

# 燃料电池汽车高纯度氢气中硫化物、 甲醛和有机卤化物的分析

使用 Agilent 8890 GC/8355 SCD/5977 MSD 系统

## 作者

Youjuan Zhang 和 Jie Zhang  
安捷伦科技公司  
中国上海

Allen Yang  
Markes International

## 摘要

本应用简报介绍了一种用于检测燃料电池汽车用氢气中硫化物、甲醛和有机卤化物的可靠分析方法。分析使用配备 Agilent 8355 硫化学发光检测器 (SCD) 和 Agilent 5977 质谱检测器 (MSD) 的 Agilent 8890 气相色谱 (GC) 系统进行。样品使用热脱附系统进行预浓缩，然后在 Agilent J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱上进行分离。使用可吹扫的两路分流器以 3:1 的比例将样品分流到 SCD 和 MSD。这种灵活的配置在分析这三类化合物时表现出了优异的性能。所有目标化合物的相关系数均超过 0.9971，重现性结果在 0.3%–7.9% 之间。硫化物、甲醛和有机卤化物的检出限分别为 0.01、0.1 和 0.5 nmol/mol。

## 前言

与传统的内燃机汽车相比，以氢为能源的燃料电池汽车 (FCVs) 具有诸多优势，比如出色的转换效率和零排放，因此它被视为汽车行业的又一次革命性突破<sup>[1]</sup>。FCVs 采用质子交换膜燃料电池 (PEMFCs)，通过催化剂促进氢和氧之间的反应，将化学能转化为电能。氢的纯度从根本上决定了电池的性能和使用寿命。来源于化石燃料的氢，例如所谓的灰氢，是一个重要的氢来源。灰氢可能含有各种杂质，例如硫化物、一氧化碳、二氧化碳、氨气、轻质烃、甲醛、甲酸以及惰性气体，这些杂质来自原材料或化学反应过程<sup>[2]</sup>。不同来源的其他纯度的氢气也可能包含各种杂质。这些杂质是影响燃料电池耐用性的关键因素。硫化物能导致催化剂中毒，即使只是万亿分之一 (ppt) 浓度的硫化物，也会导

致燃料电池性能发生不可逆的下降。氢燃料中的 CO 和 CO<sub>2</sub> 杂质都会导致燃料电池性能下降，其中 CO 的影响更为严重。甲醛是天然气或甲醇制氢过程中的中间产物，其毒化机制与 CO 类似，但危害更大。微量氨气会降低电解质膜的传质能力，导致电池性能的不可逆下降。卤化物也会不可逆地影响氢燃料电池的性能。氢中的惰性杂质（如 He、Ar、N<sub>2</sub>）虽然不会造成燃料电池中毒，但会稀释氢燃料，从而导致电池性能下降。

为了确保氢燃料电池的长期稳定运行，多个组织制定了针对 FCVs 的氢气质量标准。国际标准化组织 (ISO) 和美国汽车工程师协会 (SAE) 分别制定了针对 PEMFCs 的氢气标准，即 ISO 14687-2019<sup>[3]</sup> 和 SAE J2719-2015<sup>[4]</sup>。中国也发布了 GB/T 37244-2018<sup>[5]</sup> 来规范氢气产品的质量。这些标准

一致地规定了氢气中某些杂质的限值，例如，硫化物不超过 0.004 μmol/mol、甲醛不超过 0.01 μmol/mol、总卤化物不超过 0.05 μmol/mol。GB/T 44243-2024<sup>[6]</sup> 方法详细说明了 FCVs 氢气中硫化物、甲醛和有机卤化物的测定，给出了参考仪器配置，并给出了性能结果。

本研究根据这些标准建立了一种检测 FCVs 氢气中多种关键痕量杂质的综合分析方法，并针对七种硫化物、甲醛和八种有机卤化物设计了一个分析平台。硫化物使用 GC/SCD 检测，甲醛和有机卤化物则使用 GC/MSD 检测。本研究所有化合物的检出限均完全符合 ISO 14687-2019、SAE J2719-2015 和 GB/T 37244-2018 方法中所述的氢气质量控制要求。

## 实验部分

本文介绍了一种 8890 GC 配置，搭配 SCD 和 MSD，能够通过单一系统分析氢气中的硫化物、甲醛和有机卤化物。采样罐中的样品通过 Markes Multi-Gas CIA Advantage-xr 热脱附 (TD) 仪器进行预浓缩，随后直接转移至 Agilent DB-Sulfur SCD 色谱柱。使用可吹扫的两路分流器以 3:1 的比例将色谱柱流出物分流至 SCD 和 MSD。图 1 为该组合系统的整个流路。表 1 和表 2 列出了系统中使用的仪器条件和消耗品。

