

使用 Agilent 8890 气相色谱和 TCD/FID 系统分析氢气中的氦气、 氩气、氮气和烃类杂质

作者

Zhang Jie
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

在本应用简报中，我们采用 Agilent 8890 气相色谱 (GC) 系统，通过气体进样阀进样、毛细管柱分离和火焰离子化/热导检测器 (FID/TCD) 分析了氢气 (H_2) 中的氦气 (He)、氮气 (N_2)、氩气 (Ar) 和烃类 (HC) 杂质，评价了系统重复性、灵敏度和线性。出色的测试结果表明，8890 气相色谱系统能够实现目标分析物的准确、高精度分析。此外，该系统还适用于根据 ISO 14687-2019 和 GB/T 37244-2018 等不同法规对燃料电池汽车用燃料氢气进行质量控制。

前言

作为一种理想的替代能源，氢气因其零排放和高热值而受到越来越多的关注。氢燃料电池汽车 (FCVs) 是氢气的一个关键应用领域。燃料电池的性能和使用寿命与氢气的质量密切相关。一些杂质，如 CO、含硫组分和氨，会毒化燃料电池中的催化剂，导致不可逆的性能下降。其他杂质（如 CO₂、He、N₂ 和 Ar）虽然不会毒化燃料电池，但会稀释氢气，进而降低电池电位和输出功率。为确保燃料电池的出色性能和使用寿命，从生产现场到加气站，对氢气杂质进行准确分析从而实现氢气质量控制至关重要。在不同的国家/地区，使用氢气的 FCVs 的质量都会受到国际或相应地区标准的监管。欧洲国家一般遵循 ISO 14687-2019^[1]，中国则遵循 GB/T 37244-2018^[2] 标准，来控制 FCV 级氢气的质量。

多种分析技术被用于对氢气杂质进行全面分析。其中，气相色谱结合不同类型的进样设备和检测器是某些类型杂质分析的重要工具。例如，气相色谱/硫化学发光检测器/质量选择检测器 (GC/SCD/MSD) 与预浓缩装置（如热脱附）联用，可以定量分析几百 ppt 到个位数 ppb 水平的硫化合物以及 1-100 ppb 的有机卤化物。通过吹扫气体进样阀进样，可使用气相色谱/脉冲放电氦离子化检测器 (GC/PDHID) 分析氢气中的 50 ppb CO 和 CO₂^[3]。TCD 可检测数十 ppm 的 He、Ar 和 N₂ 杂质，FID 可测定 ppm 水平的烃类 (HCs)^[4]。

本应用简报介绍了在配备气体进样/切换阀和 TCD/FID 检测器的 8890 GC 系统上分析氢气中的 He、Ar、N₂ 和 HC。从定性/定量精度、检出限 (LOD) 和线性方面评估了系统性能。

实验部分

试剂与标准品

气体标准品（六个气瓶）购自中测标准物质科技（成都）有限责任公司。每个样品中含有不同浓度的 He、Ar、N₂ 和 HCs。这些样品用于线性和重复性测试。He、Ar、N₂ 和甲烷 (CH₄) 采用六个校准浓度，其他七种 HCs 采用五个校准浓度。标准品 1 (S1) 至标准品 6 (S6) 为样品名称，名称中的数字并不对应于校准浓度。对于 HCs（甲烷除外），样品 S2、S3、S4、S6 和 S5 对应于校准浓度 1-5。对于甲烷，S2、S3、S5、S1、S4 和 S6 分别对应于校准浓度 1-6。对于 He、Ar、N₂，样品 1-6 分别对应于校准浓度 1-6。样品详细信息见表 1。

