能源体系的重要组成部分和用能终端实现绿色低碳转型的重要载体，氢能产业被确定为战略性新兴产业和未来产业重点发展方向；2024 年的两会再次加速了氢能产业的布局，报告提出，要巩固扩大智能网联新能源汽车等产业领先优势，加快前沿新兴氢能、新材料、创新药等产业发展。此外，各省氢能优惠政策频出，引导氢能及新能源汽车的发展进入快车道。

质子交换膜燃料电池（PEMFC）是氢燃料电池汽车中最关键的部分，由氢气和氧气在电池发生反应，产生电能，其核心材料为气体扩散层、催化剂层、质子交换膜、双极板和膜电极组成。氢气作为 PEMFC 的主要燃料，品质的好坏极大地影响着电池的性能。

2012 年国际标准化组织发布了 PEMFC 用氢气的品控标准 ISO 14687-2《Hydrogen fuel-Product specification-Part 2: Proton exchange membrane [PEM] fuel cell applications for road vehicles》，2018 年我国发布了国家标准 GB/T 37244-2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》。为使氢气质量检测方法更加规范标准，促进氢能产业发展，中石化石油化工科学研究院牵头制定的氢能检测相关国家标准于 2024 年 11 月 1 日正式实施，氢气质量管控的标准化体系更加完善。

为了方便广大科学仪器用户更深入地了解燃料电池相关的氢气制备、存储、使用及电池关键部件的研发过程中的分析技术，岛津秉承“为了人类和地球的健康”这一企业理念，结合参与氢能标准验证方面的经验，制作了岛津《新能源用氢燃料关键分析技术方案》，涉及制氢工艺气体及纯度检测、PEMFC 中催化剂成分、元素化学形态、碳纸材料抗拉强度测试等内容，希望我们的努力能为您带来有益帮助。谢谢！

本文集内容仅供有关人员学习交流使用，不用于任何商业用途。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

第 1 章 氢能行业概述	1
1.1 氢能行业介绍	1
1.2 氢能行业涉及检测手段	2
第 2 章 氢能行业应用报告	4
2.1 制氢工艺气体分析	5
气相色谱法测定光解水气体产物氢气	6
超快速天然气分析	10
超快速炼厂气分析	14
炼厂气快速分析—岛津双柱箱四阀八柱系统的应用	18
气相色谱法 6 分钟内完成含硫化氢的炼厂气分析	23
预浓缩-GCMS (SCD 法) 测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中含硫化物、甲醛和有机卤化物含量	29
质子交换膜燃料电池汽车用氢气中 CO 和 CO ₂ 的测定 气相色谱-氦离子化检测器	40
气相色谱法测定燃料电池汽车用氢气中的氢、氫、氮和烃类	43
离子色谱法测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中卤化物及甲酸的含量	48
预浓缩-GCMS (SCD 法) 测定氢气中痕量硫化物、甲醛及有机卤化物	52
GC-2030 SCD 测定氢气中微量形态硫	62
GC-2030 分析氢燃料电池用氢气中总烃及无机气体杂质	66
GC-2030 PDHID 分析氢燃料电池用氢气中痕量无机气体	70
气相色谱 (PDHID 检测器) 测定高纯氢气中杂质含量	73
工业氢气中微量氧气、氫气分析	77
气相色谱法 (PID 检测器) 测定高纯氢气中杂质	80
2.2 储氢及用氢材料分析	83
能量色散 X 射线荧光法测定质子交换膜表面 Pt 担载量	84
傅立叶变换红外光谱仪快速鉴别质子交换膜材质	88
质子交换膜的杨氏模量测试	90
微波消解 ICP-AES 法测定钨碳催化剂中钨含量	92
ICPE-9820 测定车用陶瓷催化转化器中贵金属铂、钨和铑含量	94
铂碳催化剂的表征	98
燃料电池用碳纤维纸拉伸试验	103
燃料电池用碳纸拉伸、压缩力学性能的测定	106
燃料电池用碳纸弯曲、剥离力学性能的测定	110
SMX-225CT FPD HR Plus 观察氢燃料电池隔膜的内部结构	114
附录 氢气生产及储运检测项目和岛津仪器应对一览表	118

第 1 章 氢能行业概述

1.1 氢能行业介绍

氢能是一种高效、清洁、可再生的能源，可以被广泛应用于能源、燃料、交通、工业等领域。随着全球对清洁能源的需求日益增长，氢能作为一种绿色能源的发展前景非常广阔。

国家“双碳”目标提出后氢能产业发展进入快车道，2021 年氢能被正式写入“十四五”规划中，中央政府及地方各级政府推广氢能的政策密集出台，为氢能行业的快速发展指明了具体路线。目前我国已成为全球最大氢气生产国。数据显示，2021 年，中国氢气产量达 3300 万吨，同比增长 32%，2022 年我国氢气产量增至 4004 万吨，同比增长 19.8%。未来，随着可再生能源制氢技术的突破和制氢成本的降低，氢气产量将进一步提升，预计 2025 年我国氢气产量将达 5500 万吨。未来氢能源将在能源转型中发挥重要作用，目前煤炭和石油等化石能源占比仍高达 77%左右，在巨大的减碳压力下，到 2050 年氢能将满足全球最终能源需求的 7%，我国氢气的年需求量将增至 1.3 亿吨左右，在终端能源消费中占比约为 20%，其中绿氢约为 1 亿吨。

交通领域是氢能应用的重点，根据国际能源署（IEA）的研究到 2050 年，全球约有 1.5 亿辆氢燃料电池车辆上路。到 2035 年，全球氢能市场规模将达到 1.4 万亿美元，其中，氢气生产、储存和运输即氢能供应体系发展将占据主导地位，燃料电池和其他氢气应用也将得到快速展。

1.1.1 氢能供应体系

氢能供给体系涉及制备、储运和加注三个主要环节，是影响氢燃料电池电动汽车使用便利性和经济性的关键因素。

工业传统制氢方法有煤制氢、天然气制氢、炼油厂制氢、工业副产氢、电解水制氢等。我国主要以煤制氢气为主，未来可利用太阳能、风能、水能和核能等通过电解水制氢。光催化水解产氢气也属于热点研究路线。石油、煤、天然气等化石燃料生产的氢气约占 70%，工业副产气体制得的氢气约占 29%，电解水制氢约占 1%，可再生能源产氢的比例更小。



图1 典型煤制氢气流程图

氢气储运，氢能储运连接上游制氢和下游用氢，常见的方式包括长管拖车气态储运、液氢罐车储运和管道运输。其中长管拖车气态储运技术最为成熟，是近距离储运的主要方式。液氢罐储运是更大规模加氢站燃料补给的重要方向，在远距离（500 公里）输送时具备经济优势。管道运输成本低，运量大，适合大量氢气需求市场。

加氢站以高压气态加氢站为主，加注压力 35MPa 和 70MPa。《中国制造 2025》、《节能与新能源汽车技术路线图》、《中国氢能产业基础设施发展蓝皮书（2016）》中提出加氢站建设规划：2020 年、2025 年、2030

年分别建成 100 座、300 座、1500 座，十年间复合增速达 31.1%，预测到 2050 年将达 10000 座，行业产值达 12 万亿元。

1.1.2 燃料电池及氢能利用

氢内燃机动力汽车是指发动机燃料由氢气替代的动力汽车，与化石燃料比，优点是氢燃烧速度快和有害物质排放低，缺点是动力弱，有回火和早燃现象而需要重新设计发动机供氢系统，且氢气燃烧产生的高温使空气中的氮气和氧气反应生产氮氧化物，会造成环境污染等。目前，全球范围内基本停止新的研发投入。

燃料电池通过电化学法，将氢气和氧气中产生电力，没有任何中间储存或燃烧。效率是内燃机和涡轮机的两倍，不产生废气，安全环保。燃料电池可扩展、可作为小型、低功率电源装置（车用），或作为大型工业储能装置等。与电池一样，燃料电池由阳极、阴极和电解质组成。根据所用材料不同分为多种形式，电极一般由贵金属制成，电解液可为固态或液态。最常见的燃料电池有质子膜燃料电池（PEMFC）、固体氧化物燃料电池（SOFC）、碱性燃料电池（AFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）和磷酸燃料电池（PAFC）等。其中 PEMAC 是最常见的汽车燃料电池，采用一种聚合物膜作为电解质及含有铂金的碳电极，只需要氧气和纯氢气作为燃料，产物只有水。

氢燃料电池汽车能量转化是先将氢能转化为电能，电能再驱动电动马达为汽车提供动能的过程。代表车型是丰田美国 Mirai。其反应过程不受卡诺循环限制，能量转化率高到 60%，对环境零污染，有发展前景。燃料电池汽车的广泛应用是支撑实现节能减排和可持续发展的重要技术方向。美国、欧盟、日本、韩国等国家和地区在燃料电池汽车领域开展了较多的技术研究和应用推广工作，体现了高端制造业快速发展的势头。商用车从传统动力向无污染的氢燃料动力转型，是实施节能减排行动的主要方向之一。

1.2 氢能行业涉及检测手段

氢气生产、储存和运输、燃料电池系统是影响未来氢能产业链发展的重要环节，针对氢气纯度质量控制、储运关键材料、燃料电池系统及电池电堆相关分析，岛津积累了很多成熟应用供业内老师参考。

1.2.1 制氢

电催化及光催化制氢是近几年各科研单位的研究热点，岛津通过与研究人员、催化反应器供应商积极配合，积累了丰富的经验。岛津光水解产物分析解决方案可适用于在线和离线两种场景需求。

石油化工制氢是比较传统的制氢方法，包括石脑油裂解制氢、天然气制氢、煤制氢气等，煤制氢符合中国贫油富煤的国情，是制取工业氢的主要路线，以煤和气化剂为主要原料，通过气化、变换、净化及变压吸附进行提纯，生产出氢气产品。针对传统制氢方式，工艺中间控制如炼厂气分析、天然气分析、副产物如 H₂S 分析等已经相当成熟，可根据分析时间、组分特点选择不同方案。氯碱行业基本上采用离子膜电解路线，副产氢气的纯度一般在 99%接近工业级氢气的纯度要求，参照 GB/T 3634.1 工业氢气和 GB/T 3634.2 纯氢、高纯氢和超纯氢国家标准可选择 PDHID 或 TCD+FID 解决方案。

1.2.2 用氢及标准应对

除了电解水以外，石油化工催化重装、工业副产、煤制气等制氢时，都会带进杂质及一些副产物，如 H₂S、COS、卤化物、NH₃、碳氢化合物、CO 和 CO₂ 等，这些杂质的存在，对氢燃料电池的稳定运行会造成影响，因此，质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气的国际标准和国家标准均对该产品中的 14 中杂质含量给出了限值，列于表 1 中，可使用气相色谱、红外光谱和离子色谱等可对其中杂质进行准确分析。

表 1. 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 (GB/T 37244-2018) 氢气指标

项目名称	指标	项目名称	指标
氢气纯度 (mol/mol)	99.97%	一氧化碳 (CO)	0.2umol/mol
水 (H ₂ O)	5umol/mol	总硫 (按H ₂ S计)	0.004umol/mol
总烃 (按甲烷计)	2umol/mol	甲醛 (HCHO)	0.01umol/mol
氧 (O ₂)	5umol/mol	甲酸 (HCOOH)	0.2umol/mol
氦 (He)	300umol/mol	氨 (NH ₃)	0.1umol/mol
总氮和氩 (N ₂ +Ar)	100umol/mol	总卤化物 (按卤离子计)	0.05umol/mol
二氧化碳 (CO ₂)	2umol/mol	最大颗粒物浓度	1mg/kg

表 2. 质子交换膜燃料电池汽车用氢气最新国标应用方案对照表

标准名称	对应用文章名称
GB/T44238-2024《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》	气相色谱法测定燃料电池汽车用氢气中的氦、氩、氮和烃类
GB/T 44242-2024《质子交换膜燃料电池汽车用氢气 无机卤化物、甲酸的测定 离子色谱法》	离子色谱法测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中卤化物及甲酸的含量
GB/T44243-2024《质子交换膜燃料电池汽车用氢气 含硫化合物、甲醛和有机卤化物的测定 气相色谱法》	预浓缩-GCMS (SCD法) 测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中含硫化合物、甲醛和有机卤化物含量
GB/T44244-2024《质子交换膜燃料电池汽车用氢气 一氧化碳、二氧化碳的测定 气相色谱法》	质子交换膜燃料电池汽车用氢气中CO和CO ₂ 的测定 气相色谱-氦离子化检测器

除制氢、氢气纯度等分析外，针对膜燃料电池系统及电堆等研究，需要结合电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)、X 射线荧光光谱仪 (EDX)、傅里叶红外 (FTIR)、材料试验机 (AGX)、聚焦 X 射线透视分析 (SMX)、X 射线衍射仪 (XRD) 等多种仪器，具体的应用方案接下来会一一分享。

第 2 章 氢能行业应用报告

本氢能解决方案共收录了25篇应用报告，涉及气相色谱仪（GC）、气质联用仪（GCMS）、离子色谱仪（IC）、电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP）、X射线荧光光谱仪（EDX）、傅里叶红外（FTIR）、材料试验机（AGX）、聚焦X射线透视分析（SMX）、X射线衍射仪（XRD）等多种分析仪器，可满足制氢、储运、用氢包括电池系统、电堆等分析方面的分析需求。可根据图1的思维导图选择相关应用。

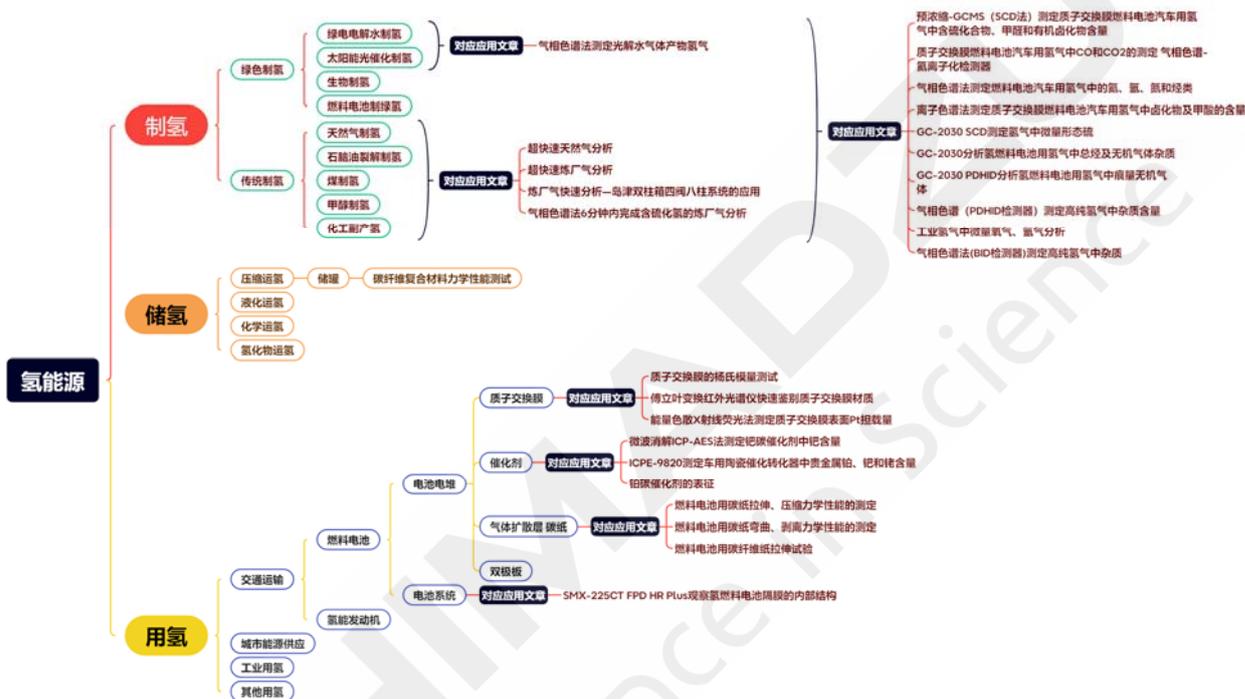


图2 氢能产业链及岛津解决方案

2.1 制氢工艺气体分析

传统的化石能源制氢仍然是最成熟和广泛应用的制氢方法，且以煤制氢和天然气制氢最为常见。制氢中间过程气体分析与煤制气工艺气体分析基本类似。如天然气制氢是将天然气中的甲烷与水蒸气在高温和催化剂的作用下反应生成氢气和一氧化碳。对CO和H₂等不凝气体的分析方法已经相当成熟，可借助炼厂气分析、硫化物分析等分析方案。根据氢气纯化工艺及后期应用场景，可选择工业氢气的TCD方案以及高纯气体分析的PDHID分析方案等。



气相色谱法测定光解水气体产物氢气

摘要：本文介绍了岛津气相色谱仪GC-2014在光解水制氢中的运用，对产物氢气进行定性定量分析。该方法TCD检测器分析H₂灵敏度高，方法检出限为2.3ppm；重复性RSD%<2%，是催化评价的可靠手段。

关键词：气相色谱仪 热导检测器TCD 光解水 氢气

光解水制氢技术始自1972年，由日本东京大学Fujishima A和Honda K两位教授首次报告发现TiO₂单晶电极光催化分解水从而产生氢气这一现象，从而揭示了利用太阳能直接分解水制氢的可能性，开辟了利用太阳能光解水制氢的研究道路。随着电极电解水向半导体光催化分解水制氢的多相光催化(heterogeneous photocatalysis)的演变和TiO₂以外的光催化剂的相继发现，兴起了以光催化方法分解水制氢（简称光解水）的研究，并在光催化剂的合成、改性等方面取得较大进展。

一般分为不带进样单元和带进样单元两种光解水制氢装置。在真空条件下，不同的催化剂种类和晶体类型、光强度、光照时间等因素会导致产氢速度和产氢量的不同。取一定量的气体产物注入气相色谱仪，色谱响应值与标准物质的保留时间和标准曲线比对后得到氢气量。根据产氢量的情况对催化进行评价。

本文分别对不带进样单元的光解水制氢装置离线分析产氢量和带进样单元的光解水制氢装置在线分析产氢量的情况进行了介绍。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪：SYSTEM GC-2014

1.2 不带进样单元的光解水制氢装置离线分析

从左到右依次为光催化装置（无进样单元）、手动气密针（带锁扣）和系统气相。使用气密针在光催化手动取样，样品锁住在气密针里，通过系统气相的进样口，手动进样分析，如下图所示。样品经过预柱预分离，H₂O₂进入到MS-13X进行分离，其他组分通过CC-2进行放空，如下图1所示。



无进样单元光催化装置



手动气密针



SYSTEM GC-2014

1.2.1 仪器流路图

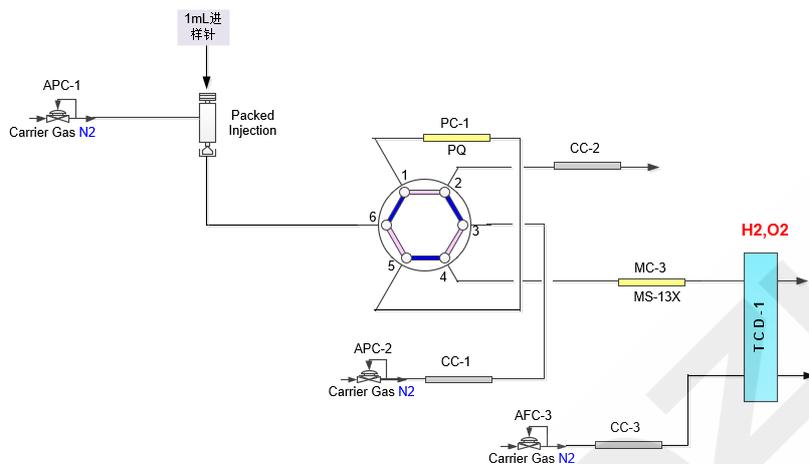
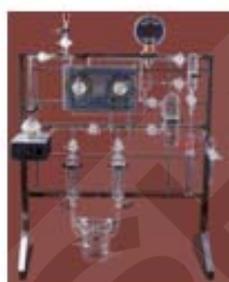


图 1.无进样单元手动进样系统流路图

1.3 带进样单元的光解水制氢装置在线分析

从左到右依次为光催化装置（进样单元）和系统气相，如下图所示。催化反应后的气体，通过切换光催化的六通阀，由气相色谱的载气把样品带到进样口，样品经过预柱预分离， H_2, O_2 进入到MS-13X进行分离，其他组分通过CC-1进行放空，如下图所示。



有进样单元光催装置（类型 I）



有进样单元光催装置（类型 II）



SYSTEM GC-2014

1.3.1 仪器流路图

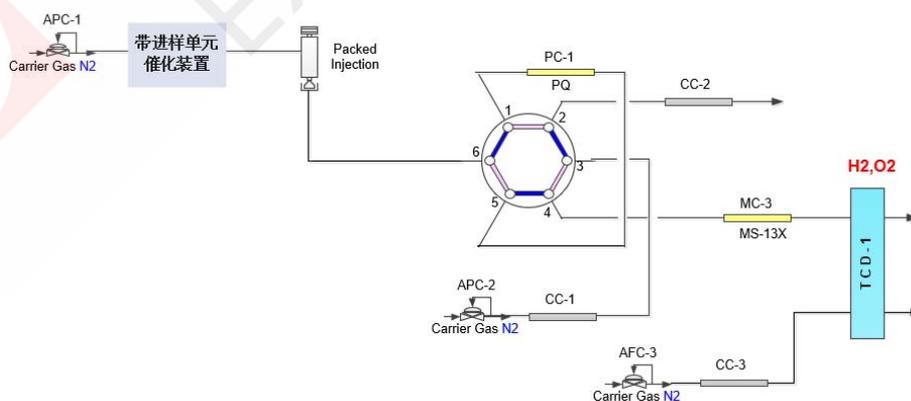


图 2. 有进样单元手动进样系统流路图

1.4 分析条件

进样方式：手动气密针 1ml

或者进样单元 1ml 定量环

进样口温度：150°C

柱温程序：恒温 60°C

TCD 温度：100°C, 80mA

TCD 电流：(-) 80mA

阀箱温度：60°C

色谱柱: Poropak Q 80/100mesh 1.0m

MS-13X 80/100mesh 3.0m

1.5 色谱自动反吹阀事件

表 1. 色谱自动反吹阀事件表

时间(min)	设备	事件	设定值
1.00	继电器	继电器 91	1
5.00	继电器	继电器 91	0

2. 结果与讨论

2.1 标样色谱图

光催化装置真空处理合格，色谱用载气氮气置换后向催化装置注入2ml纯氢气，不开光源。采样进入气相色谱，按上述分析条件分析，典型色谱图见图3。

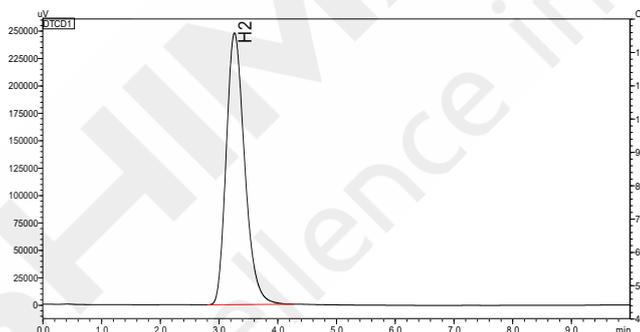


图 3. 2ml H₂ 色谱图

表 2. 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	CAS	保留时间 (min)
1	H ₂	1333-74-0	3.46

2.2 仪器性能验证

四川中测标物科技有限公司提供的标气：H₂ 1000ppm, N₂ 平衡气。取标准气体1mL直接进入仪器，连续进样3次，考察仪器的重复性。根据标准品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表3所示。

表 3. H₂ 峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限(ppm)
1	H ₂	1.70	2.3

2.3 标准曲线及线性相关系数

遵循2.1操作步骤分别向催化装置注入不同体积的纯氢气并记录下对应的色谱信号响应值。以反应装置内氢气总体积数量为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。标准曲线如图4所示，线性方程及相关系数见

表4。

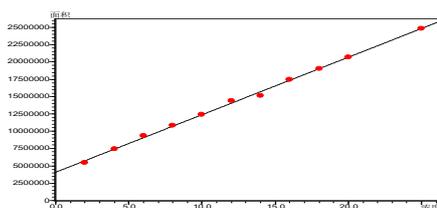


图 4. H₂ 标准曲线

表 4. H₂ 线性方程及相关系数

H ₂ 体积 (mL)	TCD 峰面积	线性方程	相关系数 (R ²)
2.0	5452687	Y = aX + b	R = 0.9991
4.0	7417043	a = 829881	
6.0	9382898	b = 4.08970e+006	
8.0	10819388		
10.0	12431412		
12.0	14371272		
14.0	15136071		
16.0	17432747		
18.0	19008113		
20.0	20718714		
25.0	24850299		

2.4 实际样品

按正常的光催水制氢步骤进行试验，每光照一小时取样分析产氢量。连续七个小时，并把所测得谱图放在一起比较，光照时间—产氢量叠加谱图见图5。

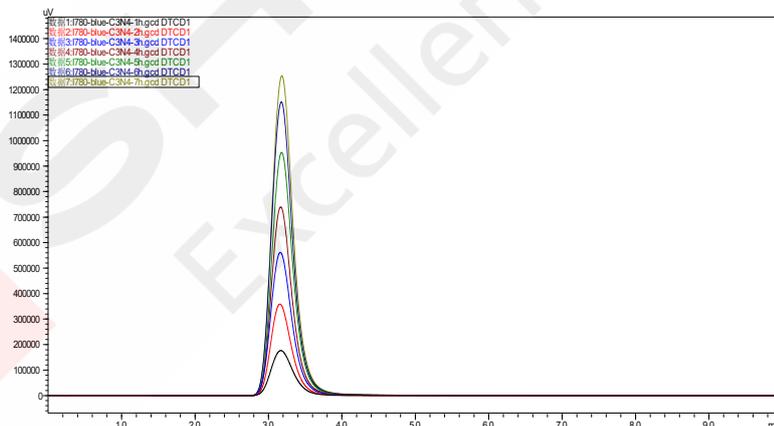


图 5. 光照时间—产氢量对比图

3. 结论

本方法采用岛津气相色谱仪GC-2014分析光解水制氢产物氢气，具有分析时间短、灵敏度高、操作简便、结果直观等特点。气相色谱采用预分离柱、主分离柱和反吹阀组合的模式可以避免催化系统中水蒸气对分子筛类主分离柱的不良影响，减少了由于样品水分引起的色谱柱老化次数，提高了仪器的使用率。

超快速天然气分析

摘要：本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪，结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器，5min 内完成天然气的分析。采用三阀六柱系统，Rt-Q PLOT 和 Rt-MS-5A 毛细管柱分析永久性气体，BID-2010 Plus 进行检测；Rtx-1 分析有机烃类，FID 进行检测。该系统峰面积重复性良好，RSD 小于 1%，检出限低，硫化氢及其他组分 LOD 小于 10ppm，适合天然气的快速分析。本系统包含岛津热值软件。

关键词：GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 天然气 BID-2010 Plus 热值

天然气主要存在于油田、气田、煤层和生物生成气中，具有实用安全、清洁、热值高等优势，主要成分为CH₄，还少量的C₂-C₆烃类、H₂、O₂、N₂、CO、CO₂和H₂S等无机气体。目前常用的方法有三阀四柱填充柱TCD+FID双检测器分析方法。其缺点是分析时间长，灵敏度低。

岛津最新开发通用型BID检测器，即介质阻挡放电氦等离子体检测器，英文为Barrier Discharge Ionization Detector。高纯He气在绝缘介质上产生

氦等离子体，放出高能光子能量(17.7eV)，可以离子化除Ne和载气He外的全部化合物，是下一代通用型检测器。

本文介绍了Tracera-UFNGA系统，采用三阀六柱、BID-2010 Plus + FID检测器双通道快速分析天然气方法。该方法的优点是速度快，6min完成永久性气体和烃类化合物分析；灵敏度高，采用BID检测器；重复性好，采用第三代AFC&APC。

1 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪

1.2 分析条件

色谱柱 1: Porapak-N 1m 80/100 目

色谱柱 2: Porapak-N 1m 80/100 目

色谱柱 3: OV-1 1m 80/100 目

色谱柱 4:

Rtx-MS-5A, 30m×0.53mm×50um

色谱柱 5:

Rt-Q PLOT, 30m×0.53mm×20um

色谱柱 6:

Rtx-1, 30m×0.32mm×5um

柱温程序：65°C (1min) _10°C/min_

150°C (3min)

进样口温度：100°C

进样方式：分流进样（分流比：3:1）

载气：高纯氦气

载气控制方式：恒压力，10mL/min

BID 检测器温度：200°C

FID 检测器温度：200°C

2 结果讨论

2.1 流路图

两通道、三阀、在线自动进样系统(如图1所示流程图)：第一个十通阀用于分析CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂和H₂S, H₂O和C₃+反吹放空；第二个十通阀用于分析H₂, O₂, N₂, CH₄和CO,CO₂和H₂O反吹放空；第三个十通阀用于分析永久性气体C₁-C₅和C₆+。保留时间如表1和表2所示。

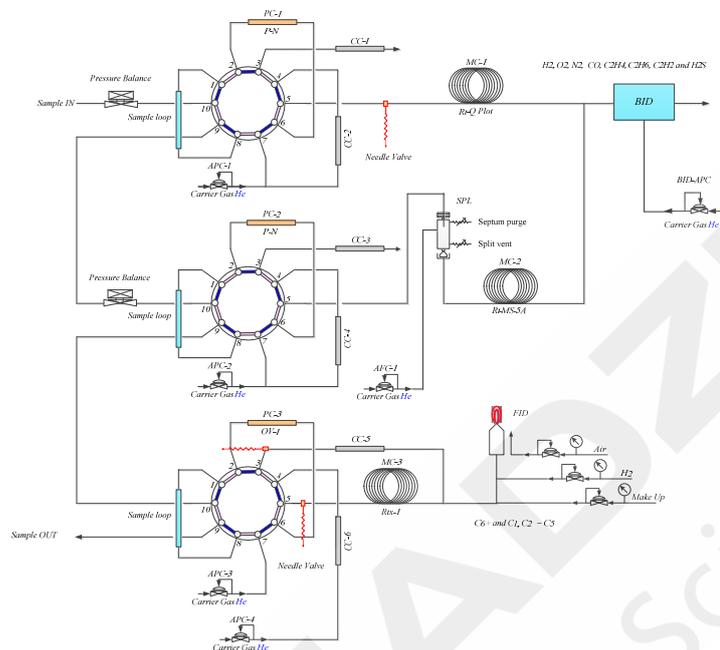


图 1.Tracera-UFNGA 流路图

2.2 色谱图

使用江苏省计量科学研究院提供的天然气，参考上述条件，得到的色谱图如下。从图2可知，永久性气体4min内完成分析，(如含H₂S, 5min内完成分析)，分离度良好。从图2 可知，碳烃化合物5min内完成分析，各组分分离良好。

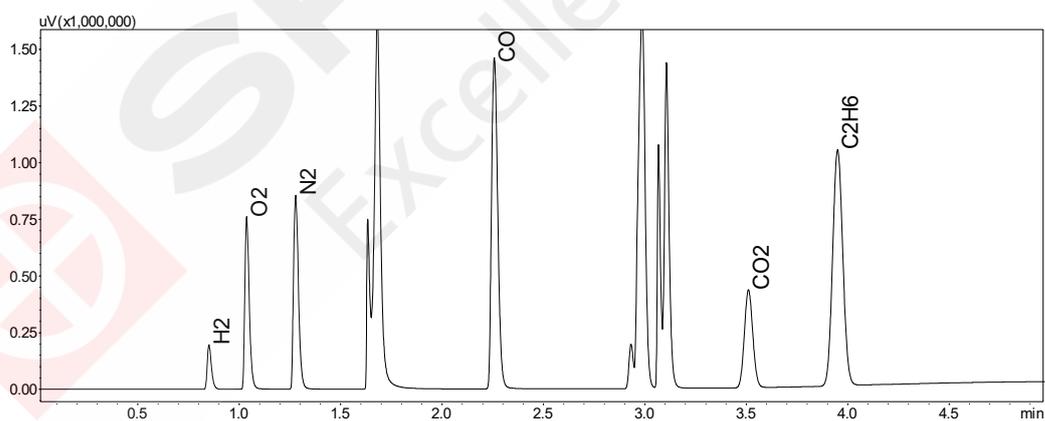


图2.天然气色谱图(BID)

表1 各组分名称、CAS号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	H ₂	1333 - 74 - 0	0.851
2	O ₂	7782 - 44 - 7	1.037
3	N ₂	7727 - 37 - 9	1.278

4	CO	630-08-0	2.257
5	CO ₂	124-38-9	3.51
6	C ₂ H ₆	74-84-0	3.95

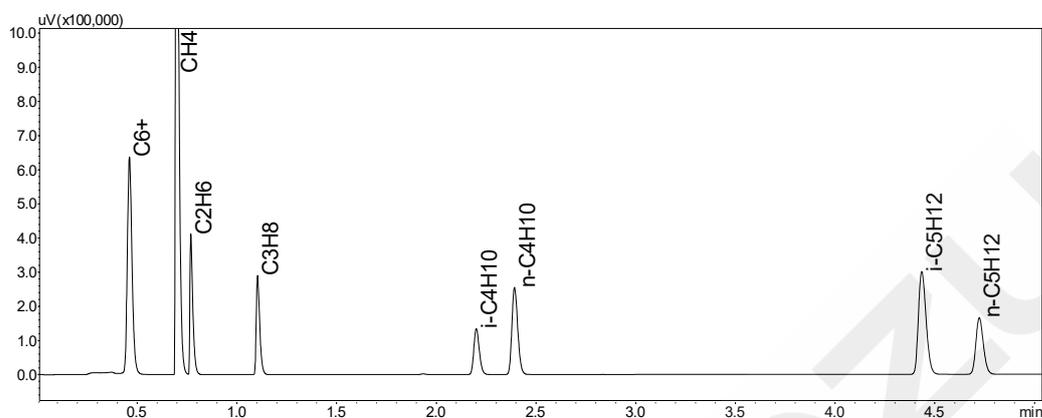


图3.天然气色谱图(FID)

表2 各组分名称、CAS号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	C ₆ +	-	0.461
2	CH ₄	74-82-8	0.698
3	C ₂ H ₆	74-84-0	0.77
4	C ₃ H ₈	74-98-6	1.105
5	i-C ₄ H ₁₀	75-28-5	2.201
6	n-C ₄ H ₁₀	106-97-8	2.393
7	i-C ₅ H ₁₂	78-78-4	4.434
8	n-C ₅ H ₁₂	109-66-0	4.723

2.3 检出限及重复性

使用标准天然气，依据上述条件，分流比为3:1，3倍信噪比计算检出限，无机气体(BID)各组分检出限见表3；分流比为22:1，3倍信噪比计算检出限，有机气体(FID)各组分检出限见表4；重复进样6次，面积重复性良好，RSD小于0.5%。

表3. 天然气面积重复性及最低检测限(BID) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD(ppm)
1	H ₂	285746	285950	286403	286248	286560	284965	285979	0.20	3.08
2	O ₂	1170078	1172694	1172952	1173652	1175695	1169131	1172367	0.21	1.69
3	N ₂	1466695	1467881	1467961	1467563	1471331	1463375	1467468	0.17	2.83
4	CO	3122025	3130379	3134578	3131618	3134642	3122220	3129244	0.18	1.71
5	CO ₂	1255938	1258067	1257917	1256841	1259091	1249675	1256255	0.27	1.13
6	C ₂ H ₆	3674459	3679973	3679779	3676419	3681925	3654582	3674523	0.28	0.45

表4. 天然气面积重复性及最低检测限(FID) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD(ppm)
1	C ₆₊	1057822	1055790	1057246	1059023	1058202	1057009	1057515	0.10	0.54
2	CH ₄	2440959	2438491	2438997	2439966	2434848	2432038	2437550	0.14	17.72
3	C ₂ H ₆	422883	422678	421533	422248	422136	420509	421998	0.21	2.75
4	C ₃ H ₈	353953	353141	352740	353138	352463	352131	352928	0.18	1.94
5	i-C ₄ H ₁₀	258055	256856	257431	257531	257013	257050	257323	0.17	2.41
6	n-C ₄ H ₁₀	522169	519853	521389	521181	521088	520314	520999	0.16	2.17
7	i-C ₅ H ₁₂	805206	805265	804597	805866	806000	804915	805308	0.07	1.09
8	n-C ₅ H ₁₂	429659	429479	428971	429910	430926	429551	429749	0.15	3.57

3. 结论

采用岛津的 Tracera-UFNGA 气相色谱仪器，具有灵敏度高、速度快、重复性好等特点，可以快速地、有效的用于天然气的定性、定量分析。结合岛津热值计算软件，可以自动计算天然气中的热值、分子重量、相对密度、沃泊指数等参数。同时，岛津能根据用户的要求，提供不同配置的天然气分析仪器。

超快速炼厂气分析

摘要：本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪，结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器，6min 内完成炼厂气的分析。采用三阀六柱系统，Rt-Q PLOT 和 Rt-MS-5A 毛细管柱分析永久性气体，BID-2010 Plus 进行检测；Rt-Al₂O₃ 分析有机烃类，FID 进行检测。该系统峰面积重复性良好，RSD 小于 1%，检出限低，硫化氢及其他组分 LOD 小于 10ppm，适合炼厂气的快速分析。本系统包含岛津热值软件。

关键词：GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 炼厂气 BID-2010 Plus 热值软件

炼厂气是石油加工过程中的副产物，含有大量可利用的低级烃类和永久性气体，可用作各种化工产品的原材料。目前常用的方法有四阀五柱全填充柱双TCD检测器方法及三阀四柱TCD+FID双检测器分析方法。前者分析时间长，灵敏度低。后者采用氦气作载气，氢气检测线性范围窄。并且，这两套方案均采用TCD检测硫化氢，其最低检测限只能达到0.1%。

岛津最新开发通用型BID检测器，即介质阻挡放电氦等离子体检测器，英文为Barrier Discharge

Ionization Detector。高纯He气在绝缘介质上产生氦等离子体，放出高能光子能量(17.7eV)，可以离子化除Ne和载气He外的全部化合物，是下一代通用型检测器。

本文介绍了Tracera-UFRGA系统，采用三阀六柱、BID-2010 Plus + FID检测器双通道快速分析炼厂气方法。该方法的优点是速度快，6min完成永久性气体和烃类化合物分析；灵敏度高，采用BID检测器；重复性好，采用第三代AFC&APC。

