

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

LC-435

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% 在 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《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》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《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》，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。

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™ 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 μL	流速：	0.8 mL/min
柱温：	35°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《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》进行前处理，前处理流程图及气体收集装置见图 1。

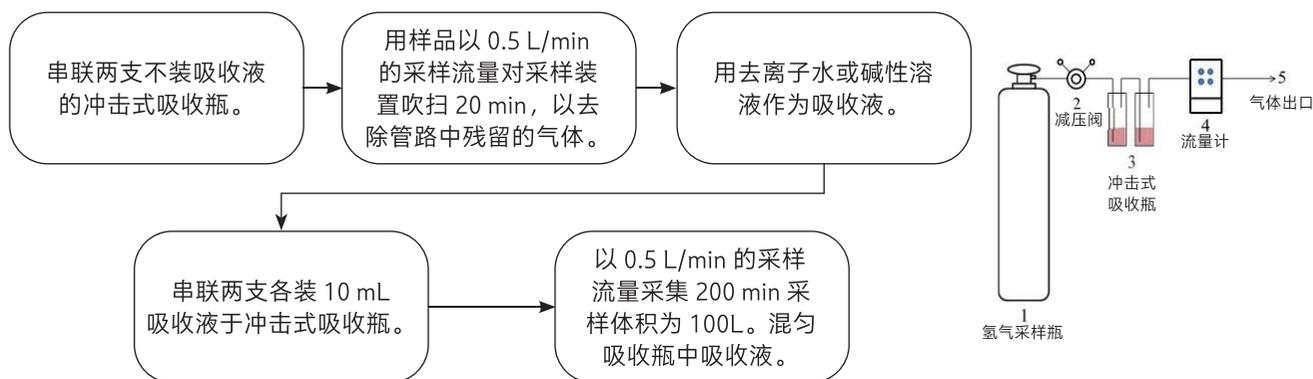


图 1 前处理流程图及气体收集装置

■ 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

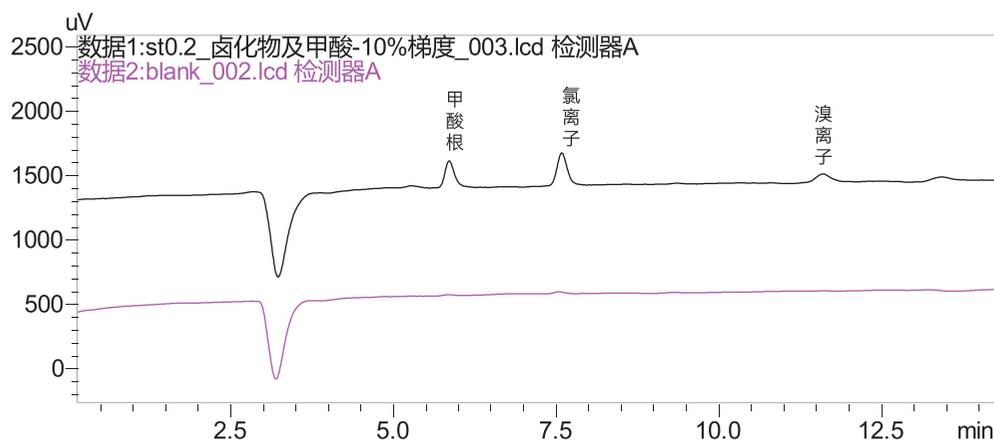


图 2 空白样品及氯离子、甲酸根离子及溴离子标准溶液叠加色谱图 (0.2 mg/L)

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。

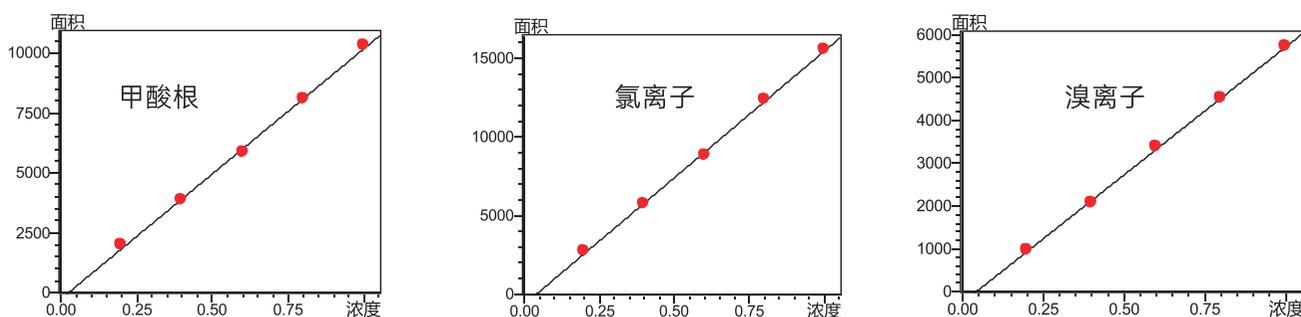


图 3 校准曲线

表 2 甲酸根、氯离子及溴离子的校准曲线及检出限

#	目标物	校准曲线	相关系数 r	准确度 %	检测限 ($\mu\text{g/mL}$)	定量限 ($\mu\text{g/mL}$)
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 精密度结果 ($n=6$)

序号	目标物	0.2 $\mu\text{g/mL}$		0.6 $\mu\text{g/mL}$		0.8 $\mu\text{g/mL}$	
		保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
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。

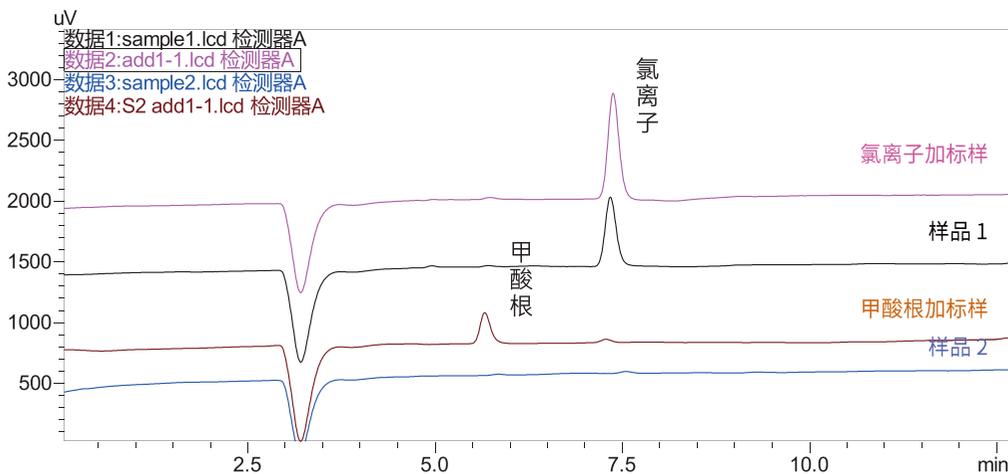


图4 样品1、样品2及加标(0.2 mg/L)的叠加色谱图

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 (n=2)

样品	目标物	空白样品的浓度水平 (mg/L)	加标浓度水平 (mg/L)	加标结果 (mg/L)	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

■ 结论

本文使用岛津离子色谱仪，参考标准《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》，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。

岛津应用云