表 1. 标准气体的组成

化合物	浓度 (μmol/mol)					
	S6	S5	S4	S3	S2	S1
He	610	299	98.9	52	30.4	10.2
Ar	300	99.2	49.2	20.2	10.1	5.11
N ₂	304	100	49.7	20.5	10.2	5.17
CH ₄	200	2.00	99.3	1	0.101	10.0
C ₂ H ₆	1.03	2.05	0.52	0.206	0.105	NA
C ₃ H ₈	0.981	1.95	0.495	0.196	0.1	NA
C ₄ H ₁₀	1	1.99	0.505	0.2	0.1	NA
C ₅ H ₁₂	0.974	1.94	0.491	0.195	0.102	NA
C ₆ H ₁₄	0.970	1.93	0.489	0.194	0.099	NA
C ₆ H ₆	0.970	1.93	0.489	0.194	0.099	NA
C ₇ H ₈	0.972	1.93	0.490	0.194	0.0992	NA
H ₂	平衡气	平衡气	平衡气	平衡气	平衡气	平衡气

仪器和分析条件

使用配备分流/不分流进样口、一个 6 通阀、一个 10 通阀、一个 TCD 和一个 FID 的 Agilent 8890 气相色谱进行目标物分析。系统示意图见图 1。通过气体阀进样。色谱柱 1 和色谱柱 2 用于 He、Ar 和 N₂ 分析。“较重”的组分 (> C1) 会在色谱柱 1 上进行反吹，不会进入色谱柱 2。He、Ar 和 N₂ 分离在色谱柱 2 上进行。HC 分离在色谱柱 3 上进行。

氢气具有高导热系数，这将增加 TCD 对其他组分的灵敏度，因此选择氢气作为载气。氢气载气由氢气发生器 (Peak Scientific) 提供，因为其他类型的原料和工艺产生的氢气中的污染物可能包含目标分析物。气体进样后，在一次运行中同时分离 He、Ar、N₂ 和 HCs。详细的仪器参数和色谱柱信息列于表 2 和表 3 中。

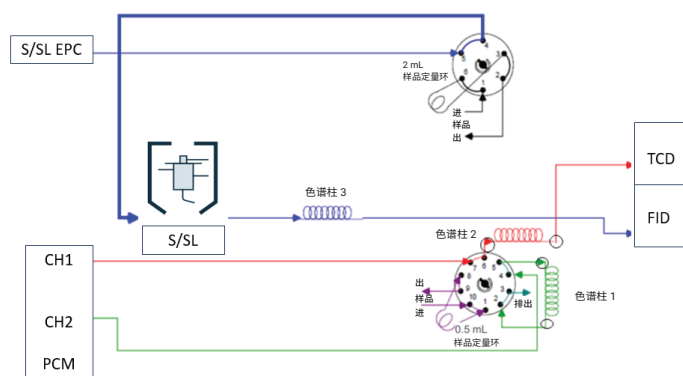


图 1. He、Ar、N₂ 和 HC 分析的系统示意图

表 2. 配备 TCD/FID 的 Agilent 8890 气相色谱系统的分析参数

参数	设定值
He、Ar 和 N₂ 分析	
PCM CH ₁ /H ₂	12.5 psi
PCM CH ₂ /H ₂	10.0 psi
TCD 参比/H ₂	18 mL/min
TCD 温度	180 °C
TCD 尾吹气/H ₂	色谱柱气流速 + 尾吹气流速 = 17 mL/min, 恒定
阀 2 开启	0.05 min
阀 2 关闭	2.2 min
HC 分析	
进样口温度	220 °C
分流比	10:1
色谱柱 3	8 mL/min (H ₂)
FID 温度	220 °C
空气	400 mL/min
燃料气体/H ₂	30 mL/min
尾吹气/N ₂	10 mL/min
阀 1 开启	0.01 min
阀 1 关闭	1.8 min
柱温箱升温程序	30 °C (4 min), 以 25 °C/min 升至 190 °C, 保持 6.6 min

表 3. 配备 TCD/FID 的 Agilent 8890 GC 系统的消耗品

消耗品	
He、Ar 和 N ₂ 分析	HC 分析
色谱柱 1: Agilent J&W HP-PLOT Q, 30 m × 0.53 mm, 40 μm (部件号 19095P-Q04E)	色谱柱 3: Agilent J&W GS-Alumina, 30 m, 0.53 mm (部件号 115-3532)
色谱柱 2: Agilent J&W CP-Molsieve 5 Å, 50 m × 0.53 mm, 50 μm, 两端带颗粒捕集阱 (部件号 CP7539PT)	进样口隔垫: 安捷伦不粘连高级绿色隔垫 (部件号 5183-4759) 进样口衬管: 安捷伦超高惰性低压降分流衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2295)