1 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪

1.2 分析条件

色谱柱1: Porapak-N 1m 80/100目

色谱柱2: Porapak-N 1m 80/100目

色谱柱3: OV-1 1m 80/100目

色谱柱4: Rt-MS-5A, 30m×0.53mm×50um

色谱柱5: Rt-Q PLOT, 30m×0.53mm×20um

色谱柱6:Rt-Al₂O₃ PLOT,

30m×0.53mm×10um

柱温程序：65°C (1min) _10°C/min_ 150°C

(3min)

进样口温度：100°C

进样方式：分流进样（分流比：3:1）

载气：高纯氦气

载气控制方式：恒压力，10mL/min

BID检测器温度：200°C

FID检测器温度：200°C

2.结果讨论

2.1 流路图

两通道、三阀、在线自动进样系统(如图 1 所示流程图): 第一个十通阀用于分析 CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ 和 H₂S, H₂O 和 C₃⁺反吹放空; 第二个十通阀用于分析 H₂, O₂, N₂, CH₄ 和 CO, CO₂ 和 H₂O 反吹放空; 第三个十通阀用于分析永久性气体 C₁-C₅ 和 C₆⁺。保留时间如表 1 和表 2 所示。

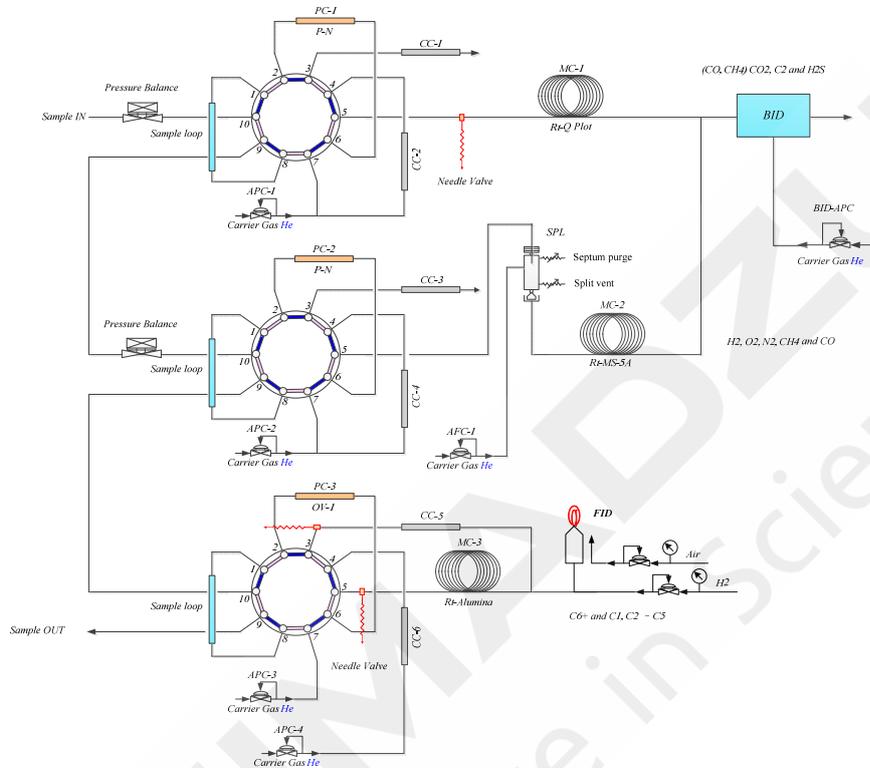


图 1.Tracera-UFRGA 流程图

2.2 色谱图

使用江苏省计量科学研究院提供的炼厂气, 参考上述条件, 得到的色谱图如下。从图 2 可知, 永久性气体包含 H₂S 在 5min 内完成分析, 分离度良好。从图 3 可知, 碳烃化合物 5.6min 内完成分析, 分离良好。

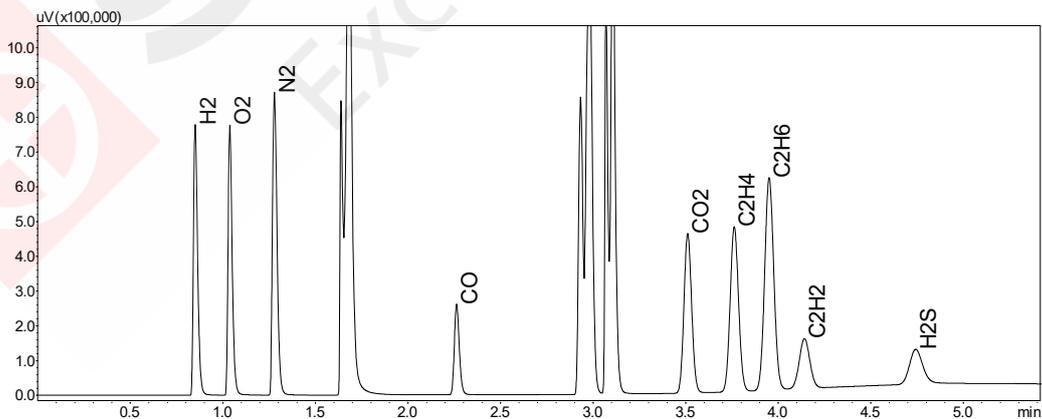


图 2.炼厂气色谱图(BID)

表 1 组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	H ₂	1333 - 74 - 0	0.851
2	O ₂	7782 - 44 - 7	1.038
3	N ₂	7727 - 37 - 9	1.279
4	CO	630 - 08 - 0	2.263
5	CO ₂	124 - 38 - 9	3.511
6	C ₂ H ₄	74 - 85 - 1	3.762
7	C ₂ H ₆	74 - 84 - 0	3.951
8	C ₂ H ₂	74 - 86 - 2	4.142
9	H ₂ S	7783 - 6 - 4	4.743

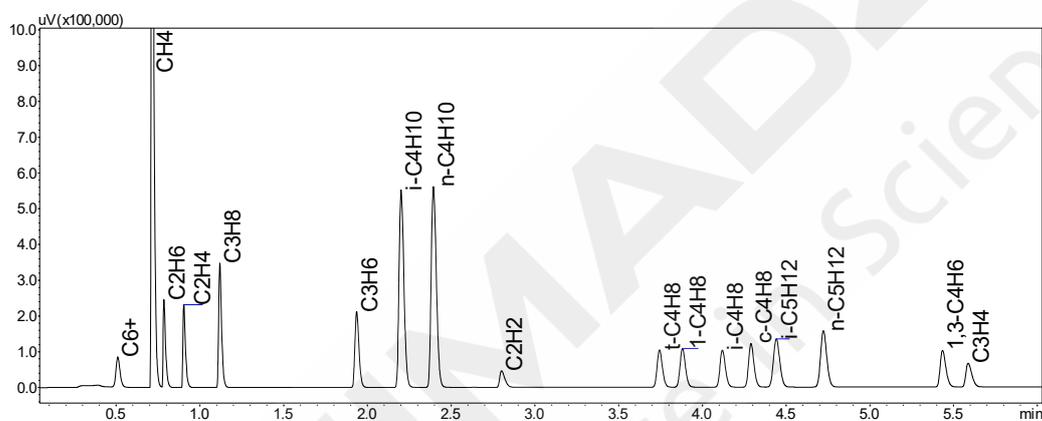


图 3.炼厂气色谱图(FID)

表 2 烃类组分名称、CAS 号及保留时间

No.	组分名	CAS 号	保留时间(min)
1	C ₆ +	-	0.509
2	CH ₄	74 - 82 - 8	0.715
3	C ₂ H ₆	74 - 84 - 0	0.785
4	C ₂ H ₄	74 - 85 - 1	0.904
5	C ₃ H ₈	74 - 98 - 6	1.119
6	C ₃ H ₆	115 - 07 - 1	1.936
7	i-C ₄ H ₁₀	75 - 28 - 5	2.201
8	n-C ₄ H ₁₀	106 - 97 - 8	2.394
9	C ₂ H ₂	74 - 86 - 2	2.801
10	t-C ₄ H ₈	624 - 64 - 6	3.744
11	1-C ₄ H ₈	106 - 98 - 9	3.881
12	i-C ₄ H ₈	115 - 11 - 7	4.119
13	c-C ₄ H ₈	590 - 18 - 1	4.29
14	i-C ₅ H ₁₂	78 - 78 - 4	4.442
15	n-C ₅ H ₁₂	109 - 66 - 0	4.723
16	1,3-C ₄ H ₆	106 - 99 - 0	5.434
17	C ₃ H ₄	74 - 99 - 7	5.587

2.3 检出限及重复性

使用标准炼厂气，依据上述条件，分流比为 3:1，以 3 倍信噪比计算检出限，无机气体(BID)各组分检出限见表 3；分流比为 22:1，以 3 倍信噪比计算检出限，有机气体(FID)各组分检出限见表 4；重复进样 6 次，面积重复性良好，RSD 小于 0.5%。

表 3. 炼厂气面积重复性及最低检测限(BID) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LODppm
1	H ₂	1221080	1217638	1220585	1221434	1219877	1221352	1220328	0.12	6.12
2	O ₂	1201943	1201078	1203779	1201378	1199380	1203229	1201798	0.13	1.85
3	N ₂	1514715	1511981	1517955	1514142	1514211	1518090	1515182	0.16	3.39
4	CO	486535	487959	489768	487103	487895	488835	488016	0.24	1.15
5	CO ₂	1334791	1337904	1338552	1336785	1331065	1326637	1334289	0.35	1.24
6	C ₂ H ₄	1510314	1513120	1514393	1512294	1504769	1499412	1509050	0.38	0.61
7	C ₂ H ₆	2109195	2114540	2115465	2112086	2102367	2095589	2108207	0.37	0.47
8	C ₂ H ₂	576087	576805	576730	576121	573434	571868	575174	0.35	1.03
9	H ₂ S	512847	508727	510989	511634	508666	511887	510792	0.34	1.51

表 4. 炼厂气面积重复性及最低检测限(FID) (n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD(ppm)
1	C ₆ ⁺	158635	159528	157812	158950	157935	159468	158721	0.46	0.78
2	CH ₄	2260978	2263842	2260462	2257665	2259217	2260266	2260405	0.09	15.24
3	C ₂ H ₆	250953	252296	250088	250690	250620	251215	250977	0.30	2.62
4	C ₂ H ₄	246691	248406	245741	246742	246307	247263	246858	0.37	2.63
5	C ₃ H ₈	422193	423686	420984	420729	421473	422789	421976	0.27	1.87
6	C ₃ H ₆	359603	360636	358828	358030	359391	359498	359331	0.24	2.85
7	i-C ₄ H ₁₀	1122725	1124390	1121285	1116596	1120435	1122212	1121274	0.24	2.15
8	n-C ₄ H ₁₀	1215908	1215589	1213446	1207766	1213136	1214267	1213352	0.24	2.14
9	C ₂ H ₂	100365	100322	99905	99464	99998	99892	99991	0.33	6.66
10	t-C ₄ H ₈	230623	230484	229812	228829	229949	230079	229963	0.28	2.69
11	1-C ₄ H ₈	245654	245826	245177	244002	245320	245292	245212	0.26	2.78
12	i-C ₄ H ₈	235678	235537	234706	233834	235066	235184	235001	0.28	2.93
13	c-C ₄ H ₈	275596	274932	274172	273547	274261	274654	274527	0.26	2.51
14	i-C ₅ H ₁₂	360506	360475	359299	358347	358743	358699	359333	0.26	2.24
15	n-C ₅ H ₁₂	409180	408223	408125	406197	407397	407559	407780	0.24	1.93
16	1,3-C ₄ H ₆	245078	244855	244317	243179	244158	244869	244409	0.29	2.97
17	C ₃ H ₄	166867	166934	166314	165446	166053	166660	166379	0.34	4.79

3. 结论

采用岛津的 Tracera-UFRGA 气相色谱仪器，具有灵敏度高、速度快、重复性好等特点，可以快速地、有效的用于炼厂气的定性、定量分析。结合岛津热值计算软件，可以自动计算炼厂气中的热值、分子重量、相对密度、沃泊指数等参数。同时，岛津能根据用户的要求，提供不同配置的炼厂气分析仪器和扩充炼厂气分析仪器。

炼厂气快速分析—岛津双柱箱四阀八柱系统的应用

摘要：本文采用岛津GC-2030气相色谱仪建立了双柱箱四阀八柱系统，并应用于炼厂气及类似组成样品分析的方法。该方法采用十通阀和十四通阀同步进样，三个通道同时分析，灵敏度高，TCD检测器分析永久性气体与硫化氢的检出限 $<20\text{ppm}$ ；FID检测器分析烃类检出限 $<0.3\text{ppm}$ ，方法重复性良好，所有组分峰面积RSD $<0.8\%$ ，完成分析包括硫化氢在内所有组分的时间13min以内。该系统可用于石化炼厂气快速分析，亦可用于煤热解、焦油加氢等工艺类似气体以及天然气组成分析。

关键词：气相色谱 双柱箱 十四通阀 炼厂气 快速分析

传统的炼厂气概念是指石油炼制过程中产生的一种复杂的多种气体混合物。炼厂气不仅是副产气体，更是作为进一步深度加工的宝贵原料。泛化的炼厂气不仅来源于原油加工过程中的加氢裂化、催化裂化、重整、加氢精制，也来源于煤炭热解、加氢热解、催化热裂化、焦油加氢、煤基油品精制等过程。虽然来源和组成非常复杂，但典型的炼厂气通常都含有烃类、永久性气体和硫化物等。

采用单通道色谱系统很难实现炼厂气分离，随着以多阀多柱为基础的多通道色谱技术发展，比如四阀五柱和五阀七柱的多检测器组合系统，分析效率和检出限都有较大幅度提升，但也使操作维护变

得复杂，实际样品组成往往复杂多变，单柱温箱中色谱柱使用温度的限制使系统表现出适用性不强，容易造成分子筛吃氧等问题。

本文利用岛津GC-2030气相色谱仪，建立了双柱箱四阀八柱系统并应用于炼厂气及类似组成样品的分析方法。该方法采用两个柱温箱，克服了填充柱和毛细柱使用温度不同的限制，十通阀和十四通阀同步进样，可在三个通道同时分析，分离包含硫化氢在内的组分整体时间13min以内。该分析系统灵敏度高，重复性好，可用于石化炼厂气快速分析，亦可用于煤热解、焦油加氢等工艺类似气体以及天然气组成分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过进样口管路与一个十通阀和一个十四通阀串联相连接，通过两个阀切换进样。载气把3个定量环中的样品分别带到三根预柱预分离，永久性气体经过PN预柱分离后， H_2S 之后的重组分被反吹， CO_2 和乙烯、乙烷、乙炔等 C_2 组分在PN色谱柱上完全分离， O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 通过六通阀切换至13X分子筛色谱柱全分离后，均被TCD1检测； He 和 H_2 在另一个通道上使用氮气做载气进行分析，同样的样品先经过PN预柱，除需要检测的组分外，其余组分全部被反吹， He 和 H_2 经过5A分子筛色谱柱完全分离后被TCD2检测；样品中的所有烃类组分在第三个通道使用FID检测分析， C_6+ 通过六通阀上预柱流向切换被反吹直接进入FID，其余烃类组分经过氧化铝毛细管柱分离后再进入FID检测器。毛细管色谱柱和PN柱安装在柱温箱1中，13X分子筛柱安装在柱温箱2中。

1.3 分析条件

柱箱 1 升温程序：60°C(2min)→10°C/min→
160°C(6min)

柱箱 2 温度：60°C

FID 温度：200°C

分流比：20:1

TCD1 温度：170°C 90mA

TCD2 温度：170°C 50mA

进样方式：阀进样

定量环：1mL

阀箱温度：60°C

色谱柱：

P-N 80/100 mesh 1.0M*3

MS-13X 80/100 mesh 3.0M*2

Rtx-1 5M×0.32mm×5um

ShimCap-PLOT Al/S 50M×0.32mm×8um

2. 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气，标气1组成与浓度列于表1。

表 1. 标气 1 组分浓度

No.	中文名称	浓度 (μmol/mol)	No.	中文名称	浓度 (μmol/mol)
1	正己烷	100.31	13	异戊烷	99.45
2	乙烷	502.59	14	正戊烷	101.03
3	乙烯	499.42	15	1,3-丁二烯	99.45
4	丙烷	100.08	16	丙炔	99.97
5	丙烯	100.57	17	氦气	2.03
6	异丁烷	105.65	18	氢气	15.03
7	正丁烷	100.41	19	氧气	2.01
8	乙炔	497.91	20	氮气	10
9	反-2-丁烯	97.87	21	一氧化碳	0.999
10	正丁烯	98.05	22	二氧化碳	2.02
11	异丁烯	101.49	23	甲烷	平衡气
12	顺-2-丁烯	97.33			

标气2组成为(mol/mol)：H₂S 0.302%，氢气平衡

采用外标法制作标准曲线。

2.2 样品制备

使用气袋或钢瓶采样后，打开阀门并与分析系统进样口连接，按程序进样分析。

3. 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析标准气体，一次进样，即可实现样品中所有烃类组分由 PLOT Al₂O₃ 毛细管色谱柱分离并经 FID 检测，通过阀切换实现反吹 C₆₊合峰；样品中的永久性气体 O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂ 轻烃和 H₂S 使用氢气作为载气分离由 TCD1 进行检测；He 和 H₂ 使用氮气作为载气由 TCD2 进行检测，使用 TCD 分析永久性气体和轻烃。各通道分离样品的色谱图如图 1~4 所示，各组分保留时间列于表 2~4 中。

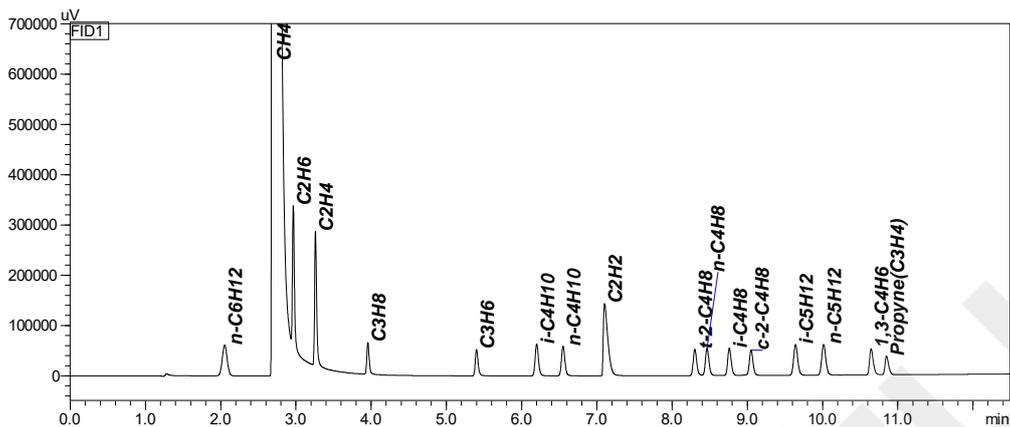


图 1. FID 通道色谱图

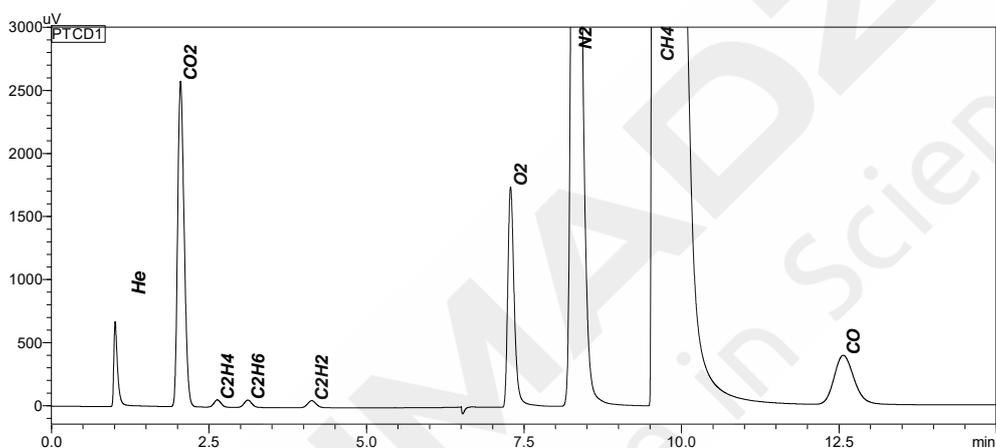


图 2. TCD1 通道色谱图

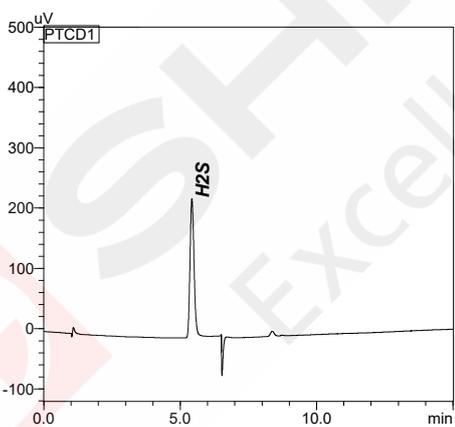


图 3. TCD1 通道硫化氢色谱图

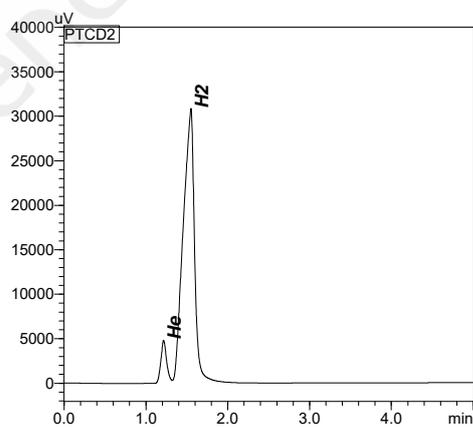


图 4. TCD2 通道色谱图

表 2. 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (FID)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	正己烷	n-Hexane	110-54-3	2.053
2	甲烷	Methane	74-82-8	2.696
3	乙烷	Ethane	74-84-0	2.965
4	乙烯	Ethylene	74-85-1	3.260
5	丙烷	Propane	74-98-6	3.956
6	丙烯	Propene	115-07-1	5.400

7	异丁烷	Isobutane	75-28-5	6.200
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	6.551
9	乙炔	Acetylene	74-86-2	7.103
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	8.302
11	正丁烯	1-Butene	106-98-9	8.465
12	异丁烯	2-methylpropene	115-11-7	8.761
13	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	9.050
14	异戊烷	Isopentane	78-78-4	9.641
15	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	10.014
16	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	10.645
17	丙炔	Propyne	74-99-7	10.850

表 3. 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD1)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	2.047
2	乙烯	Ethylene	74-85-1	2.631
3	乙烷	Ethane	74-84-0	3.115
4	乙炔	Acetylene	74-86-2	4.129
5	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	5.425
6	氧气	Oxygen	7782-44-7	7.286
7	氮气	Nitrogen	7727-37-9	8.309
8	甲烷	Methane	74-82-8	9.618
9	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	12.567

表 4. 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD2)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氦气	Helium	7440-59-7	1.215
2	氢气	Hydrogen	1333-74-0	1.550

3.2 实验重复性和检出限

使用2.1标样连续进样6次，考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表5~7中。根据标准品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表5~7所示。

表 5. 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限(FID)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限(μmol/mol)
1	正己烷	0.185	0.137
2	甲烷	0.147	0.309
3	乙烷	0.336	0.157
4	乙烯	0.214	0.158
5	丙烷	0.174	0.133
6	丙烯	0.218	0.161
7	异丁烷	0.163	0.141
8	正丁烷	0.189	0.143
9	乙炔	0.181	0.292
10	反丁烯	0.179	0.156

11	正丁烯	0.358	0.153
12	异丁烯	0.133	0.157
13	顺丁烯	0.292	0.162
14	异戊烷	0.142	0.136
15	正戊烷	0.167	0.139
16	1,3-丁二烯	0.137	0.161
17	丙炔	0.639	0.229

表 6. 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限(TCD1)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限($\mu\text{mol/mol}$)
1	二氧化碳	0.017	5.58
2	乙烯	0.296	6.06
3	乙烷	0.427	6.09
4	乙炔	0.752	6.26
5	硫化氢	0.738	7.68
6	氧气	0.722	8.14
7	氮气	0.196	9.50
8	甲烷	0.039	22.6
9	一氧化碳	0.160	18.2

表 7. 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限(TCD2)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限($\mu\text{mol/mol}$)
1	氦气	0.013	5.59
2	氢气	0.012	6.48

4. 结论

本文利用岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了双柱箱四阀八柱系统，并成功应用于炼厂气及类似样品的组成分析测定。该方法采用十通阀和十四通阀一次同步进样，在两个 TCD 和一个 FID 上同时分析检测，13min 以内可完成包括硫化氢的全部组分分析。该方法灵敏度高，TCD 检测器分析永久性气体和硫化氢的检出限 $<20\text{ppm}$ ；FID 检测器分析甲烷检出限 $<0.3\text{ppm}$ ，系统稳定可靠，结果重复性良好，所有组分峰面积 $\text{RSD}<0.8\%$ 。双柱箱的应用不仅解决了不同色谱柱使用温度的限制，方便了色谱柱老化，更使得该方法应用的灵活和适用性增强，可用于石油化工炼厂气快速分析，亦可用于煤化工中煤热解、焦油加氢等工艺类似气体，以及天然气生产加工过程的气体组成分析。

气相色谱法 6 分钟内完成含硫化氢的炼厂气分析

摘要：本文采用岛津 GC-2014 气相色谱仪，建立了在 6min 内可分析包含硫化氢在内的炼厂气组分的快速分析方法。该方法由四阀八柱系统构成，对重烃反吹合峰，三个检测器同时检测，TCD1 分析永久性气体与硫化氢，检出限 $<100\text{ppm}$ ；TCD2 分析氢气，检出限 $<20\text{ppm}$ ；FID 分析烃类，检出限 $<5\text{ppm}$ 。该方法重复性良好，所有组分峰面积 RSD $<1\%$ ，可用于石油化工、煤化工工艺过程相似组成气体及天然气分析。

关键词：气相色谱 快速分析 炼厂气 四阀八柱 三检测器

炼厂气是石油炼制过程中产生的一种复杂的气体混合物，往往含有烃类、永久性气体和硫化物等，随工艺来源不同各组分含量存在较大差异。在当前双碳背景下，为了准确反应工艺过程状态变化，同时更充分的提取利用炼厂气资源，减少排放造成的污染和浪费，对炼厂气及过程气体的分析时间和精度要求不断提高。

通常采用多阀多柱为基础的多通道色谱技术进行炼厂气分析，比如四阀五柱和五阀七柱的多检测器组合系统，分析效率和检出限都有较大幅度提

升，但常规快速方法包括硫化氢分析时分析周期基本在8~12min左右，更快速准确的分析一直是客户追求的目标。

本文利用岛津GC-2014气相色谱仪，建立了在6min内可分析包含硫化氢在内的炼厂气组分的快速分析方法。该方法由四阀八柱系统构成，对重烃反吹合峰，三个检测器同时检测，方法灵敏度高，重复性好，不仅可用于石油化工炼厂气快速分析，亦可用煤化工及相关工艺过程气及天然气的分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2014 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过进样口管路与三个十通阀串联，使用阀切换进样。载气把4个定量环中的样品分别带到四根预柱进行预分离。永久性气体经过PN预柱分离后，使用两根毛细管柱同时分析，在Rt-Q-BOND PLOT毛细管色谱柱上， H_2S 之后的重组分被反吹， CO_2 和乙烯、乙烷、乙炔等 C_2 组分和 H_2S 完全分离，在Rt-MSieve 5A PLOT毛细管色谱柱上， CO_2 及之后的组分被反吹， O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 被全分离后，被TCD1两个流路分别检测，通过检测器极性转换实现一张谱图分析。 He 和 H_2 使用氮气做载气在一个单独通道上进行分析，与烃类组分共用一个十通阀同时进样，样品先经过PN预柱，通过控制APC-3和APC-4的压力大小并配合PB阀同步打开实现空气以后组分的反吹， He 和 H_2 经过5A分子筛填充柱完全分离后被TCD2检测。样品中所有烃类组分在使用FID检测分析，进样口样品先经过分流不分流进样口，到达OV-1预柱， C_6 以下烃类组分进入氧化铝毛细管色谱柱后，通过六通阀切换，预柱流向切换 C_6+ 被反吹合峰直接进入FID，其余组分分离后再进入FID检测。

1.3 分析条件

柱箱升温程序: 60°C(0.5min)→15°C/min→143°C

FID 温度: 200°C

SPL 温度: 200°C

分流比: 20:1

TCD1 温度: 170°C 120mA

TCD2 温度: 170°C 60mA

进样方式: 阀进样

定量环: 100μL, 100μL, 100μL, 500μL

阀箱辅助加热 1: 70°C; 辅助加热 2: 70°C

APC-1(He): 150kPa(0.5min)→150kpa/min→210kpa(5.1min)

APC-2(He): 220 kPa

APC-3(N₂): 230 kPa(0.9min)→300kpa/min→50kpa(4.5min)

APC-4(N₂): 150kPa(0.9min)→200kpa/min→320kpa(4.25min)

APC-5(N₂): 110 kPa

色谱柱:

P-N 80/100 mesh 3.2mm×2.1mm×1.0m*3

MS 5A 60/80mesh 3.2mm×2.1mm×3.0m

Rt-Msieve 5A PLOT 30m×0.53mm×50μm

Rt-Q-BOND PLOT 30m×0.53mm×20μm

Silicone OV-1 10% Celite545 80/100 mesh, 3.2mm×2.1mm ×0.5m

HP-PLOT Al/S 30m×0.53mm×15um

1.4 阀控制时间程序

预运行程序:

NO.	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	0.30	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0
4	0.35	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	0
5	0.01	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	1

时间程序:

NO.	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 92(0:Off/1:On)	1
2	0.01	继电器	继电器 93(0:Off/1:On)	1
3	0.64	继电器	继电器 92(0:Off/1:On)	0
4	0.68	继电器	继电器 94(0:Off/1:On)	1
5	0.90	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	1

6	1.40	继电器	继电器 91(0:Off/1:On)	1
7	2.60	TCD1	极性 1 (+)	1
8	5.00	继电器	继电器 91(0:Off/1:On)	0
9	6.00	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	0
10	6.00	继电器	继电器 93(0:Off/1:On)	0
11	6.00	继电器	继电器 94(0:Off/1:On)	0

2. 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气，标气1组成与浓度列于表1。

表 1. 标气 1 组分浓度 (% (mol/mol))

No.	中文名称	浓度	No.	中文名称	浓度
1	正己烷	0.0985	12	顺-2-丁烯	0.537
2	乙烷	0.979	13	异戊烷	0.500
3	乙烯	0.998	14	正戊烷	0.500
4	丙烷	0.975	15	1,3-丁二烯	0.494
5	丙烯	0.975	16	丙炔	0.485
6	异丁烷	1.990	17	氢气	14.67
7	正丁烷	2.060	18	氧气	4.97
8	乙炔	0.510	19	氮气	9.78
9	反-2-丁烯	0.509	20	一氧化碳	1.01
10	正丁烯	0.574	21	二氧化碳	1.98
11	异丁烯	0.504	22	甲烷	54.902

标气2组成为(mol/mol)：H₂S 0.310%，氢气平衡

采用外标法制作标准曲线。

2.2 样品制备

使用气袋或钢瓶采样后，打开阀门并与分析系统进样口连接，按程序进样分析。

3. 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照1.2方法原理和1.3、1.4条件分析标准气体，一次进样，即可实现样品中所有烃类组分由Al₂O₃毛细管色谱柱分离并经FID检测，通过阀切换实现反吹C₆+合峰；样品中的永久性气体O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂轻烃和H₂S使用氢气作为载气分离由TCD1进行检测；He和H₂使用氮气作为载气由TCD2进行检测，使用TCD分析永久性气体和轻烃。各通道分离样品的色谱图如图1~4所示，各组分保留时间列于表2~4中。

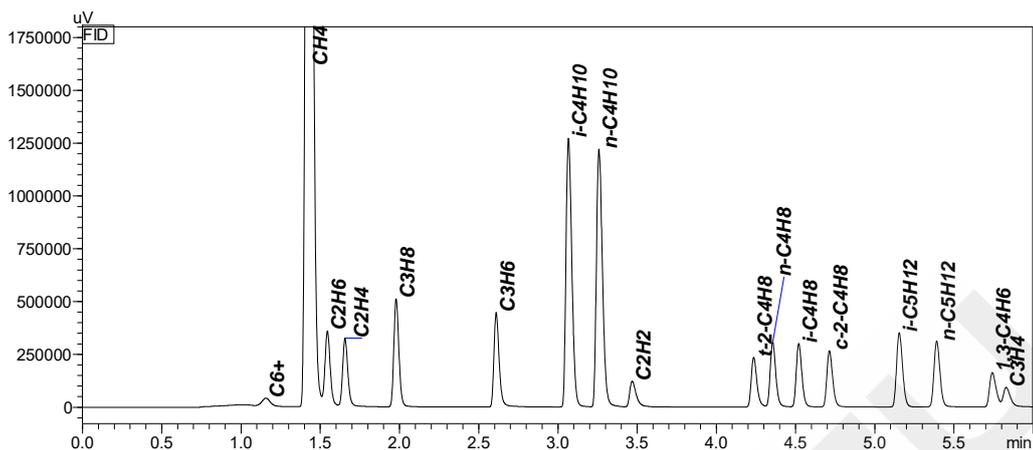


图 1. FID 通道色谱图

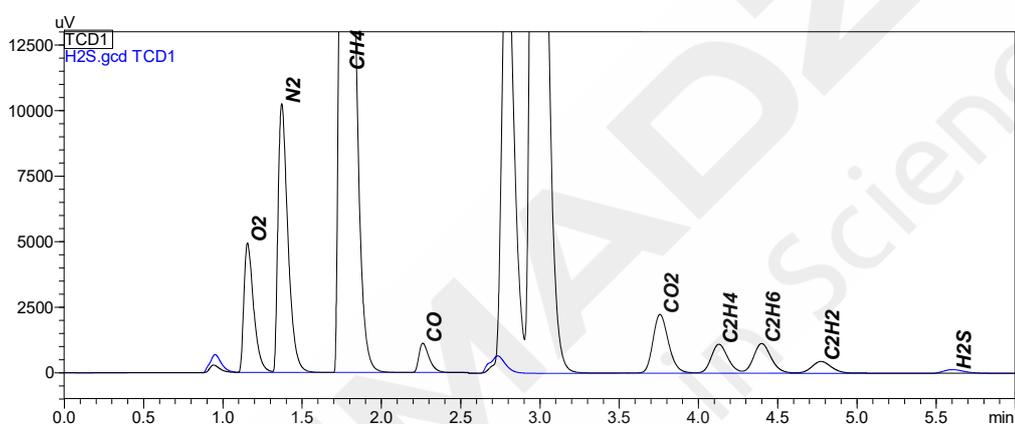


图 2. TCD1 通道色谱图

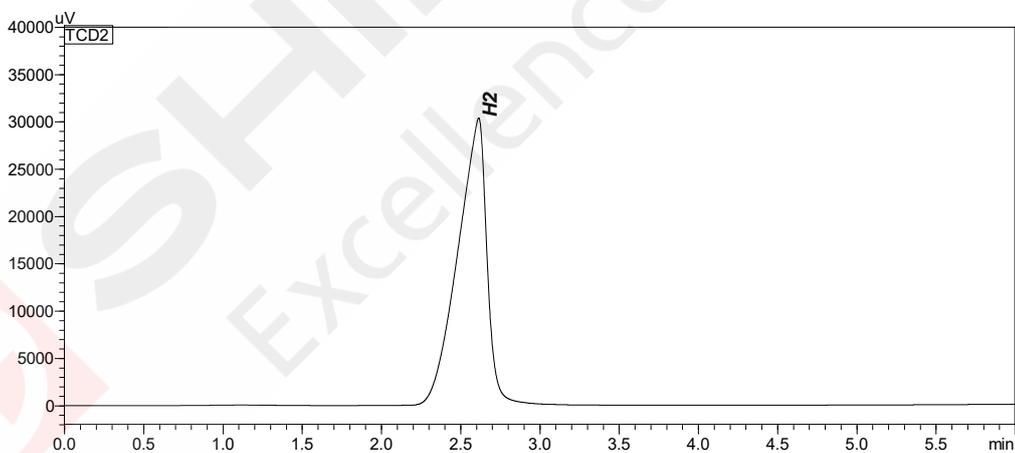


图 4. TCD2 通道色谱图

表 2. 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (FID)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	正己烷	n-Hexane	110-54-3	1.157
2	甲烷	Methane	74-82-8	1.429
3	乙烷	Ethane	74-84-0	1.545
4	乙烯	Ethylene	74-85-1	1.656
5	丙烷	Propane	74-98-6	1.978
6	丙烯	Propene	115-07-1	2.610

7	异丁烷	Isobutane	75-28-5	3.067
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	3.259
9	乙炔	Acetylene	74-86-2	3.469
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	4.236
11	正丁烯	1-Butene	106-98-9	4.356
12	异丁烯	2-methylpropene	115-11-7	4.521
13	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	4.714
14	异戊烷	Isopentane	78-78-4	5.155
15	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	5.391
16	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	5.742
17	丙炔	Propyne	74-99-7	5.831

表 3. 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD1)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氧气	Oxygen	7782-44-7	1.156
2	氮气	Nitrogen	7727-37-9	1.371
3	甲烷	Methane	74-82-8	1.775
4	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	2.260
5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	3.756
6	乙烯	Ethylene	74-85-1	4.128
7	乙烷	Ethane	74-84-0	4.399
8	乙炔	Acetylene	74-86-2	4.773
9	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	5.603

表 4. 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD2)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氢气	Hydrogen	1333-74-0	2.614

3.2 实验重复性和检出限

使用2.1标样连续进样3次，考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表5~7中。根据标准品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表5~7所示。

表 5. 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限(FID)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限(μmol/mol)
1	正己烷	0.266	1.7
2	甲烷	0.139	—
3	乙烷	0.223	2.0
4	乙烯	0.230	2.3
5	丙烷	0.210	1.4
6	丙烯	0.277	1.6
7	异丁烷	0.185	1.2
8	正丁烷	0.190	1.3
9	乙炔	0.565	3.1
10	反丁烯	0.269	1.6

11	正丁烯	0.231	1.4
12	异丁烯	0.253	1.3
13	顺丁烯	0.262	1.5
14	异戊烷	0.231	1.1
15	正戊烷	0.152	1.2
16	1,3-丁二烯	0.408	2.3
17	丙炔	0.339	4.0

表 6. 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限(TCD1)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限($\mu\text{mol/mol}$)
1	氧气	0.036	39.5
2	氮气	0.038	37.5
3	甲烷	0.036	56.3
4	一氧化碳	0.065	35.6
5	二氧化碳	0.042	34.8
6	乙烯	0.028	35.8
7	乙烷	0.083	34.2
8	乙炔	0.019	45.8
9	硫化氢	0.945	70.5

