

# 质子交换膜燃料电池汽车用氢气中 CO 和 CO<sub>2</sub> 的测定 气相色谱 - 氦离子化检测器

## SYS-GC-024

**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、CO<sub>2</sub> 分析方法。实验表明，CO、CO<sub>2</sub> 在 0.05-10 μmol/mol 浓度范围内线性关系良好，最低检出限分别可达 0.013 μmol/mol 和 0.0035 μmol/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 μmol/mol 及以下浓度点 RSD 小于 4.1%，0.1 μmol/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汽车用氢气团表《氢气中一氧化碳和二氧化碳的测定 气相色谱 - 氦离子化检测器法》（T/CECA-G 0181-2022）和国标《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》（GB/T 44244-2024）的要求。

**关键词：** 气相色谱仪 氢气 脉冲氦离子化检测器 CO CO<sub>2</sub>

### 技术特点：

- ❖ 采样高灵敏度的脉冲氦离子化检测器，CO、CO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 中 CO、CO<sub>2</sub>、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、CO<sub>2</sub> 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 以及国标 GB/T 44244-2024 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、CO<sub>2</sub> 分析方法。系统在灵敏度和稳定性方面达到较好效果。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

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 H<sub>2</sub>，减少 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>、CO 进入主分析柱 2（PLOT Msieve 5A）分析，通过阀 4 的切换，让 CO<sub>2</sub> 从旁路直接进入 PDHID 出峰，随后 H<sub>2</sub>、CO 出峰。

### 1.3 分析条件

柱箱温度：	35°C (20 min)	A P C 1：	350 kPa
PDHID载气：	He (纯度 99.9999%)	A P C 5：	440 kPa
A P C 4：	325 kPa (8 min) → 200 kPa/min	A P C 6：	300 kPa
	→ 600 kPa(4 min) → -55 kPa/min	进样体积：	0.5 mL
	→ 325 kPa(1.62 min)		

## ■ 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。

## ■ 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。

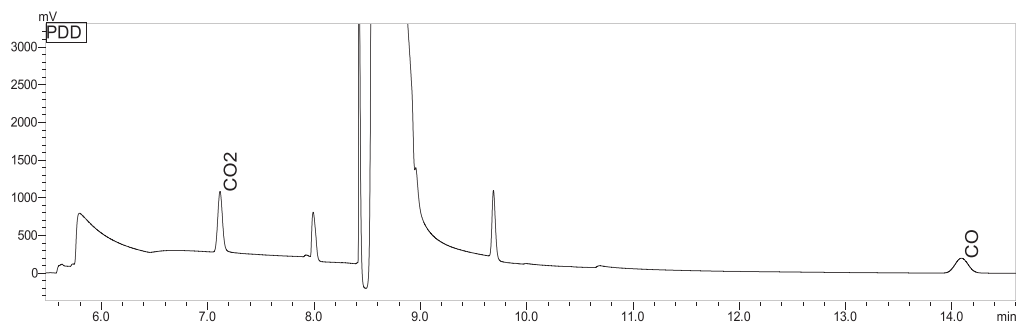


图 1 标准气体 PDHID 分析谱图

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 (min)	检测器
1	二氧化碳	Carbon dioxide dioxide dioxide	124-38-9	7.118	PDHID
2	一氧化碳	Carbon monoxide 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 2 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。

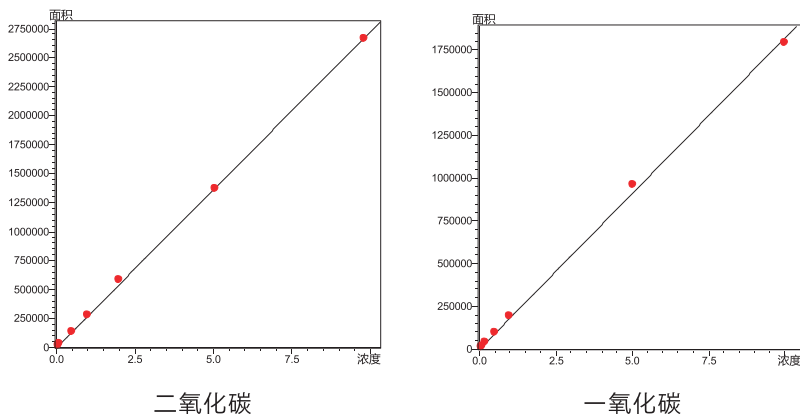


图 2 二氧化碳和一氧化碳标准曲线

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 (μmol/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

## ■ 结论

本文建立了燃料电池汽车用氢气中的微量 CO 和 CO<sub>2</sub> 的脉冲氦离子化分析方法。实验表明，CO、CO<sub>2</sub> 在 0.05-10 μmol/mol 浓度范围内线性关系良好，相关系数均大于 0.999。CO<sub>2</sub> 的最低检出限达 0.0035 μmol/mol，CO 的最低检出限也低于 0.013 μmol/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 μmol/mol 及以下浓度点 RSD 小于 4.1%，0.1 μmol/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、CO<sub>2</sub> 分析。

岛津应用云