结果与讨论

样品定量环的气体样品吹扫

在连接氢气样品之前，样品定量环/连接管和标准气瓶压力表内充满了空气。分析氢气中的痕量 N₂ 时，需要将空气吹扫出去。测试前采用高样品流速（约 80 mL/min）吹扫整个样品流路。在本研究中，通过分析氢气发生器产生的氢气样品来确认吹扫结果。在氮气峰的保留时间窗口内观察到有效的吹扫效果（即基线平坦）。确定吹扫时间后，分析校准样品，评估线性和精度。每次连接标准气瓶时，需重复进行吹扫程序。图 2 所示为 S1 和 S5 的叠加色谱图。两个样品中 Ar 和 N₂ 的浓度比分别为 0.988:1 和 0.992:1。它们在色谱图中的响应比接近 1:1，充分证明了吹扫的有效性。如果吹扫不充分，则由于空气中残留的 N₂ 的干扰，响应比将明显小于 1:1。对于实际的 FCV 级氢气分析，样品可能收集在高压钢瓶中。通常，高压钢瓶进出口连接有针阀，有时在其出口端前连接有压力表。高压钢瓶针阀的内部体积、压力表和连接到 GC 进样阀样品进样口的连接管线将决定特定吹扫流速下所需的吹扫时间。建议预先确定吹扫时间，并用于之后的测试，避免残留的空气干扰氢气样品中的 N₂ 分析。

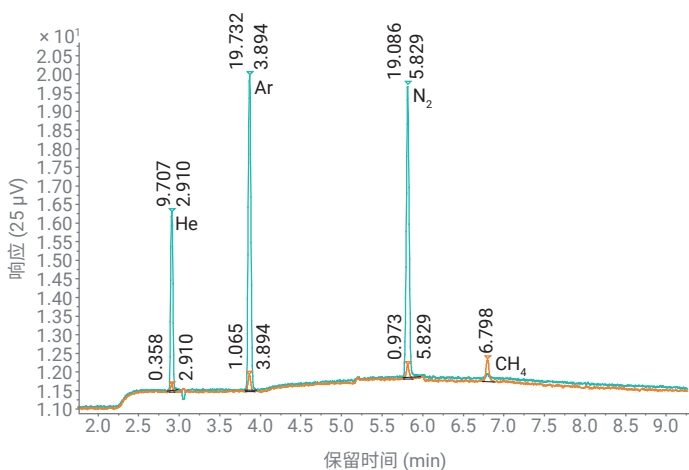


图 2. S1 (橙色) 和 S5 (蓝色) 色谱图中的 He、Ar 和 N₂ 结果。RT 和峰面积标记在峰顶部

氦气和氧气分离

FCVs 使用的氢气中也存在氧气杂质。通常建议采用其他非气相色谱技术来进行氧气分析，因为使用氢气作为载气时，O₂ 往往会被吸附在样品流经的 GC 流路表面，这一现象在痕量 O₂ 分析中尤其明显。氢气中的氧气分析并不是本研究的重点，但在所选用的 Agilent CP-Molsieve 色谱柱上实现 O₂ 和 Ar 的良好分离，对于准确定量 Ar 而不受 O₂ 干扰是必要的。研究中使用 50 m CP-Molsieve 色谱柱进行 Ar 和 O₂ 分离。空气样品中的 O₂ 和 Ar 峰如图 3 (浅蓝色) 所示。放大的峰为氢气基质中的 300 ppm Ar 和约 5 ppm O₂ (蓝色)。Ar 和 O₂ 未能实现基线分离。但是，在测试浓度下获得的分离度足以确保 Ar 峰的可重现积分和准确定量，特别是考虑到 ISO 14687-2019 和 GB/T 37244-2018 标准中所要求的 FCV 用氢气中 O₂ 含量的限值仅为 5 ppm。