表7. 气体组分的峰面积重复性RSD% (n=3) 及检出限(TCD2)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限($\mu\text{mol/mol}$)
1	氢气	0.038	19.8

4. 结论

本文利用岛津GC-2014气相色谱仪建立了6min内分析炼厂气及类似样品组成的快速分离方法。该方法以四阀八柱为基础，程序自动阀切换实现对重烃反吹合峰，永久性气体、硫化氢和烃类在不同流路的独立分离和三个检测器同时检测。该方法稳定可靠，所有分离组分峰面积RSD<1%，灵敏度高，TCD1对永久性气体与硫化氢的检出限<100ppm；TCD2对氢气的检出限<20ppm；FID对烃类的检出限<5ppm。该方法可用于石油化工、煤化工工艺过程相似组成气体及天然气组分的快速

预浓缩-GCMS (SCD 法) 测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中含硫化物、甲醛和有机卤化物含量

摘要: 本文采用岛津气质联用仪(GCMS-QP2020 NX)和硫化学发光检测器(SCD-2030), 结合电制冷低温型预浓缩仪, 一次进样实现质子交换膜燃料电池汽车用的燃料氢气中的痕量硫化物、甲醛和有机卤化物的同时分析。实验表明, 痕量硫化物最低检出限均优于 0.0033 nmol/mol, 且在 0.1 nmol/mol~10 nmol/mol 范围内表现出良好的线性和重复性。甲醛和有机卤化物分析同样能达到良好效果, 甲醛在 1 nmol/mol 的低浓度水平下峰面积 RSD%小于 2%, 8 种有机卤化物在 5 nmol/mol 低浓度下的峰面积 RSD%在 1.17-5.33%之间, 说明整套系统良好的运行稳定性, 完全满足氢燃料电池检测标准的要求。

关键词: 氢气 预浓缩 硫化学发光检测 硫化物 甲醛

技术特点:

- ❖ GCMS和SCD同步检测, 一次进样, 实现痕量硫化物、甲醛和有机卤化物的同时分析。
- ❖ 电制冷预浓缩仪, 浓缩效果好、检测限低、残留量少, 满足氢燃料电池标准要求。

中国作为世界第一大产氢国, 氢能产业正在迅速发展, 2021年氢能被正式写入“十四五”规划中, 中央政府及地方各级政府推广氢能的政策密集出台。

氢气质量是确保燃料电池正常运行的关键因素之一, 比如硫化物、甲酸、甲醛、卤离子等杂质的存在影响燃料电池的催化反应, 降低了电池性能。因此, 有毒杂质分析是氢燃料电池用氢品质控制的重要部分。《质子交换膜燃料电池汽车用氢气含

硫化物、甲醛和有机卤化物的测定 气相色谱法》中明确了氢气中杂质的分析方法和限量值。

本文采用岛津气质联用仪(GCMS-QP2020 NX)和硫化学发光检测器(SCD-2030), 结合电制冷低温型预浓缩仪, 一次进样, 实现痕量的硫化物, 甲醛和有机卤化物的分析。该系统采用电制冷, 可以实现采样罐、气袋和在线等多种进样方式, 为不同场景下氢气质量控制提供有力保障, 检测结果表明, 该方法完全满足氢燃料电池国标及团标的分析要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪: GCMS-QP 2020 NX (国内苏产品) +SCD-2030;
CIA Advantage -xr™ 罐自动进样器;
Kori-xr™ 水汽去除模块;
UNITY-xr™ 热脱附仪

1.2 流路图

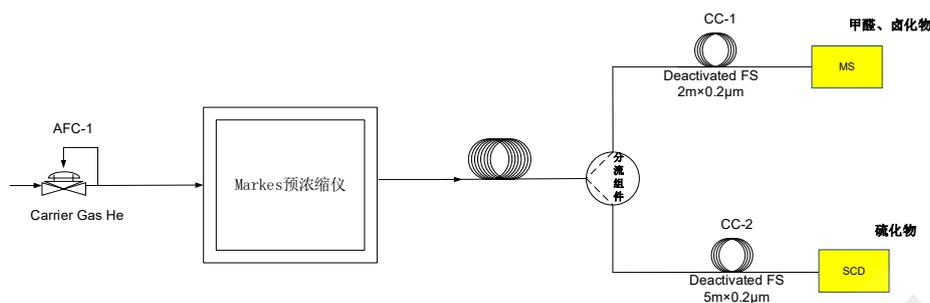


图 1. 预浓缩仪-GCMS/SCD 流程图

1.3 分析条件

1.3.1 气相色谱条件

色谱柱：

SH-1, 60 m x 0.32 mm x 5 µm

Shimcap-Deactivated FS 5 m x 0.2 mm

程序升温条件：35°C(5min) _8°C/min

_100°C(1min) _20°C/min _220°C(5 min)

控制模式：恒压, 220 kPa

进样口温度：100°C

载气：高纯 He, 纯度 >99.9995%

1.3.2 MS 条件

离子源温度：200°C

传输线温度：230°C

扫描方式：FASST (Scan&SIM)

1.3.3 SCD 检测器条件

加热器温度：850°C

接口温度：200°C

H₂ 流速：80 mL/min

O₂ 流速：10 mL/min

N₂ 流速：40 mL/min

O₃ 流速：25 mL/min

1.3.4 附加流量

APC1：90 kPa

1.3.5 热脱附条件

流路温度：120°C

冷阱吹扫：50 mL/min (1 min)

冷阱低温：-30°C

冷阱高温：280°C (3 min)

脱水模块：-30°C/300°C (未使用)

1.3.6 罐采样条件

样品吹扫：50 mL/min (4 min、大进样量)

20 mL/min (4 min、小进样量)

采样体积：8~800 mL (根据实际情况对进样量进行调整)

采样后吹扫：50 mL/min (5 min)

流路温度：120°C

1.4 标准气体信息

硫化物标准气体来自中国测试技术研究院，内含 7 种硫化物，氮气平衡，浓度标准值见下表 1。使用高纯氮气稀释硫化物混合标准气体，稀释后浓度为：约为 0.5 nmol/mol 和 10 nmol/mol。甲醛、8 种卤化物标气在同一气瓶，来自中国测试技术研究院，氮气平衡，浓度见表 2。甲醛须用高纯氮气稀释至约 400 nmol/mol、20 nmol/mol 和 1 nmol/mol。卤化物要用高纯氮气稀释浓度至约 100 nmol/mol 和 1 nmol/mol。

表 1. 硫化物组分信息表

No.	化合物名称	浓度 (nmol/mol)
1	硫化氢	1.01
2	羰基硫	1.01
3	乙硫醇	1.02
4	甲硫醚	1.04
5	二硫化碳	0.991

6	噻吩	1.03
7	二甲基二硫醚	0.993
8	氮气	余量

表 2. 甲醛、卤化物组分信息表

No.	化合物名称	浓度 (nmol/mol)
1	甲醛	1.04
2	一氯甲烷	0.975
3	溴甲烷	1.00
4	一氟三氯甲烷	0.998
5	二氯甲烷	0.981
6	顺 1,2-二氯乙烯	1.01
7	三氯甲烷	0.993
8	四氯乙烯	1.01
9	氯苯	1.01
10	氮气	余量

2. 结果与讨论

2.1 硫化物分析

2.1.1 硫化物典型谱图

待测标准样品钢瓶与 Multi Gas CIA Advantage -xr™ 罐自动进样器连接，经浓缩后进样分析。按 1.3 分析条件一次进样完成 7 种硫化物的同时测定，典型谱图见图 2，组分信息如表 3 所示。

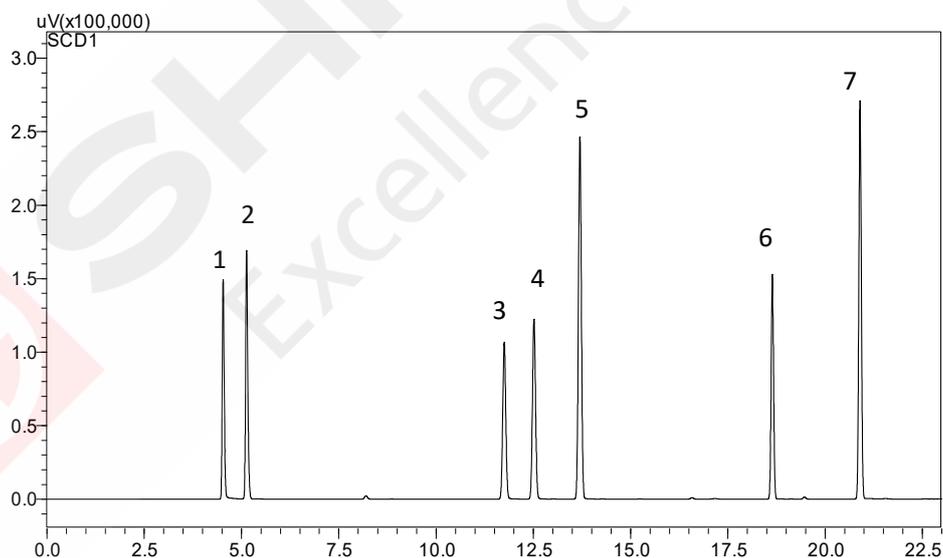


图 2 硫化物分析典型谱图 (SCD 检测器)

表 3. 硫化物组分信息表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	硫化氢	Hydrogen Sulfide	7783-06-4	4.515
2	羰基硫	Carbonyl Sulfide	463-58-1	5.128
3	乙硫醇	Ethyl Mercaptan	75-08-1	11.753

4	甲硫醚	Dimethyl Sulfide	75-18-3	12.519
5	二硫化碳	Carbon Disulfide	75-15-0	13.700
6	噻吩	Thiophene	110-02-1	18.650
7	二甲基二硫醚	Dimethyl Disulfide	624-92-0	20.906

2.1.2 硫化物分析标准曲线及检出限

为最大限度的扩大校正曲线的覆盖范围，可以满足 0.1~10 nmol/mol 硫化物的准确分析。同时为了测定 0.01 nmol/mol 时的检出限，将 1 μmol/mol 硫化物标气采用稀释仪用 N₂ 稀释为 0.1 nmol/mol 和 10 nmol/mol 两个浓度。通过两个不同浓度标气的苏玛罐进样不同的体积，绘制标准曲线。具体进样体积与浓度请参考附录表 4，实际测试时可以根据线性范围调整进样体积和浓度。校正曲线详情参考图 3 和表 5。

表 4. 硫化物进样体积与浓度表 (nmol/mol)

标气浓度	标气 (10 nmol/mol)							标气 (0.1 nmol/mol)
进样体积 mL	8	16	40	80	200	400	800	80
实际浓度	0.1	0.2	0.5	1	2.5	5	10	0.01

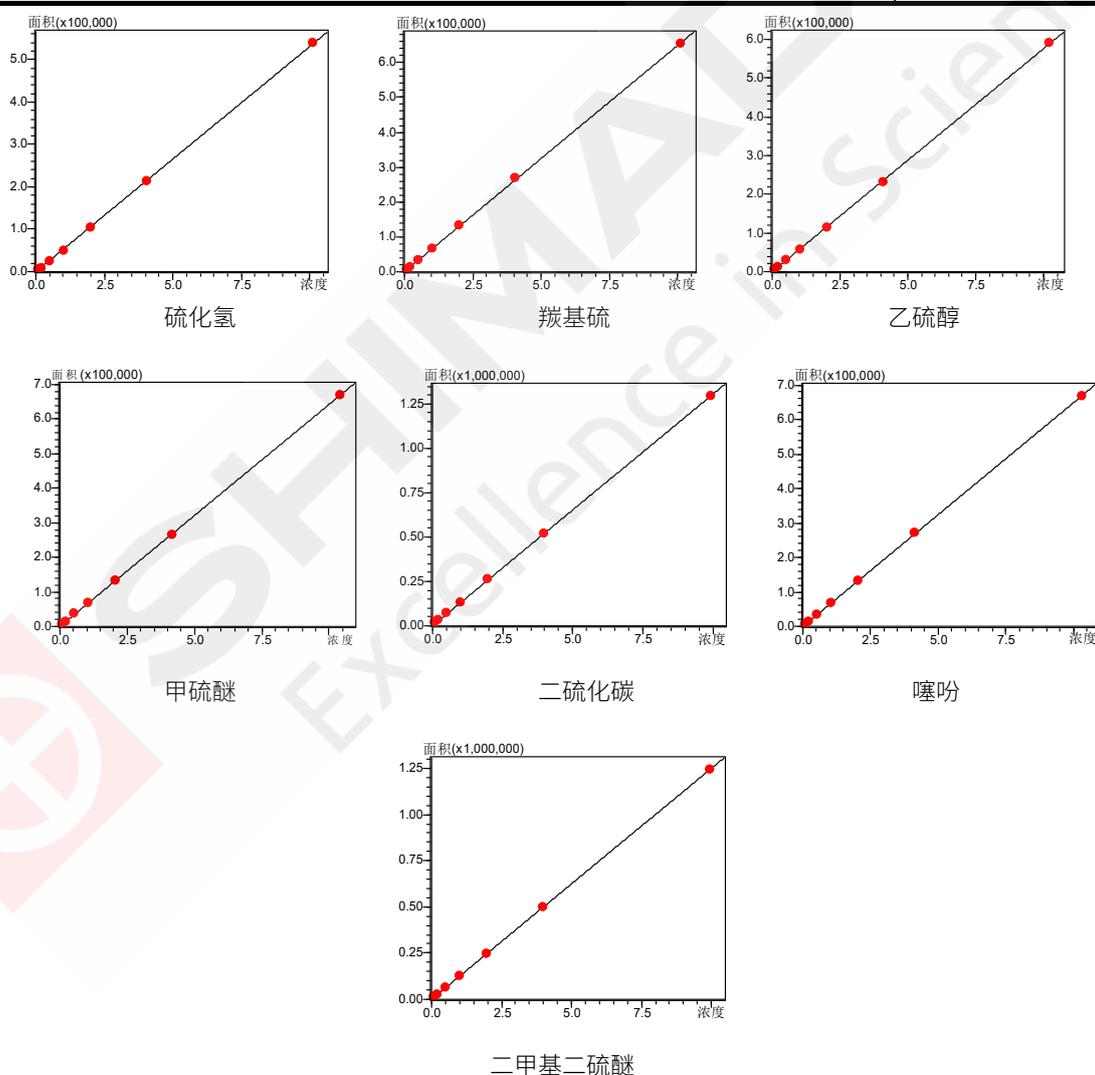


图 3.9 种硫化物标准曲线

表 5.7 种硫化物校准曲线及检出限

No.	化合物名称	相关系数 R ²	检测限 (nmol/mol)
1	硫化氢	0.99993	0.0023
2	羰基硫	0.99992	0.0022
3	乙硫醇	0.99992	0.0033
4	甲硫醚	0.99998	0.0031
5	二硫化碳	0.99999	0.0013
6	噻吩	0.99996	0.0022
7	二甲二硫醚	0.99999	0.0012

上述数据表明7种硫化物的最低检出限均低于0.0033 nmol/mol，且在0.1~10 nmol/mol范围内呈现良好的线性。结果表明，岛津SCD检测器具有超高的检测灵敏度及良好的线性范围。

2.1.3 硫化物分析正确度测试

根据实验得到的各硫化物标准曲线方程和平均响应因子分别计算样品中各组分的含量，然后计算各化合物组分正确度。

按下式计算

$$B = \frac{\bar{x} - x_{CRm}}{x_{CRm}}$$

B ——组分正确度；

\bar{x} ——样品重复测量结果平均值；

x_{CRm} ——样品的配制值

根据各硫化物组分的平均响应因子计算得到各浓度点的正确度，满足正确度小于30%标准验证要求。其结果如表6所示。

表 6.7 种硫化物 (nmol/mol) 平均 RF-浓度正确度结果(n=3, 正确度%)

No.	化合物名称	保留时间 (min)	7 个浓度点 (nmol/mol)						
			0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	10
1	硫化氢	4.515	19.07	19.44	13.76	0.04	1.21	3.54	6.56
2	羰基硫	5.128	7.22	0.04	3.43	2.83	3.88	4.13	6.64
3	乙硫醇	11.753	19.58	22.67	17.28	0.33	0.70	1.20	3.73
4	甲硫醚	12.519	14.96	4.51	0.08	2.33	5.38	6.52	5.51
5	二硫化碳	13.700	19.05	3.95	4.13	7.19	9.22	9.67	9.59
6	噻吩	18.650	7.65	3.20	1.06	0.18	1.54	1.26	0.63
7	二甲二硫醚	20.906	6.36	5.52	3.41	1.24	2.20	1.54	1.50

硫化物校正浓度范围0.1~10 nmol/mol内，对比较准曲线计算所得7个浓度校正点三次测试正确度与由平均响应因子计算所得的正确度数据均 $\leq 22.67\%$ ，尤其是对于0.10 nmol/mol硫化氢这种低浓度且易被吸附的化合物以及乙硫醇、甲硫醚这两种活性物质，两种正确度计算结果依然小于30%，反映了仪器整体卓越的稳定性、以及岛津2030-SCD稳定的线性响应。

2.1.4 硫化物分析重复性测试

选择标准曲线所有浓度，7个浓度点连续进样3次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表7。

表 7.7 种硫化物(nmol/mol)峰面积重复性结果(n=3, RSD%)

No.	化合物名称	保留时间 (min)	7 个浓度点 (nmol/mol)						
			0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	10
1	硫化氢	4.515	19.07	19.44	13.76	0.04	1.21	3.54	6.56
2	羰基硫	5.128	7.22	0.04	3.43	2.83	3.88	4.13	6.64
3	乙硫醇	11.753	19.58	22.67	17.28	0.33	0.70	1.20	3.73
4	甲硫醚	12.519	14.96	4.51	0.08	2.33	5.38	6.52	5.51
5	二硫化碳	13.700	19.05	3.95	4.13	7.19	9.22	9.67	9.59
6	噻吩	18.650	7.65	3.20	1.06	0.18	1.54	1.26	0.63
7	二甲二硫醚	20.906	6.36	5.52	3.41	1.24	2.20	1.54	1.50

7个浓度点7种硫化物连续3次分析峰面积RSD%在0.12-4.15%，尤其硫化氢、甲硫醇和乙硫醇这些高活性的物质在0.1 nmol/mol的低浓度水平下，RSD%依然在2.48%以下。满足GB/T 37244-2018两次测定值的相对偏差不大于平均值的10%的要求。

2.1.5 硫化物分析单标回收率

选取硫化物标准气体中间浓度点0.5 nmol/mol，计算各浓度点的回收率，验证数据良好的线性、确认仪器长期的稳定状态，计算测试结果见表8。

表 8.7 种硫化物(nmol/mol)单标回收率 (n=3, 回收率%)

No.	化合物名称	保留时间 (min)	7 个校正浓度点 (nmol/mol)						
			0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	10
1	硫化氢	4.515	100.99	93.07	100.00	101.68	103.46	106.50	108.05
2	羰基硫	5.128	115.84	102.48	100.00	97.33	97.87	98.00	95.71
3	乙硫醇	11.753	102.94	94.23	101.96	99.42	101.37	102.70	104.89
4	甲硫醚	12.519	114.42	100.96	100.00	95.58	92.60	91.83	92.21
5	二硫化碳	13.700	138.24	111.00	100.00	95.46	93.54	93.31	92.99
6	噻吩	18.650	103.88	98.06	100.00	97.67	96.89	98.86	97.48
7	二甲二硫醚	20.906	107.75	100.70	100.00	98.69	98.24	98.69	98.48

结果显示以0.5 nmol/mol的硫化物的单标曲线计算其他个浓度点的回收率，计算数值在92.21%~138.24%范围内，10 nmol/mol硫化氢的单标回收率为92.21%，0.1 nmol/mol硫化氢的加标回收率为138.24%。单标样品计算其他各浓度校准点良好的回收率展示了系统超高的稳定性。

2.2 甲醛分析

2.2.1 甲醛分析典型谱图

参照1.2分析条件，对甲醛标气采用GCMS进行分析，分析典型谱图如下图4，组分信息见表9。

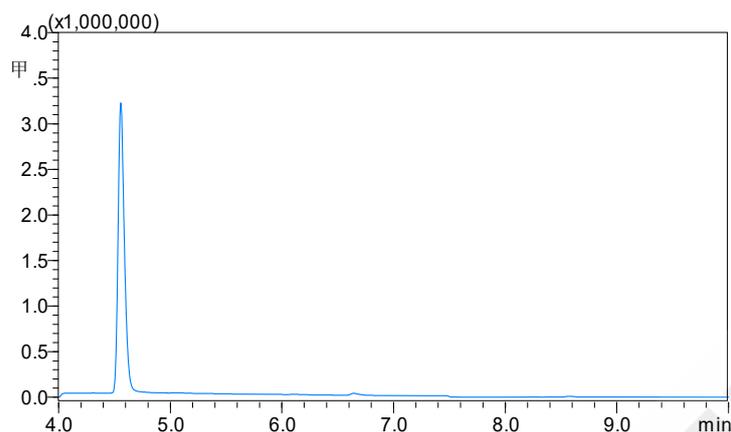


图 4. 甲醛分析典型谱图 (SIM)

表 9 甲醛组分信息表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)	定性离子	定量离子
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	4.550	29	30

2.2.2 甲醛分析标准曲线及检出限

1 $\mu\text{mol/mol}$ 的标气经 N_2 稀释后浓度为400 nmol/mol，后继续用 N_2 经过二级稀释到20 nmol/mol进样不同体积绘制标准曲线。进样体积与浓度参照表10，标准曲线如图5，线性及检出限见表11。

表 10. 进样体积与硫化物浓度表 (SIM 30)

标气浓度	标气(400 nmol/mol)				标气(20 nmol/mol)			
进样体积 (mL)	80	200	400	800	40	200	400	800
浓度(nmol/mol)	40	100	200	400	1	5	10	20

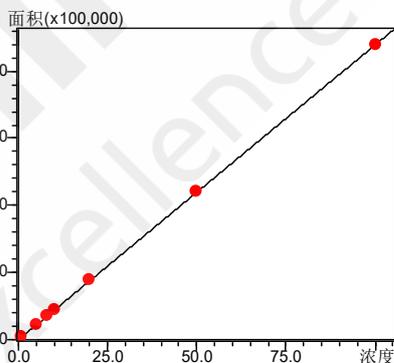


图 5. 甲醛标准曲线 (GCMS)

表 11. 甲醛校准曲线及检出限

No.	化合物名称	线性相关系数 R^2	检出限 (nmol/mol)
1	甲醛	0.99996	0.11

2.2.3 甲醛分析正确度测试

根据甲醛的平均响应因子计算得到各浓度的正确度（参考2.1.3），数值均不大于7.26%，满足正确度小于30%实验要求。其结果如表12所示。

表 12 甲醛平均 RF-浓度正确度结果(n=3, 正确度%)

No.	化合物名称	保留时间	8 个校正曲线浓度点 (nmol/mol)							
			1	5	10	20	40	100	200	400
1	甲醛	4.550	7.26	2.82	1.54	6.72	6.26	6.52	6.70	5.98

2.2.4 甲醛分析重复性测试

取选择标准曲线上8个浓度点，连续进样3次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表13。甲醛在各个浓度点连续3次分析峰面积RSD%在0.1-9.86%之间。满足GB/T 37244-2018两次测定值的相对偏差不大于平均值的10%的要求。

表 13. 甲醛峰面积重复性结果(n=3, RSD%)

No.	化合物名称	保留时间	8个校正曲线浓度点 (nmol/mol)							
			1	5	10	20	40	100	200	400
1	甲醛	4.550	1.99	0.99	9.86	3.56	0.61	0.44	0.10	0.26

2.2.5 甲醛分析回收率测试

选取甲醛标准气体中间浓度点20 nmol/mol，计算各浓度点的回收率，结果见表14。

表 14. 甲醛单标回收率(n=3, %)

No.	化合物名称	保留时间	8个校正曲线浓度点 (nmol/mol)							
			1	5	10	20	40	100	200	400
1	甲醛	4.550	93.43	96.48	92.93	104.29	106.03	106.07	106.46	105.78

甲醛在校正浓度范围1~400 nmol/mol内，各浓度点的单标回收率平均值在92.93%~106.46%。

2.3 有机卤化物分析

2.3.1 有机卤化物典型谱图

有机卤化物GCMS分析典型谱图如下图6，组分信息表见表15。

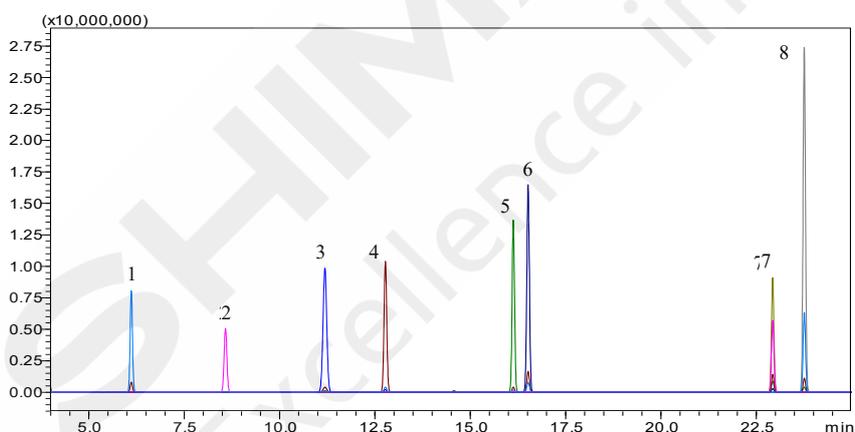


图 6. 有机卤化物分析典型谱图 (Scan)

表 15. 卤化物组分信息表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)	定性离子	定量离子
1	一氯甲烷	Methyl chloride	74-87-3	6.100	52	50
2	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	8.565	96	94
3	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	11.185	103	101
4	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	12.760	84	49
5	顺-1,2-二氯乙烯	Cis-1,2-Dichloroethylene	156-59-2	16.120	96	61
6	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	16.510	85	83
7	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	22.925	129	166
8	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	23.760	77	112

2.3.2 有机卤化物分析标准曲线及检出限

通过进样不同体积的100 nmol/mol标气，得到1-100 nmol/mol的标准曲线，进样体积及浓度见表16，部分典型物质标准曲线如图7，有机卤化物标准曲线信息与检出限如表17。

表 16. 进样体积与浓度表(nmol/mol)

进样体积(mL)	8	40	64	80	160	400	800
实际浓度(nmol/mol)	1	5	8	10	20	50	100

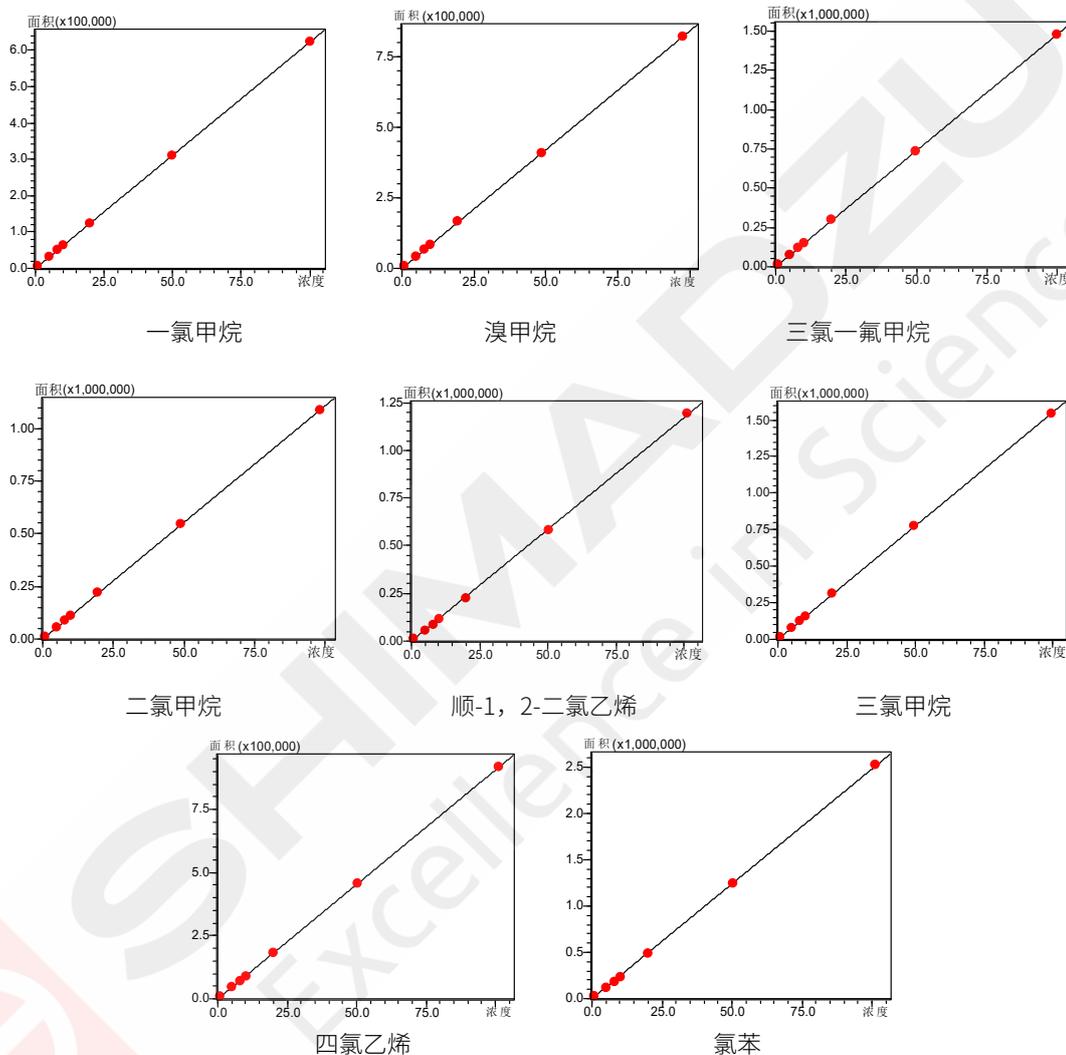


图 7. 典型有机卤化物标准曲线

表 17. 部分有机卤化物标准曲线信息与检出限

No.	化合物名称	线性相关系数 R^2	检出限 (nmol/mol)
1	一氯甲烷	0.9999962	0.88
2	溴甲烷	0.9999689	0.16
3	一氟三氯甲烷	0.9999770	0.06
4	二氯甲烷	0.9999650	0.73
5	顺 1,2-二氯乙烯	0.9982336	0.59
6	三氯甲烷	0.9999748	0.04
7	四氯乙烯	0.9997675	0.10
8	氯苯	0.9990905	0.02

有机卤化物校正浓度范围1~100 nmol/mol，线性范围内各物质线性相关系数均大于0.998以上。且各化合物的检出限均小于0.88 nmol/mol。结果表明，岛津GCMS具有了良好的线性及高灵敏度。

2.3.3 有机卤化物分析正确度测试

根据有机卤化物平均响应因子计算得到各浓度的正确度（参考2.1.3），满足正确度小于30%验标要求。

表 18. 8种有机卤化物平均 RF-浓度正确度结果(n=3, 正确度%)

No.	化合物名称	保留时间	7个校正浓度点 (nmol/mol)						
			1	5	8	10	20	50	100
1	一氯甲烷	6.100	2.45	3.58	0.15	0.01	0.32	0.78	0.14
2	溴甲烷	8.565	6.13	2.53	3.30	1.85	3.76	3.58	4.44
3	一氟三氯甲烷	11.185	12.93	1.09	2.04	1.87	3.57	4.21	4.09
4	二氯甲烷	12.760	12.45	1.82	2.04	2.26	3.02	3.26	2.65
5	顺 1,2-二氯乙烯	16.120	0.27	4.06	4.57	4.39	2.27	5.99	13.88
6	三氯甲烷	16.510	6.02	0.46	2.55	2.03	1.96	1.53	1.02
7	四氯乙烯	22.925	14.04	2.85	0.28	1.75	2.42	5.63	9.33
8	氯苯	23.760	18.52	9.11	6.40	4.30	3.19	14.88	21.80

卤化物校正浓度范围1~100 nmol/mol内，对比校准曲线计算所得7个浓度校正点三次测试正确度与由平均响应因子计算所得的正确度数据在0.01%-21.80%，尤其是对于1 nmol/mol，三次平行测定值的正确度计算结果依然小于21.80%，反映了仪器整体卓越的稳定性。

2.3.4 有机卤化物分析重复性测试

选择标准曲线七个浓度点，连续进样3次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表19。7种卤化物在不同浓度下峰面积RSD%在0.13-9.69%之间，尤其在低浓度点1 nmol/mol时甲醛以及各卤化物依然能表现出良好重复性。

表 19. 有机卤化物峰面积重复性结果(n=3, RSD%)

No.	化合物名称	保留时间	7个校正曲线浓度点 (nmol/mol)						
			1	5	8	10	20	50	100
1	一氯甲烷	6.100	2.59	3.30	0.73	1.37	0.82	0.81	0.30
2	溴甲烷	8.565	9.69	5.33	1.63	1.02	1.32	0.31	0.61
3	一氟三氯甲烷	11.185	2.00	1.42	0.97	0.34	0.99	0.32	0.32
4	二氯甲烷	12.760	2.82	1.17	2.00	0.48	0.77	0.67	0.19
5	顺 1,2-二氯乙烯	16.120	2.80	1.72	1.43	0.91	0.77	1.39	0.16
6	三氯甲烷	16.510	4.78	1.59	0.64	0.55	1.21	0.96	0.72
7	四氯乙烯	22.925	0.5	1.24	0.55	1.25	0.16	0.30	0.17
8	氯苯	23.760	2.96	1.47	0.59	0.13	0.87	0.16	0.24

8种有机卤化物校正浓度范围1~100 nmol/mol，线性范围内甲醛以及各种卤化物峰面积重复性均在9.69%以下。满足GB/T 37244-2018两次测定值的相对偏差不大于平均值的10%的要求。

2.3.5有机卤化物单标回收率

选取卤化物标准气体中间浓度点20 nmol/mol, 计算各浓度点的回收率, 结果见表20进一步验证数据良好的线性、确认仪器长期的稳定状态。

表 20. 有机卤化物单标回收率(n=3, %)

No	化合物名称	保留时间	7个校正曲线浓度点 (nmol/mol)						
			1	5	8	10	20	50	100
1	一氯甲烷	6.100	99.59	103.75	102.24	101.12	102.56	102.33	102.46
2	溴甲烷	8.565	79.30	92.56	98.68	97.47	100	98.07	98.48
3	一氟三氯甲烷	11.185	119.34	107.45	101.82	103.06	100.20	100.16	100.67
4	二氯甲烷	12.760	122.02	106.06	102.05	104.00	101.94	102.30	101.19
5	顺 1,2-二氯乙烯	16.120	102.18	96.67	97.94	96.77	99.01	106.62	116.21
6	三氯甲烷	16.510	115.31	104.15	101.62	102.10	100.70	101.14	101.93
7	四氯乙烯	22.925	84.26	94.06	96.81	98.18	100	103.54	106.93
8	氯苯	23.760	76.04	86.79	90.59	91.95	100	110.52	117.15

结果显示以20 nmol/mol的甲醛以及各卤化物的单标曲线计算其他个浓度点的回收率, 计算数值在76.04%~122.02%范围内, 1 nmol/mol氯苯的加标回收率为76.04%, 氯苯的1 nmol/mol加标回收率为122.02%。单标样品计算其他各浓度校准点良好的回收率进一步证实了系统超高的稳定性。

3. 结论

本文采用岛津GCMS-QP2020 NX+SCD, 与Markes电制冷低温型预浓缩仪联用, 一次进样, 能一次实现痕量的硫化物, 甲醛和有机卤化物的同时分析。实验表明,痕量硫化物最低检出限可达0.003 nmol/mol, 且在0.1 nmol/mol-10 nmol/mol范围内表现出优异的线性 ($R^2 > 0.9999$) 和峰面积重复性 ($RSD < 4.15\%$)。甲醛同样在1 nmol/mol-400 nmol/mol的线性 ($R^2 > 0.9999$) 达到理想效果, 卤化物的校正浓度范围在1~100 nmol/mol线性 ($R^2 > 0.998$) 良好, 且7种硫化物在0.01 nmol/mol的低浓度水平下峰面积RSD%小于3.54% ($n=7$), 甲醛在1 nmol/mol的低浓度下峰面积RSD%小于2.08% ($n=7$), 8种有机卤化物同样在1 nmol/mol峰面积RSD%小于7.88% ($n=7$), 足以说明整套系统良好的运行稳定性, 完全满足国标中的要求。该系统无需液氮致冷, 可以实现吸附管、采样罐、气袋和在线等多种进样方式, 可为不同应用场景客户提供多种便利, 为氢气质量控制提供强有力的保障。

质子交换膜燃料电池汽车用氢气中 CO 和 CO₂ 的测定 气相色谱-氦离子化检测器

摘要: 本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪配备高灵敏度的脉冲氦离子化检测器 (PDHID), 建立了质子交换膜燃料电池汽车用氢气中的微量的 CO、CO₂ 分析方法。实验表明, CO、CO₂ 在 0.05-10 μ mol/mol 浓度范围内线性关系良好, 最低检出限分别可达 0.013 μ mol/mol 和 0.0035 μ mol/mol。对 7 个浓度点的标准气体各进行连续 7 次分析表明, 0.1 μ mol/mol 及以下浓度点 RSD 小于 4.1%, 0.1 μ mol/mol 以上浓度点均小于 1.0%, 系统在灵敏度和稳定性方面达到较好效果, 完全可以满足质子交换膜燃料电池团标和国标的要求。

关键词: 气相色谱仪 氢气 脉冲氦离子化检测器 CO CO₂

技术特点:

- ❖ 采样高灵敏度的脉冲氦离子化检测器, CO、CO₂ 的灵敏度高。
- ❖ 采样全毛细色谱柱方案, 分离度和一氧化碳的峰形更好。

氢能是一种清洁、高效、安全、可持续的新能源, 在能源、交通、工业生产领域有着巨大的市场潜力。氢燃料电池技术, 与当前汽车电动化无缝衔接, 与传统的锂电池相比, 在电池重量、排放及“充电”都有明显的优势, 成为未来发展的方向。

氢气的质量直接或间接的影响燃料电池的稳定运行和使用寿命, 如H₂中CO、CO₂、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。

氢气杂质分析可参照GB/T 37244-2018, 标准对氢气中杂质的含量限值和分析方法有明确界定。其

中对微量CO、CO₂分析依然采用甲烷转化炉加火焰离子化检测器 (FID) 的方法。而最新的氢能检测团体标准T/CECA-G 0181-2022以及正在起草验标的国家标准均采用气相色谱加脉冲氦离子化检测器的方法, 相比之下该方法检出限更好, 尤其对一氧化碳的分析更准确。

