

燃料电池汽车用高纯度氢气中的氨气分析

使用 Agilent 8890 GC/8255 NCD 系统

作者

Youjuan Zhang
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

本应用简报介绍了一种测定燃料电池汽车用氢气中痕量氨气的分析方法。此分析方法采用配备 Agilent 8255 氮化学发光检测器 (NCD) 的 Agilent 8890 气相色谱 (GC) 系统。通过该系统获得了出色的结果。氨气的线性相关系数为 0.9986，不同校准水平下的重复性结果在 0.66%–4.76% 范围内。氨气的检出限为 24.2 ppb。

前言

氢气中的痕量杂质会影响燃料电池催化剂的性能和使用寿命，因此氢气中痕量杂质的分析成为了氢燃料电池汽车开发中亟待解决的重要问题。氨气是氢气中的一种重要杂质，即使痕量的氨气也会影响电池的性能，导致电池性能不可逆下降^[1]。

通常，分析氢气燃料中氨气的主要方法有傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、离子色谱 (IC)、离子选择电极法和 GC/NCD 法。国际标准 ISO 14687-2019^[2] 和 SAE J2719-2015^[3] 中提到了 FTIR 和 IC 分析方法，而 GB/T 37244-2018^[4] 则推荐使用离子选择电极法来测定氢气中的氨气。一般来说，IC 法和离子选择电极法的灵敏度较高，但需要使用额外的溶液来吸收氨气进行分析，这使得样品前处理相对复杂。FTIR 只需要将样品填充到气体池中，简化了样品前处理过程，但其灵敏度稍逊于前两种方法^[1]。GC/NCD 法选择性高，不易受到氢气中其他杂质的影响，并且灵敏度高，完全能够满足 ISO 14687-2019 和 GB/T 37244-2018 方法中 100 ppb 的质量控制要求。此外，通过气体进样阀引入样品，无需进行任何额外的预处理，简化了工作流程。

安捷伦之前发布了一篇应用简报，详细介绍了使用 GC/NCD 技术分析乙烯中的痕量氨气^[5]。基于之前简报中的硬件配置，本应用简报详细介绍了一种用于分析燃料电池氢气中痕量氨气的方法。此 GC/NCD 方法具有高选择性和高灵敏度，能够满足氢燃料电池行业对痕量氨气分析的质量控制要求。

实验部分

本研究采用配备六通气体进样阀和 NCD 检测器的 8890 气相色谱系统进行氢气中痕量氨气的分析。为了提高灵敏度，我们安装了一个 2 mL 的样品定量环，然后将样品直接进样到氨气专用柱 (Agilent J&W Select Low Ammonia 色谱柱，部件号 CP8590) 进行分析。氨标准气体 (9.9 μmol/mol) 购自中测标准物质科技 (成都) 有限责任公司。使用气路控制模块 (PCM) 和气体动态稀释器 (可为新仪器订购，部件号 SP-1 8890-0717) 制备 ppb 级校准标样。该模块也称为迷你气体混合器，通过持续混合标准气体与稀释气体，从而达到目标浓度。图 1 为样品稀释、进样和分析设置。本研究使用高纯度氢气 (纯度 99.999%) 作为稀释气体，根据标准气体流速 (F_1) 和稀释气体流速 (F_2) 计算稀释比。稀释公式如下：