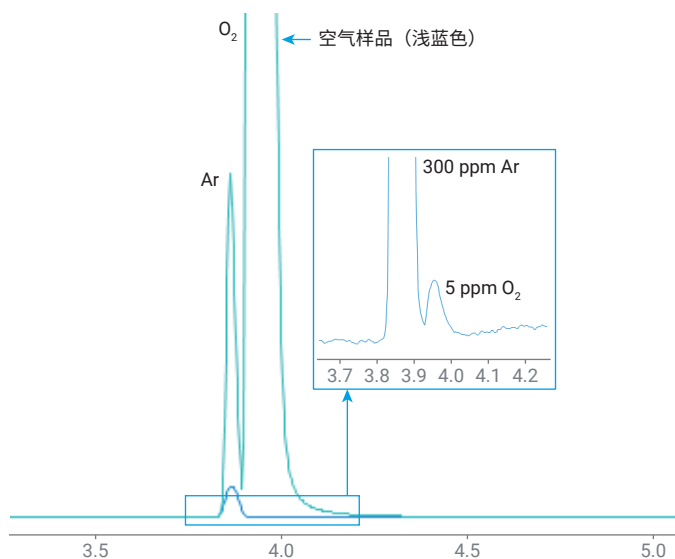


图 3. 50 m Agilent J&W CP-Molsieve 5 Å 色谱柱上的 Ar 和 O₂ 分离度

氦气、氩气和氮气的分析结果

根据 S2、S3 和 S5 气体每个浓度下的六次连续进样，评估了 He、Ar 和 N₂ 杂质的分析精度。保留时间的 %RSD 为 0.008%–0.087%。三种组分的峰面积 %RSD 在 0.2%–3.0% 范围内，如图 4 所示。值得一提的是，S2 中 He、Ar 和 N₂ 的浓度约为 GB/T 37244 规定限值的十分之一。在如此低的浓度水平下，He、Ar 和 N₂ 的响应精度 (RSD) 小于 3.0%，确保了使用所述技术时能够对 FCV 用氢气中的目标杂质进行准确、可靠的质量控制。

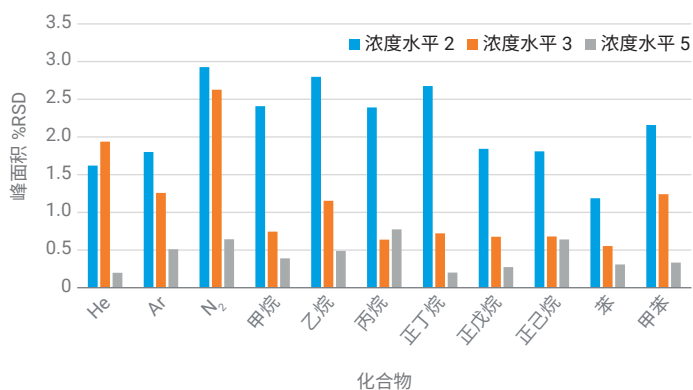


图 4. He、Ar、N₂ 和 HCs 在三个浓度水平下的响应精度

三种化合物的线性性能使用表 1 中所示的六个浓度水平的校准标样进行评估。三条线性曲线的相关系数 (R^2) ≥ 0.9999 。整个校准范围内的定量准确度范围为 92%–113%。进样 10 次 S1, 根据公式 1 计算 LOD。He、Ar、 N_2 的 LODs 计算值分别为 2.6 ppm、0.6 ppm、0.8 ppm (详细结果见附录)。

公式 1.

$$LOD = 3 \times SD$$

SD: 分析物计算浓度的标准偏差。

烃类化合物的结果

分析氢气中的 HC 杂质有两种方法。第一种方法是将 HCs 作为一个组合峰进行检测, 并基于 FID 响应报告为总烃 (THCs), 而不进行单个 HC 的分离和鉴定。另一种方法是分离并检测各个 HC, 然后将它们的浓度相加得到 THCs 的总量。本研究采用第二种方法进行 THCs 杂质检测。