本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪配备高灵敏度的脉冲氦离子化检测器 (PDHID), 建立了燃料电池汽车用氢气中的微量的 CO、CO₂ 分析方法。系统在灵敏度和稳定性方面达到较好效果。

1. 实验部分

1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪

1.2 测定过程

气体样品通过六通阀 (阀3) 进入系统, 首先经过预分离柱 (PLOT Q-BOND) 分离, 并借助阀4放空尽可能多的H₂, 减少H₂背景对后续分析的影响。然后阀4复位将物质导入到主分析柱1 (PLOT Q-BOND) 进一步分离。分离后轻组分H₂、CO进入主分析柱2 (PLOT Msieve 5A) 分析, 通过阀4的切换, 让CO₂从旁路直接进入PDHID出峰, 随后H₂、CO出峰。

1.3 分析条件

柱箱温度：35°C(20min) APC1: 350kPa
PDHID 载气：He (纯度 99.9999%) APC5: 440kPa
APC4: 325kPa (8min) →200 kPa/min→ APC6: 300kPa
600 kPa(4min)→-55 kPa/min→325 kPa(1.62min) 进样体积：0.5mL

2. 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	S7
1	二氧化碳	9.80	5.07	2.00	1.00	0.503	0.102	0.0501
2	一氧化碳	9.98	5.03	0.20	0.993	0.498	0.101	0.0505

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。

3. 结果与讨论

3.1 标准气体的色谱图

按照 1.2 分析过程和 1.3 的条件分析 S1~S7 标准气体，PDHID 分离标准气体组分的色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

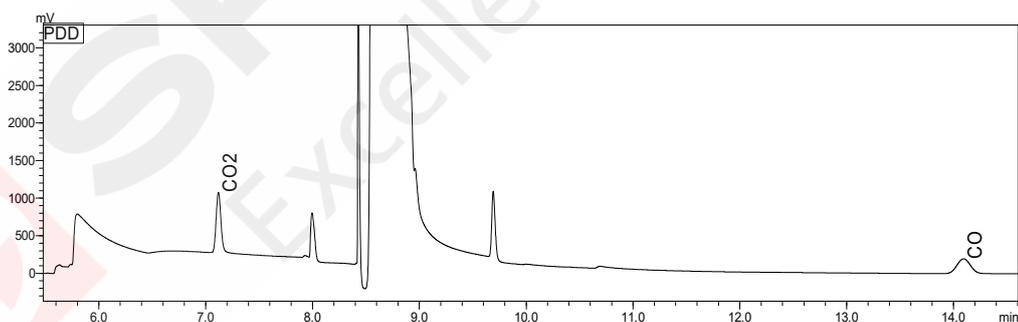


图 1 标准气体 PDHID 分析谱图

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	检测器
1	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	7.118	PDHID
2	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	14.093	PDHID

3.2 标准曲线和检出限

分别使用 S1~S7 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(如图 3 所示)。根据最低浓度的 S7 标气的分析数据，以 3 倍信噪比计算氢气中 2 种杂质组分的方法检出限 (7 次平均值)。各组分的检出限以及线性相关系数如表 3 所示。

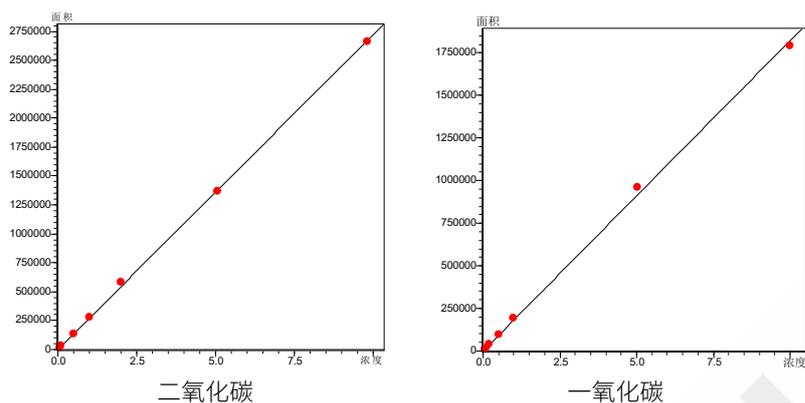


图 3. 二氧化碳和一氧化碳标准曲线

表 3. 各组分相关系数及检出限 (n=7)

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限($\mu\text{mol/mol}$)
1	二氧化碳	0.9997	0.0035
2	一氧化碳	0.9991	0.0130

3.3 实验重复性

使用2.1中的标样连续进样7次，考察仪器的重复性，测定结果如表4。

表 4. 气体各组分的峰面积重复性 RSD% (n=7)

No.	组分名称	峰面积 RSD (%)						
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
1	二氧化碳	2.38	4.10	0.84	0.83	0.95	0.83	0.36
2	一氧化碳	2.99	1.93	1.18	0.64	0.86	0.49	0.09

4. 结论

本文建立了燃料电池汽车用氢气中的微量 CO 和 CO₂ 的脉冲氦离子化分析方法。实验表明，CO、CO₂ 在 0.05-10 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内线性关系良好，相关系数均大于 0.999。CO₂ 的最低检出限达 0.0035 $\mu\text{mol/mol}$ ，CO 的最低检出限也低于 0.013 $\mu\text{mol/mol}$ 。并对 7 个浓度梯度的标准气体各进行连续 7 次分析，结果表明 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 及以下浓度点 RSD 小于 4.1%，0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 以上浓度点均小于 1.0%，系统在灵敏度和稳定性方面达到较好效果。该方法与传统的甲烷转化炉加 FID 的方案相比，灵敏度更高，完全可满足痕量 CO、CO₂ 分析。

气相色谱法测定燃料电池汽车用氢气中的氦、氫、氮和烃类

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GC-2030气相色谱仪, 建立了一种燃料电池汽车用氢气中的氦、氫、氮和烃类的测定方法。氦、氫、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24 $\mu\text{mol/mol}$, 氫、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、氫、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、氫、氮和烃类含量。

关键词: 气相色谱仪 燃料电池 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、氫、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。

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、氫、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), 以及正在牵头起草的氢能检测国家标准中, 均采用了同时搭载TCD和FID的气相色谱用于分析氢气中氦、氫、氮和烃类。本文参考以上标准, 在岛津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、氫、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。

1. 实验部分

1.1 仪器

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(9min)→25°C/min→190°C
(20min)

TCD 载气：H₂ (纯度 99.9995%)

TCD 温度：150°C；电流：80mA，极性+

APC：105kPa (约 10mL/min)

TCD 尾吹气：H₂，8mL/min

SPL 温度：200°C

分流比：10

载气：He (纯度 99.999%)

控制方式：程序流量

4mL/min(3.5min)→3mL/min→10mL/min
(30min)

FID 温度：250°C

进样方式：十通阀和六通阀进样；0.5mL，
2mL

色谱柱：

Rt-Q-BOND PLOT 30m × 0.53mm × 20μm

Rt-Msieve 5A PLOT 60m × 0.53mm × 50μm

HP-Al₂O₃/S 50m × 0.53mm × 15μm

1.4 阀控制时间程序

预运行程序：

NO.	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：

NO.	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

2. 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。

3. 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。

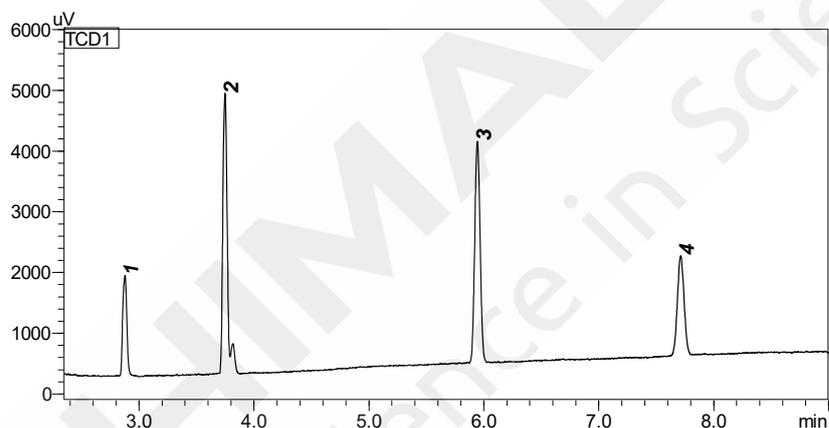


图 1 标准气体 TCD 通道谱图

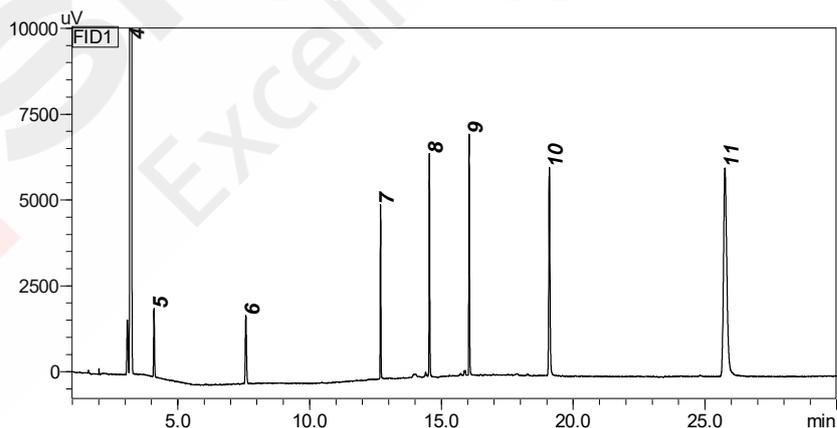


图 2. 标准气体 FID 通道谱图

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。

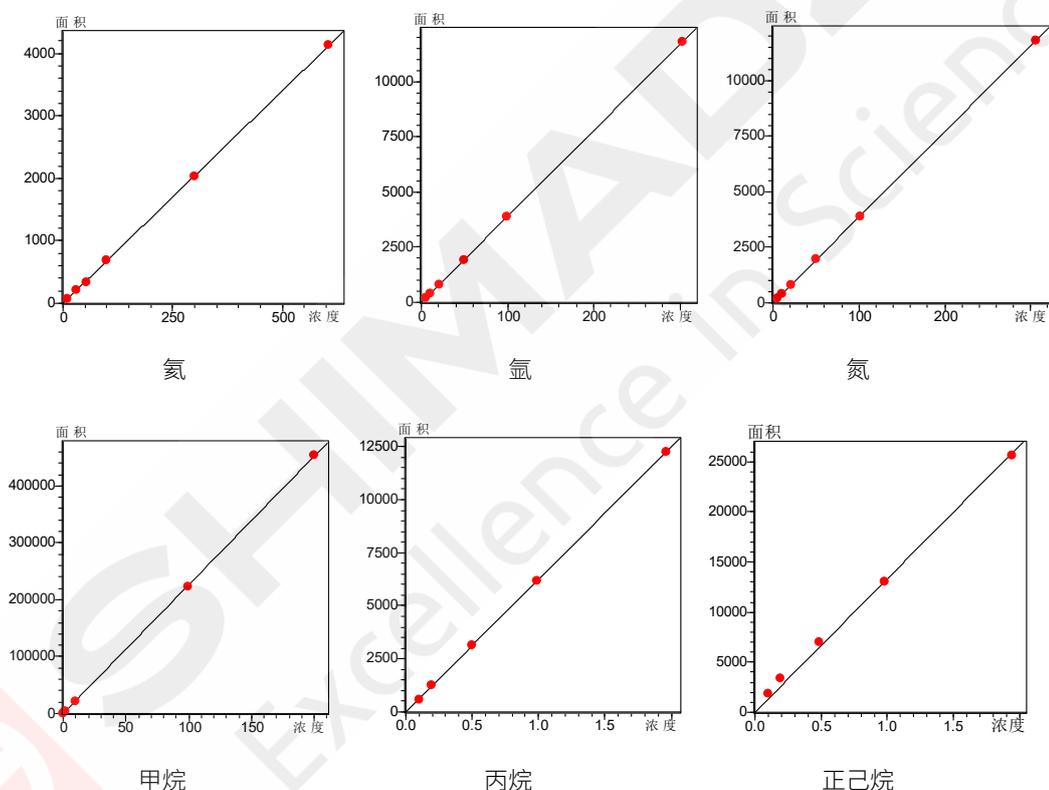


图 3. 部分典型组分的标准曲线

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 ²)	检出限(μmol/mol)	No.	组分名称	相关系数 (R ²)	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			

4. 结论

本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪，建立了 TCD 和 FID 检测 FCV 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 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内线性关系良好，相关系数大于 0.9999， $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烃类组分在 0.1~2 $\mu\text{mol/mol}$ 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 $\mu\text{mol/mol}$ ，氫、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 0.008~0.07 $\mu\text{mol/mol}$ ；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氢中的氦、氫、氮和烃类含量的检测。

离子色谱法测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中卤化物及甲酸的含量

摘要: 本文使用岛津抑制型离子色谱仪建立了测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气卤化物及甲酸的分析方法。方法采用氢氧化钾淋洗液和阴离子交换色谱柱,使用外标法定量,卤化物及甲酸在0.2 mg/L-1.0 mg/L浓度范围内,线性相关系数大于0.999,仪器检出限均小于0.010 mg/L,仪器定量限均小于0.029 mg/L。使用中低高三个不同浓度标准溶液分别连续进样6针,卤化物及甲酸保留时间RSD在0.27%~0.47%范围内,峰面积RSD%0.42~1.79%范围内。氢气中氯离子、甲酸根离子加标回收率在86.70%~106.25%之间。该方法满足标准《质子交换膜燃料电池汽车用氢气 无机卤化物、甲酸的测定 离子色谱法(征求意见稿)》方法要求,可为相关从业人员提供参考。

关键词: 离子色谱 氢气 氯离子 甲酸根离子

技术特点:

- ❖ 相较于参考方法,本方案具有更高的分析效率。
- ❖ 方法灵敏度高,可以达到参考标准检出限的 1/10 以下。

质子交换膜燃料电池,也被称作聚合物电解质燃料电池,主要以氢能作为主要燃料,主要应用于车辆、移动电源、潜艇等领域。燃料电池汽车(FCV)是氢能的重要载体之一,FCV所用氢与工业用氢不同,除对氢气纯度有一定要求外,还需要对氢气中影响电池性能和寿命的痕量杂质进行控制。其中,氯化物通过形成可溶性氯化物络合物并随后沉积在燃料电池膜中来促进铂的溶解。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的活性,造成可逆影响。

本实验参考《质子交换膜燃料电池汽车用氢气无机卤化物、甲酸的测定 离子色谱法(征求意见稿)》,使用岛津离子色谱仪建立了测定质子交换膜燃料电池汽车用氢气中卤化物及甲酸的检测方法,可为相关从业人员提供参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津离子色谱仪 HIC-ESP,配置信息如下:

系统控制器	: CBM-20A	脱气机	: DGU-20A3
输液泵	: LC-20AD SP×2	柱温箱	: CTO-20AC
自动进样器	: SIL-20AC XR	检测器	: CDD-10A VP
抑制器	: SHY-A-6	色谱工作站	: Labsolutions Ver. 5.118

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱 : Dionex IonPac TM AS19 (250 mm×4.0 mm I.D.)

流动相 : A: 100 mmol/L 氢氧化钾水溶液; B: 水
 进样体积 : 20 μ L 流速 : 0.8 mL/min
 柱温 : 35 $^{\circ}$ C 抑制电流 : 75 mA
 洗脱方式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 90%, 时间程序见表 1

表 1. 流动相梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
15.00	Pumps	Pump B Conc.	90
16.00	Pumps	Pump B Conc.	70
25.00	Pumps	Pump B Conc.	70
25.10	Pumps	Pump B Conc.	90
35.00	Controller	Stop	

1.3 标准品溶液的配制

分别准确量取氯离子、甲酸根离子、溴离子 1000 mg/L 标准溶液适量, 用水稀释成 10 mg/L 混合标准溶液。分别取 10 mg/L 混合标准溶液适量, 用水配制成 0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.8 mg/L、1.0 mg/L 的混合标准系列工作液。

1.4 样品前处理

参照标准《质子交换膜燃料电池汽车用氢气 无机卤化物、甲酸的测定 离子色谱法 (征求意见稿)》进行前处理, 前处理流程图及气体收集装置见图 1。

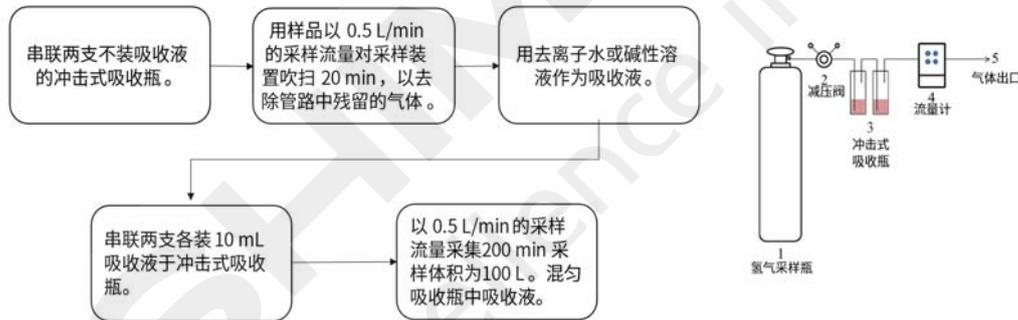


图 1. 前处理流程图及气体收集装置

2. 结果与讨论

2.1 氯离子、甲酸根离子及溴离子标准溶液色谱图

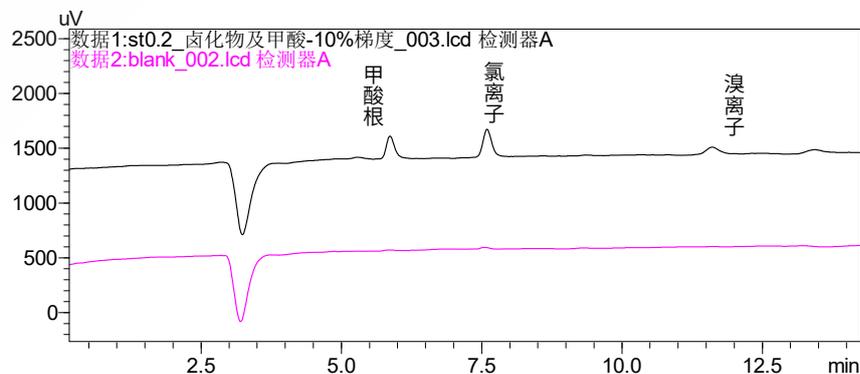


图 2. 空白样品及氯离子、甲酸根离子及溴离子标准溶液叠加色谱图 (0.2 mg/L)

2.2 校准曲线、检出限和定量限

按照 1.2 项下分析条件,标准系列溶液按照浓度从低到高的顺序依次上机测定,分别以甲酸根、氯离子、溴离子的质量浓度为横坐标,其对应的峰面积为纵坐标,绘制校准曲线,如图 3 所示。甲酸根、氯离子、溴离子在 0.2 mg/L-1.0 mg/L 浓度范围内线性关系良好,相关系数 r 大于 0.999,各校准点准确度在 97.2%-107.6%之间。根据最低浓度点标样数据,以 3 倍信噪比计算检出限,以 10 倍信噪比计算定量限,见表 2。

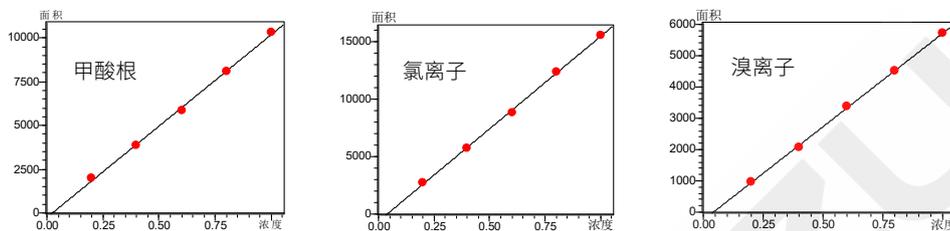


图 3. 校准曲线

表 2.甲酸根、氯离子及溴离子的校准曲线及检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

#	目标物	校准曲线	相关系数 r	准确度%	检测限	定量限
1	甲酸根	$Y = (10447.4)X - 257.979$	0.9991	97.2-107.6	0.009	0.028
2	氯离子	$Y = (16068.1)X - 631.025$	0.9994	97.5-105.6	0.006	0.021
3	溴离子	$Y = (5971.05)X - 252.384$	0.9993	96.9-103.1	0.010	0.029

2.3 精密度

取校准曲线低中高三个不同浓度点标准溶液,连续进样6次,考察仪器的精密度,保留时间RSD在 0.27%~0.47%范围内,峰面积RSD%在0.42%~1.79%范围内。具体结果见表3,仪器精密度良好。

表 3. 精密度重复性结果 (%) ($n=6$)

序号	目标物	0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$		0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$		0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	甲酸根	0.37	1.46	0.36	1.12	0.27	0.93
2	氯离子	0.46	1.79	0.43	0.65	0.30	0.42
3	溴离子	0.47	1.03	0.42	1.20	0.34	1.25

2.4 实际样品测定及准确度测定

按照以上建立的方法对 2 个质子交换膜燃料电池汽车用氢气样品进行测定,样品 1 中测得氯离子的浓度为 0.398 mg/L,样品 2 的甲酸浓度为未检出。其色谱图如图 4 所示。

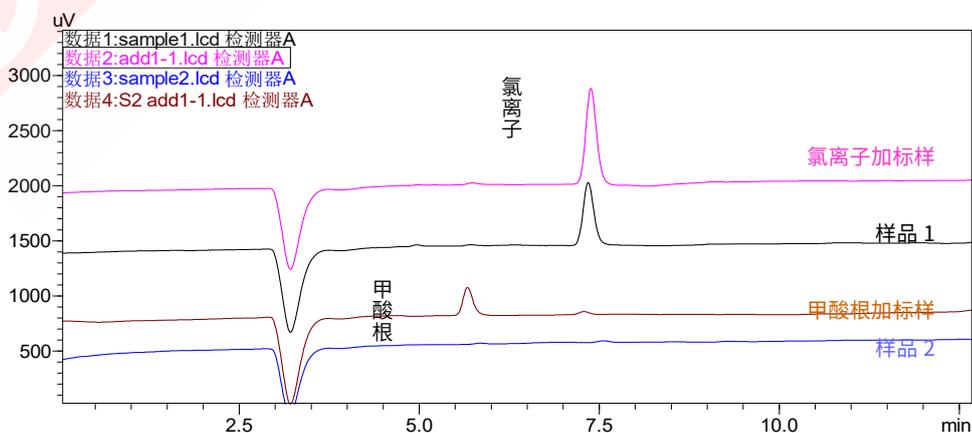


图 4.样品 1、样品 2 及加标 (0.2 mg/L) 的叠加色谱图

采用向样品 1 及样品 2 中加标进行准确度试验。向样品 1 和样品 2 中分别添加浓度为 0.2 mg/L、0.5 mg/L、0.8 mg/L 的 3 个浓度水平的氯离子和甲酸根离子，按照所建立的方法进行样品处理及测定。计算加标回收率结果如表 4 所示。

表 4. 准确度结果 (mg/L) (n=2)

样品	目标物	空白样品	加标浓度	加标结果	回收率 (%)	RSD (%)
样品 1	氯离子	0.398	0.2	0.609	106.25	0.12
			0.5	0.830	86.70	0.085
			0.8	1.184	98.50	0.24
样品 2	甲酸根	未检出	0.2	0.206	105.25	1.01
			0.5	0.528	105.50	0.94
			0.8	0.766	95.75	0.19

3. 结论

本文使用岛津离子色谱仪，参考标准《质子交换膜燃料电池汽车用氢气 无机卤化物、甲酸的测定 离子色谱法（征求意见稿）》，建立了质子交换膜燃料电池汽车用氢气中卤化物及甲酸的分析方法，并进行了方法学考察。实验结果表明，该方法前处理简单，专属性强，满足标准要求，可为相关从业人员提供参考。

预浓缩-GCMS (SCD 法) 测定氢气中痕量硫化物、甲醛及有机卤化物

摘要: 本文采用岛津气质联用仪(GCMS-QP2020NX)和硫化学发光检测器(SCD 检测器), 结合电制冷低温型预浓缩仪, 一次进样实现高纯氢气中痕量硫化物、甲醛和有机卤化物的同时分析。实验表明痕量硫化物最低检出限均优于 0.002nmol/mol, 且在 0.01nmol/mol-10nmol/mol 范围内表现出良好的线性和重复性。甲醛和有机卤化物分析同样达到良好效果, 甲醛在 0.5nmol/mol 的低浓度水平下峰面积 RSD%小于 7% (n=6), 35 种有机卤化物在 2.5nmol/mol 低浓度下的峰面积 RSD%在 0.63-3.00%, 说明整套系统良好的运行稳定性, 完全满足氢燃料电池国标及最新团标的要求。

关键词: 氢气 预浓缩 硫化学发光检测 硫化物 甲醛

技术特点:

- ❖ GCMS和SCD联用仪器, 一次进样, 实现痕量硫化物、甲醛和有机卤化物的同时分析。
- ❖ 采用电制冷预浓缩仪处理后, 浓缩效果好, 检测限低, 满足氢燃料电池标准要求。

2022年3月国家发展改革委、国家能源局联合印发《氢能产业发展中长期规划(2021-2035年)》, 氢能及氢燃料电池产业将迎来新发展机遇。氢气质量是确保燃料电池正常运行的关键因素之一, 比如硫化物、甲酸、甲醛、卤离子等杂质的存在影响燃料电池的催化反应, 降低了电池性能。因此, 有毒杂质分析是氢燃料电池用氢品质控制的重要部分。GB/T 37244-2018质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气和最新团体标准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-硫化学发光和质谱法, 明确了氢气中杂质的分析方法和限量值。

本文采用GCMS-QP2020 NX+SCD, 结合电制冷低温型预浓缩仪, 一次进样, 实现痕量的硫化物, 甲醛和有机卤化物的分析。该系统无需液氮冷却, 可以实现采样罐、气袋和在线等多种进样方式, 为不同场景下氢气质量控制提供有力保障, 满足氢燃料电池国标及团标的分析要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪: GCMS-QP 2020 NX+SCD-2030;
CIA Advantage -xr™ 罐自动进样器;
Kori-xr™ 水汽去除模块;
UNITY-xr™ 热脱附仪

1.2 流程图

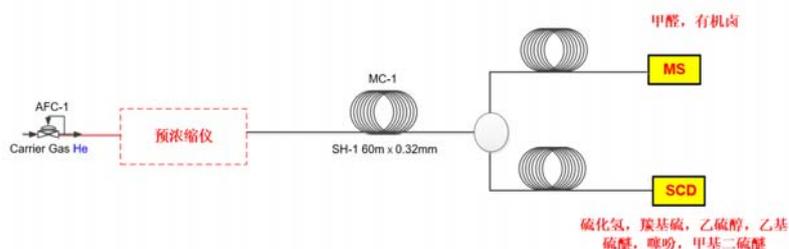


图 1. 预浓缩仪-GCMS/SCD 流程图

1.3 分析条件

1.3.1 气相色谱

色谱柱:

SH-1 60m x 0.32mm x 1 μ m

Shimcap-Deactivated FS 5m x 0.2mm

程序升温条件:

35°C(10 min)→20°C/min→115°C (1 min) →
25°C/min→245 °C (5 min)

控制模式: 恒压,100kPa

进样口温度: 100°C

载气: 高纯 He, 纯度>99.9995%

加热器温度: 850°C

接口温度: 200°C

H₂ 流速: 80mL/min

O₂ 流速: 10mL/min

N₂ 流速: 40mL/min

1.3.4 热脱附

流路温度: 120°C

冷阱吹扫: 50 mL/min (1min)

冷阱低温: -30°C

冷阱高温: 280°C (3min)

脱水模块: -30°C/300°C

1.3.2 质谱

离子源温度: 250°C

传输线温度: 250°C

Scan 扫描: 3.60~25.0min: Scan 范围: m/z
29~300

SIM 扫描: 0.2~3.6min: m/z 29、30

1.3.5 罐采样条件

样品吹扫: 50 mL/min (4min)

采样体积: 400-800mL (根据实际情况对进样
量进行调整)

采样后吹扫: 50 mL/min (5min)

流路温度: 120°C

1.3.3 SCD

1.4 标准气体信息

硫化物标准气体来自中国测试技术研究院, 内含9种硫化物, 氢气平衡, 浓度为 1×10^{-6} mol/mol。使用高纯氢气稀释硫化物混合标准气体, 稀释后浓度为: 1.0nmol/mol和10nmol/mol。甲醛标气来自中国测试技术研究院, 氢气平衡, 浓度为 10.0×10^{-6} mol/mol。使用高纯氢气稀释至20nmol/mol。采用美国EPA标准TO-15标气 (AIR LIQUIDE公司), 卤化物标气, 氮气平衡, 化合物浓度为 1×10^{-6} mol/mol, 使用高纯氢气稀释浓度至250nmol/mol。

2. 结果与讨论

2.1 硫化物分析

2.1.1 硫化物典型谱图

待测标准样品钢瓶与Multi Gas CIA Advantage -xr™ 罐自动进样器连接，经浓缩后进样分析。按1.2分析条件一次进样完成9种硫化物的同时测定，典型谱图见图2，组分信息如表1所示。

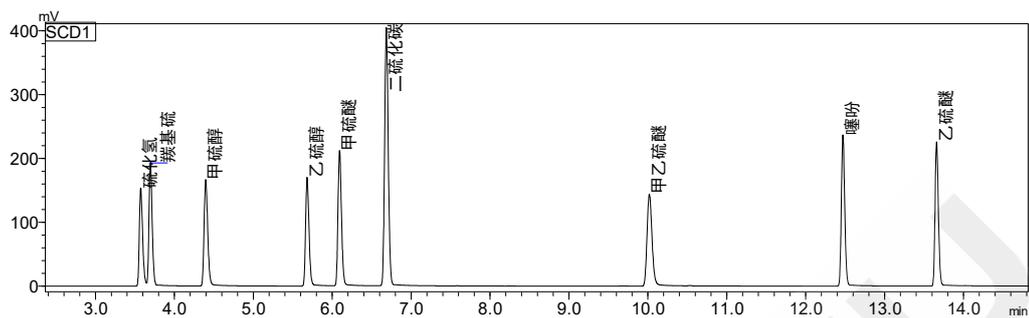


图2 硫化物分析典型谱图 (SCD)

表1. 硫化物组分信息表

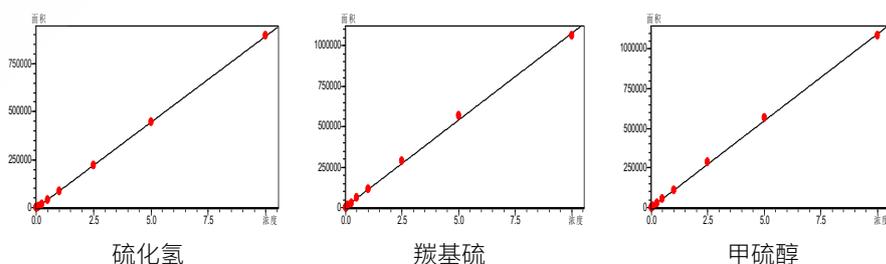
序号	中文名称	英文名称	CAS号	保留时间(min)
1	硫化氢	Hydrogen Sulfide	7783-06-4	3.573
2	羰基硫	Carbonyl Sulfide	463-58-1	3.696
3	甲硫醇	Methanethiol	74-93-1	4.396
4	乙硫醇	Ethyl Mercaptan	75-08-1	5.682
5	甲硫醚	Dimethyl Sulfide	75-18-3	6.093
6	二硫化碳	Carbon Disulfide	75-15-0	6.685
7	甲乙硫醚	Methylthioethane	624-89-5	10.019
8	噻吩	Thiophene	110-02-1	12.472
9	乙硫醚	Diethyl Sulfide	352-93-2	13.658

2.1.2 硫化物分析标准曲线及检出限

为最大限度的扩大校正曲线的覆盖范围，可以满足0.01~10nmol/mol硫化物的准确分析。硫化物标气采用稀释仪用H₂稀释为1nmol/mol和10nmol/mol两个浓度。通过两个不同浓度标气的苏玛罐进样不同的体积，绘制标准曲线。具体进样体积与浓度请参考附录表2，实际测试时可以根据线性范围调整进样体积和浓度。校正曲线详情参考图3和表3。

表2. 进样体积(mL)与浓度表(nmol/mol)

标气	1nmol/mol 硫化物标气						10nmol/mol 硫化物标气			
进样体积	8	16	40	80	200	400	80	200	400	800
实际浓度	0.01	0.02	0.05	0.1	0.25	0.5	1	2.5	5	10



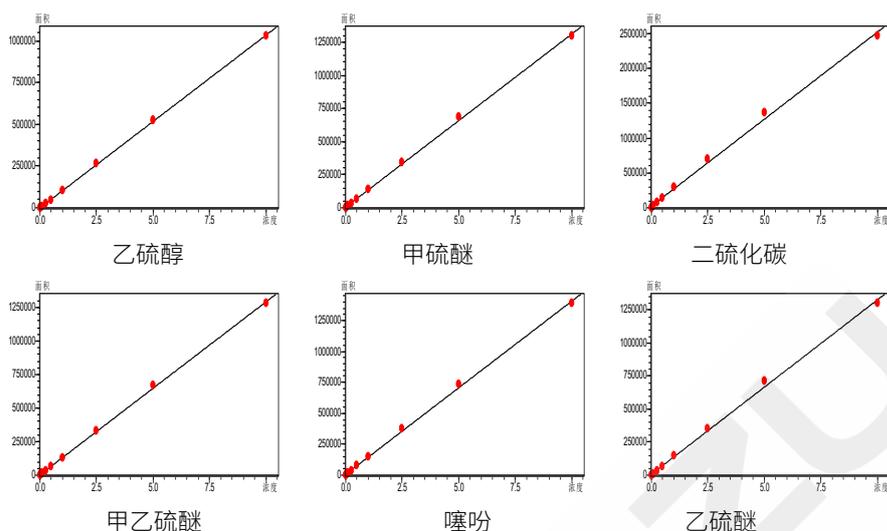


图 3.9 种硫化物标准曲线

表 3.9 种硫化物校准曲线及检出限

编号	组分名称	相关系数 R	检测限 (nmol/mol)
1	硫化氢	0.9999	0.0015
2	羰基硫	0.9993	0.0008
3	甲硫醇	0.9996	0.0012
4	乙硫醇	0.9999	0.0012
5	甲硫醚	0.9996	0.0008
6	二硫化碳	0.9987	0.0003
7	甲乙硫醚	0.9998	0.0013
8	噻吩	0.9996	0.0007
9	乙硫醚	0.9993	0.0007

上述数据表明 9 种硫化物的最低检出限均低于 0.002nmol/mol，且在 0.01~10 nmol/mol 范围内呈现良好的线性。

2.1.3 硫化物分析重复性测试

选择标准曲线低、中、高浓度区间内，4 个代表性浓度点连续进样 6 次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表 4。

表 4.9 种硫化物(nmol/mol)峰面积重复性结果(n=6, RSD%)

编号	化合物	保留时间	0.05 nmol/mol	0.25 nmol/mol	1 nmol/mol	8 nmol/mol
1	硫化氢	3.583	2.87	1.75	2.09	0.60
2	羰基硫	3.704	1.07	0.87	1.46	1.26
3	甲硫醇	4.407	3.13	1.61	3.44	0.47
4	乙硫醇	5.691	3.33	1.52	2.16	0.81
5	甲硫醚	6.103	1.08	1.14	0.95	1.01
6	二硫化碳	6.694	1.01	0.41	0.77	0.73
7	甲乙硫醚	10.033	1.53	0.81	1.04	1.07
8	噻吩	12.475	1.05	0.77	0.70	1.19
9	乙硫醚	13.659	1.45	1.17	0.77	1.32

四个浓度点9种硫化物连续6次分析峰面积RSD%在0.41-3.44%，尤其硫化氢、甲硫醇和乙硫醇这些高活性的物质在0.05nmol/mol的低浓度水平下，RSD%依然在3.5%以下。

2.2 甲醛分析

2.2.1 甲醛分析典型谱图

参照1.2分析条件，对甲醛标气采用GCMS进行分析，分析典型谱图如下图4，组分信息见表5。

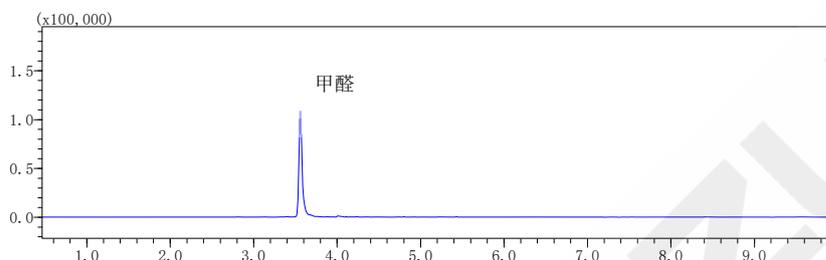


图 4. 甲醛分析典型谱图

表 5. 甲醛组分信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	3.537

2.2.2 甲醛分析标准曲线及检出限

标气经H₂稀释后浓度为20nmol/mol，进样不同体积绘制标准曲线。进样体积与浓度参照表6，标准曲线如图5，线性及检出限见表7。

表 6. 进样体积与浓度表 (SIM 30)

进样体积 mL	8	20	40	80	200	400	800
实际浓度 nmol/mol	0.2	0.5	1	2	5	10	20

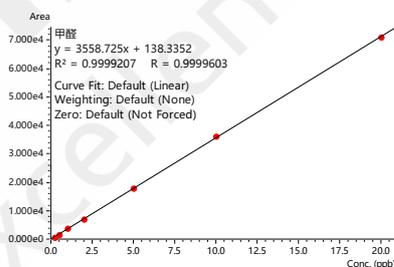


图 5. 甲醛标准曲线

表 7. 甲醛校准曲线及检出限

No.	化合物名称	线性相关系数	检出限 (nmol/mol)
1	甲醛	0.9999	0.11

2.2.3 甲醛分析重复性测试

取选择标准曲线上低、中、高浓度区间内，3个代表性浓度点连续进样6次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表8。

表 8 甲醛峰面积重复性结果(n=6, RSD%)