$$C_2 = C_1 \times \left[\frac{F_1}{F_1 + F_2} \right]$$

其中 C_2 表示稀释后浓度， C_1 为原始标准气体浓度， F_1 表示标准气体流速， F_2 表示稀释气体流速。

表 1 列出了仪器条件。表 2 为使用气体动态稀释器制备的六个浓度的氨气校准气。

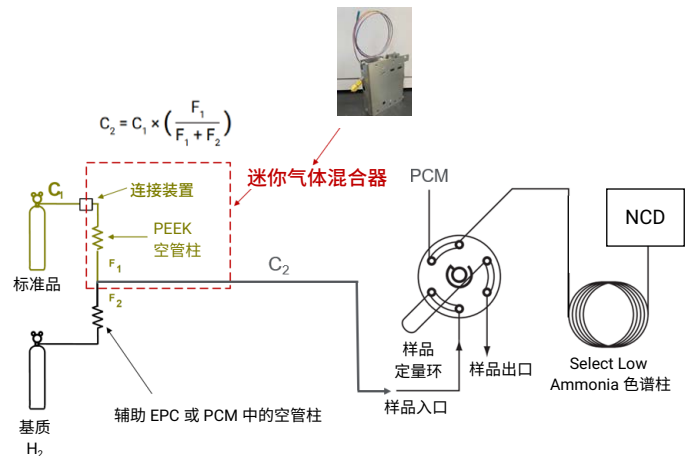


图 1. Agilent 8890 GC/8255 NCD 系统示意图

表 1. 气相色谱条件

参数	值
Agilent 8890 GC	
样品引入	六通 GSV; 阀箱温度: 50 °C
样品定量环	2 mL
色谱柱	Select Low Ammonia (部件号 CP8590)
载气	氮气, 10 mL/min, 恒流
柱温箱升温程序	40 °C (2 min), 以 25 °C/min 升至 150 °C (2 min)
Agilent 8255 NCD	
燃烧器温度	900 °C
底座温度	280 °C
H ₂ 流速	3 mL/min
氧化气流速 (O ₂)	12 mL/min
O ₃ 发生器流速	37.31 mL/min
燃烧器压力	131 Torr
反应池压力	4.4 Torr
数据采集速率	5 Hz

表 2. 稀释表 (起始标准气体为 9.9 µmol/mol, 以氢气作为平衡气体)

标准气体流速 (mL/min)	PCM (H ₂) 流速 (mL/min)	最终浓度 (ppb)
1	266	37.1
1	199	49.5
1	124	79.2
1	99	99
2	98	198
4	76	495

表 2 中提到的流速为安捷伦流量计 (部件号: G6691A) 测得的实际流速。

结果与讨论

在分析痕量氨气时, 对整个样品流路 (包括样品定量环、连接管线和钢瓶减压阀等) 进行钝化至关重要。第一次分析氢气样品时, 或系统长时间闲置后, 定量环和管线中会充满空气, 因此需要进行样品的预吹扫。在进行分析之前, 必须用样品完全置换空气。此外, 如果系统已闲置数天, 则在运行样品之前需要一些时间达到平衡状态。因此, 前两次或前三次运行应作废, 因为保留时间和峰面积可能发生波动。一旦仪器达到平衡, 后续结果将非常稳定。

图 2 为不同浓度氨气的色谱图。由于氨气的独特性质, 我们发现即使使用氨气专用柱, 在 ppb 水平也存在一定程度的拖尾现象。因此, 在进行定量分析时, 设置合适的积分参数非常重要。氨气在 4 min 后流出, 表明该色谱柱对目标物具有良好的保留能力。

根据 ISO 14687-2019、SAE J2719-2015 和 GB/T 37244-2018 方法的详细规定, 燃料电池氢气中的氨气杂质不应超过 100 ppb。在本研究中, 我们通过测试六个不同浓度 (37.1–495 ppb) 的氨气, 考察了痕量氨气的线性。图 3 显示, 氨气的 R² 为 0.9986。此外我们还计算了各校准浓度下的响应因子 (RF)。RF %RSD 为 15.54%, 如表 3 所示。