天然气是全球产氢的主要来源, 其次是中国的煤炭。在本研究中, 校准气体包括 6 种常规 HCs 和 2 种芳香族 HCs。由于这八种化合物是天然气和煤炭制氢工艺中的主要 HC 杂质, 因此选择它们作为代表性 HCs 进行分析。

图 5 显示了 HCs 在 Agilent GS-Alumina 色谱柱上的流出顺序。通过对 S3、S4 和 S5 进行连续分析测试响应精度, 每种标准品重复测定 6 次。S3、S4 和 S5 分别对应 HC 校准浓度 2、3 和 5。HC 峰面积 %RSD 在 0.201%–2.797% 范围内, 如图 4 所示。保留时间 %RSD 在 0.015%–0.239% 范围内, 不及在 CP-Molsieve 5 Å 色谱柱上获得的 RT %RSD。GS-Alumina 色谱柱上的 RT 偏移主要是由载气中的水分引起的。为了提高 RT 稳定性, 可在载气供应管路中使用水分捕集阱。此外, 建议在没有样品运行时将柱温箱温度保持在 150 °C。这两项措施有助于减少 GS-Alumina 色谱柱上的水分积聚, 提高 RT 稳定性。

根据 ISO 14687-2019 的要求, FCV 级氢气中甲烷和 HCs (甲烷除外) 的控制限值分别为 100 和 2 ppm。在本研究中, 在三个数量级的浓度范围 (0.1–200 ppm) 内评估了甲烷的线性。其他 HCs 的线性在 0.1–2 ppm 范围内进行了评估。所有化合物均获得了出色的线性, $R^2 > 0.9998$ 。HCs 的方法 LOD 是基于甲烷计算的 (假设所有 HCs 的响应均与甲烷相同)。对 0.1 ppm 甲烷进行十次连续分析, 得到 LOD 为 0.019 ppm (公式 1)。甲烷和其他 HCs 在线性范围内的定量准确度分别为 98.7%–116.1% 和 96.4%–111.9%, 这表明该检测系统可以实现准确定量。