编号	化合物	保留时间/min	0.5nmol/mol	1nmol/mol	10nmol/mol
1	甲醛	3.537	6.77	4.68	3.59

甲醛在三个浓度点连续6次分析峰面积RSD%在3.59-6.77%之间，尤其在0.5nmol/mol的低浓度水平下，峰面积RSD%依然小于7%。

2.3 有机卤化物分析

2.3.1 有机卤化物典型谱图

有机卤化物GCMS分析典型谱图如下图6，组分信息表见表9：

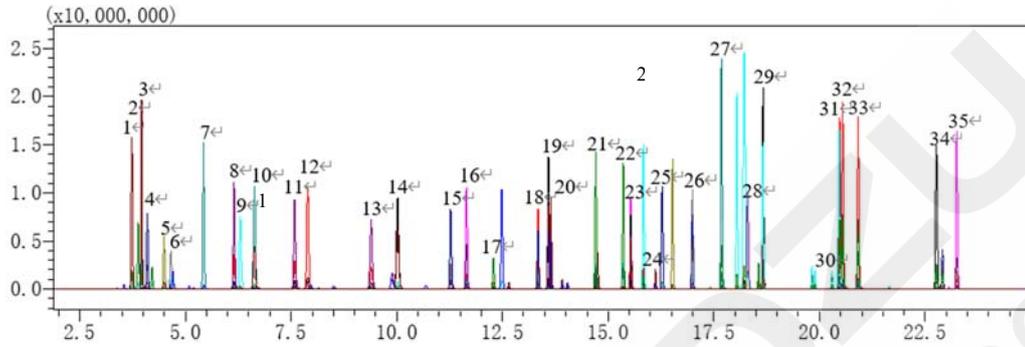


图 6. 有机卤化物分析典型谱图

表 9. 卤化物组分信息表

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	3.732
2	一氯甲烷	Methyl chloride	74-87-3	3.885
3	二氯四氟乙烷	Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	3.962
4	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	4.097
5	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	4.492
6	氯乙烷	Chloroethane	75-00-3	4.657
7	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	5.427
8	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	6.150
9	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	6.291
10	三氟三氯乙烷	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	76-13-1	6.632
11	顺 1,2-二氯乙烯	Cis-1,2-Dichloroethylene	156-59-2	7.584
12	二氯乙烷	Dichloroethane	107-06-2	7.893
13	反 1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	9.395
14	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.021
15	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	11.275
16	三氯乙烷	Trichloroethane	71-55-6	11.649
17	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	12.487
18	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	13.343
19	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	13.590
20	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	13.648
21	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	Cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	14.710
22	反式-1,3-二氯-1-丙烯	Trans-1,3-Dichloropropene	542-75-6	15.358
23	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	15.537
24	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	124-48-1	16.279

25	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	16.524
26	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	16.996
27	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	17.684
28	三溴甲烷	Tribromomethane	75-25-2	18.303
29	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	18.668
30	氯代甲苯	Benzyl chloride	100-44-7	20.462
31	间二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	20.480
32	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	20.549
33	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	20.917
34	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	22.767
35	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	23.251

2.3.2 有机卤化物分析标准曲线及检出限

通过进样不同体积的250nmol/mol标气，得到1-100nmol/mol的标准曲线，进样体积及浓度见表10，部分典型物质标准曲线如图7，有机卤化物标准曲线信息与检出限如表11。

表 10. 进样体积与浓度表(nmol/mol)

进样体积 mL	8	20	40	80	200	400	800
实际浓度	1	2.5	5	10	25	50	100

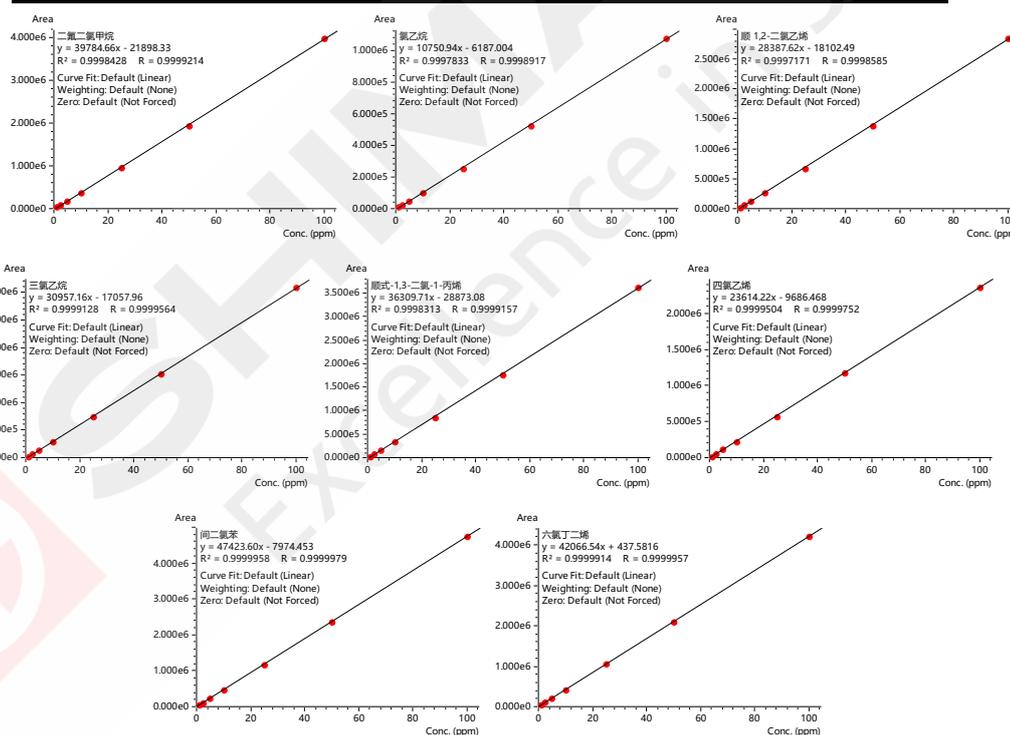


图 7. 典型有机卤化物标准曲线

表 11. 部分有机卤化物标准曲线信息与检出限 (nmol/mol)

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限	No.	化合物名称	相关系数 R	检出限
1	二氟二氯甲烷	0.9999	0.007	19	一溴二氯甲烷	0.9998	0.013
2	一氯甲烷	0.9999	0.451	20	三氯乙烯	0.9999	0.014
3	二氯四氟乙烷	0.9999	0.008	21	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9999	0.012
4	氯乙烯	0.9998	0.015	22	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9998	0.015

5	溴甲烷	0.9999	0.025	23	1,1,2-三氯乙烷	0.9999	0.014
6	氯乙烷	0.9998	0.031	24	二溴一氯甲烷	0.9999	0.010
7	一氟三氯甲烷	0.9998	0.010	25	1,2-二溴乙烷	0.9999	0.010
8	1,1-二氯乙烯	0.9999	0.015	26	四氯乙烯	0.9999	0.013
9	二氯甲烷	0.9997	0.025	27	氯苯	0.9999	0.008
10	三氟三氯乙烷	0.9999	0.013	28	三溴甲烷	0.9999	0.014
11	顺 1,2-二氯乙烯	0.9999	0.022	29	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9999	0.008
12	二氯乙烷	0.9999	0.017	30	氯代甲苯	0.9999	0.012
13	反 1,2-二氯乙烯	0.9999	0.457	31	间二氯苯	0.9999	0.013
14	三氯甲烷	0.9999	0.016	32	对二氯苯	0.9999	0.018
15	1,2-二氯乙烷	0.9998	0.020	33	邻二氯苯	0.9999	0.106
16	三氯乙烷	0.9999	0.014	34	1,2,4-三氯苯	0.9999	0.010
17	四氯化碳	0.9999	0.013	35	六氯丁二烯	0.9999	0.009
18	1,2-二氯丙烷	0.9999	0.019				

有机卤化物校正浓度范围1~100nmol/mol，线性范围内各种卤化物线性相关系数均大于0.9997以上。

2.3.3 有机卤化物分析重复性测试

取选择标准曲线上低、中、高浓度区间内，4个代表性浓度点连续进样6次进行重复性测试，考察仪器的稳定性，测定结果见表12。35种卤化物在不同浓度下峰面积RSD%在0.63-5.26%之间，尤其在2.5nmol/mol时也能表现出良好重复性。

表 12. 有机卤化物 (nmol/mol) 峰面积重复性结果(n=6, RSD%)

No.	化合物	保留时间	2.5	20	50	100
1	二氟二氯甲烷	3.732	1.92	0.43	0.98	3.84
2	一氯甲烷	3.885	1.13	1.39	1.42	4.89
3	二氯四氟乙烷	3.962	1.15	1.40	1.25	4.36
4	氯乙烯	4.097	1.74	1.72	1.55	5.00
5	溴甲烷	4.492	1.82	1.23	1.75	5.10
6	氯乙烷	4.657	1.27	1.16	1.22	4.39
7	一氟三氯甲烷	5.427	1.48	0.88	2.59	4.10
8	1,1-二氯乙烯	6.150	1.82	1.39	1.14	3.73
9	二氯甲烷	6.291	1.54	0.92	1.23	4.31
10	三氟三氯乙烷	6.632	0.96	1.35	2.16	4.74
11	顺 1,2-二氯乙烯	7.584	1.78	0.75	1.40	3.78
12	二氯乙烷	7.893	0.89	0.97	1.74	4.51
13	反 1,2-二氯乙烯	9.395	1.09	1.20	1.06	4.09
14	三氯甲烷	10.021	0.98	0.71	1.65	4.19
15	1,2-二氯乙烷	11.275	1.19	0.56	2.06	3.78
16	三氯乙烷	11.649	1.15	1.00	2.09	3.30
17	四氯化碳	12.487	1.24	0.79	2.60	3.40
18	1,2-二氯丙烷	13.343	3.00	0.58	1.10	4.98
19	一溴二氯甲烷	13.590	2.76	0.97	4.25	4.09
20	三氯乙烯	13.648	2.49	1.29	3.60	5.21
21	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	14.710	1.14	0.66	1.41	4.49

22	反式-1,3-二氯-1-丙烯	15.358	0.85	0.79	1.11	4.29
23	1,1,2-三氯乙烷	15.537	1.10	0.70	1.38	5.14
24	二溴一氯甲烷	16.279	1.39	1.10	2.39	3.87
25	1,2-二溴乙烷	16.524	1.03	1.18	1.40	5.26
26	四氯乙烯	16.996	1.38	1.31	2.94	4.56
27	氯苯	17.684	0.63	1.11	1.17	4.80
28	三溴甲烷	18.303	1.37	1.69	2.89	1.90
29	1,1,2,2-四氯乙烷	18.668	0.67	1.43	2.57	4.66
30	氯代甲苯	20.462	0.90	0.56	2.22	3.38
31	间二氯苯	20.480	1.20	0.96	3.51	2.40
32	对二氯苯	20.549	1.02	1.54	4.53	2.19
33	邻二氯苯	20.917	1.47	0.73	4.17	2.35
34	1,2,4-三氯苯	22.767	1.88	0.88	2.39	3.13
35	六氯丁二烯	23.251	2.46	1.13	2.37	2.16

2.4 加标回收测试

采用高纯氢气为样品气，分别添加硫化物4nmol/mol、甲醛1nmol/mol，卤化物25nmol/mol（选择其中28种）进行加标回收测试，结果见表13。

表 13. 硫化物、甲醛和卤化物加标回收率(n=6, RSD%)

No.	化合物	RSD%	平均值	回收率	No.	化合物	RSD%	平均值	回收率
1	硫化氢	0.80	4.07	102	20	三氟三氯乙烷	0.50	25.09	100
2	羰基硫	0.43	4.12	103	21	顺 1,2-二氯乙烯	0.60	24.97	100
3	甲硫醇	0.56	4.15	104	22	二氯乙烷	0.80	24.97	100
4	乙硫醇	0.85	4.03	101	23	反 1,2-二氯乙烯	1.40	24.69	99
5	甲硫醚	0.95	4.11	103	24	三氯甲烷	0.64	25.02	100
6	二硫化碳	0.88	4.28	107	25	1,2-二氯乙烷	0.69	24.80	99
7	甲乙硫醚	0.89	4.07	102	26	三氯乙烷	0.38	24.84	99
8	噻吩	1.23	4.12	103	27	四氯化碳	0.58	24.87	99
9	乙硫醚	1.11	4.13	103	28	1,2-二氯丙烷	0.45	25.07	100
10	甲醛	4.91	1.00	100	29	一溴二氯甲烷	0.64	24.88	100
11	二氟二氯甲烷	0.52	24.97	100	30	三氯乙烯	0.82	25.34	101
12	一氯甲烷	2.48	23.55	94	31	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.63	24.71	99
13	氯四氟乙烷	0.71	25.38	102	32	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.87	24.52	98
14	氯乙烯	0.44	24.75	99	33	1,1,2-三氯乙烷	0.67	25.21	101
15	溴甲烷	0.38	25.32	101	34	二溴一氯甲烷	0.93	24.85	99
16	氯乙烷	0.79	24.81	99	35	1,2-二溴乙烷	0.76	25.07	100
17	一氟三氯甲烷	0.40	24.89	100	36	四氯乙烯	0.78	25.64	103
18	1,1-二氯乙烯	0.36	24.56	98	37	三溴甲烷	0.98	25.01	100
19	二氯甲烷	0.60	24.91	100	38	1,1,2,2-四氯乙烷	0.83	26.01	104

结果显示4nmol/mol的硫化物的加标回收率在101~107%范围内，1nmol/mol甲醛的加标回收率为100%，一氯甲烷的25nmol/mol加标回收率为94%，其余27种卤化物在25nmol/mol的加标回收率94~104%。加标样品良好的回收率展示了系统超高的稳定性。

3. 结论

本文采用GCMS-QP2020 NX+SCD，结合电制冷低温型预浓缩仪，一次进样实现痕量的硫化物，甲醛和有机卤化物的分析，实验表明，痕量硫化物最低检出限可达0.002nmol/mol，且在0.01nmol/mol-10nmol/mol范围内表现出良好的线性和重复性。甲醛和有机卤化物分析同样达到理想效果，甲醛的校正浓度范围在0.2~20nmol/mol ($R=0.9999$)，卤化物以一氯甲烷为典型化合物，校正浓度范围1~100nmol/mol ($R=0.9997$)，且甲醛在0.5nmol/mol的低浓度水平下峰面积RSD%小于7% ($n=6$)，2.5nmol/mol低浓度下的35种有机卤化物峰面积RSD%在0.63-3.00%，足以说明整套系统良好的运行稳定性，完全满足GB/T 37244-2018及最新团体标准T/CECA-G 0180-2022等的要求。该系统无需液氮冷却，可以实现吸附管、采样罐、气袋和在线等多种进样方式，可为不同应用场景客户提供便利，为氢气质量控制提供有力保障。



SHIMADZU
Excellence in Science

GC-2030 SCD 测定氢气中微量形态硫

摘要: 本文使用岛津气相色谱仪Nexis GC-2030 SCD建立了测定氢气中的微量硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等形态硫的分析方法。使用自动气体进样阀,样品经DB-Sulfur毛细柱分离后进入SCD检测;结果显示,上述硫化物检测下限为10ppb(V/V)级;在1.0~20.0mg/m³的浓度范围内,10种硫化物标准曲线线性相关系数均优于0.9998;峰面积RSD均优于1%(n=4),本方法重复性和灵敏度良好,分析时间短,可用于氢气种微量硫化物组分的测定。

关键词: 气相色谱仪 SCD 氢气 形态硫 硫化物

氢气作为工业原料,年消费量超过2500万吨。《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,而其中的硫化物杂质由于其毒性、腐蚀性等特点尤为需要重点监测。

本文使用岛津Nexis GC-2030 SCD建立了测定氢气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、叔丁硫醇、甲基乙基硫醚、乙硫醚、四氢噻吩等形态硫的分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪: Nexis GC-2030 SCD

1.2 分析条件

进样: 惰化气体六通阀,惰化定量环1mL

载气: He

载气控制方式: 恒流量 2.0 mL/min

硫惰化SPL温度: 200°C

进样方式: 分流进样 分流比: 10:1

色谱柱DB-Sulfur 60m×0.32mm×4.2μm

SCD接口温度: 200°C

SCD燃烧器温度: 850°C

柱温程序: 50°C(1min)_10°C/min_120°C_30°C/min_180°C(4min)

1.3 取样及进样系统

1.3.1 取样系统

涂敷等特殊处理内壁的4L高压取样钢瓶及瓶头阀,惰化稳流阀,惰化1/16英寸不锈钢管。

1.3.2 进样系统

硫惰化自动六通进样阀;硫惰化1mL定量环,惰化1/16英寸不锈钢管,硫惰化SPL。

1.4 标准气体信息

标准气体由四川中测标物科技有限公司生产。氢气为平衡气硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇一瓶;其

余六种硫化物另外一瓶，详见表1。

表 1. 混和标准样品，浓度以硫计(mg/m³)

浓度	1#	2#	3#	4#	5#
硫化氢	0.996	3.01	5.03	15.1	20.0
羰基硫	1.00	3.02	4.99	15.1	20.0
甲硫醇	1.03	3.02	5.15	15.6	20.7
乙硫醇	0.99	2.99	4.94	14.9	19.8
甲硫醚	0.999	2.99	5.00	10.0	20.0
二硫化碳	1.01	3.01	5.03	10.1	20.1
叔丁硫醇	0.998	2.99	5.00	10.0	20.0
乙硫醚	1.00	3.01	5.02	10.1	20.1
四氢噻吩	0.996	2.99	4.99	10.0	20.0

2. 结果与讨论

2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好取样系统后完全置换三次；连接上进样系统后置换5分钟；按上述分析条件分析。14分钟内完成氢气中10种硫化物的分析，各硫化物分离度均优于3。典型色谱图见图1和图2。

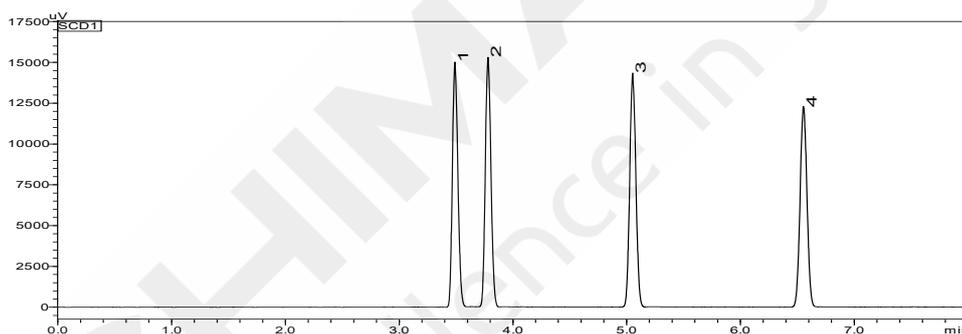


图 1. 氢气中硫化物色谱图-1

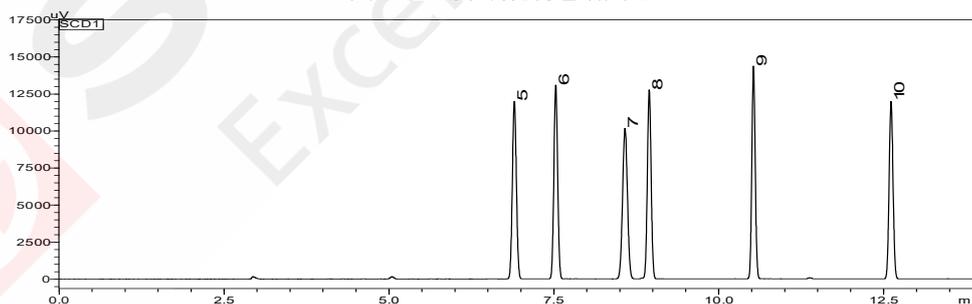
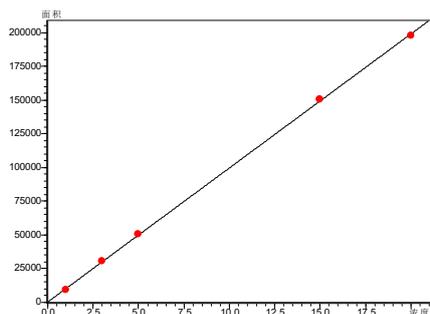


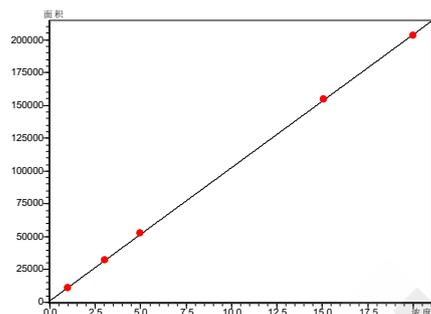
图 2. 氢气中硫化物色谱图-2

2.2 标准曲线及线性相关系数

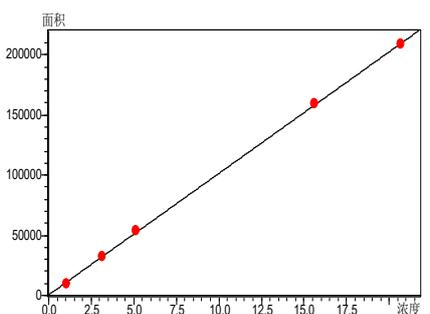
表1中的10瓶混合标准气体按浓度从底到高的次序依次进样分析各4次，以浓度为横坐标，平均峰面积为纵坐标绘制标准曲线，10种有机物的标准曲线如图3所示，线性方程及相关系数见表2。



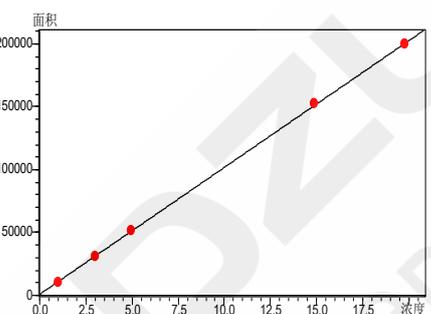
1 硫化氢



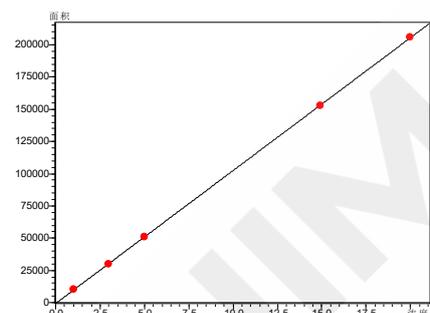
2 羰基硫



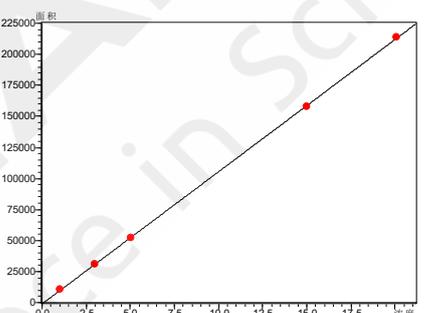
3 甲硫醇



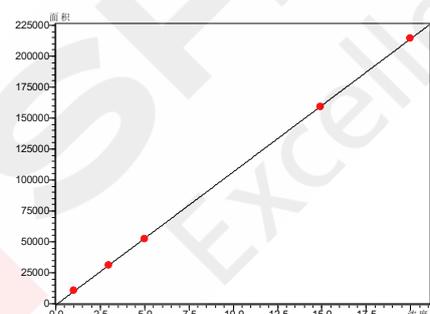
4 乙硫醇



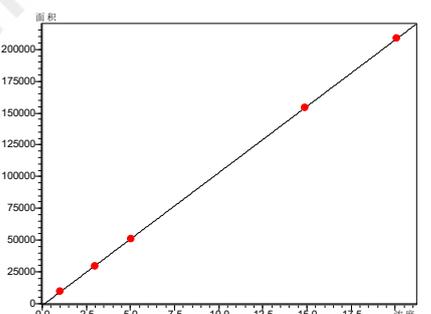
5 甲硫醚



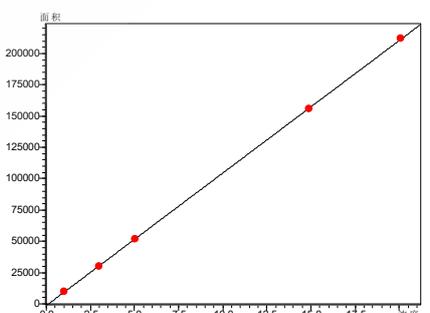
6 二硫化碳



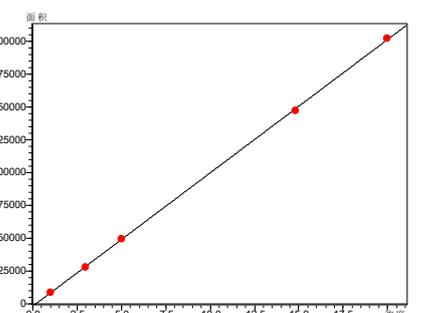
7 叔丁硫醇



8 甲基乙基硫醚



9 乙硫醚



10 四氢噻吩

图 3.10 种硫化物标准曲线

表 2. 10 种硫化物线性方程及相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 (R ²)
硫化氢	Y = 9931.41X + 89.8927	0.99992
羰基硫	Y = 10138.6X + 1219.08	0.99994
甲硫醇	Y = 10102.2X + 515.132	0.99984
乙硫醇	Y = 10086.4X + 911.782	0.99989
甲硫醚	Y = 10306.3X - 615.726	0.99997
二硫化碳	Y = 10659.1X - 1118.35	0.99993
叔丁硫醇	Y = 10753.3X - 987.799	0.99996
甲基乙基硫醚	Y = 10442.0X - 1368.21	0.99996
乙硫醚	Y = 10588.5X - 1355.98	0.99995
四氢噻吩	Y = 10166.0X - 1784.13	0.99991

2.3 重复性及检测下限

每瓶硫化物混合标气重复进样4次, 测试峰面积重复性, 其中以1.0mg/m³浓度点标气的重复性最差但也优于1.0%, 其余浓度点标准样品的重复性都大大优于1.0%。以1.0mg/m³浓度点分析结果为例统计重复性与检测下限见表3。

表 3. 1.0mg/m³ 浓度点检测结果

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	RSD%	LOD(mg/m ³)
1	硫化氢	hydrogen sulfide	7783-06-4	3.488	0.540	0.012
2	羰基硫	carbonyl sulfide	463-58-1	3.779	0.662	0.011
3	甲硫醇	methyl mercaptan	74-93-1	5.065	0.334	0.016
4	乙硫醇	ethyl mercaptan	75-08-1	6.568	0.336	0.017
5	甲硫醚	dimethyl sulfide	75-18-3	6.898	0.454	0.014
6	二硫化碳	carbon disulfide	75-15-0	7.526	0.442	0.013
7	叔丁硫醇	2-Methyl-2-propanethiol	75-66-1	8.576	0.948	0.017
8	甲基乙基硫醚	methylthioethane	624-89-5	8.943	0.871	0.013
9	乙硫醚	diethyl sulfide	352-93-2	10.524	0.954	0.012
10	四氢噻吩	tetrahydrothiophene	110-01-0	12.609	0.473	0.014

3. 结论

本方法采用岛津气相色谱仪Nexis GC-2030 SCD分析氢气中微量硫化物, 具有分析时间短、灵敏度高、重复性好等特点; 与样品预浓缩装置联机后可以很好满足《GB/T 37244-2018 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气》中硫化物的分析。从标准曲线可以看出SCD检测器信号对浓度的响应系数各种硫化物都约为1.0 × 10⁴, 这为使用一种易得的标准品分析样品的形态硫提供了很大的方便。

GC-2030 分析氢燃料电池用氢气中总烃及无机气体杂质

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CH₄计)及He, Ar, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄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He, Ar, O₂, N₂；FID分析总烃, CO, CO₂, CH₄。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与He, Ar, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄的分析方法。

1. 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 H₂ ≥ 99.999%

柱温程序：恒温 50℃

MTN(甲烷转化炉)温度：350℃

FID1 温度：150℃

TCD 温度：85℃, 150mA

TCD 数据采集：延迟 0.5min

进样方式：自动阀进样，1.0, 2.0mL 定量环

色谱柱：总烃分析专用柱 1m

SC-ST 1m

Ar/O₂分离专用柱 2m

MS-13X 80/100mesh 3m

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。

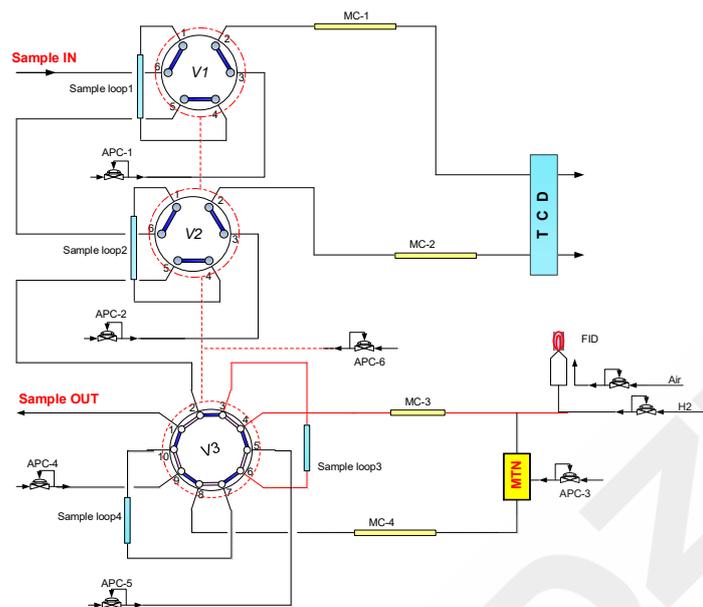


图 1. 仪器流程图

1.4 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

2. 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 $\mu\text{L/L}$, Ar 10.8 $\mu\text{L/L}$, O₂ 10.8 $\mu\text{L/L}$, N₂ 54.4 $\mu\text{L/L}$, CO 2.27 $\mu\text{L/L}$, CH₄ 5.46 $\mu\text{L/L}$, CO₂ 5.47 $\mu\text{L/L}$, H₂平衡气。

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。

3. 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。

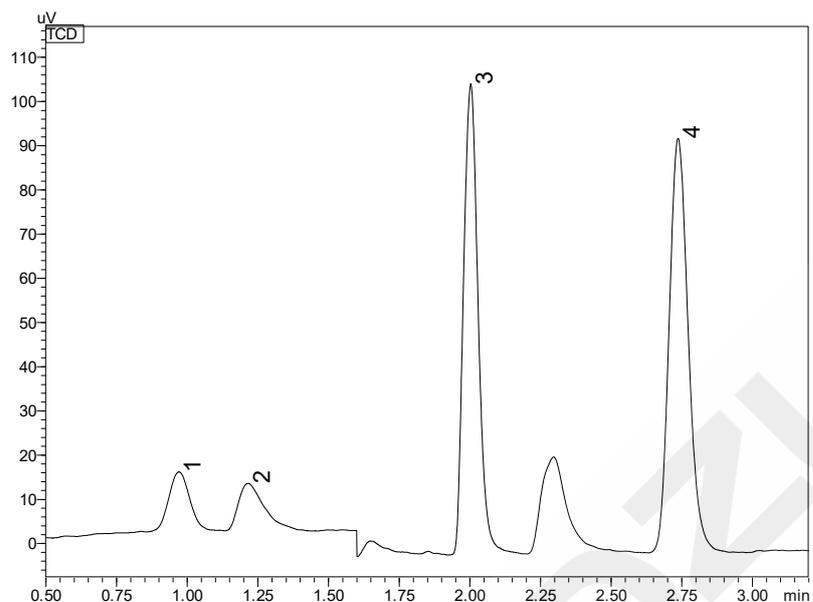


图 2. TCD 色谱图

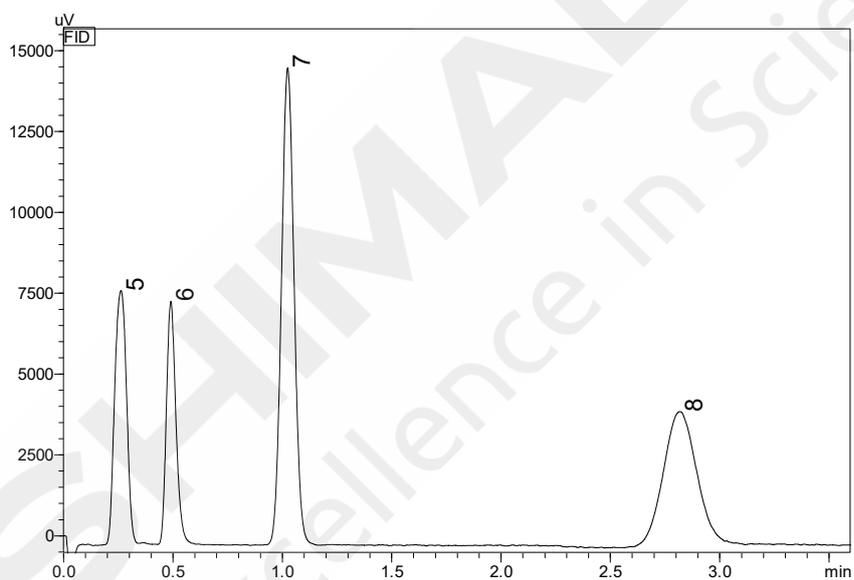


图 3. FID 色谱图

表 2. 组分名称、CAS 号以及保留时间(TCD)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氩气	argon	7440-37-1	0.971
2	氧气	oxygen	7782-44-7	1.215
3	氦气	helium	7440-59-7	2.003
4	氮气	nitrogen	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	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	总烃	total hydrocarbons	/	0.262
2	一氧化碳	carbon monoxide	630-08-0	0.490
3	甲烷	methane	74-82-8	1.024

4	二氧化碳	carbon dioxide	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(μL/L)
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

4. 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。

GC-2030 PDHID 分析氢燃料电池用氢气中痕量无机气体

摘要：本文使用岛津Nexis GC-2030系统气相色谱仪，采用多阀多柱、多检测器系统建立了测定氢燃料电池用氢气中痕量N₂, CO, CO₂, CH₄分析方法。使用带吹扫夹套的自动阀进样和中心切割技术，结合PDHID检测器的高灵敏度特性，实现氢气中痕量永久气体的高灵敏度分析。

关键词：气相色谱仪 氢能源 氢燃料电池 无机气体 PDHID检测器

氢能具有来源广、燃烧值高、零碳排等优势，成为全球最具发展潜力的清洁能源，许多国家与地区都将氢能作为战略性能源发展。近日发布的《新时代的中国能源发展》白皮书提出，加速发展绿氢制取、储运和应用等氢能产业链技术装备，促进氢能燃料电池技术链、氢燃料电池汽车产业链发展。支持能源各环节各场景储能应用，着力推进储能与可再生能源互补发展。

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。

随着氢能发展机遇的来临，如何准确快速实现纯度的分析成为当前面临的主要问题，氢燃料的纯度特别是氢气中一些痕量杂质的存在将影响燃料电池的催化剂性能和使用寿命。

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N₂, CO, CO₂, CH₄的分析方法，同时该分析方法也可实现微量C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂的检测。

1. 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He≥99.9999%

定量环体积：1mL、2mL

PDHID温度：100°C

数据采集速率：40ms

APC1压力：420kpa

APC2压力：368kpa

APC3压力：427kpa

APC4压力：352kpa

APC5压力：450kpa

APC6压力：200kpa

色谱柱：

PC-1: Porapak-N 80/100 mesh 3.2mm x 2.1mm x 1.0M

MC-1和MC-2: Molecular Sieve 13X 80/100 mesh 3.2mm x 2.1mm x 3.0M

MC-3: Porapak-Q 80/100 mesh 3.2mm x 2.1mm x 2.0M

MC-4: Porapak-N 80/100 mesh 3.2mm x 2.1mm x 3.0M

2. 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气($\mu\text{L/L}$): O_2 $5\mu\text{L/L}$, N_2 $4.59\mu\text{L/L}$, CO $5.02\mu\text{L/L}$, CH_4 $5\mu\text{L/L}$, CO_2 $5.10\mu\text{L/L}$, C_2H_6 $5.05\mu\text{L/L}$, C_2H_4 $5.04\mu\text{L/L}$, C_2H_2 $5.07\mu\text{L/L}$, H_2 平衡气。

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。

3. 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照 1.2 条件分析标准气体, PDHID 分析结果如图 1。

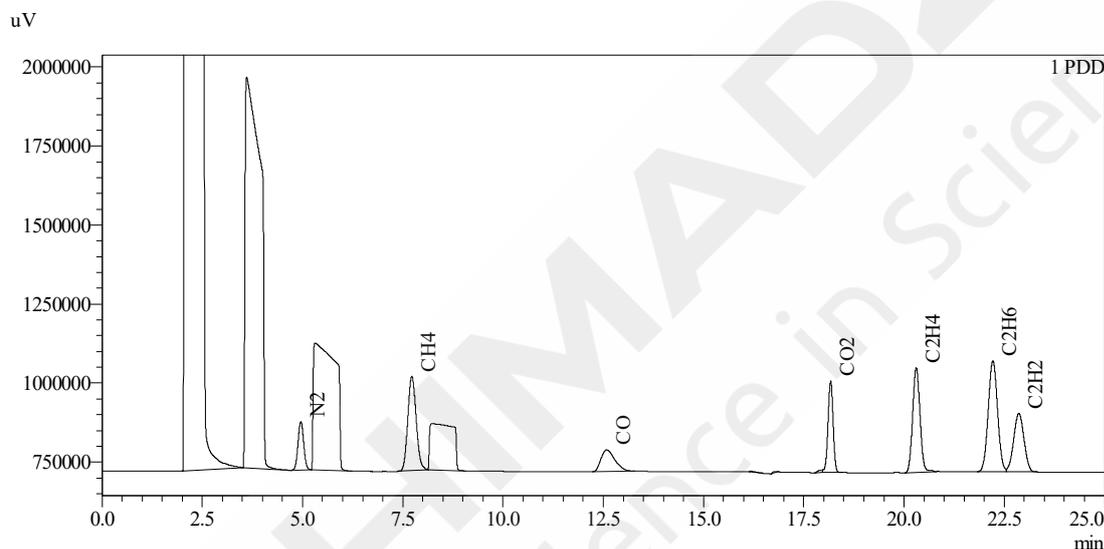


图 1. PDHID 分析色谱图

表 1. 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)
1	氮气	Nitrogen	7727-37-9	4.958
2	甲烷	Methane	74-82-8	7.726
3	一氧化碳	Carbonmonoxide	630-08-0	12.588
4	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	18.170
5	乙烷	Ethane	200-814-8	22.216
6	乙烯	Ethylene	74-85-1	20.306
7	乙炔	Acetylene	200-816-9	22.864

3.2 实验重复性和检出限

以此标样连续进样3次, 考察仪器的重复性。实验测定结果见表2。根据标准品数据, 计算气体组分的检出限($S/N=3$), 如表2所示。

表 2. 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限(nL/L)
1	氮气	0.4478	<10
2	甲烷	0.2376	10
3	一氧化碳	0.2933	30
4	二氧化碳	0.6519	10
5	乙烷	0.1719	<10
6	乙烯	0.2160	<10
7	乙炔	0.1352	10