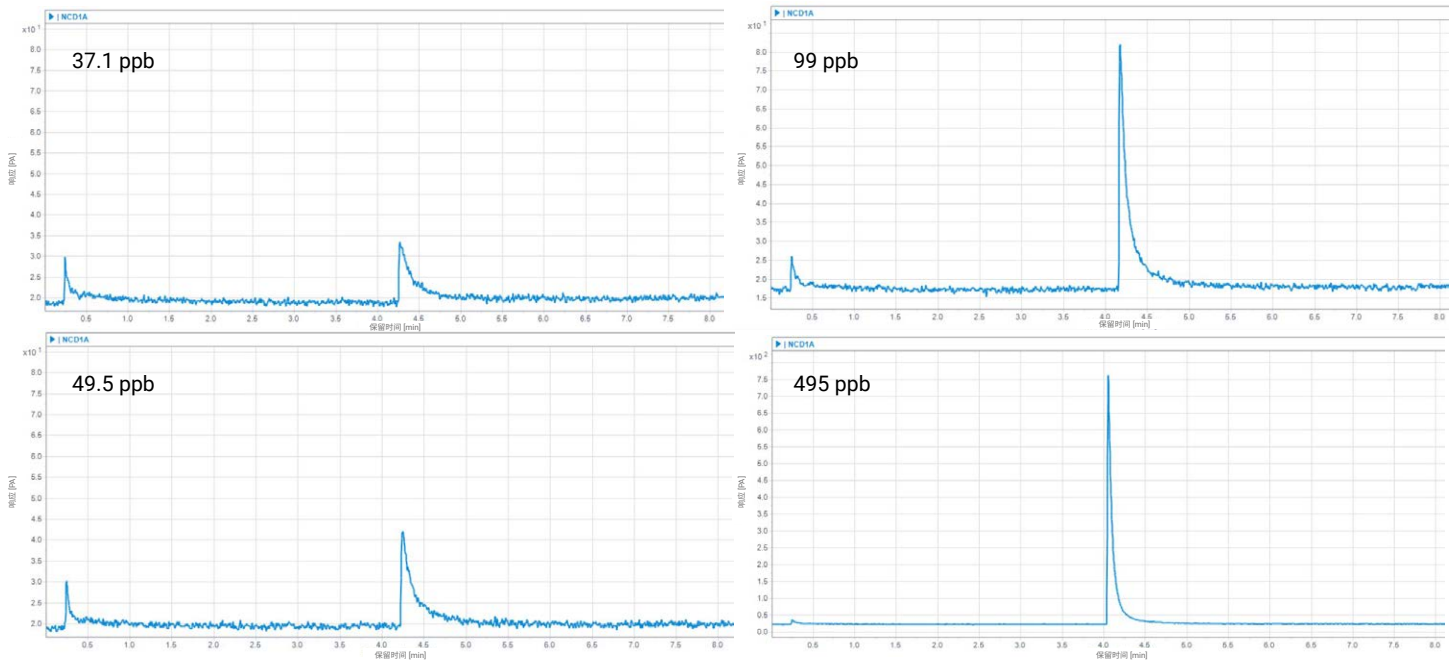


图 2. 37.1 ppb、49.5 ppb、99 ppb、495 ppb 浓度下氨气的 NCD 信号

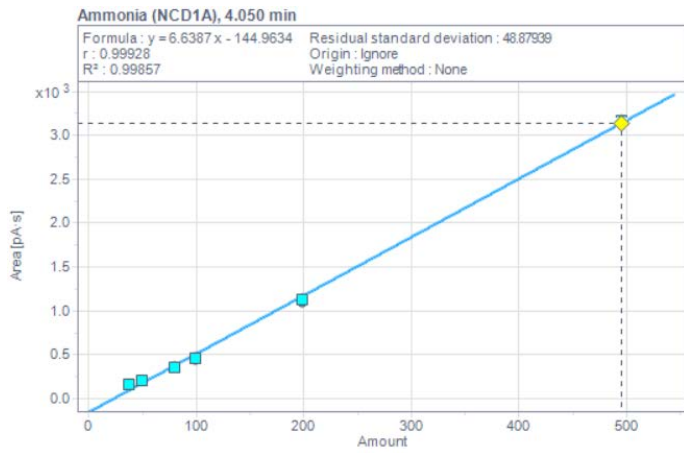


图 3. 氨气的校准曲线

表 3. 氨气的校准浓度和 RF %RSD

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
浓度 (ppb)	37.1	49.5	79.2	99	198	495
平均峰面积	162.88	209.52	363.37	460.85	1128.75	3163.34
RF	0.228	0.236	0.218	0.215	0.175	0.156
RF %RSD	15.54%					

通过计算八次连续进样的峰面积相对标准偏差 (RSD) 评估了重复性。在各校准浓度下均进行了此评估流程。图 4 为 49.5 ppb 的氨气八次分析的重叠色谱图。尽管峰存在拖尾现象, 但每次运行的色谱图重叠情况良好。出色的保留时间和峰面积重现性表明, 该系统非常适用于氨气分析, 并且为准确定量实际样品打下了良好的基础。图 5 列出了各浓度水平下八次运行的峰面积 %RSD 结果。随着浓度的降低, %RSD 相应增

加, 这与我们的预期一致。所有结果均未超过 4.76%, 这也表明该系统的出色惰性和可靠性。

本研究通过对 37.1 ppb 的标准气体进行连续八次分析, 评估了方法检出限 (MDL)。使用线性方程计算氨气的浓度, 然后计算标准偏差并乘以 3, 确定 MDL。计算得到的 MDL 为 24.2 ppb。