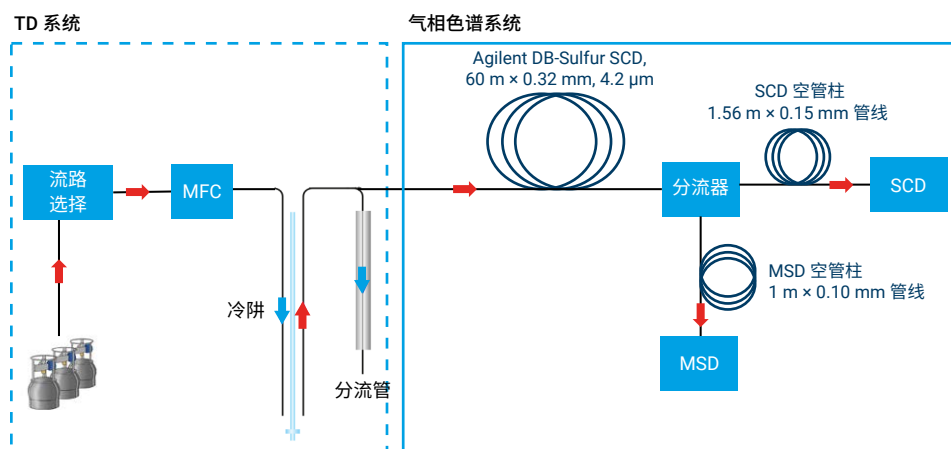


图 1. TD 和 Agilent 8890 GC/SCD/MSD 系统流路示意图

表 1. TD 参数

仪器	Multi-Gas UNITY-xr、Multi-Gas CIA Advantage-xr
冷阱	MKI-U-T14H2S-2S
常规参数	
流路温度	120 °C
样品输送管温度	120 °C
进样前	
样品吹扫时间	2 min
样品吹扫流速	50 mL/min
进样	
样品体积	8–800 mL
进样流速	20、50 mL/min
进样后吹扫	
进样后吹扫时间	4 min
进样后吹扫流速	50 mL/min
捕集阱设置	
捕集阱吹扫时间	1 min
捕集阱吹扫流速	50 mL/min
捕集阱低温	-30 °C
捕集阱高温	280 °C
捕集阱脱附时间	3 min
脱附分流流速	3 mL/min

表 2. 气相色谱条件

参数	值
Agilent 8890 GC	
色谱柱	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 60 m x 0.32 mm, 4.2 μm (部件号 G3903-63001)
载气	氦气, 恒流 DB-Sulfur SCD 色谱柱: 3 mL/min SCD 空管柱: 3 mL/min MSD 空管柱: 1 mL/min
柱温箱升温程序	35 °C (5 min), 以 20 °C/min 升至 220 °C (5 min)
CFT 装置	可吹扫的两路分流器 (部件号 G3180-60501)
SCD 空管柱	1.56 m x 0.15 mm 内径去活熔融石英管线 (部件号 160-2625-10)
MSD 空管柱	1 m x 0.10 mm 内径去活熔融石英管线 (部件号 160-2635-10)
Agilent 8355 SCD	
燃烧器温度	800 °C
底座温度	250 °C
上部 H <sub>2</sub> 流速	38 mL/min
下部 H <sub>2</sub> 流速	8 mL/min
氧化气流速 (空气)	50 mL/min
O <sub>3</sub> 发生器流速	42.14 mL/min
燃烧器压力	383 Torr
反应池压力	4.9 Torr
数据采集速率	10 Hz
Agilent 5977 MSD	
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
调谐文件	Etune.u
采集类型	Scan/SIM (Scan 模式用于有机卤化物; SIM 模式用于甲醛)

本研究所用气体标准品均购自中测标准物质科技有限责任公司（中国成都）。对分别保存在两个钝化钢瓶中的三类化合物进行了详细研究。第一个钢瓶中含有 7 种硫化物，第二个钢瓶中含有甲醛和 8 种有机卤化物。如表 3 和表 4 所示，所有研究物质的浓度均在 1  $\mu\text{mol/mol}$  左右。