4. 结论

氢气中杂质会影响到储存、转运、充装过程的安全，也会对能源电池的转化效率、使用寿命产生影响，GB/T 37244-2018 对各种杂质都有明确的限量要求，本文充分发挥 Nexis GC-2030 电子气路控制的优势、结合 PDHID 高灵敏度，采用多阀多柱、中心切割技术，实现高纯 H₂ 中微量 N₂, CO, CO₂, CH₄ 等的分析，最低检出限均低于 30nL/L，远远优于标准要求。方案均使用自动阀进样，方法操作简单、重复性和灵敏度良好，能很好满足氢燃料电池用氢气痕量杂质分析。

气相色谱 (PDHID 检测器) 测定高纯氢气中杂质含量

摘要: 本文利用搭载高灵敏度、通用型脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 的岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪, 建立了高纯氢气中杂质的测定方法。该方法采用夹套吹扫型气体十通阀进样, 利用多阀组合切割技术, 放空大量氢气对检测的干扰, 一次进样即可实现高纯氢中微量或痕量氧、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等杂质的准确测定; 方法稳定灵敏, 除氧气外的其他杂质计算检出限 < 10ppb; 重复性良好, 峰面积 RSD% 均 < 3.5%。方法简便易操作, 分析时间短, 可广泛应用于化工企业、加氢站的高纯氢气质量检测。

关键词: 气相色谱仪 PDHID 检测器 高纯氢气

技术特点:

- ❖ 采用三阀与四根填充柱组合, 一次进样可实现高纯氢气中微量或痕量杂质高效分离无干扰。
- ❖ 岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪结合 PDHID 对氢气中杂质测定灵敏度高, 检出限低于 10ppb。

氢气作为一种重要的原料和能源, 广泛用于石油化工、电子、冶金、食品、浮法玻璃、精细有机合成、航空航天等领域。氢气来源广泛, 从工业副产氢、化工原料制氢和化石能源制氢到绿色的电解水制氢, 可生产出满足不同需求质量的产品。由于氢气纯度直接影响装置能耗和产品质量, 因此工艺上总希望能使用更高纯度的氢气。

近年来, 为实现“碳达峰”、“碳中和”的目标, 中国政府大力扶持氢能源、氢燃料电池汽车产业的发展以及充电、加氢站等设施建设, 这进一步激发了市场对高纯氢气的需求。关于氢气纯度的检测, 特别是对高纯氢、超高纯氢的质量分析日益成为热

点。通过配置热导检测器 (TCD) 和镍转化炉加氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱传统分析检测方案, 已不能满足更低含量杂质的检测要求, 而脉冲放电氦离子化检测器 (PDHID) 作为一种通用型的高灵敏度检测器, 其实际应用变得愈加广泛。

本文采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪 PDHID, 建立了高纯氢气中杂质的测定方法。一次进样后即可准确定量检测高纯氢中氧、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等杂质, 完全符合 GB/T 3634.2-2011、GB/T 37244-2018 和 GB/T 16942-2009 的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过阀箱入口, 经由 PB 阀控制, 进入夹套吹扫型十通气体进样阀的两个定量环, 其后分别与两个六通阀相连。通过时间程序控制载气先将一个定量环中的样品导入预分离柱 ShinCarbon ST, 样品中大量氢气被六通阀放空, O₂、N₂、CH₄ 和 CO 被切割进入分析柱 Molecular Sieve 13X 分离, 之后载气将另一个定量环中的样品导入预分离柱 Porapak N, 通过另一个六通阀将样品中的 CO₂、C₂H₄、C₂H₆ 和 C₂H₂ 切割进入分析柱 Porapak N 继续分离, 其余组分被放空, 最终所有杂质均进入 PDHID 检测。

1.3 分析条件

柱箱温度：60°C	阀箱温度：60°C
PDHID 温度：100°C	色谱柱：ShinCarbon ST 80/100 mesh
载气：He（纯度 99.9999%）	3.2mm×2.1mm×1.0m
控制方式：恒压，各色谱柱流量约 25mL/min	Molecular Sieve 13X 80/100 mesh
APC-1：320kPa	3.2mm×2.1mm×3.0m
APC-2：215kPa	Porapak N 80/100 mesh
APC-3：274kPa	3.2mm×2.1mm×2.0m
APC-4：112kPa	Porapak N 80/100 mesh
进样方式：夹套吹扫十通阀进样，0.5mL	3.2mm×2.1mm×1.0m

1.4 阀控制时间程序

预运行程序：

NO.	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 5(0:Off/1:On)	1
2	0.01	继电器	继电器 6(0:Off/1:On)	1
3	1.00	继电器	继电器 5(0:Off/1:On)	0
4	1.02	继电器	继电器 6(0:Off/1:On)	0
5	1.05	其他	开始	2

时间程序：

NO.	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	1.00	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	1
3	11.00	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	0
4	11.50	继电器	继电器 5(0:Off/1:On)	1
5	11.50	继电器	继电器 6(0:Off/1:On)	1
6	12.50	继电器	继电器 5(0:Off/1:On)	0
7	12.55	继电器	继电器 6(0:Off/1:On)	0
8	13.00	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0
9	14.50	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	1
10	25.00	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	0
11	25.00	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0

2. 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气，其组成和浓度列于表1，氢气平衡。

表 1. 高纯氢标气各组分浓度

No.	中文名称	浓度 ($\mu\text{L/L}$)
1	氧	10.43
2	氮	4.56
3	一氧化碳	4.93
4	甲烷	5.02
5	二氧化碳	5.07
6	乙烯	4.92
7	乙烷	4.95
8	乙炔	4.84

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。

3. 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 的条件分析标准气体，一次进样，实现标气中 O_2 ， N_2 ， CO ， CH_4 ， CO_2 ， C_2H_4 ， C_2H_6 和 C_2H_2 的分离 PDHID 检测，高纯氢标准气体分析色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

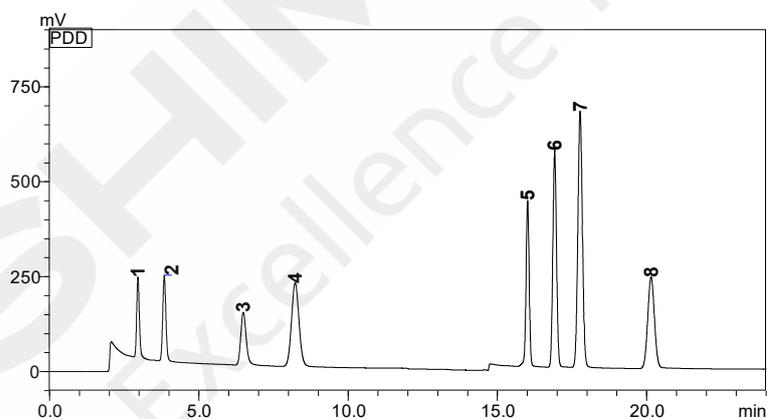


图 1. 高纯氢标准气体色谱图

表 2. 标准气体各组分的名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氧气	Oxygen	7782-44-7	2.959
2	氮气	Nitrogen	7727-37-9	3.841
3	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	6.488
4	甲烷	Methane	74-82-8	8.226
5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	16.013
6	乙烯	Ethylene	74-85-1	16.919
7	乙烷	Ethane	74-84-0	17.771
8	乙炔	Acetylene	74-86-2	20.147

3.2 实验重复性和检出限

使用2.1标样连续进样3次，考察仪器的重复性，测定结果列于表3中。根据标准样品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表3所示。

表 3. 标准气体各组分的峰面积重复性 RSD% (n=3)

No.	组分名称	峰面积 RSD (%)	检出限(nL/L)
1	氧气	3.49	13.1
2	氮气	0.35	5.2
3	一氧化碳	0.37	9.2
4	甲烷	0.11	5.9
5	二氧化碳	0.51	3.0
6	乙烯	0.60	2.2
7	乙烷	0.40	1.9
8	乙炔	0.56	5.2

4. 结论

本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪结合 PDHID 检测器建立了高纯氢气中杂质的测定方法。该方法采用夹套吹扫型气体十通阀进样，利用多阀组合切割技术，放空大量氢气，消除对微量组分造成的检测干扰，实现一次进样即可对高纯氢中微量或痕量氧、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等杂质的准确测定。方法灵敏度高，除氧气外的其他杂质检出限<10ppb；重复性良好，分析结果 RSD% <3.5%，完全能满足现行 GB/T 3634.2-2011、GB/T 37244-2018 和 GB/T 16942-2009 标准的要求。方法简便易操作，分析时间短，可广泛应用于化工企业、加氢站的高纯氢气质量检测。

工业氢气中微量氧气、氩气分析

摘要：本文采用GC-2030气相色谱，TCD检测器，一次进样实现工业氢气中O₂、Ar、N₂的分析，分析时间8min以内，1mL进样最低检出限可达35ppm，连续六次进样，峰面积重复性RSD%均小于1，仪器表现出良好的稳定性和灵敏度，均优于GB/T 3634.1-2006的分析需求，且采用十通阀加反吹设计避免水分等重组分对MS-13X分析筛色谱柱的影响，一次进样也避免重复操作造成的误差及人工浪费，该装置也可用于管道冲洗氮气中微量O₂的分析。

关键词：气相色谱仪 工业氢气 工业氮气 氧气 氩气

氢气作为一种优质能源，其高效、清洁、可持续发展的特性成为新能源的重点发展方向，被视为21世纪最具发展潜力的清洁能源，广泛的应用于工业、交通运输、建筑、电力等四个领域。

氢气来源广泛，常规的石油燃料制氢及工业副产气制氢已经非常成熟；可再生能源制氢和水电解制氢及变压吸附提纯氢等制氢技术与装备发展日趋完善。不同来源的氢气纯度差距较大，应用领域也有差别，工业氢气一般要求纯度99%-99.95%之间，汽车用氢气纯度要求大于99.97%，电子级别氢纯度基本都高于99.999%，且不同用途对其中杂质的控制

也不同。

工业氢气纯度的检测需要参考GB/T 3634.1-2006主要对其中的O₂、Ar+N₂等指标进行分析。但是根据标准存在两方面的问题，第一：需要前后两次进样完成上述3种物质的分析，第二：无反吹操作，分子筛色谱柱容易受到损害。为了满足工业氢气中三种主要组分的分析，岛津经过独特的流路设计，一次进样即可完成上述三种物质的分析，且分析时间控制在8min以内，连续6次进样RSD%均小于1，达到很好的稳定性，添加反吹步骤提高色谱柱耐用性，给分析带来极大的便利。

1. 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：Nexis GC-2030

1.2 分析条件

进样：气体十通阀 定量环 1mL

色谱柱：

Porapak-N 80/100 mesh 1.0M

MS-13X 80/100 mesh 2m

5%Pd Alumina 3.2 x 2.1mm x 0.1M

载气：高纯 H₂ 纯度>99.9995%

APC1 (He): 300 kPa

APC2 (He): 200 kPa

柱箱温度：60°C

TCD 温度：100°C

桥电流：80mA

1.3 取样及进样系统

1.3.1 取样系统：

专用高压取样钢瓶及瓶头阀，1/16英寸不锈钢管。

1.3.2 进样系统:

自动十通进样阀; 1mL定量环

1.4 标准气体信息

标准气体由大连大特气体有限公司生产。气体混标浓度见表1。

表 1. 工业氢气中各组分含量表(%)

序号	组分	浓度	组分	组分	浓度
1	H ₂	余	3	Ar	0.102
2	O ₂	0.200	4	N ₂	0.101

2. 结果与讨论

2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好完全置换6次, 按上述分析条件分析。一次进样完成O₂+Ar、N₂、Ar的分析, 典型谱图见图1, 组分信息如表2所示。

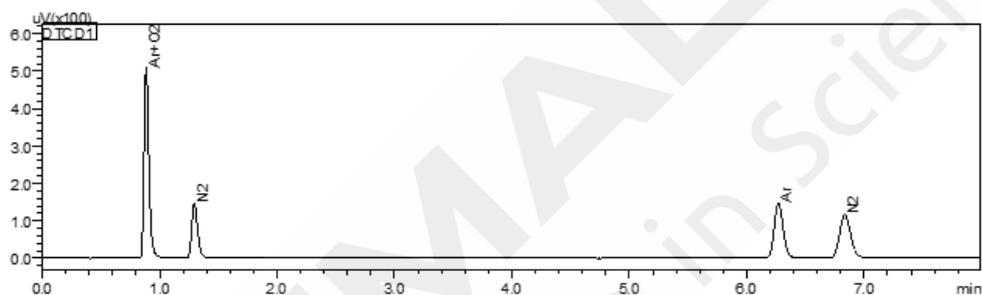


图 1 工业氢气典型谱图 (TCD)

表 2 工业氢气中 O₂、N₂、Ar 组分信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间(min)
1	氧气	Oxygen	7782-44-7	0.883
2	氩气	Argon	7740-37-1	6.270
3	氮气	Nitrogen	7727-37-9	1.295

注: O₂和 Ar 在 13X 分析筛出峰时间一致, 0.883min 实际为 O₂+Ar 合峰。

2.2 重复性及检出限

通过对表1混合标气进行连续6次的重复性测试, 峰面积RSD均小于1%, 组分重复性良好。

样品分析时, 样品同时进入上下两个通道, 通过色谱配置的平衡开关阀自动控制, 调节两个定量环进样时间, 前通道O₂+Ar合峰出现, 后通道经脱氧管Ar单独出峰。前后通道数据差值即为O₂的含量。

表 3 工业氢气中杂质重复性 (n=6) 及检出限

No.	化合物	峰面积						RSD(%)	检出限 (%)
		1	2	3	4	5	6		
1	O ₂ +Ar	1484	1483	1490	1488	1491	1485	0.21	0.0030
2	N ₂	521	508	509	508	508	511	0.97	0.0034
3	Ar	790	787	789	787	782	786	0.36	0.0034

3. 结论

本文使用岛津最新型GC-2030气相色谱，结合高灵敏度TCD检测器、十通阀加反吹及平衡阀设计、专用微量氧脱氧柱，一次进样实现工业氢气中O₂、Ar、N₂的分析，分析时间8min以内，1mL进样TCD无需前级放大，最低检出限可达35ppm以内，且连续6次进样，峰面积重复性RSD%均小于1，仪器表现出很好的稳定性和灵敏度，完全可以满足GB/T 3634.1-2006的分析需求。且十通阀加反吹设计避免水分等重组分对分析筛色谱柱的影响，一次进样也避免了重复操作造成的误差及人工浪费。该装置也可用于管道冲洗氮气中微量O₂的分析需求。



SHIMADZU
Excellence in Science

气相色谱法(BID 检测器)测定高纯氢气中杂质

摘要: 本文利用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪, 结合高灵敏度、通用型 BID 检测器建立了分析高纯氢气中杂质的方法。该方法采用带隔垫吹扫的六通阀进样, 分析高纯氢气中微量 O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂, 具有灵敏度高、稳定性强的特点。使用 BID 检测器方法检出限 < 0.5 μL/L; 重复性好, RSD% ≤ 1.0%; 使用在线开关阀, 连接好标气或者催化反应气, 设定方法后, 可实现无人值守, 快速分析。

关键词: 气相色谱仪 BID 高纯氢气

高纯氢气是指纯度等于或高于99.999%的氢气, 高纯氢气的应用非常广泛, 可用于电子工业、精细化工、医药中间体、冶金、食品加工、建材浮法玻璃、航天等领域。

氢气的来源较广, 在工业上, 可通过烃类蒸气转化法、烃类部分氧化法、煤气化法、甲醇裂解和氨裂解法、水分解法以及副产氢气提纯等方法, 不同的来源和工艺路线会使高纯氢产品中含量一定量的微量杂质, 如O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂等, 这些杂质的存在对产品品质、后续工艺都会存在负面影响, 如在PSA工艺中, 氢气的CO、CO₂含量超标会引起聚丙烯、聚乙烯装置反应中止, 从而导致装置停车, 若CH₃OH、H₂O超标, 会引起反应气内静电波动, 使得聚合反应产物结块, 严重时可能发生爆聚。因此GB/T 3634.2-2011《氢气 第2部分: 纯氢、高纯氢和超纯氢》对高纯氢气中杂质含量做了比较严格的规定。

按GB/T 3634.2-2011的要求, 高纯氢气中O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂的指标均在5 μL/L或5 μL/L以下, 对于常规的TCD检测器, 显然很难满足分析需求。岛津特有的BID检测器(介质阻挡放电等离子体检测器)主要通过介质阻挡放电产生的氦等离子体进行电离(离子化), 可以离子化并测定除Ne和载气He外的全部化合物, 是一种灵敏度极高的通用型检测器。对于有机化合物, BID检测器的灵敏度是FID的两倍以上, 对于无机气体, BID检测器的灵敏度是TCD的几十倍以上。

本文采用岛津 GC-2010 Pro 系统气相, 结合 BID 检测器, 建立了针对高纯氢气中杂质分析的系统, 具有灵敏度高, 重复性好的特点。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪 (BID 检测器)

1.2 催化反应装置

本系统由一个PB阀, 两个六通阀, 三根色谱分析柱, 一个BID检测器组成。同时配置在线开关阀(P.B Valve), 耐压0-0.9mPa, 可设置批处理, 可自动连续进样, 快速完成标准曲制作。

连接好标准钢瓶气(标气)后, 打开PB阀, 样品进入定量环, 充分冲洗后, 关闭PB阀。依次打开阀2, 阀1, 通过切换阀进样, 载气把定量环中的样品带到分析柱分离, O₂、N₂、CH₄、CO在5A色谱柱上分离, CO₂在Q-Plot色谱柱上分离, 由BID检出。最后将六通阀复位。各组分出峰谱图如下图1所示。

1.3 分析条件

进样方式: 气体吹扫六通阀

柱温程序: 40°C

定量环: 0.5mL 1.0mL

SPL 温度: 150°C 150°C

SPL 控制模式：压力

SPL 分流比：3:0, 3:0

BID 温度：200°C

BID Make up: 100mL/min

阀箱温度：50°C

色谱柱: Rt-Q PLOT 60m x 0.53mm x 20 μ m

Rt-Msieve 5A 30m x 0.53mm x 50 μ m

2. 样品前处理

2.1 标准品的制备

标准气体由大连大特气体有限公司提供。标气组分浓度分别如表1。

表 1. 高纯氢气中各组分含量表(μ L/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	O ₂	49.4	4	CO	5.16
2	N ₂	1.96	5	CO ₂	5.2
3	CH ₄	4.92	6	H ₂	平衡

2.2 样品制备

标准钢瓶气通过专用减压阀后，通过1/16不锈钢管与PB阀连接，置换管路中残留气体后进样分析。

3. 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

待测标准气体钢瓶连接好后置换管路和定量环，按照上述条件分析，O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂在 BID 检测器上依次出峰。样品组分及出峰保留时间如表 2 所示。谱图如图 1。

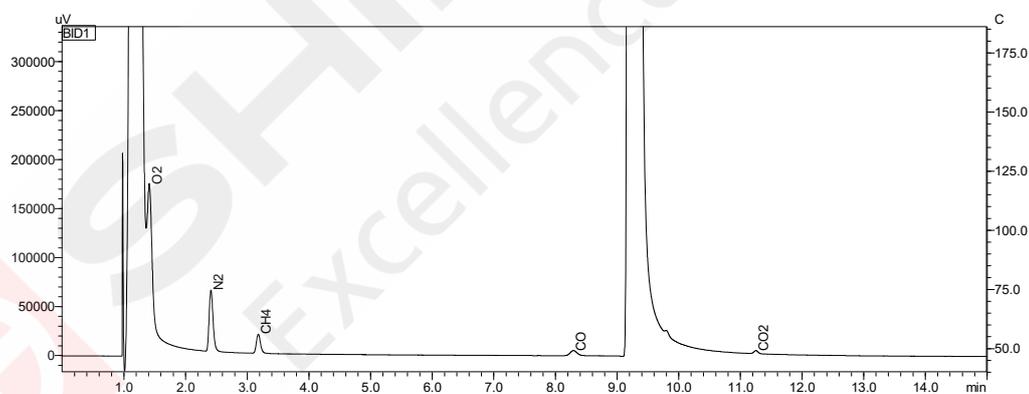


图 1. 高纯氢气中各组分的色谱图

表 2. 高纯氢气中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	组分名称	CAS	保留时间 (min)
1	O ₂	7782-44-7	1.411
2	N ₂	7727-37-9	2.412
3	CH ₄	74-82-8	3.180
4	CO	630-08-0	8.291
5	CO ₂	128231-55-0	11.253

3.2 实验重复性和检出限

标样连续进样3次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表2。根据标准品数据，计算气体组分的检出限(S/N=3)，如表2所示。

表 2. 高纯氢气中各组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限 ($\mu\text{L/L}$)

No.	组分名称	面积 RSD%	检出限
1	O ₂	0.506	0.13
2	N ₂	0.384	0.16
3	CH ₄	0.468	0.05
4	CO	0.732	0.20
5	CO ₂	1.20	0.35

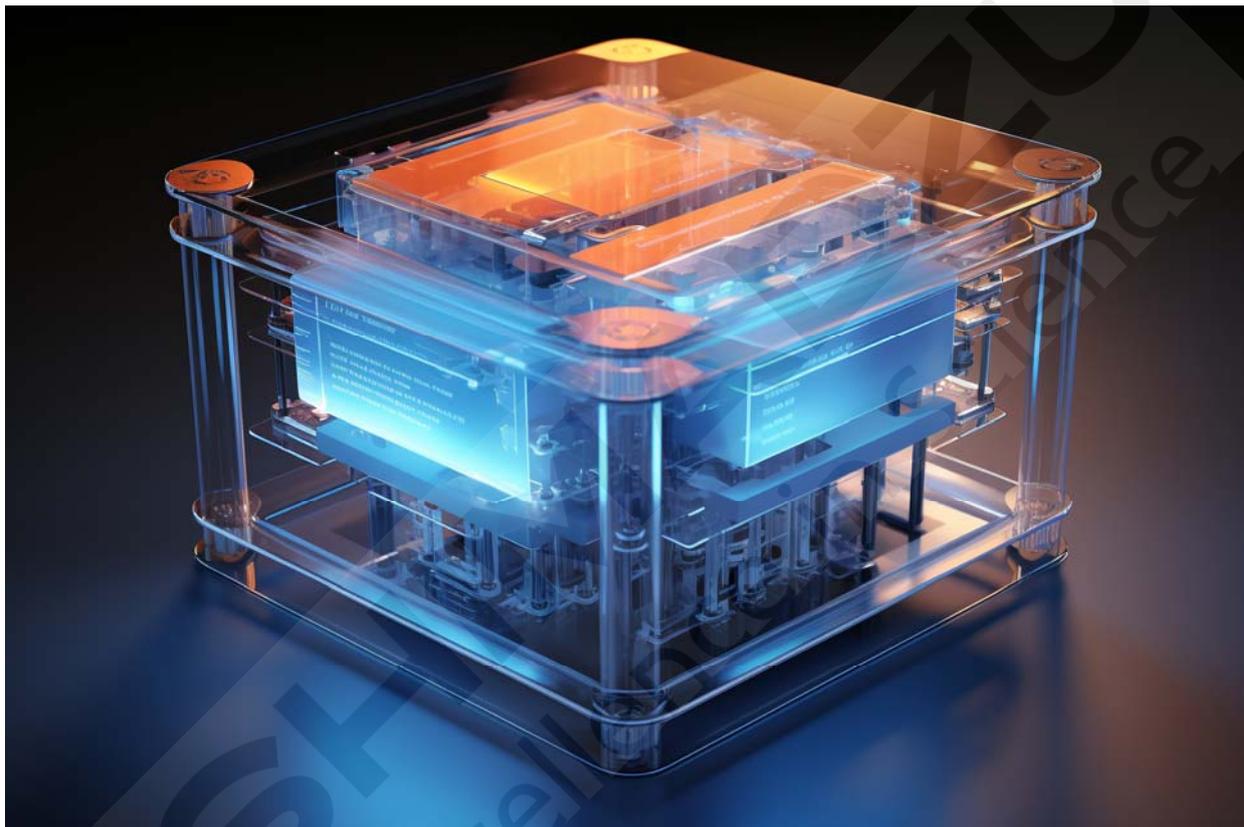
4. 结论

本文利用岛津 GC-2010 Pro 机型，结合 BID 检测器，实现对高纯氢气中微量 O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ 含量的分析，和常规的 TCD+FID 多阀多柱系统相比，几个指标在一个检测器上实现检测，降低了设备成本和操作维护难度，同时具有配置简单、灵敏度高、重复性好的特点。

2.2 储氢及用氢材料分析

储氢和运氢的技术水平与生产工艺，需从基础研究、检验检测、技术创新等方面开展全链条研究，也是当前各大科研院所研究的热点。

质子交换膜燃料电池研究是氢能应用的关键之一，目前主要集中在催化剂、质子交换膜、电极、极板等的研究，随着研究的深入，其性能、寿命及成本等得到了长足的发展，在交通、便携式电源以及分布式发电等领域得到广泛应用。进一步提高性能、耐用性、降低成本是推进其在新能源市场竞争力的因素。岛津可以提供质子交换膜燃料电池研究中涉及的各种表征分析仪器及解决方案。



能量色散 X 射线荧光法测定质子交换膜表面 Pt 担载量

摘要：质子交换膜表面铂(Pt)担载量是氢燃料电池中关系电池活化极化等性能的重要指标。本文结合能量色散型 X 射线荧光光谱仪 (EDX) 的性能特点和质子交换膜表面 Pt 担载量的测试需求,使用岛津 EDX-7200 X 射线荧光光谱仪,建立了 Pt 担载量的快速分析方法。使用定值样品建立校准曲线,考察了准确度和稳定性,能够满足生产过程中的质控要求。

关键词：质子交换膜 Pt担载量 能量色散型X射线荧光光谱仪

技术特点：

- ❖ 无需前处理,整片样品直接上机测试,方便快捷。
- ❖ 方法兼具稳定性和准确度,可替代 ICP-OES 分析。

在国家大力发展新能源汽车的新形势下,氢能源汽车正得到快速发展。氢能是公认清洁能源,氢能源汽车将化学能转化为电能,反应产物仅为水,几乎不排放氮、硫氧化物,运动部件少、噪声低、运行可靠度高,受到全球高度重视。

电堆是氢能源车的“心脏”,由以双极板和膜电极组成的单体电池串联层叠组合而成。其中,膜电极(Membrane Electrode Assembly, MEA)被喻为氢燃料电池的“心脏”,包含催化剂、质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM)、气体扩散层,承担着燃料电池内的多相物质传输(液态水、氢气、氧气、质子和电子传输),通过电化学反应,负责将氢气的化学能转化为电能。在 MEA 内部,催化剂附着在 PEM 两面,阳极催化剂促进氢气的氧化反应,阴极催化剂则促进氧气的还原反应。因此,催化剂是氢燃料电池电堆的核心部件之一,成本占比最高(36%),同时也是“卡脖子”的关键技术。

目前,常见的燃料电池催化剂分为三类:铂基催化剂、低铂催化剂和非铂催化剂。铂(Pt)具有良好的分子吸附、离散特性,因此铂基催化剂是商用

首选。常用为 Pt/C,由 Pt 纳米颗粒分散到碳粉载体上的担载型催化剂。催化剂层在 PEM 表面负载的厚度是与电池的活化极化、欧姆极化和浓差极化都息息相关的重要参数,因此是生产中的重要指标。由于 Pt 资源的稀有和昂贵,从成本方面也需要严格控制 Pt 担载量。

对 PEM 表面 Pt 担载量的分析,参考 GB/T20042.5-2009《质子交换膜燃料电池第 5 部分:膜电极测试方法》,需要将整个 PEM 膜中有机质和碳经碳化灰化去除后,用酸溶解样品,再稀释定容后使用 ICP 进行测试。该方法前处理繁琐,且酸用量大,测试效率不高。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪(EDX)广泛应用于元素分析中,尤其擅长常量元素的分析,而且制样简单、快速、无损。结合 EDX 的性能特点和 PEM 表面 Pt 担载量的测试需求,本文使用岛津 EDX-7200 X 射线荧光光谱仪,建立了质子交换膜表面 Pt 担载量的快速分析方法。使用经化学定值的样品建立校准曲线,考察了准确度和稳定性,满足生产过程中的质控要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪。



图 1 EDX-7200

1.2 分析条件

氛 围： 大气

靶 材： Rh

电 压： 50 kV

Dead Time： 30%

准直器： 10 mm

滤光片： 4#

电 流： Auto

分析时间： 40s

1.3 实验样品

从生产线取PEM样品，进行定性分析，确认样品中元素成分。样品中检出Pt和S元素，其中S元素来源于PEM基体中的磺酸根，Pt谱峰清晰无重叠。

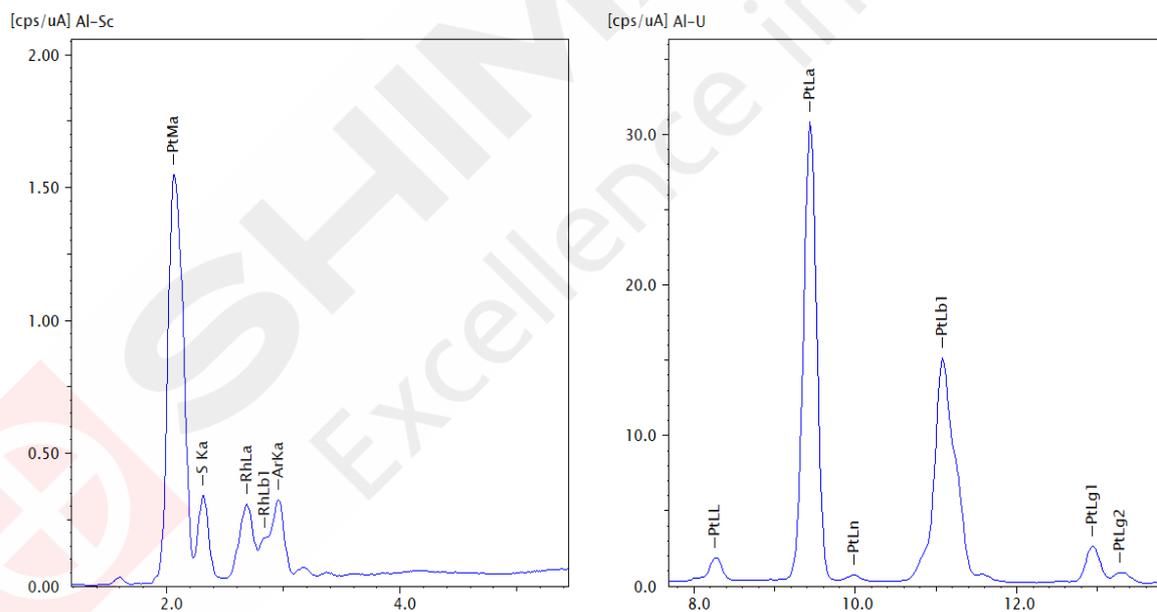


图 2 PEM 定性分析谱图

使用ICP-OES法定值后作为校准样品，进行方法校正。

表 1 校准样品中 Pt 元素附载量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

名称	S1	S2	S3
Pt	238	250	261

1.4 样品测试

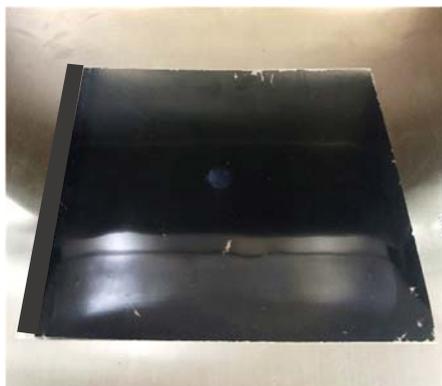


图3 质子交换膜在 EDX 上测试状态
PEM为片状样品，直接放置在样品台上进行测试。

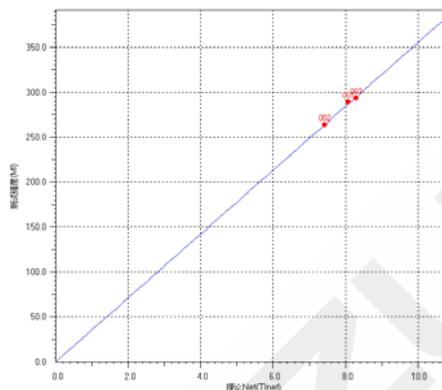


图4 Pt 元素灵敏度系数校正曲线

2. 结果与讨论

2.1 校准曲线

EDX的薄膜基本参数法可以对膜表面的Pt负载量进行半定量分析，为了提高准确度，使用含量与试样接近的校准样品，经过定值后登记测试强度，计算理论强度与测试强度的拟合曲线，对灵敏度系数进行校正。校正曲线见图4。

2.2 重复性考察

使用校准曲线连续测试样品同一位置十一次，结果见表2。Pt负载量测试极差为 $1.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

表2 稳定性性考察分析结果

	Pt ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)										
测试值	267.3	266.9	266.8	266.8	267.1	266.4	266.5	266.4	267.0	266.1	266.9
平均值	266.8										
极差 r	1.2										
SD	0.36										
RSD(%)	0.14										

从生产线取三个PEM样品，每个样品选取三个部位进行测试，结果见表3。样品各部位间有较好的一致性。

表3 样品中 Pt 负载量分析结果 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	样品 1			样品 2			样品 3		
测试值	273.6	273.8	273.1	271.7	272.7	271.6	269.3	270.1	267.8
平均值	273.5			272.0			269.1		
r 值	0.64			1.13			2.25		
SD	0.34			0.61			1.15		
RSD (%)	0.13			0.23			0.43		

2.3 半定量基本参数法测试结果

使用未校准时的薄膜基本参数法直接测试以上样品，与校准后的结果相比（表4），虽然有一定差异，但

在缺少校准样品的情况下，该方法使用灵活、数据稳定，也可用于生产工艺控制。

表 4 两种方式下 Pt 担载量分析结果 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	样品 1			样品 2			样品 3		
直接 测试结果	257.2	257.3	256.7	255.4	256.3	255.3	253.2	253.9	251.8
校准后 测试结果	273.6	273.8	273.1	271.7	272.7	271.6	269.3	270.1	267.8

3. 结论

使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200，建立了膜电极中质子交换膜表面 Pt 担载量的测试方法，具有无需制样、测试速度快，分析过程简单便捷、环境友好的优点。该方法使用化学定值样作为校准样品，与样品间一致性好，11 次重复测定 Pt 担载量极差低于 $1.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，稳定性优越，适用于质子交换膜表面 Pt 担载量的快速定量分析。



SHIMADZU
Excellence in Science

傅立叶变换红外光谱仪快速鉴别质子交换膜材质

摘要：质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心部件，对电池性能起着关键作用。本文使用傅立叶变换红外光谱仪对市售质子交换膜材质进行了定性分析。

关键词：质子交换膜 傅立叶变换红外光谱仪 定性

高效环保型的质子交换膜燃料电池，具有广阔应用前景。质子交换膜燃料电池的电解质为固态的高分子聚合物膜，即质子交换膜，这种膜的特点为离子电导率高而电子绝缘化学稳定性好，热稳定性好，反应气体透过率低，价格低廉。

全质子交换膜主要用氟磺酸型质子交换膜、nafion 重铸膜、非氟聚物质子交换膜、新型复合质子交换膜等。常用的质子交换膜是全氟磺酸型质子交换膜。

本文使用岛津傅立叶变换红外光谱仪 IRTracer-100 和衰减全反射附件（ATR）对市售质子交换膜进行了定性分析。

1. 实验部分

1.1 仪器



图 1. 岛津傅立叶变换红外光谱仪 IRTracer-100



图2. 衰减全反射附件（ATR，ZnSe晶体）

1.2 测试条件

波数范围：4000~650 cm^{-1}

分辨率：4 cm^{-1}

切指函数：Happ-Genzel

检测器：DLATGS

扫描次数：20

1.3 样品

市售直径 30mm 的圆形质子交换膜如图 3 所示。



图 3. 质子交换膜样品图片

1.4 样品前处理

ATR 附件可以对各种形状的进行测试，所以样品无需前处理，直接测试。

2. 结果与讨论

2.1 质子交换膜样品红外光谱图

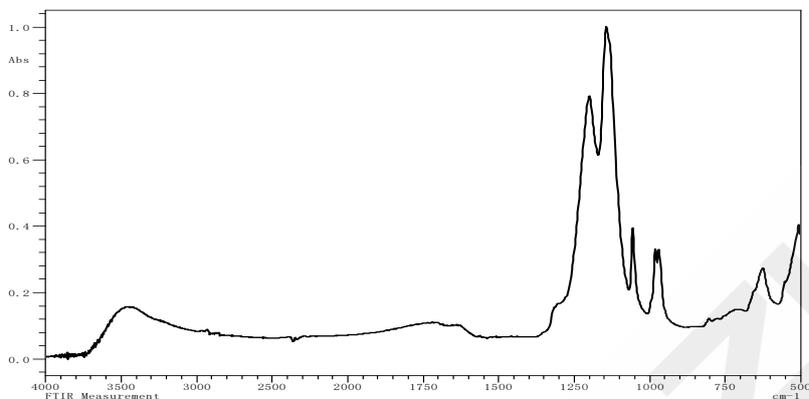


图 4. 质子交换膜样品红外光谱图

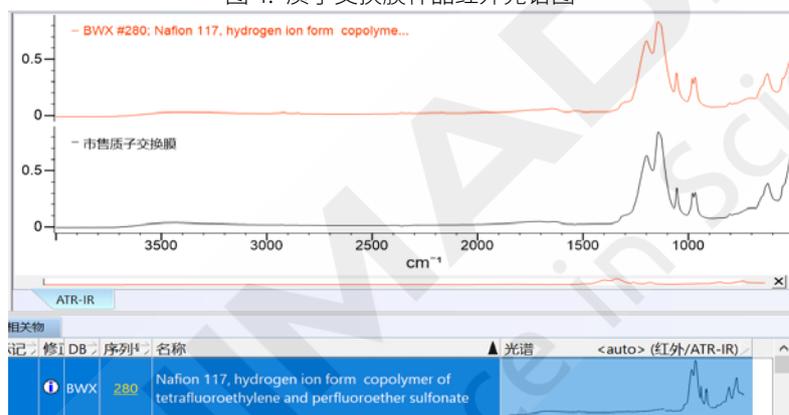


图 5. 质子交换膜分析结果

2.2 结果与讨论

实验结果表明，该质子交换膜主要成分是全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物，属于全氟磺酸型质子交换膜。