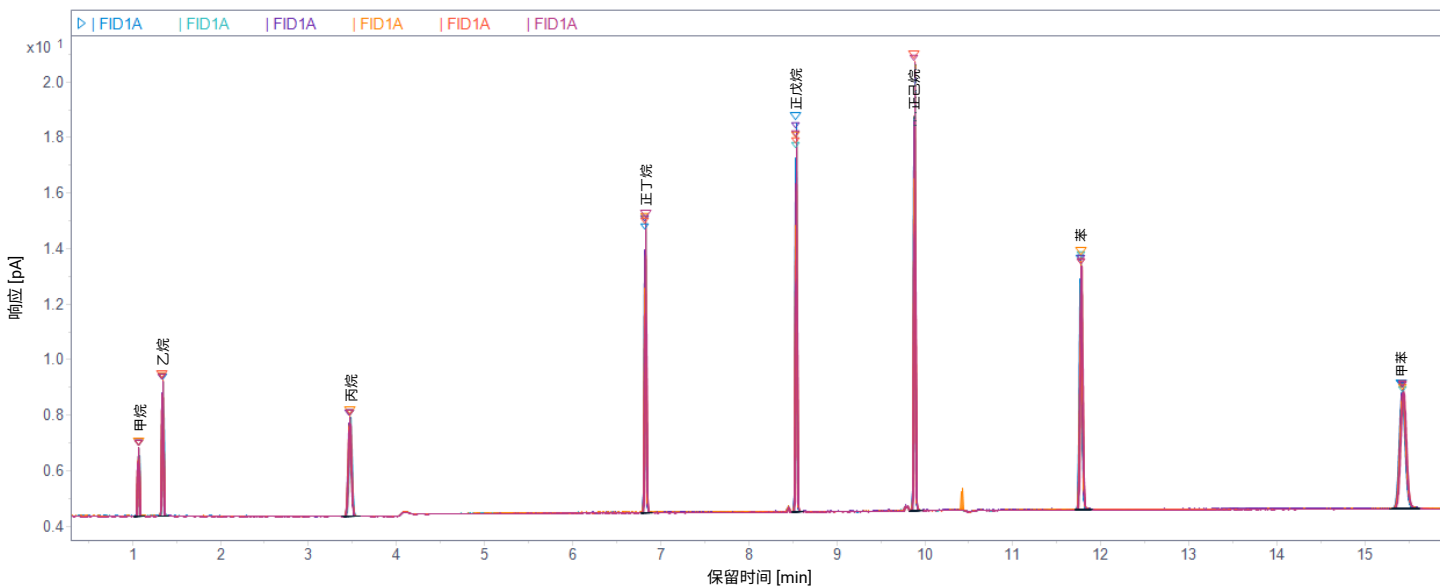


图 5. 气体标准品 S5 中 HCs 的叠加色谱图 (n = 6)

结论

在本应用简报中，我们将配备两个气体阀、两种检测器 (FID/TCD) 和三根 PLOT 毛细管柱的 Agilent 8890 GC 用于氢气中 He、Ar、N₂ 和 HC 杂质的分析。系统性能采用经认证的气体标准品进行了评估。综合评估包括 RT 和响应重复性、线性、定量准确度和方法 LODs。在低浓度水平下，所有测试化合物的峰面积精度均优于 3.0%。He、Ar、N₂ 和甲烷的 LODs 分别为 2.6、0.6、0.8 和 0.019 ppm，远低于 ISO 14687-2019 和 GB/T 37244-2018 标准中的质量限值。在整个校准范围内，定量准确度为 92%–116%。这些出色的结果表明，8890 GC 搭配所选的安捷伦气相色谱柱，能够准确、精密且灵敏地分析目标组分。使用该检测系统，可以根据 ISO 14687-2019 和 GB/T 37244-2018 的要求，对 FCV 级氢气中的 He、Ar、N₂、CH₄ 及其他 HCs 进行质量控制。

参考文献

1. ISO 14687-2019, Hydrogen Fuel Quality—Product Specification
2. GB/T 37244-2018, 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 — 氢气
3. 使用气相色谱分析燃料电池氢气和高纯度氢气中的痕量二氧化碳和永久性气体杂质，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-4415ZHCN，2021
4. T/CECA-G 0179-2022，氢气中氦、氩、氮和烃类的测定 — 气相色谱-热导和火焰离子化检测器法