在建立校准曲线之前，必须将 1  $\mu\text{mol/mol}$  气体标准品稀释至预期浓度。本研究采用静态稀释仪将气体标准品稀释至采样罐中，不同化合物类型采用不同的稀释倍数。向采样罐中填充预期浓度的气体标准品后，使用 Multi-Gas CIA Advantage-xr TD 系统引入不同体积，以达到不同的校准浓度。详细信息列于表 5、6 和 7 中。为了尽量减少硫化物和甲醛等活性化合物的吸附，样品流路的所有部件（包括管线、钢瓶减压阀和采样罐）均应进行钝化处理。

表 3. 硫化物混合气体标样

序号	化合物名称	分子式	浓度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	硫化氢	H <sub>2</sub> S	1.01
2	羰基硫	COS	1.01
3	乙硫醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	1.02
4	二甲硫醚	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	1.05
5	二硫化碳	CS <sub>2</sub>	0.993
6	噻吩	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	1.03
7	二甲基二硫醚	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	0.998
平衡气体	N <sub>2</sub>		

表 4. 甲醛和有机卤化物的混合气体标样

序号	化合物名称	分子式	浓度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	氯甲烷	CH <sub>3</sub> Cl	0.978
2	溴甲烷	CH <sub>3</sub> Br	1.00
3	三氯一氟甲烷	CCl <sub>3</sub> F	0.999
4	二氯甲烷	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.983
5	顺式-1,2-二氯乙烯	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.01
6	三氯甲烷	CHCl <sub>3</sub>	0.996
7	四氯乙烯	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1.01
8	氯苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.01
9	甲醛	CH <sub>2</sub> O	1.01
平衡气体	N <sub>2</sub>		

表 5. 硫化物校准混标的制备

参数	值						
采样罐中的样品浓度 (nmol/mol)	10						
样品体积 (mL)	8	16	40	80	160	320	800
校准浓度 (nmol/mol)	0.1	0.2	0.5	1	2	4	10

表 6. 甲醛校准混标的制备

参数	值							
采样罐中的样品浓度 (nmol/mol)	100				1000			
样品体积 (mL)	8	40	80	160	320	800	160	320
校准浓度 (nmol/mol)	1	5	10	20	40	100	200	400

表 7. 有机卤化物校准混标的制备

参数	值						
采样罐中的样品浓度 (nmol/mol)	100						
样品体积 (mL)	8	40	64	80	160	400	800
校准浓度 (nmol/mol)	1	5	8	10	20	50	100

## 结果与讨论

### 使用 SCD 分析硫化物

在超痕量硫化物分析中，整个样品流路的钝化至关重要。这种钝化涉及惰性气瓶、减压阀、连接管线、静态稀释器的惰性流路、采样罐、色谱柱和检测器。在运行样品之前，必须用氦气吹扫系统流路并执行空白测试。此程序可确保残留组分始终保持在目标化合物的方法检出限以下，不会影响样品测定。为了确保空白样符合必要的标准，载气纯度需  $\geq 99.999\%$ 。此外，建议在流路中安装一个硫捕集阱（部件号 CP17989），以去除气流中的特定硫化物（例如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$  和  $\text{SO}_2$ ）。需要注意的是，该捕集阱安装的位置应尽可能靠近气相色谱系统。

通过运行空白，验证系统没有问题，随后样品通过 TD 系统进行预浓缩，移至 GC/SCD 进行分析。图 2A 展示了使用专为硫化物定制的 J&W DB-Sulfur SCD 色谱柱获得的对称的峰形和出色的分离度。浓度为 1 nmol/mol 的七种硫化物在

SCD 检测器上表现出等摩尔响应。然而，图 2B 表明，随着样品浓度降低，在浓度为 0.05 nmol/mol 时，硫化氢的吸附变得显著。与羰基硫相比，相同浓度的硫化氢的响应略有降低。随着样品浓度进一步降低，这种差异变得更加明显。