3. 结论

采用岛津傅立叶变换红外光谱仪 IRTracer-100 和衰减全反射附件(ATR)可以方便快捷得扫描得质子交换膜红外谱图，通过谱图分析或者谱库检索可以得到质子交换膜成分，对判断质子交换膜类型提供了依据。

质子交换膜的杨氏模量测试

摘要：本文参考标准《GB/T 1040.3-2006塑料拉伸性能的测定第3部分：薄膜和薄片的试验条件》、《GB/T 20042.3-2022 质子交换膜燃料电池 第3部分：质子交换膜测试方法》，使用岛津电子万能试验机AGS-X 10kN，配合1kN气动单推夹具，对质子交换膜进行拉伸试验的示例。该试验主要检测质子交换膜的杨氏模量、抗拉强度，可为相关企业的产品开发、品质控制提供精确数据。

关键词：万能试验机 拉伸测试 质子交换膜。

技术特点：

- ❖ 1kN 气动单推夹具对样品保护好，测试数据稳定、精度高。
- ❖ TRAPEZIUM LITE X 软件功能强大，能获得精确可靠的数据与曲线，便于分析对比。

质子交换膜燃料电池具有工作温度低、启动快、比功率高、结构简单、操作方便等优点，是公认为电动汽车、固定电站等的首选能源。在燃料电池内部，质子交换膜为质子的迁移和输送提供通道，使得质子经过膜从阳极到达阴极，与外电路的电子转移构成回路，向外界提供电流，因此质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心部件，对燃料电池的性能起着非常重要的作用，它的好坏直接影响电池的使用寿命。

质子交换膜是一种厚度仅为 18-50 微米的极薄膜片，是电极活性物质（催化剂）的基底。其物理性能对整个电池的性能与使用寿命影响极大。

“GB/T 20042.3-2022”规定了在规定条件下对质子交换膜进行拉伸与剥离的测试要求。本文参照上述标准要求，对质子交换膜进行拉伸测试，测试其杨氏模量、抗拉强度等力学性能。

1. 试验部分

1.1 仪器

AGS-X-10kN 电子万能试验机
1kN 气动单推夹具（斜纹夹面）

TRAPEZIUM LITE X 软件（单一试验）

1.2 试验条件

试验温度：室温 20°C左右
载荷传感器：10kN（0.5 级）

试验夹具：1kN 气动单推夹具
试验速率：200mm/min

1.3 样品及处理

样品尺寸长 200mm，宽 25mm，厚度 0.064mm，标距为 70mm，MD 和 TD 方向各取 5 根。夹具选用岛津 1kN 气动平面夹具，斜纹夹块，气压为 0.5MPa。

2. 试验介绍

使用岛津电子万能试验机 AGS-X-10kN，1kN 气动单推夹具，进行质子交换膜试样拉伸试验。标距为 70mm，以 200mm/min 的横梁位移速度进行断裂试验。测定质子交换膜试样的杨氏模量、抗拉强度。下图为实验前与断裂后的实时图片。

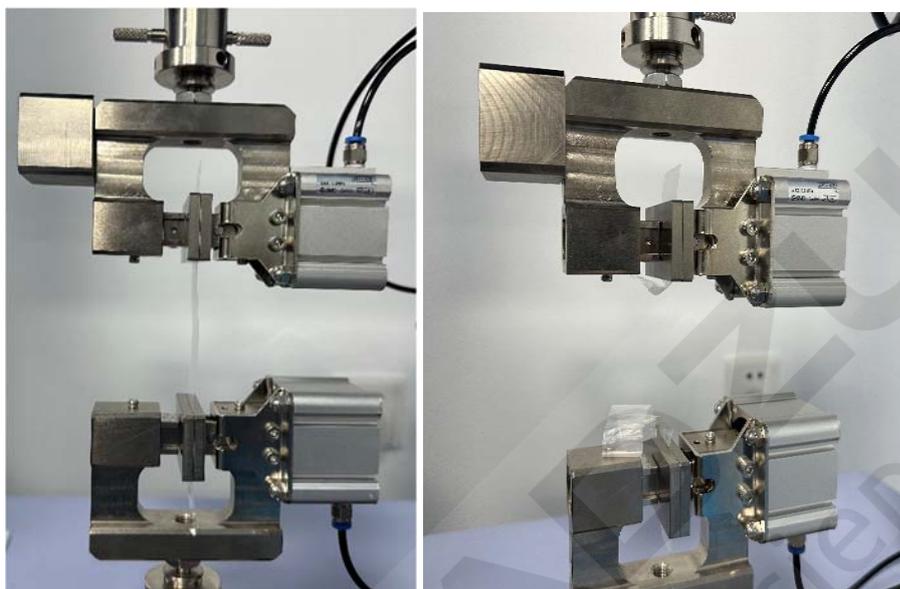


图 1 试验前时的状态

图 2 断裂后的状态

3. 试验结果

表 1.测试结果

试样名称	杨氏模量 N/mm ²	最大载荷 N
MD-1	3677.85	190.450
MD-2	3775.11	211.022
MD-3	3662.44	216.223
MD-4	3660.83	201.550
MD-5	3701.06	206.155
平均值	3695.49	205.08
TD-1	4013.78	258.765
TD-2	4095.34	258.823
TD-3	4157.23	259.780
TD-4	4026.80	248.026
TD-5	4193.74	265.387
平均值	4097.38	258.16

本文介绍了质子交换膜的拉伸试验实例。试验结果表明岛津试验机和专用夹具可应对质子交换膜的样品拉伸试验。数据准确，并具有良好的重复性与稳定性。

4. 结论

综上所述，岛津 AGS-X-10kN 电子万能试验机，配合使用岛津 1kN 气动单推夹具和 TRAPZIUM LITE X 软件，能够应对质子交换膜拉伸测试要求，获取杨氏模量和最大载荷等参数。

微波消解 ICP-AES 法测定钯碳催化剂中钯含量

摘要: 采用微波消解法前处理钯碳催化剂样品, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)快速测定钯碳催化剂中钯含量, 回收率在98.6%~101.2%之间, 线性相关系数大于0.9999, 相对标准偏差在0.56%~0.90%。该方法快速、准确、经济环保, 适用于石油化工、精细化工尤其制药工业中快速测定钯碳催化剂中的钯含量。

关键词: ICP-AES 钯碳催化剂 钯 制药 药典

钯碳(Palladium on carbon, Pd/C)催化剂是一种高活性、高选择的加氢催化剂, 其活性源于钯对氢的强烈吸附和活化, 以及碳载体对钯的高度分散作用。该催化剂在石油化工、精细化工和有机合成中有着广泛的应用, 特别是在制药工业中尤为重要。钯碳催化剂能够催化氢化烯、炔、酮、腈、亚胺、叠氮化物、硝基化合物、苯环以及杂环芳香等化合物。钯碳催化剂是以活性碳为载体的贵金属钯, 该催化剂中钯含量的测定及性能评价常规方法, 须采用专

用的还原灼烧设备, 且过程繁琐, 耗时长, 试剂用量大。碳钯催化剂中钯含量的测定还通常采用分光光度法, 但其中所使用的糠偶酰二肼、异丙醇、三氯甲烷等有机试剂都具有一定的毒性, 不仅影响分析人员的身体健康, 而且会产生严重的污染, 为废液处理带来了很大的压力。本文提出了一种快速、准确、经济环保和利于人体健康的分析测试方法。适用于石油化工、精细化工尤其制药工业中快速测定钯碳催化剂中的钯含量。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品; 实验所用酸均为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称量 0.10 g 经 110°C 烘干 2 小时的钯碳催化剂样品于微波消解罐中, 依次加入 1 mL 去离子水、5 mL 盐酸和 3 mL 硝酸, 设置升温程序进行消解, 同时制备空白样品。冷却后, 转移到 100 mL 容量瓶中, 去离子水定容到刻度, 然后稀释 50 倍后, 待测。

2. 结果与讨论

2.1 仪器参数和分析线的选择

仪器稳定后, 按表 1 仪器工作条件, 将混合标准溶液依次喷入, 制定工作标准曲线。

表 1. 仪器工作条件

观测方向	等离子体流速 (L/min)	冷却气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向	0.6	10	0.7	27.12	1.2

岛津 ICPE-9000 软件[助手功能]可自动进行测定元素的波长选择, 选择共存元素谱线干扰小, 检出限和信背比高的谱线(见图 1)

Pd 340.458 Best

Cond 1

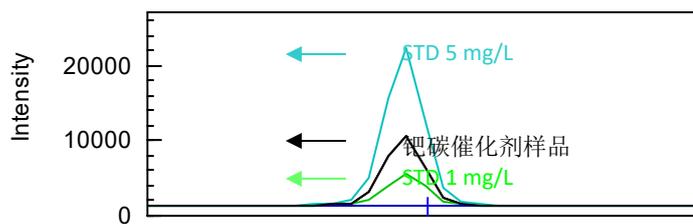


图 1. 钨元素谱峰轮廓

2.2 标准曲线

Pd 元素的标准曲线如下:

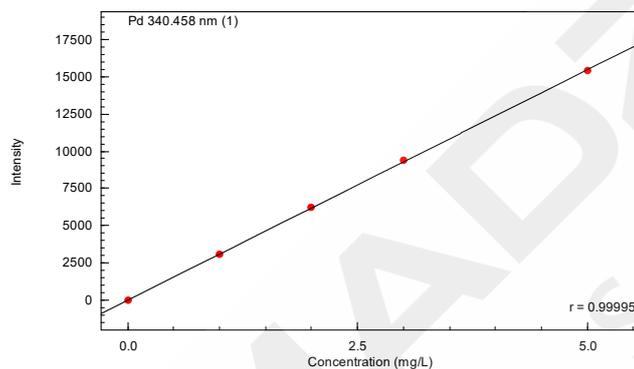


图 2. 钨的标准曲线 R=0.99995

2.3 方法的检出限与精密度(RSD%)

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，其结果见表 2。

表 2. 检出限及精密度

元素	Pd
检出限($\mu\text{g/L}$)	3.12
RSD(%)	0.90

2.4 测定结果及回收率

按实验方法对送检样品进行分析，并进行了加标回收率实验，其结果见表 3。

表 3. 样品分析结果及回收率

样品名称	测定含量(%)	加标量(mg/L)	测定总量(mg/L)	回收率(%)
钨碳催化剂	10.02	10	9.86	98.60
			9.93	99.30
			10.23	100.23

3. 结论

采用微波消解法前处理钨碳催化剂样品，使用电感耦合等离子体发射光谱法，对钨碳催化剂中钨含量进行了测定，该方法快速、准确、经济环保。适用于石油化工、精细化工中快速测定钨碳催化剂中的钨含量。

ICPE-9820 测定车用陶瓷催化转化器中贵金属铂、钯和铑含量

摘要: 参考环境标准《HJ 509-2009 车用陶瓷催化转化器中铂、钯、铑的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法》，使用盐酸、氢氟酸、硝酸和高氯酸混合酸溶解，利用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) ICPE-9820测定了车用陶瓷催化转化器中贵金属铂 (Pt)、钯 (Pd)、铑 (Rh) 含量。分析结果表明，该方法检出限为0.25 $\mu\text{g/g}$ ~2.30 $\mu\text{g/g}$ ，加标回收率为92.0%~107%，该方法可适用于车用陶瓷催化转化器中贵金属铂、钯和铑元素含量的快速测定。

关键词: ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱法 车用陶瓷催化转化器 贵金属 铂 钯 铑

车用催化转化器是安装在汽车排气系统中用于降低污染物排放的催化转化单元，主要作用是通过催化氧化还原反应降低汽车排放污染物一氧化碳 (CO)、碳氢化合物 (HC) 和氮氧化物 (NO_x) 的排放量。汽车尾气催化转化器主要有两部分组成，包括铂 (Pt)、钯 (Pd) 和铑 (Rh) 等贵金属组成的三元催化剂和蜂窝状陶瓷、金属基质的催化剂载体，共同作用提高催化转化效率、保证尾气净化效果。

随着我国国民经济的快速发展，汽车保有量越来越大，汽车尾气污染也愈加严重，成为我国空气污染的主要来源之一。不同催化转化器技术的先进性主要体现在助活性组分和活性组分 (Pt、Pd、Rh) 的选配

结合上实现催化性能和尽量减少贵金属使用降低制造成本的目标。《GB/T 18881-2017 轻型汽油车排气净化催化剂》规定催化单元贵金属总含量和含量比例在设计值的 $\pm 10\%$ 偏差以内。因此，准确测定尾气催化转化器中贵金属的含量对于监控尾气排放标准、大气污染至关重要。

电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 作为一种成熟的多元素分析方法，应用范围广，分析速度快，线性范围宽，能实现不同含量的多指标元素同时分析。本文采用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸分解样品，使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICPE-9820) 分析车用陶瓷催化转化器中贵金属铂、钯和铑含量。

1. 实验部分

1.1 仪器设备

粉碎机，微波消解仪，电热板，岛津 ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.2 仪器条件

表 1 ICP-OES 分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	14.0 L/min
辅助气流速	1.20 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	标准炬管	雾化器类型	同轴
雾化室	旋流	高频频率	Hz

1.3 样品前处理

准确称取1.000 g 经粉碎的样品于聚四氟微波消解管中，用少量水润湿，加入6 mL HCl、4 mL HNO₃、6 mL HF，盖上盖子，置于微波消解仪中消解，升温程序见表 2。微波消解结束后将消解管放置于石墨电热板上170°C赶酸至粘稠，加入王水10 mL和2 mL HClO₄盖上盖子，加热直至溶液清亮，加入2 mL HF打开盖子蒸发至白烟冒尽。加入5 mL HCl和HNO₃提取试样，冷却后转移、定容至50 g，静置，过0.45 μm滤膜待测，同时做空白和加标回收试验。

表 2 微波消解升温程序

步骤	控制温度 (°C)	升温时间(min)	恒温时间(min)
1	220	20	30

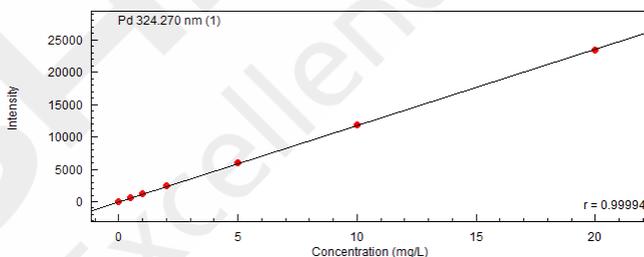
2. 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

以 5% HCl 和 HNO₃ 混合溶液将 Pd (1000 mg/L)、Pt (1000 mg/L)、Rh (1000 mg/L) 稀释配制成混合标准溶液序列，浓度见表 3，元素标准曲线线性和谱峰轮廓图见图 1~图 3。

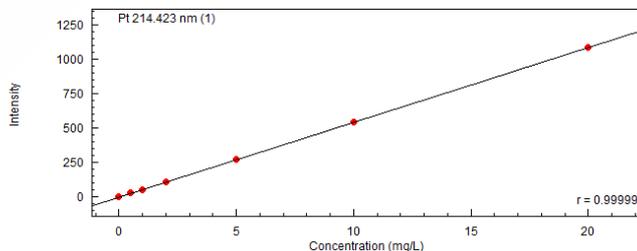
表 3 元素标准序列浓度

元素	标准序列 (mg/L)						
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Pd	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Pt	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Rh	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 8.469901e-004$ 权重: 1/1
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0178228$ 零截距: 无

图 1 钯 (Pd) 标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0183661$ 权重: 1/1
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0073593$ 零截距: 无

图 2 铂 (Pt) 标准曲线

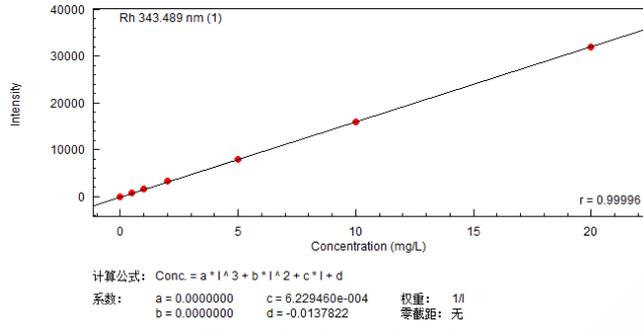


图 3 铑 (Rh) 标准曲线

Pd 324.270 Best
条件1

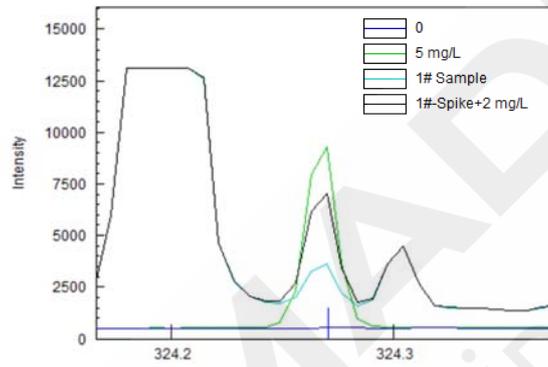


图 4 钯 (Pd) 谱峰轮廓图

Pt 214.423 Best
条件1

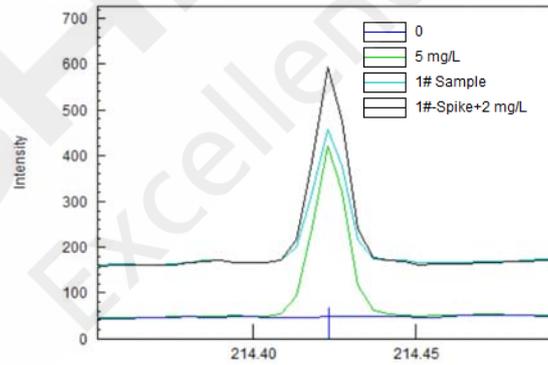


图 5 铂 (Pt) 谱峰轮廓图

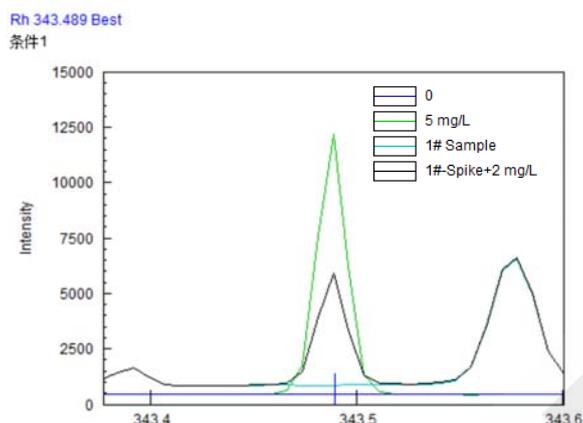


图 6 铑 (Rh) 谱峰轮廓图

以方法空白溶液连续测定 7 次，计算方法检出限，以称样 1.0 g 定容到 50 g 计算，得到该方法的检出限 (MDL)，Pd、Pt 和 Rh 各元素检出限为 0.25 $\mu\text{g/g}$ ~2.30 $\mu\text{g/g}$ ，详细结果见表 4。

表 4 元素方法检出限

元素	波长 (nm)	观测方向	MDL($\mu\text{g/g}$)
钯 (Pd)	324.270	轴向	0.30
铂 (Pt)	214.423	轴向	2.30
铑 (Rh)	343.489	轴向	0.25

2.2 样品结果

取催化转化器样品平行三份，按照样品前处理程序处理后进样测定，测定结果见表 5，重复性良好，样品各元素加标回收率为 92.0~107%。

表 5 车载催化剂贵金属测试结果

元素	波长(nm)	测试值 (mg/L)	结果 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (% , n=3)	加标量 (mg/L)	加标结果 (mg/L)	回收率 (%)
Pd	324.270	1.15	57.5	0.71	2.0	3.15	100
Pt	214.423	3.88	194	0.56	2.0	5.72	92.0
Rh	343.489	N.D.	-	-	2.0	2.13	107

N.D.—未检出。

3. 结论

参考标准《HJ 509-2009 车用陶瓷催化转化器中铂、钯、铑的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定了车用陶瓷催化转化器中钯、铂和铑元素含量。该方法抗基体能力强，精密度高，ICPE-9820 垂直炬管设计，可有效减少样品残留和防止炬管积碳积盐，适用于车用催化剂中贵金属分析测定。

铂碳催化剂的表征

摘要: 氢燃料电池是未来新能源清洁动力汽车的主要发展方向之一。铂碳催化剂是氢燃料电池电堆系统的核心部件。本文使用岛津多机种联合对铂碳催化剂进行表征,使用X射线衍射仪(XRD)进行了物相分析,给出样品中Pt赋存状态和平均晶粒尺寸;使用电子探针显微分析仪(EPMA)观察催化剂的形貌,通过背散射电子像观察到Pt存在一定的团聚现象,并给出元素成分;使用X射线光电子能谱仪(XPS)分析了样品表面的元素组成、价态,显示Pt以金属单质形态存在,这些结果之间能互相印证,从不同角度提供了样品组成信息。这些表征手段可供铂碳催化剂及相关种类催化剂品种的制备研发、质量控制、失效分析等参考。

关键词: 铂碳催化剂 XRD XPS EPMA

氢燃料电池利用氢和氧化学反应释放的化学能转化为电能,无须燃烧,具有高能量转换效率和零排放,是未来新能源清洁动力汽车的主要发展方向之一。氢燃料电池电堆系统主要由催化剂、气体扩散层、质子交换膜等组成,其中催化剂是电堆系统的核心部件。实际应用中,当前燃料电池以碳载铂催化剂为主,铂负载量一般高达20%以上,较通常的化工用负载型催化剂(铂负载量低于5%)的制备难度要大很多,燃料电池碳载铂催化剂中铂纳米颗粒粒度、粒度分布及杂质含量对催化剂的催化性能和运行稳定性有很大的影响。当催化剂中金属Pt粒子的粒度在2~5nm、粒子粒度分布窄、在碳上分散均匀,催化剂中有害杂质(如Cl)含量少时,催化剂具有较好的活性和稳定性。

X射线照射在样品上,会发生荧光、衍射、光电效应等多种物理效应,衍射效应产生的衍射谱图具

有指纹特征,不同的化合物具有不同的衍射谱图。因此通过对衍射谱图的解析,可以获知样品中化合物的种类,从而了解元素的赋存状态;光电效应产生的光电子能量不仅与元素种类有关,还与原子所处的化学环境有关,因此分析光电子的能量,可以获知样品中元素种类与价态的信息。EPMA使用较大的电子束流激发样品,通过其产生的X荧光信号可以对元素进行定性与定量,还可以通过二次电子像观察样品微观形貌,通过背散射电子像观察轻重元素的分布。这些表征对提高催化性能、降低贵金属Pt使用量有着重要意义。

本文使用岛津XRD、EPMA、XPS等技术手段对铂碳催化剂的物理化学特征进行了分析和表征。这些表征手段对于铂碳催化剂及相关种类催化剂品种的制备、研发、失效分析等具有重要意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津X射线衍射仪 XRD-7000

岛津 EPMA-1720

岛津 XPS: Axis Supra+

1.2 分析条件

表 6. XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压/管流	: 40 kV / 40 mA	发散狭缝	: 1°
角度范围	: 10-90°	防散射狭缝	: 1°
步长 / 时间	: 0.02° / 1s	接收狭缝	: 0.3 mm

表 7. EPMA 测试参数

仪器	: EPMA-1720	激发源	: 电子束
加速电压	: 15kV	束流	: 观察 1nA, 分析 100nA
束斑直径	: MIN	测试时间	: 6min

表 8. XPS 测试参数

仪器	: Axis Supra+	激发源	: AlK α , 1486.7 eV
分析区域	: slot 模式	通能	: 全谱 160 eV, 精细谱 40 eV
管压	: 15 kV	扫描速度	: 全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV
停留时间	: 200 ms		

1.3 样品处理

XRD: 取适量放于玻璃样品池, 轻轻压平, 直接放入 XRD 仪器中测试,

EPMA: 使用导电胶带黏附薄层催化剂粉末试样, 放入真空样品室测试;

XPS: 直接用双面绝缘胶带将样品贴于样品条上, 放入真空腔内测试。

2. 结果讨论

2.1 XRD物相分析结果

图 7 为铂碳催化剂样品的衍射谱图及物相鉴定结果, 衍射谱图中峰形宽而弥散, 说明样品中各物相结晶度较低, 大多以纳米形态存在。对照 ICDD 数据库完成物相鉴定, 显示样品中含有面心立方相的金属 Pt, 没有观察到明显的 Pt 氧化物或者 PtC 化合物的物相, 这表明样品中 Pt 以纳米金属单质的形式存在。

进一步以 LaB6 作为标准物质扣除仪器展宽, 利用谢乐公式可以计算出 Pt 纳米晶粒的平均粒径约为 2nm。晶粒的粒径较小, 意味着催化剂有较大的比表面积, 这对提高催化性能、提高 Pt 的利用率、降低贵金属 Pt 的使用量有着重大意义。由于 2 ~5nm 铂纳米颗粒的表面能非常大, Pt 含量高时很容易团聚, 因此制备铂碳催化剂工艺难度非常大, 导致市面上氢能源车中实际应用的铂碳催化剂主要依赖进口。

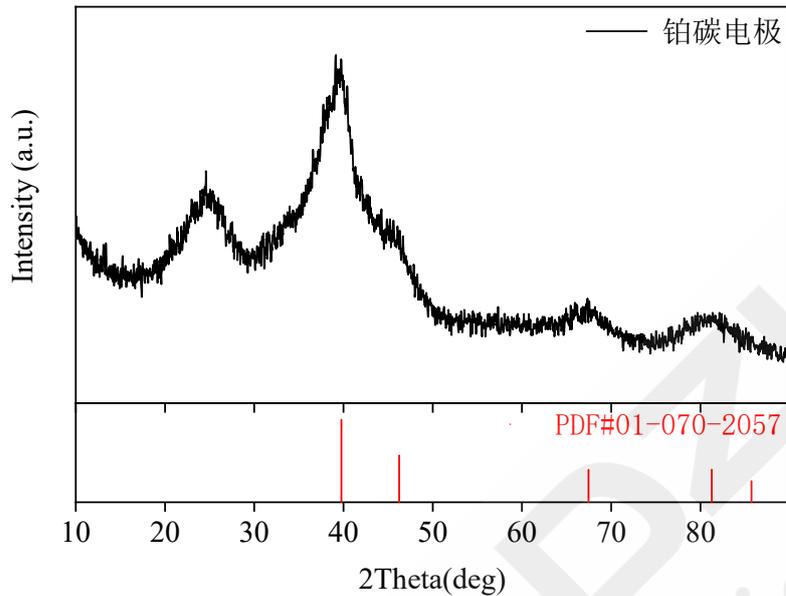


图 7. 铂碳催化剂的 XRD 谱图及物相鉴定结果

2.2 EPMA形貌观察及元素组成分析

图 8 是电子探针 EPMA-1720 二次电子像观察铂碳催化剂得到的微区形貌，放大倍数为六千倍，颗粒尺寸小于 100nm，图 9 为背散射电子像，可以看出衬度不同，这是较大原子序数的元素团聚所致，这与 XRD 测试结果一致。

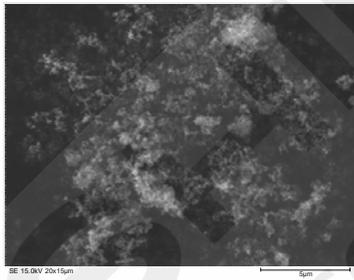


图 8. 二次电子像观察形貌 6000X

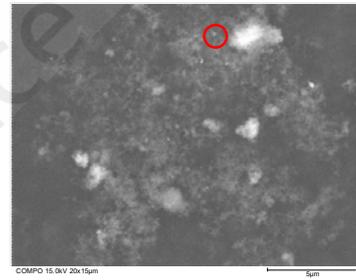


图 9. 背散射电子像 6000X (红圈为元素分析位置)

对于背散射图像中白亮团聚部分进行微区定性定量分析，结果见图 10，可看到明显的元素铂 Pt、碳 C 特征峰和少量氧元素。Pt 的含量为 19%，略低于化学配比值 20%，这可能是由于样品吸附了少量氧原子的缘故。

许多研究证明，铂催化剂降解的最主要机理是铂纳米颗粒的团聚和生长。氢气燃料电池催化剂中的铂纳米颗粒非常小，粒径在 3 纳米左右，有很强的团聚倾向来减少表面能。而团聚会影响活性位的暴露进而降低催化性能，因此使用 EPMA 背散射电子像直接观察纳米 Pt 是否有团聚，对铂碳催化剂的质量控制和失效分析，具有重要意义。

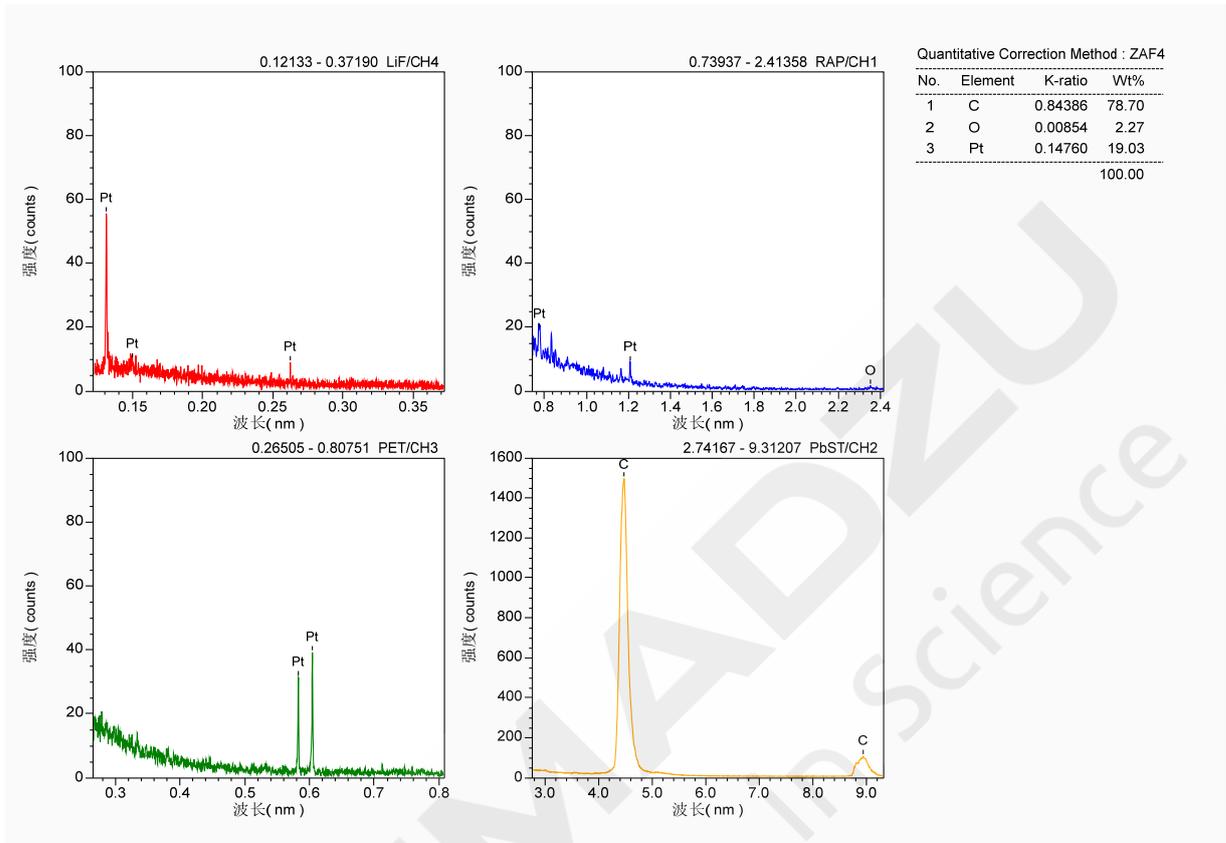


图 10. EPMA 元素分析谱图和结果

2.3 XPS价态分析结果

图 5 是铂碳催化剂样品进行 XPS 全谱检测结果，谱图解析表明样品表面主要存在元素为 C、Pt、O，未发现其他元素。位于结合能为 284.6 eV 处的最强峰是载体碳黑的谱峰。

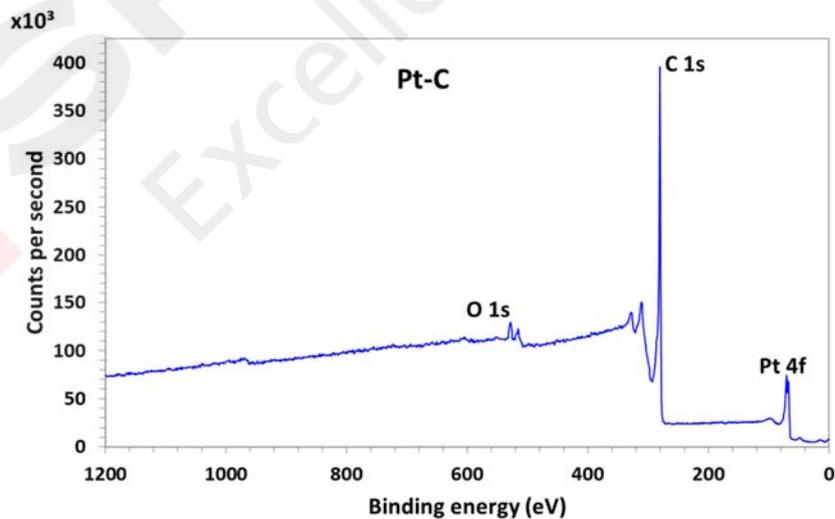


图 11. XPS 全谱扫描结果

进一步对各元素精细谱进行扫描分析（图 6），可知 C 元素主要为活性炭物种（~284.6 eV），Pt 元素主要以金属态形式存在（~71.4 eV），这与 XRD 物相鉴定结果一致；Pt 4p_{3/2} 对 O 元素有部分干扰，O 元素主要以-OH 化学态的形式存在（~532.7eV），推测来自于表面吸附。

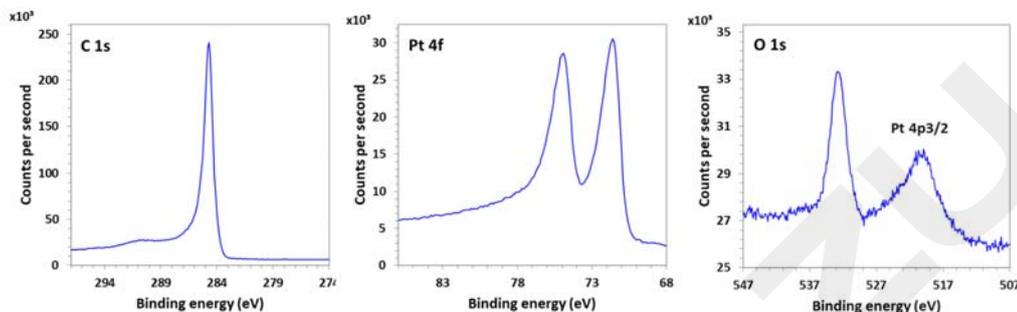


图 6. XPS 各元素精细谱扫描结果

3. 结论

本文使用岛津多机种联合表征了铂碳催化剂，使用 X 射线衍射仪进行了物相分析，样品中 Pt 以金属单质形态存在，其平均晶粒尺寸为 2nm；使用电子探针 EPMA 观察催化剂的形貌，通过背散射电子像观察 Pt 存在一定的团聚现象，并给出元素成分，显示 Pt 含量为 19%；使用 XPS 分析了样品表面的元素组成、价态，显示 Pt 以金属单质形态存在，这些结果之间能互相印证并互相补充，从不同角度提供了样品组成信息。这些表征手段对于获取高分散性、粒径小的 Pt 催化剂具有重要意义，可供铂碳催化剂及相关种类催化剂的制备研发、质量控制、失效分析等参考。

燃料电池用碳纤维纸拉伸试验

摘要：本文参考《GB/T 12914-2018 纸和纸张 抗张强度的测定 恒速拉伸法》的部分要求，使用岛津电子万能试验机AGX-V 对碳纸材料进行抗拉强度测试，获取其最大应力与断裂点载荷。试验证明，岛津AGX-V电子万能试验机配合岛津开发的聚氨酯夹面气动单推夹具，可以满足碳纸材料抗拉强度测试的要求，且对试样本身的影响较小。

关键词：万能试验机 碳纸材料 抗拉强度试验

碳纸，又称为碳纤维纸，是质子交换膜燃料电池（proton exchange membrane fuel cell）的专用材料，即气体扩散层，主要作用是传导电流，引导反应气体从石墨板导流到触媒层，并把反应水排除在触媒层之外，是燃料电池膜电机组（MEA）中不可或缺的材料。

质子交换膜燃料电池（PEMFC）具有效率高、工作温度低、零排放等优点，是新型绿色能源的主要发展方向之一。PEMFC 的核心部件是由两个催化层（CL）、两个气体扩散层（GDL）和一个质子交换膜（PEM）组成的膜电极组件（MEA）。

其中 GDL 是 MEA 中的关键部分，起到支撑催化层、收集电流、传导气体和排出反应产物水的作用。常用的 GDL 基材主要有：碳纸、碳布、炭黑纸、金属材料等，其中碳纸因其具有高导电性、耐腐蚀性

及其出色的尺寸稳定性，是作为 GDL 基材的理想材料。

强度性能是碳纸的重要指标之一，具有较好强度的碳纸可为 MEA 的安装带来保障，同时稳定整个电极的结构，提高电池的寿命。

对碳纸材料进行抗拉强度测试，可以有效检验碳纸强度，在碳纸材料的开发与规模化生产中能发挥极为重要的作用。



图 1. 碳纸裁切拉伸试

1. 实验部分

1.1 仪器与夹具

AGX-V 100N 电子万能试验机

岛津 500N 气动单推夹具（聚氨酯夹面）

TRAPEZIUM V 软件（单一试验拉伸）

1.2 分析条件

试验温度：室温 20°C左右

载荷传感器：100N（0.5 级）

试验夹具：500N 气动单推夹具（聚氨酯面）

试验速率：20mm/min

1.3 样品及处理

将碳纸裁切为 120 x 10mm 的长条形试样，测得的碳纸厚度为 0.2mm。裁切边缘尽量保持平整无伤口。

夹具选用岛津 500N 气动单推夹具（聚氨酯夹面），碳纸对夹具横向夹持力相当敏感，聚氨酯夹面既能保证一定的夹持力，对碳纸试样本身的损伤较小，可以降低试样被横向夹持力损坏的风险，夹具气压我们选用 0.3MPa，测试中没有发现碳纸表面夹断的现象。



图 2. 聚氨酯夹面

表 1. 试样信息

试样数量	厚度	试样长宽
7	0.2mm	120*10mm

2. 拉伸试验介绍

参考《GB/T 12914-2018 纸和纸张 抗张强度的测定 恒速拉伸法》的部分要求，将裁切好的碳纸拉伸试样分别夹在上下夹具上，设定预加载载荷为 0.1N，加载速度为 2mm/min，施加载荷直到碳纸试样断裂，试验结束。