附录

表 A1. He、Ar、N₂ 和 HCs 的线性性能

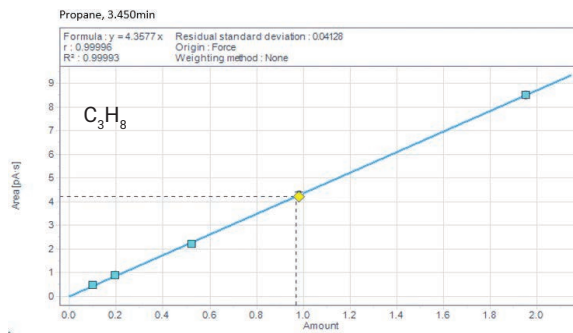
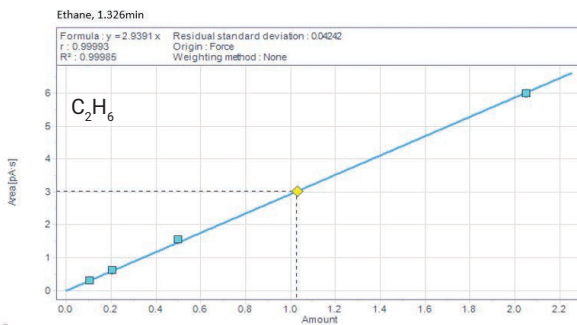
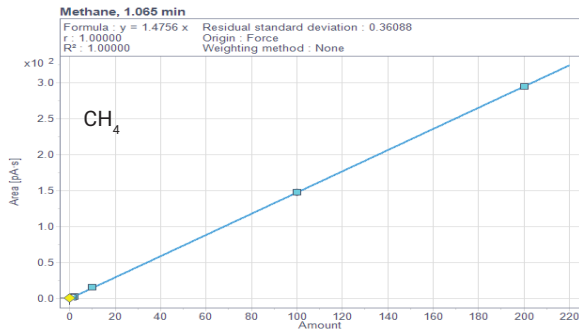
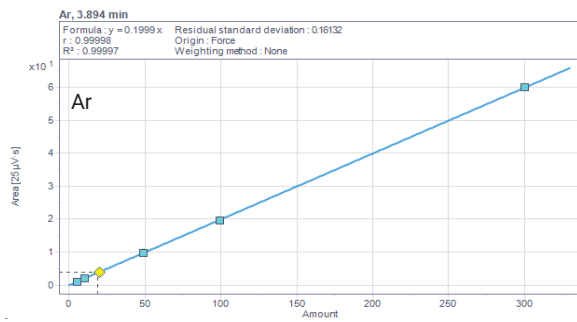
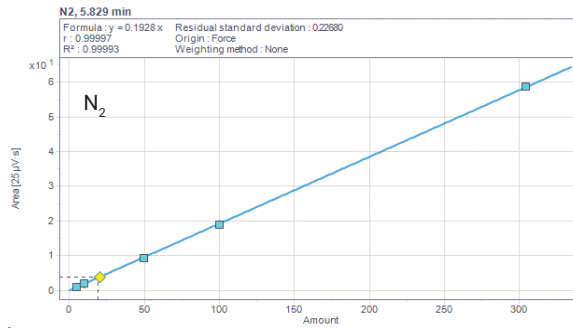
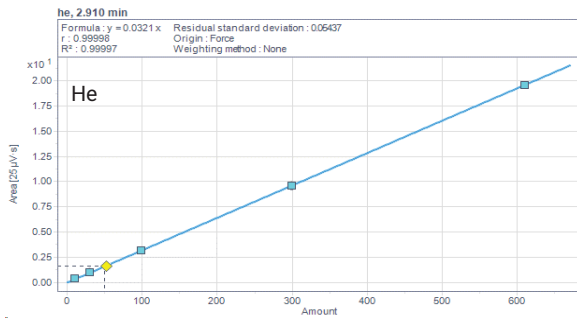
化合物	CF 公式 (原点: 强制)	R ²	浓度范围 (μmol/mol)
氦气	y = 0.0321x	0.99997	10–610
氩气	y = 0.1999x	0.99997	5–300
氮气	y = 0.1928x	0.99993	5–300
甲烷	y = 1.4756x	0.99999	0.1–200
乙烷	y = 2.9391x	0.99985	0.1–2
丙烷	y = 4.3577x	0.99993	0.1–2
正丁烷	y = 5.7788x	0.99994	0.1–2
正戊烷	y = 7.1043x	0.99998	0.1–2
正己烷	y = 8.6881x	0.99999	0.1–2
苯	y = 8.6418x	1.00000	0.1–2
甲苯	y = 10.0633x	0.99999	0.1–2

表 A2. 所测校准浓度的定量准确度

化合物	定量准确度 (%)					
	L6	L5	L4	L3	L2	L1
氦气	102.7	99.9	97.8	99.8	104.9	112.9
氩气	100.1	98.2	98.6	93.8	103.1	104.7
氮气	101.6	97.6	96.5	96.8	96.5	92.3
甲烷	99.8	98.7	99.9	102.3	116.1	104.6
乙烷	103.0	102.1	105.5	104.9	108.2	
丙烷	97.8	97.7	101.6	103.6	106.6	
正丁烷	99.7	99.3	101.9	101.1	111.9	
正戊烷	97.7	97.1	98.0	99.3	104.4	
正己烷	96.5	96.6	97.5	99.3	101.9	
苯	97.3	96.4	97.6	97.4	101.4	
甲苯	96.8	96.5	98.5	100.2	100.0	