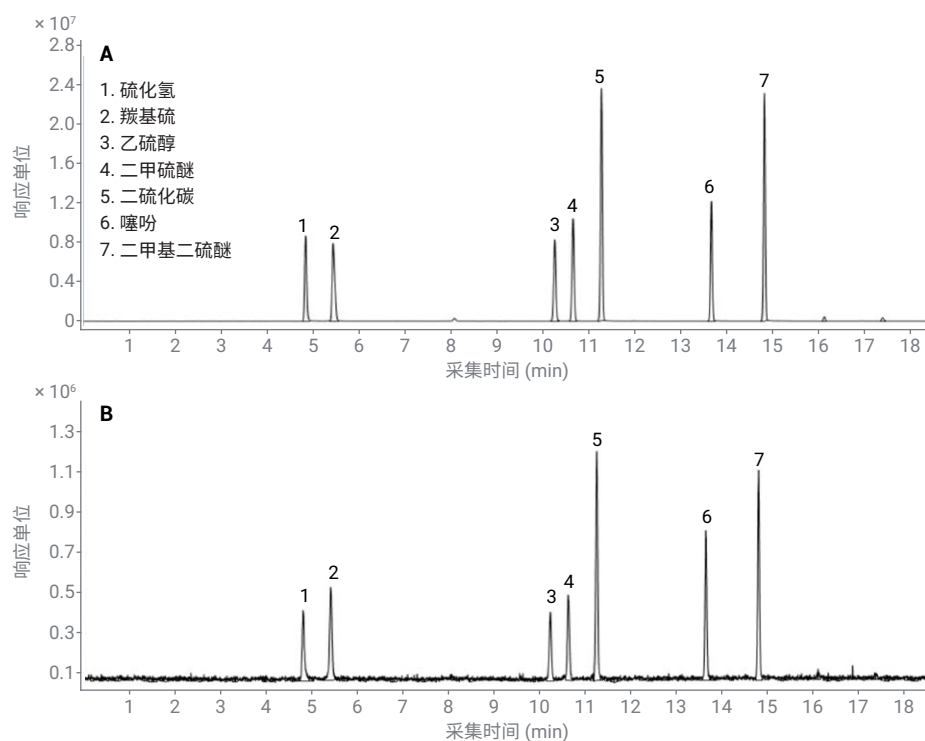


图 2. (A) 约 1 nmol/mol 浓度下硫化物的 SCD 信号。(B) 约 0.05 nmol/mol 浓度下硫化物的 SCD 信号

对在 0.1-10 nmol/mol 浓度范围内的多个点执行校准程序。针对每个校准浓度下的各组分，确定了响应因子 (RF)。然后根据各组分校准曲线的平均 RF 计算了总体平均 RF 及其相应的相对标准偏差 (RSD)。所有分析物的 RF %RSD 小于 18.2%。对于通过原点的线性曲线拟合，每个组分的相关系数 ( $R^2$ ) 至少为 0.998，如表 8 所示。

表 8. 硫化物的线性结果

化合物	CF 公式 (原点: 强制)	$R^2$	RF %RSD
硫化氢	$y = 24847930.011358x$	0.9994	18.17%
羰基硫	$y = 28166440.860860x$	0.9999	5.76%
乙硫醇	$y = 24921314.177000x$	0.9986	10.84%
二甲硫醚	$y = 28160991.568685x$	0.9988	14.25%
二硫化碳	$y = 58677048.243978x$	0.9993	5.41%
噻吩	$y = 28359517.901257x$	0.9994	4.88%
二甲基二硫醚	$y = 54986248.606198x$	0.9994	7.83%