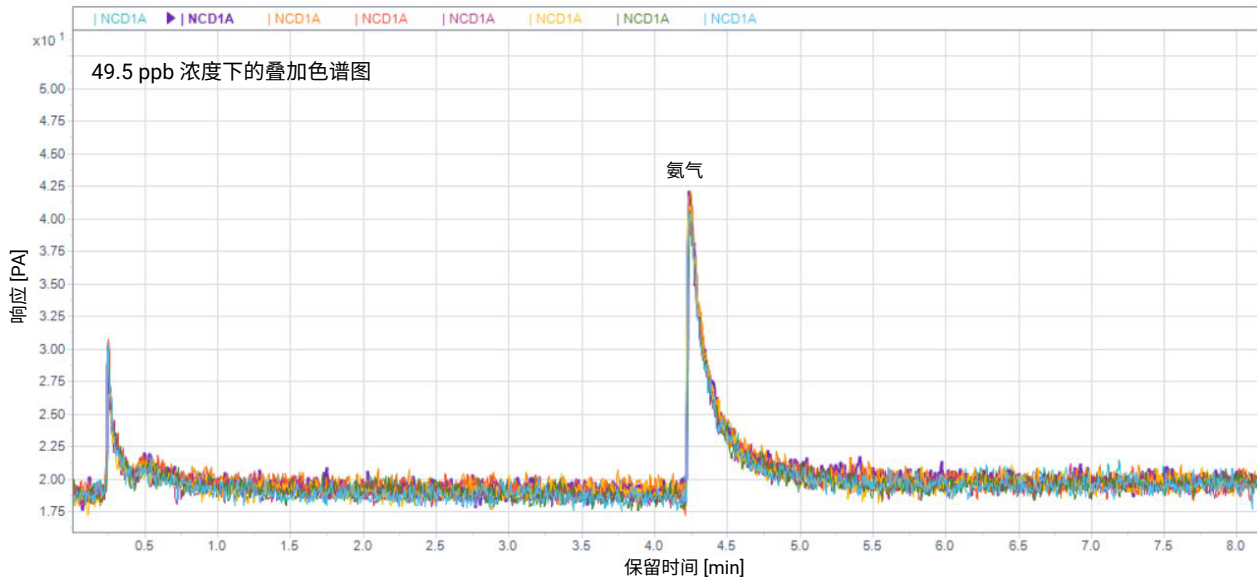


图 4. 49.5 ppb 下氨气的叠加色谱图

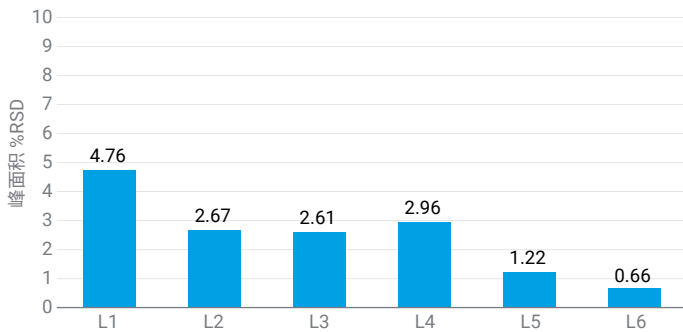


图 5. 氨气在每个浓度水平下连续八次运行的响应精度

结论

配备 Agilent J&W Select Low Ammonia 色谱柱和 Agilent 8255 氮化学发光检测器的 Agilent 8890 气相色谱仪，是分析燃料电池汽车用氢气中痕量氨气的一种简单、稳健的方法。本研究展示了该系统优异的灵敏度、重复性和线性，表明整个系统具有出众的惰性和可靠性。本分析方法完全符合 ISO 14687-2019 和 GB/T 37244-2018 标准对氢气中氨气杂质的质量控制检测要求。

参考文献

1. Xu, C.; Xu, G. Analysis Technology of Trace Impurities in Hydrogen for Hydrogen Fuel Cell Vehicles. *Chemical Industry and Engineering Progress* **2021**, *40*(2), 688–702. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0690
2. ISO 14687-2019 Hydrogen Fuel Quality — Product Specification
3. SAE J2719-2015 Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles
4. GB/T 37244-2018 Fuel Specification for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Vehicles — Hydrogen
5. Beard, K. Trace Analysis of Ammonia in Ethylene by Gas Chromatography and Nitrogen Chemiluminescence Detection (使用气相色谱和氮化学发光检测对乙烯中的氨气进行痕量分析)，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5991-8061EN，**2017**

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

DE47171104

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 5 月 24 日，中国出版
5994-7439ZHCN