图 3. 使用岛津 500N 气动单推夹具（聚氨酯夹面）进行测试

3. 结果与结论

3.1 拉伸试验结果

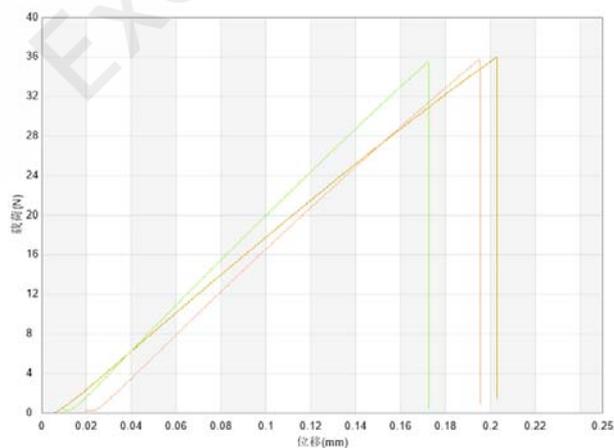


图 4. 碳纸拉伸载荷-位移曲线

表 2. 测试结果

试样名称	最大应力 MPa	最大点载荷 N	断裂点载荷 N
试样 1	17.964	35.928	35.928
试样 4	17.737	35.474	35.383
试样 5	17.862	35.724	35.724

如上图，可以获取客户所需的载荷—位移曲线，观察 3 个试样的测试曲线形态相似，从表中数据可知，最大应力分布在 17.7~17.9MPa 的区间内，符合纤维增强碳纸拉伸强度的经验值。

4. 结论

综上所述，使用岛津的 AGX-V 100N 电子万能试验机，配合岛津 500N 气动单推夹具（聚氨酯夹面），能够满足《GB/T 12914-2018 纸和纸张 抗张强度的测定 恒速拉伸法》对碳纸试样抗拉强度的测试要求，并获取抗拉强度，最大载荷和曲线等数据，且所选夹具对试样的影响与损伤较小。

燃料电池用碳纸拉伸、压缩力学性能的测定

摘要：本文参考《GB/T 20042.7-2014 质子交换膜燃料电池 第7部分碳纸特性测试方法》的部分要求和行业客户的测试要求，使用岛津电子万能试验机AGS-X对碳纸材料进行抗拉强度测试，获取其最大应力与断裂点载荷；对碳纸进行抗压测试，测定一定压缩量下的最大载荷与应力。试验证明，岛津AGS-X电子万能试验机配合岛津开发的拉伸与压缩夹具，可以满足碳纸材料抗拉强度测试，抗压强度测试的要求，且对试样本身的影响较小。

关键词：碳纸材料 抗拉测试 抗压试验

碳纸，又称为碳纤维纸，是质子交换膜燃料电池（proton exchange membrane fuel cell）的专用材料，即气体扩散层，主要作用是传导电流，引导反应气体从石墨板导流到触媒层，并把反应水排除在触媒层之外，是燃料电池膜电机组（MEA）中不可或缺的材料。

质子交换膜燃料电池（PEMFC）具有效率高、工作温度低、零排放等优点，是新型绿色能源的主要发展方向之一。PEMFC 的核心部件是由两个催化层（CL）、两个气体扩散层（GDL）和一个质子交换膜（PEM）组成的膜电极组件（MEA）。其中 GDL 是 MEA 中的关键部分，起到支撑催化层、收集电流、传导气体和排出反应产物水的作用。常用的 GDL 基材主要有：碳纸、碳布、炭黑纸、金属材料等，

其中碳纸因其具有高导电性、耐腐蚀性及其出色的尺寸稳定性，是作为 GDL 基材的理想材料。

强度性能是碳纸的重要指标之一，具有较好强度的碳纸可为 MEA 的安装带来保障，同时稳定整个电极的结构，提高电池的寿命。

对碳纸材料进行拉伸，压缩，测试，可以有效检验碳纸强度，在碳纸材料的开发与规模化生产中能发挥极为重要的作用。

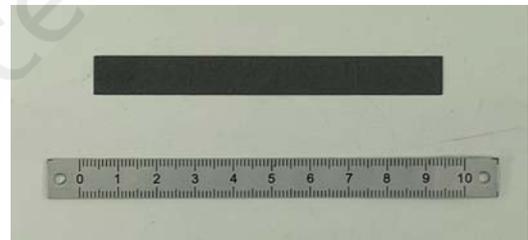


图 1. 碳纸裁切拉伸试样

1. 碳纸拉伸测试

1.1 仪器与夹具

AGS-X 500N 电子万能试验机

TRAPEZIUM X 软件（单一试验拉伸）

1.2 分析条件

试验温度：室温 20°C左右

载荷传感器：500N（0.5 级）

试验夹具：500N 气动单推夹具（聚氨酯面）

试验速率：50mm/min

1.3 拉伸测试过程与结果

将碳纸裁切为 120*10mm 的长条形试样，测得的碳纸厚度为 0.19mm。裁切边缘尽量保持平整无伤口。

夹具选用岛津 500N 气动单推夹具（聚氨酯夹面），碳纸对夹具横向夹持力相当敏感，聚氨酯夹面既能保证一定的夹持力，对碳纸试样本身的损伤较小，可以降低试样被横向夹持力损坏的风险，夹具气压我们选用 0.2~0.3MPa，测试中没有发现碳纸表面夹断的现象。



表 1. 试样信息

试样数量	厚度	试样长宽
6	0.19mm	120*10mm

参考《GB/T 20042.7-2014 质子交换膜燃料电池 第 7 部分碳纸特性测试方法》的部分要求，将裁切好的碳纸拉伸试样夹在夹具上，设定预加载载荷为 0.1N，加载速度为 50mm/min，施加载荷直到碳纸试样断裂，试验结束。记录下碳纸的抗拉强度，断裂点载荷和行程应变。



图 3.使用岛津 500N 气动单推夹具（聚氨酯夹面）进行测试

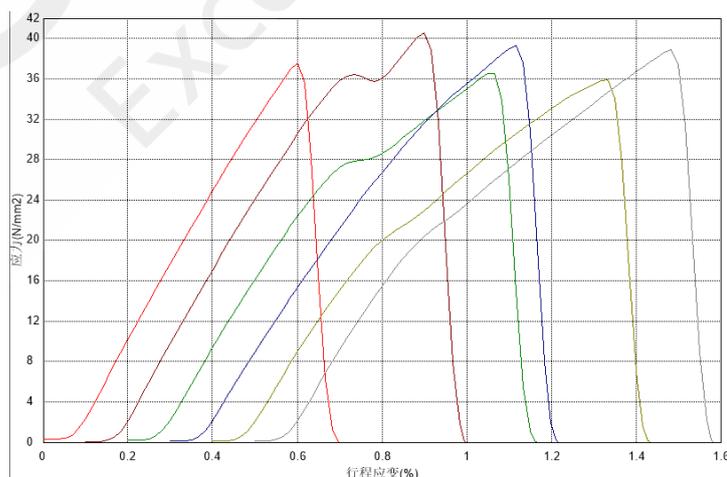


图 4.碳纸拉伸应力-应变曲线

表 2. 测试结果

试样名称	抗拉强度 MPa	断裂点载荷 N	断裂点行程应变%
试样 1 (红)	37.5454	71.3363	0.601
试样 2 (褐)	40.5646	77.0727	0.801
试样 3 (绿)	36.5304	69.3887	0.850
试样 4 (蓝)	39.3217	74.7112	0.817
试样 5 (黄)	35.8830	68.1776	0.933
试样 6 (灰)	38.8498	73.8146	0.984

如上图，可以获取客户所需的应力曲线，观察 3 个试样的测试曲线形态相似，从表中数据可知，最大应力分布在 36~40MPa 的区间内，符合纤维增强碳纸拉伸强度的经验值。

2. 碳纸压缩测试

2.1 仪器与夹具

AGS-X 5KN 电子万能试验机

TRAPEZIUM X 软件

2.2 分析条件

试验温度：室温 20°C左右

载荷传感器：5KN (0.5 级)

试验夹具：岛津 100mm 直径标准压盘

试验速率：1mm/min

2.3 压缩测试过程与结果

按照碳纸行业用户提出的要求，碳纸压缩试样裁剪成 50x50mm 正方形，厚度为 0.19mm，本次试验选择调平压盘夹具来完成。实际测试中，建议使用可进行平行度调整压盘来完成超薄材料的压缩测试。根据碳纸轻薄的特点和客户要求，设定预加载为 2N，随后以 1mm/min 的速度开始加载直到压缩量达到碳纸厚度的 40% ($0.19 \times 40\% = 0.076\text{mm} = 76\mu\text{m}$)，测试完成。记录下测得的最大载

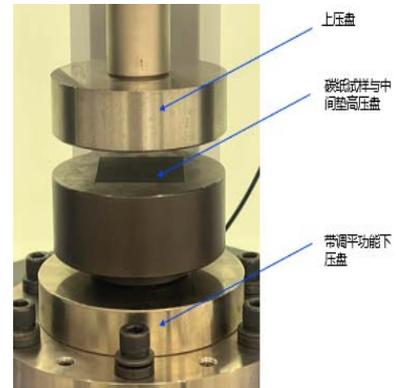


图 5.碳纸压缩测

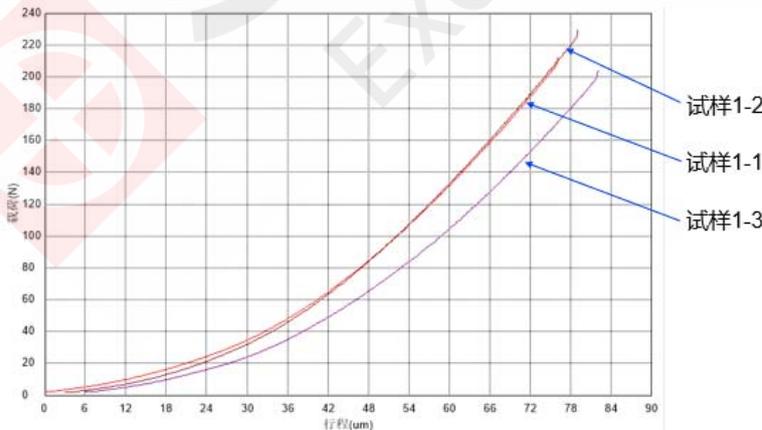


图 6.载荷-行程曲线

表 3. 测试结果

试样名称	最大载荷 (N)	最大应力 (MPa)
试样 1 (红)	211.878	0.00847
试样 2 (褐)	229.089	0.00916
试样 3 (紫)	203.324	0.00813

如上图，可以获取客户所需的载荷行程曲线，观察 3 个试样的测试曲线形态相似，从表中数据可知，最大应力分布在 0.008-0.009MPa 的区间内，数值稳定。

3. 结论

综上所述，使用岛津的 AGS-X 电子万能试验机，配合岛津的专用夹具和附件，能够满足《GB/T 20042.7-2014 质子交换膜燃料电池 第 7 部分碳纸特性测试方法》的部分要求和行业客户的测试要求，配合拉伸，压缩夹具与附件，可以满足客户对碳纸进行抗拉，抗压测试的需要。

燃料电池用碳纸弯曲、剥离力学性能的测定

摘要：本文参考《GB/T 20042.7-2014 质子交换膜燃料电池 第 7 部分碳纸特性测试方法》的部分要求和行业客户的测试要求，使用岛津电子万能试验机 AGS-X 对碳纸材料进行三点弯曲测试，获取抗弯强度；进行 180°剥离测试，获取剥离强度。试验证明，岛津 AGS-X 电子万能试验机配合岛津开发的三点弯曲夹具和 180°剥离夹具，可以获取满足客户的碳纸测试需要。

关键词：碳纸材料 弯曲测试 剥离测试

碳纸，又称为碳纤维纸，是质子交换膜燃料电池（proton exchange membrane fuel cell）的专用材料，即气体扩散层，主要作用是传导电流，引导反应气体从石墨板导流到触媒层，并把反应水排除在触媒层之外，是燃料电池膜电机组（MEA）中不可或缺的材料。

质子交换膜燃料电池（PEMFC）具有效率高、工作温度低、零排放等优点，是新型绿色能源的主要发展方向之一。PEMFC 的核心部件是由两个催化层（CL）、两个气体扩散层（GDL）和一个质子交换膜（PEM）组成的膜电极组件（MEA）。其中 GDL 是 MEA 中的关键部分，起到支撑催化层、收集电流、传导气体和排出反应产物水的作用。常用的 GDL 基材主要有：碳纸、碳布、炭黑纸、金属材料等，其中碳纸因其具有高导电性、耐腐蚀性及其出色的尺寸稳定性，是作为 GDL 基材的理想材料。

强度性能是碳纸的重要指标之一，具有较好强度的碳纸可为 MEA 的安装带来保障，同时稳定整个电极的结构，提高电池的寿命。

对碳纸材料进行三点弯曲和剥离强度测试，可以有效检验碳纸强度，在碳纸材料的开发与规模化生产中能发挥极为重要的作用。



图 1. 碳纸

1. 碳纸三点弯曲测试

1.1 仪器与夹具

- 1. AGS-X 100N 电子万能试验机
- 2. TRAPEZIUM X 软件

1.2 分析条件

- 试验温度：室温 20°C 左右
- 试验夹具：1KN 塑料三点弯曲

- 载荷传感器：50N（0.5 级）
- 试验速率：5mm/min

1.3 碳纸三点弯曲测试过程与结果

本次测试中宽度为 5mm，试样平均厚度为 0.18mm，参考《GB/T 20042.7-2014 质子交换膜燃料电池 第 7 部分碳纸特性测试方法》的部分要求和客户的个性需要，碳纸三点弯曲试验选择了岛津 1KN 塑料三点弯曲夹具，上下支辊半径 5mm，下跨距设定为 60mm。根据碳纸轻薄脆弱的特点和客户要求，设定预加载为 0.01N，随后以 5mm/min 的速度开始加载直到载荷值掉落，测试结束后获取断裂点载荷，并通过编辑公式获取抗弯强度。

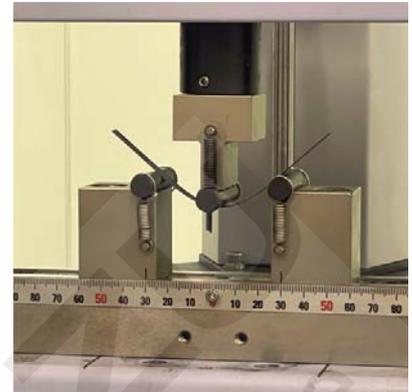


图 2.碳纸三点弯曲测试

按式(7)计算抗弯强度：

$$T_b = \frac{3F \times L}{2W_{cp} \times \bar{d}^2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中：

T_b —— 抗弯强度,单位为兆帕(MPa);

F —— 弯曲断裂负荷值,单位为牛(N);

L —— 支座跨距,单位为毫米(mm);

W_{cp} —— 试样的宽度,单位为毫米(mm);

\bar{d} —— 在一定压强下,样品的平均厚度,单位为毫米(mm)。

取 3 个有效样品为一组,计算出平均值作为试验结果。

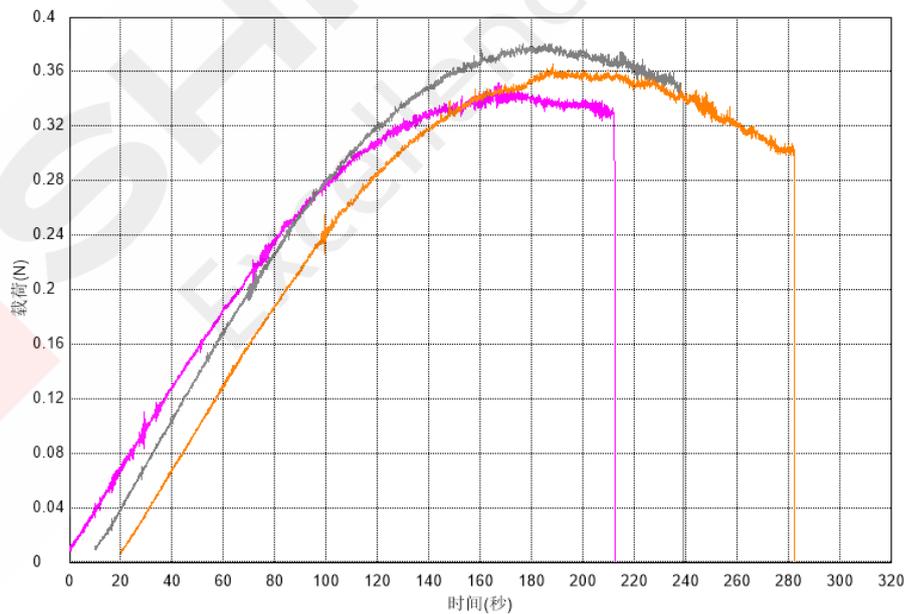


图 3.碳纸三点弯曲载荷-时间曲线

表 4. 测试结果

试样名称	断裂点载荷 (N)	抗弯强度 (MPa)
试样 1 (紫)	0.34624	11.2493
试样 2 (灰)	0.37762	12.2689
试样 3 (橘)	0.36583	11.8858

如上图，根据获取的三点弯曲载荷-时间曲线，可见 3 个试样的弯曲曲线基本保持一致，抗弯强度和断裂点载荷保持稳定，进而可判断本批次样品的抗压水平保持在一个水平。

2. 碳纸180°剥离测试

2.1 仪器与夹具

- 1.AGS-X 100N 电子万能试验机
- 2.TRAPEZIUM X 软件

2.2 分析条件

- 试验温度：室温 20℃左右
 载荷传感器：100N (0.5 级)

- 试验夹具：1KN 气动双推夹具
 试验速率：10mm/min

2.3 碳纸剥离测试过程与结果

剥离试样碳纸本体厚度为 0.18mm，宽度为 10mm，根据碳纸本身特性和碳纸客户的要求，测试选用 1KN 气动拉伸夹具来完成拉伸测试。上夹具夹住胶带引出端，下夹具夹住基板下部。根据碳纸轻薄脆弱的特点，设定预加载为 0.005kgf，然后以 10mm/min，设定到胶带从碳纸上完成剥离。记录下一定行程中碳纸的平均载荷与剥离强度。

其中剥离强度(kgf/cm)=剥离平均载荷(kgf)/剥离宽度 (cm)

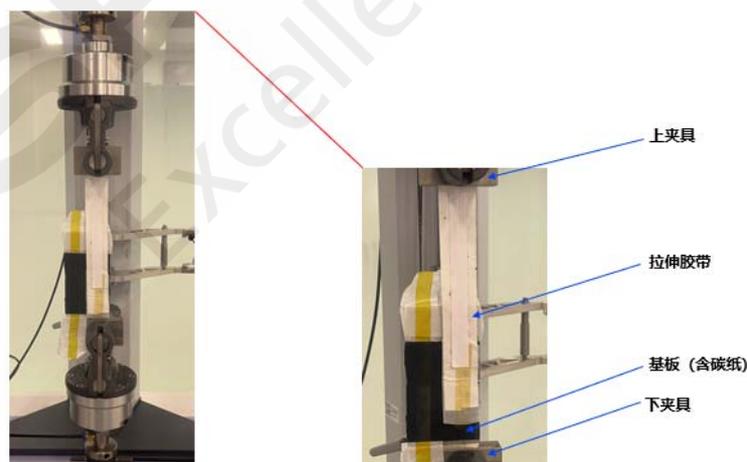


图 4.碳纸 180°剥离

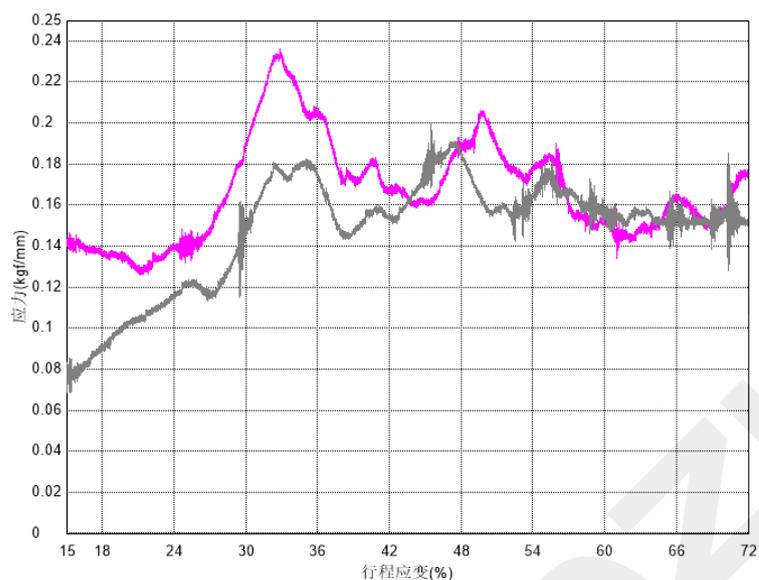


图 5.碳纸剥离试验应力-应变（15%-72%）曲线

表 5. 测试结果

试样名称	平均载荷 (kgf)	剥离强度 (kgf/cm)
试样 1 (紫)	0.03175	0.01270
试样 2 (灰)	0.02814	0.01126

如上图，根据获取的碳纸剥离载荷-位移曲线，可见同种试样的平均载荷和剥离强度保持在同一区间，从曲线上也能很好地比较出来。

3. 结论

综上所述，使用岛津的 AGS-X 电子万能试验机，配合岛津的专用夹具和附件，能够满足《GB/T 20042.7-2014 质子交换膜燃料电池 第 7 部分碳纸特性测试方法》的部分要求和行业客户的测试要求，配合三点弯曲，180°剥离各种不同的夹具与附件，可以满足客户对碳纸进行抗弯，抗剥离强度测试的需要。

SMX-225CT FPD HR Plus 观察氢燃料电池隔膜的内部结构

摘要：本文介绍了一种运用岛津 SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 装置对氢燃料电池隔膜样品进行三维无损观察和分析的方法。使用设备 DR 功能可得到透视图像。使用 CT 扫描后通过岛津软件 MPR 立即显示 CT 截面图，观察内部结构。通过 VG 软件得出氢燃料电池隔膜 CT 断面图和立体图，使用 VG 缺陷分析模块分析统计孔隙率。

关键词：微焦点 X 射线 CT 检查装置 氢燃料电池隔膜 孔道 孔隙

技术特点：

- ❖ 无需样品前处理，操作简单。
- ❖ 全方位观察氢燃料电池隔膜内部结构，清晰观察内部孔道和孔隙。
- ❖ 高检测器分辨率结合高速演算处理系统，实现高效快速的 CT 扫描。

氢燃料电池需要隔膜，隔膜的作用是维持其长期稳定运行。隔膜主要起到电解液隔离、质子传递和气体阻隔等作用，保证反应的高效进行。

隔膜有一个非常重要的特征-多孔。孔的作用是为电解液中的阴阳离子提供传输的通道，降低电解小室的内阻的同时隔离氢气和氧气，因此孔的大小（孔径）和数量（孔隙率）是至关重要的。孔径太大的话隔膜的气密性会受到影响，太小的话离子的传

输会受到阻碍，孔隙率也是同样的道理。因此对孔的有效设计和控制是非常重要的，隔膜的孔径与孔隙率要达到一个最优的数值以同时确保隔膜的高气密性与低内阻。因此，对于孔结构的优化可能是隔膜研究的重点。

本文介绍了一种运用 SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线 CT 装置对氢燃料电池隔膜的实例观察，观察内部孔道和孔隙，并进行定量分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

SMX-225CT FPD HR Plus 微焦点 X 射线检查装置

1.2 分析条件

X 射线 CT 检查分析条件：

测试电压:115KV

测试电流：70 μ A

焦点尺寸：8 μ m



2. 结果与讨论

2.1 X射线CT对氢燃料电池隔膜观察

氢燃料电池隔膜外观图请见图 1。图 2 是对氢燃料电池隔膜的透视图，从图中可清晰观察到孔道和孔隙，一条一条白色的线条是孔道，白点是孔隙。

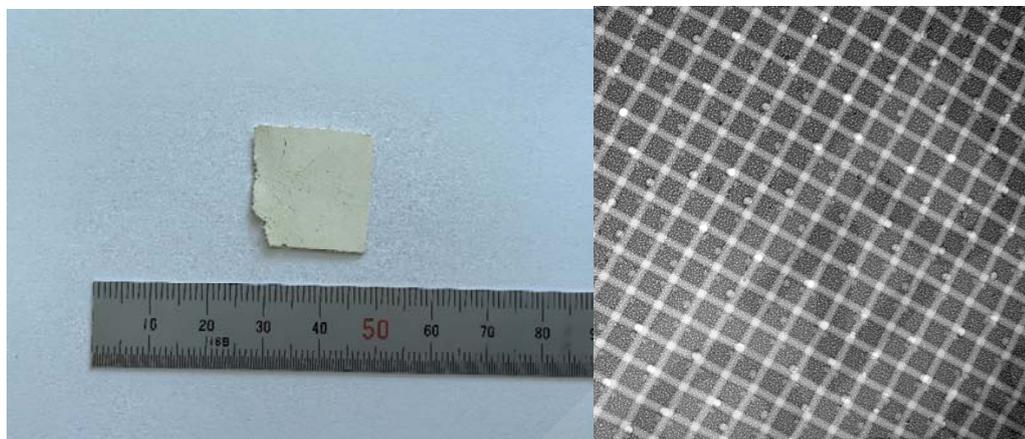


图 1 氢燃料电池隔膜外观图

图 2 氢燃料电池隔膜透视图

图 3 显示了 MPR (多平面重建) 图像。在 MPR 显示图中，将多个 CT 图像堆叠在一个虚拟空间中，从而排列四张图像：CT 图像 (1)；相互正交的纵向图像 (2) 和 (3)；以及与纵向截面图像 (4) 正交的任意截面图像。

从图 3 的图像 (1) 至 (4) 中，可以观察氢燃料电池隔膜中在三个直角相交的方向截面图中的内部结构。

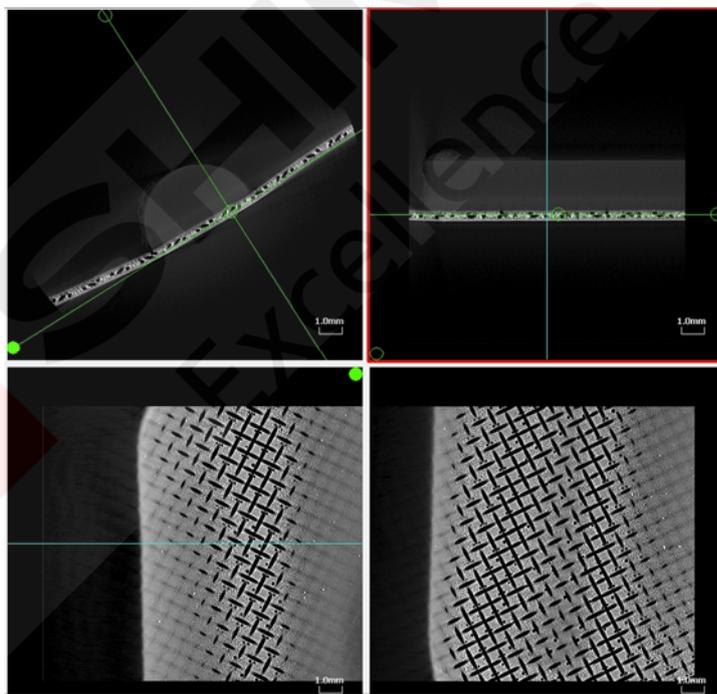


图 3 氢燃料电池隔膜 MPR 图

图 4 是氢燃料电池隔膜 CT 断面图。CT 图和透视图颜色正好相反，密度高的越白，密度低的越黑，因此从图中可清晰观察到孔道和孔隙，一条一条黑色线条是孔道，黑圆点是孔隙。

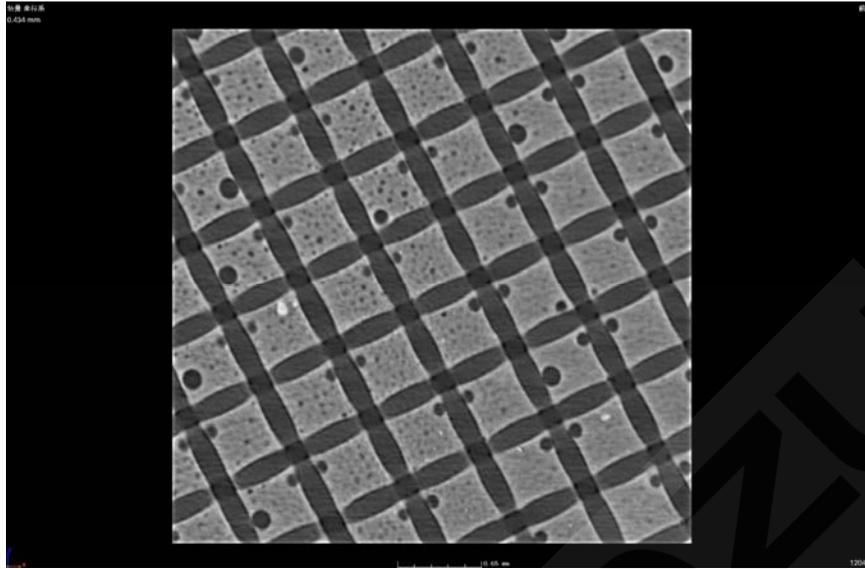


图 4 氢燃料电池隔膜 CT 断面图

图 5 是氢燃料电池隔膜 CT 立体图。使用透明功能，可立体直观观察内部孔道和孔隙分布。

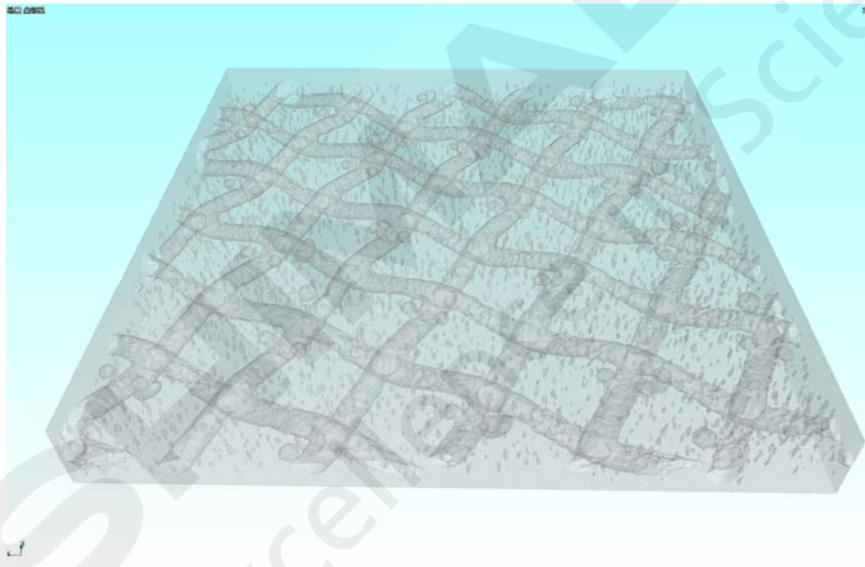
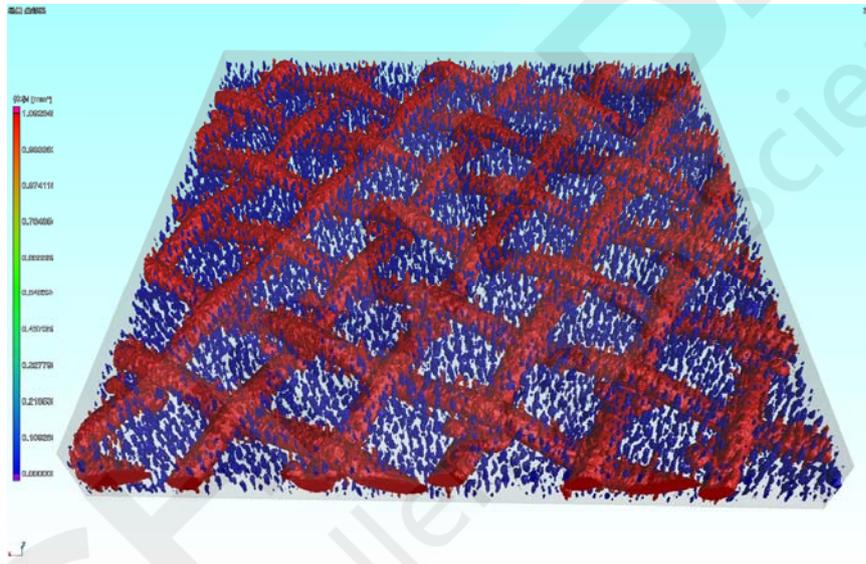
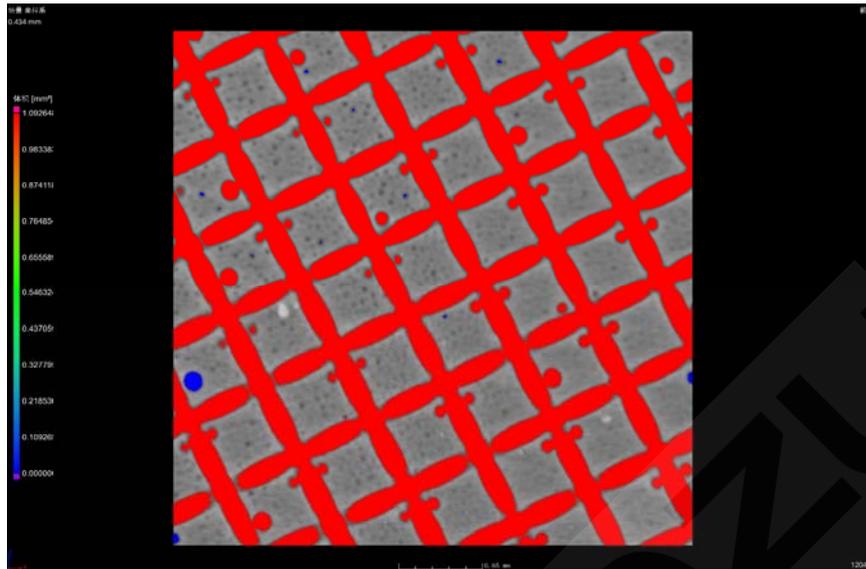


图 5 氢燃料电池隔膜 CT 立体图

图 6 是氢燃料电池隔膜 CT 孔隙率统计分布图。使用不同颜色区分不同孔道和孔隙的体积。并统计孔隙率百分比为 18.01%。



空隙/夹杂物		材料	
Σ 体素	3009217	Σ 投影区域(yz) [mm ²]	15.9754
Σ 体积 [mm ³]	1.304039	Σ 投影区域(xz) [mm ²]	17.0861
Σ 表面 [mm ²]	130.3735	Σ 投影区域(xy) [mm ²]	13.8245
		材料体积 [mm ³]	5.935212
		缺陷体积 [mm ³]	1.304039
		缺陷体积比例 [%]	18.01

图 6 氢燃料电池隔膜孔隙率分析

3. 结论

采用岛津 SMX-225CT FPD HR PLUS 微焦点 X 射线 CT 装置对氢燃料电池隔膜进行三维无损观察和分析。使用设备 DR 功能可得到透视图像。使用 CT 扫描后通过岛津软件 MPR 立即显示 CT 截面图，观察内部结构。通过 VG 软件得出氢燃料电池隔膜 CT 断面图和立体图，使用 VG 缺陷分析模块分析统计孔隙率，为生产和研发提供数据依据。

附录 氢气生产及储运检测项目和岛津仪器应对一览表

序号	检测领域	检测项目	岛津应对仪器	参考标准	页码
1	制氢工艺气体分析	氢气含量	GC-2014		6
		天然气组分	GC-2010 Plus	GB/T13610-2020	10
		炼厂气组分	GC-2010 Plus	UOP539-2012	14
		炼厂气组分	GC-2030	UOP539-2012	18
		炼厂气组分	GC-2014	UOP539-2012	23
		硫化物、甲醛和有机卤代烃	GCMS-QP 2020 NX+SCD-2030	GB/T44243-2024 T/CECA-G0180-2022	29
		微量 CO CO ₂	GC-2030	GB/T44244-2024	40
		氢、氫、氮和烃	GC-2030	GB/T44238-2024	43
		卤化物和甲酸	HIC-ESP	GB/T44242-2024	48
		微量硫化物	GCMS-QP 2020 NX+SCD-2030	T/CECA-G0180-2022	52
		微量硫化物	Nexis GC-2030 SCD	T/CECA-G0180-2022	62
		总烃和无机气体	GC-2030	T/CECA-G 0179-2022	66
		痕量无机气体	GC-2030	GB/T 3634.2-2011	70
		痕量无机气体	GC-2030	GB/T 3634.2-2011	73
		氧气、氫气	GC-2030	GB/T 3634.1-2006	77
		痕量无机气体	GC-2010 Plus	GB/T 3634.2-2011	80
		2	储氢及用氢材料分析	Pt 担载量	EDX-7200
交换膜材质定性	IRTracer-100				88
拉伸试验	AGS-X-10kN			GB/T 1040.3-2006 GB/T 20042.3-2022	90
钯含量	ICPE-9000				92
铂、钯、铑	ICPE-9820			HJ 509-2009	94
Pt 赋存状态和平均晶粒尺寸 催化剂的形貌 元素组成、价态	XRD-7000 EPMA-1720 XPS: Axis Supra+				98
拉伸试验	AGX-V			GB/T12914-2018	103
抗拉强度	AGS-X500N			GB/T 20042.7-2014	106
三点弯曲测试 180°剥离测试	AGS-X100N			GB/T 20042.7-2014	110
孔道、孔隙	SMX-225CT FPD HR Plus				114

分析测试仪器客服热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

本产品资料所宣传的内容,以本版本为准,资料中的试验数据除注明外均为本公司的试验数据。本资料所有信息仅供参考,如有变动恕不另行通知。

岛津企业管理(中国)有限公司 / 岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
邮政编码: 610063 B座12层
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601
邮政编码: 400011
电话: (023)6380-6057 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市南山区粤海街道高新南七道18号高新技术产业园区R3-B座一楼
邮政编码: 518057
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028,OCEAN CENTRE,HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI,KOWLOON,HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

株式会社 岛津制作所

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
电话: 81(75)823-1111 传真: 81(75)811-3188
URL: <http://www.shimadzu.com>

本书中所记载的公司名称、产品服务名称及商标均为株式会社岛津制作所的注册商标或商标。本书中有未标明 TM 标志和 © 标志之处。
本书中所使用的其他公司的商号、商标的所有权非株式会社岛津制作所所有。