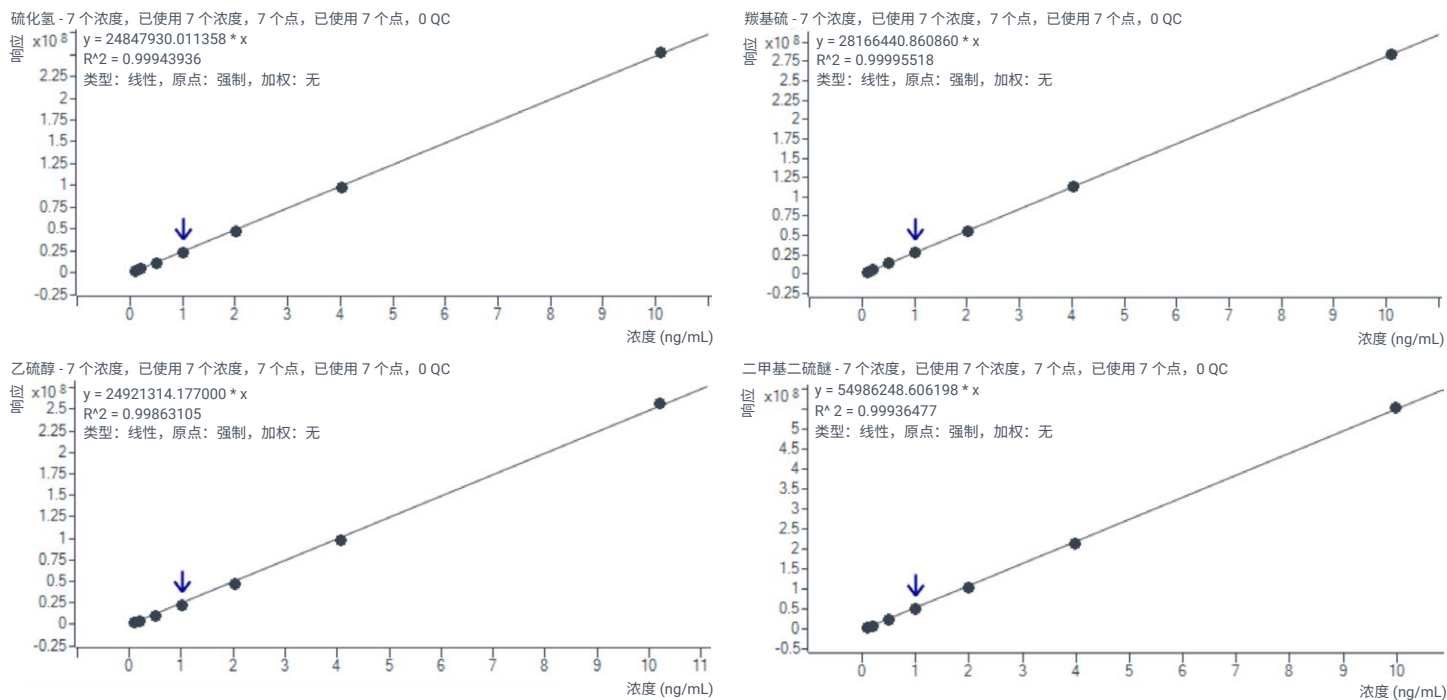


图 3. 一些代表性硫化物的校准曲线

通过计算 6 次重复进样的峰面积 %RSD 来进行重复性评估。每种分析物在低浓度和高浓度 (0.1 nmol/mol 和 10 nmol/mol) 下进行了重复进样。如图 4 所示, 所有分析物的平均峰面积 %RSD 为 2.1%, 最大值达到 3.4%。

本研究还进行了准确度评估。样品在每个浓度水平下连续进样 2 次, 计算实测浓度并取平均值。计算该平均值与预期浓度之间的差值, 然后除以预期浓度, 再乘以 100%, 得到最终准确度。具体公式见公式 1。

$$\text{准确度} = (\bar{X} - X)/X \times 100\%$$

$\bar{X}$  = 实测浓度的平均值

X = 预期浓度

公式 1. 准确度计算公式

确定实测浓度有两种不同的方法: 线性方程和平均响应因子。表 9 给出了详细结果。

SCD 对硫化物表现出优异的选择性和灵敏度。在本研究中, 我们使用 0.05 nmol/mol 气体标准品进行了 7 次重复检测, 以确定方法检出限 (MDL)。用线性方程计算每种化合物的浓度, 随后计算标准偏差, 并乘以 3.14, 确定 MDL。研究表明, 七种硫化物的检出限计算值均在 0.01 nmol/mol 以下, 如表 10 所示。