表 A3. He、Ar、N₂ 和 CH₄ 的 LODs 测定

化合物	LOD 测定中 10 次进样的计算浓度 (ppm)										SD (ppm)	LOD (ppm)
	进样 1	进样 2	进样 3	进样 4	进样 5	进样 6	进样 7	进样 8	进样 9	进样 10		
He	30.810	30.779	30.498	31.620	30.062	30.779	30.779	28.660	31.090	31.838	0.877549	2.633
Ar	10.335	10.040	10.445	10.240	10.205	10.005	10.475	10.570	10.045	10.140	0.199725	0.599
N ₂	9.393	9.404	10.109	9.787	9.969	9.855	9.549	9.611	9.881	9.891	0.243362	0.730
CH ₄	0.116	0.116	0.114	0.129	0.132	0.116	0.126	0.125	0.118	0.118	0.006462	0.019



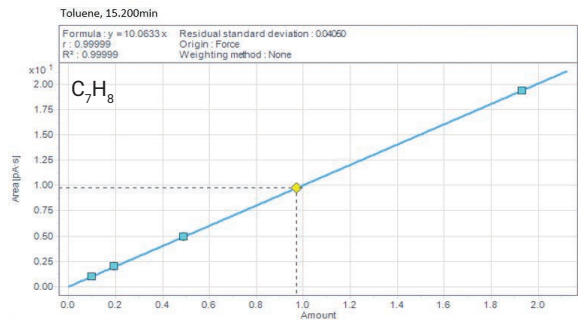
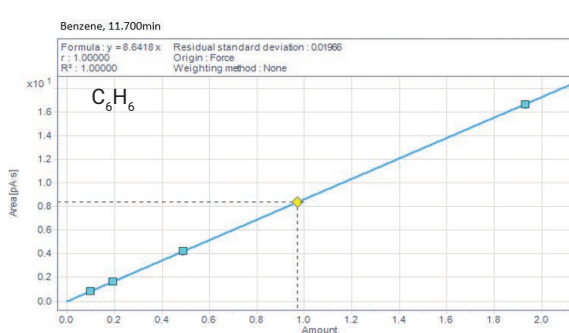
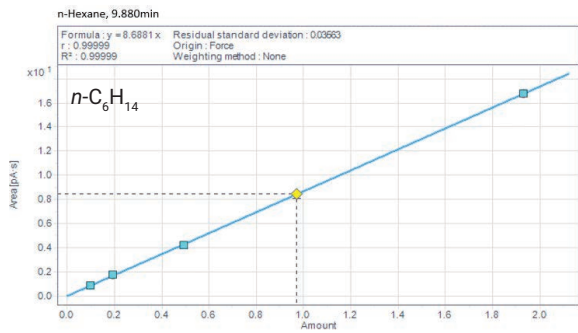
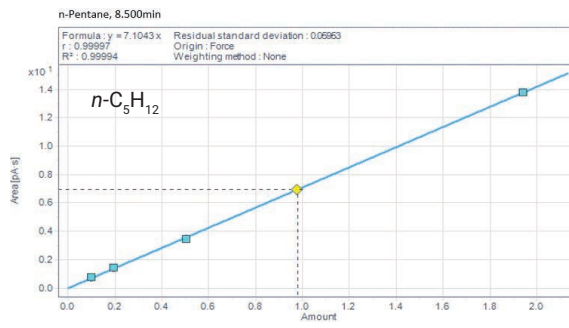
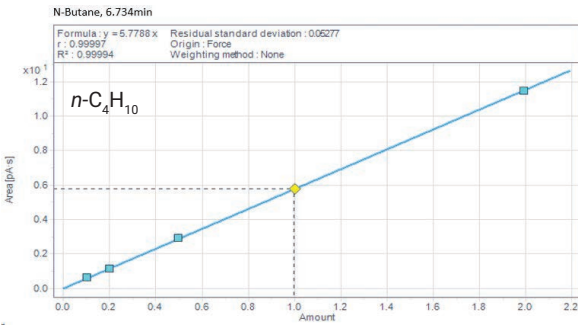


图 A1. He、Ar、N₂ 和 HC 杂质的校准曲线

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE23248893

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2024
 2024年7月9日, 中国出版
 5994-7590ZHCN