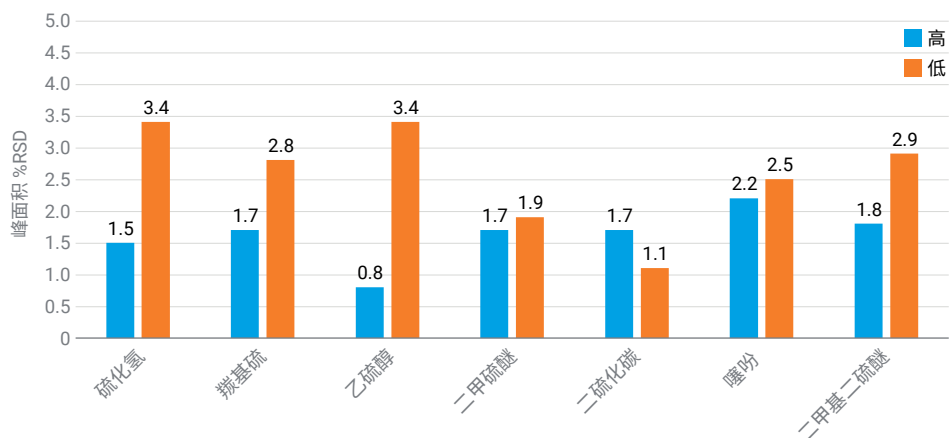


图 4. 低和高校准浓度下硫化物的重复性结果

表 9. 校准范围内硫化物的准确度结果

准确度	硫化氢	羰基硫	乙硫醇	二甲硫醚	二硫化碳	噻吩	二甲基二硫醚
CF 公式	-30.37% 至 2.78%	-8.77% 至 2.27%	-24.59% 至 1.98%	-29.36% 至 2.99%	-11.04% 至 11.44%	-9.06% 至 13.49%	-18.80% 至 2.86%
平均 RF	-21.4% 至 16.56%	-4.57% 至 6.98%	-13.67% 至 16.75%	-17.61% 至 20.12%	-7.25% 至 16.18%	-6.1% 至 17.18%	-10.87% 至 12.9%

表 10. 硫化物的 MDL 结果

		硫化氢	羰基硫	乙硫醇	二甲硫醚	二硫化碳	噻吩	二甲基二硫醚
计算浓度 (nmol/mol)	1	0.0505	0.0505	0.0510	0.0525	0.0497	0.0515	0.0499
	2	0.0510	0.0491	0.0505	0.0500	0.0490	0.0498	0.0501
	3	0.0498	0.0516	0.0520	0.0494	0.0488	0.0496	0.0518
	4	0.0505	0.0533	0.0523	0.0537	0.0518	0.0554	0.0529
	5	0.0544	0.0504	0.0526	0.0559	0.0514	0.0522	0.0528
	6	0.0528	0.0510	0.0533	0.0554	0.0499	0.0524	0.0526
	7	0.0501	0.0496	0.0513	0.0525	0.0491	0.0529	0.0523
	平均值	0.0513	0.0508	0.0518	0.0528	0.0499	0.0520	0.0518
SD	0.0017	0.0014	0.0010	0.0025	0.0012	0.0020	0.0013	
MDL (3.14 × SD) (nmol/mol)		0.0052	0.0044	0.0031	0.0078	0.0038	0.0062	0.0040

### 使用 MSD 分析甲醛和有机卤化物

使用 MSD 分析甲醛和有机卤化物，在选择离子监测 (SIM) 模式下采集甲醛数据，在全扫描模式下采集有机卤化物数据。对每种化合物各自的特征离子峰面积进行积分，完成对化合物的定量分析。

如图 5 所示，DB-Sulfur 色谱柱对甲醛表现出优异的对称峰形，无任何共流出峰的干扰。如图 8 所示，在 1 和 100 nmol/mol 浓度下，甲醛的峰面积 %RSD ≤ 1.9 (%)。此外，在 1-400 nmol/mol 浓度范围内，甲醛的相关系数为 0.9971 (线性方程强制过原点)，RF 的 %RSD 为 8.8%，如表 11 所示。甲醛的准确度评估使用与硫化物相同的计算公式 (公式 1)。详细的评估结果见表 12。根据对 1 nmol/mol 气体标准品的七次重复分析，得到甲醛的 MDL 为 0.0832 nmol/mol。

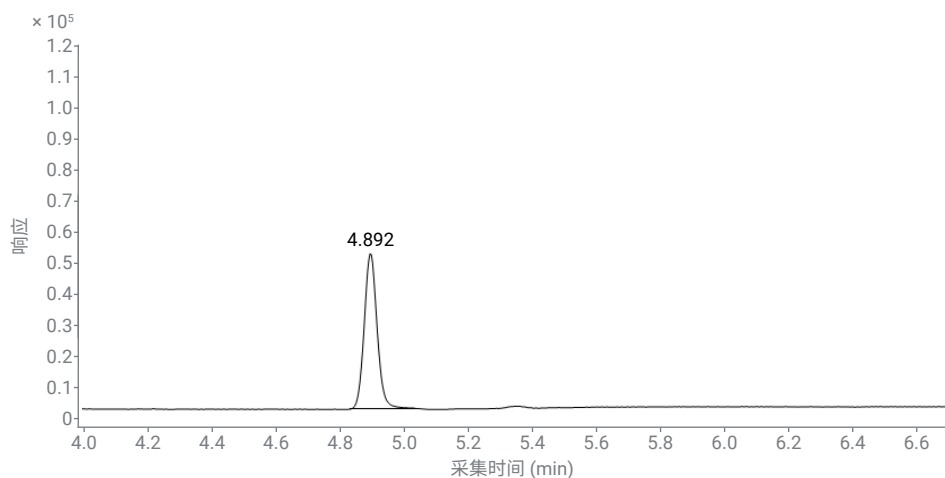


图 5. SIM 模式下浓度为 10 nmol/mol 的甲醛的总离子流色谱图

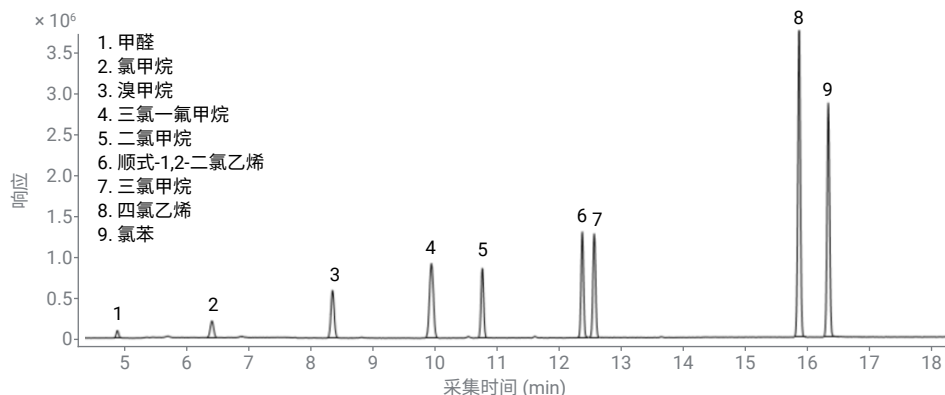


图 6. 全扫描模式下浓度为 20 nmol/mol 的目标化合物的总离子流色谱图

表 11. 甲醛和有机卤化物的线性结果

化合物	CF 公式 (原点: 强制)	R <sup>2</sup>	RF RSD%
甲醛 (1-400 nmol/mol)	y = 4635.949359x	0.9971	8.80%
氯甲烷	y = 24160.722741x	0.9999	3.17%
溴甲烷	y = 5809.133480x	0.9994	5.23%
三氯一氟甲烷	y = 1062.950309x	0.9999	7.09%
二氯甲烷	y = 29606.437470x	0.9989	10.04%
顺式-1,2-二氯乙烯	y = 44517.394611x	0.9990	5.82%
三氯甲烷	y = 79354.677026x	0.9995	5.30%
四氯乙烯	y = 115877.834523x	0.9987	15.39%
氯苯	y = 159946.196181x	0.9996	3.72%

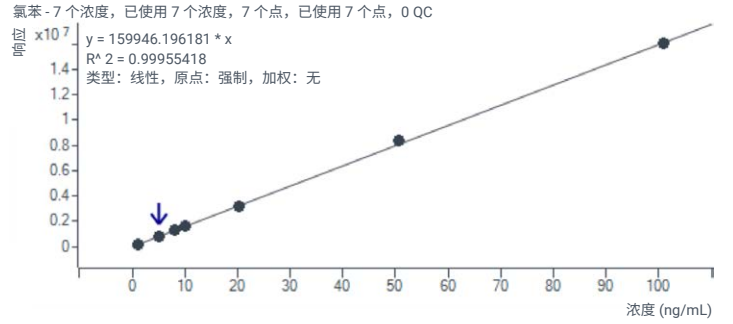
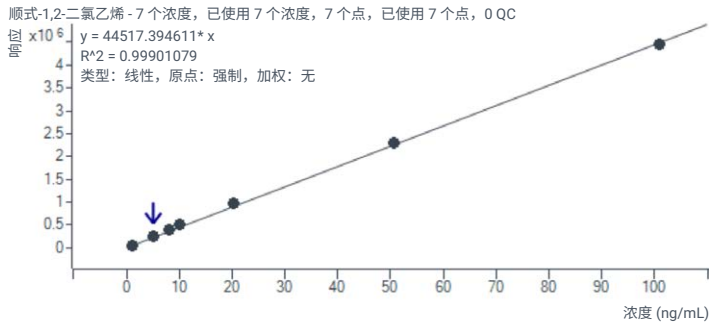
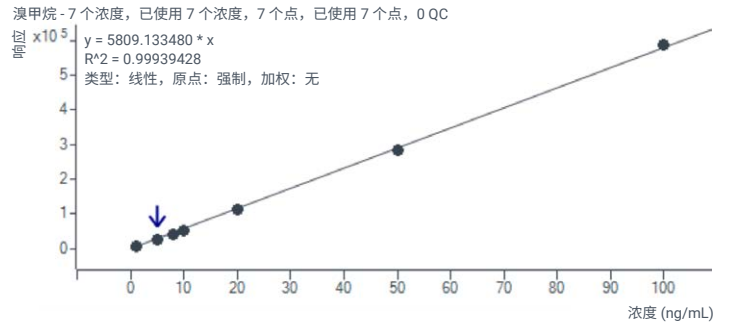
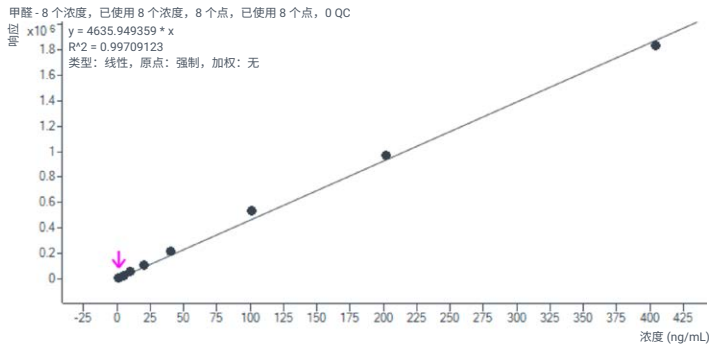


图 7. 甲醛和部分代表性有机卤化物的校准曲线

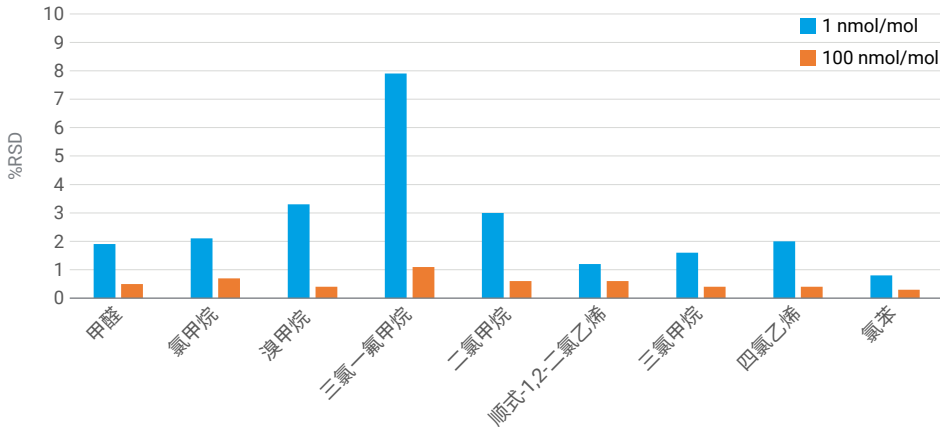


图 8. 浓度为 1 nmol/mol 和 100 nmol/mol 的甲醛和有机卤化物的重复性结果 (n = 6)

通过七个浓度（1–100 nmol/mol）评估了八种有机卤化物的线性。这些组分的相关系数 ( $R^2$ ) 表现优异，均超过 0.9987 (线性方程强制过原点)，并且 RF 的 RSD 均小于 15.4%。图 7 显示了部分典型化合物的校准曲线示例，表 11 则给出了各化合物的详细结果。图 8 为有机卤化物的重复性结果，峰面积 %RSDs 范围为 0.3%–7.9%。表 12 概述了有机卤化物的准确度结果。通过 1 nmol/mol 气体标准品的 7 次重复分析确定了 MDL。表 13 给出了详细结果。

表 12. 甲醛和有机卤化物的准确度结果

化合物	准确度	
	CF 公式	平均 RF
甲醛	-10.55% 至 5.1%	-7.70% 至 8.45%
氯甲烷	-8.92% 至 1.51%	-7.99% 至 2.56%
溴甲烷	-11.09% 至 0.81%	-5.01% 至 7.71%
三氯一氟甲烷	-0.65% 至 19.11%	-5.98% 至 12.71%
二氯甲烷	-1.1% 至 28.04%	-12.03% 至 13.90%
顺式-1,2-二氯乙烯	-1.23% 至 18.2%	-9.11% 至 8.77%
三氯甲烷	-1.08% 至 17.44%	-6.63% 至 10.85%
四氯乙烯	-30.45% 至 3.96%	-20.29% 至 19.15%
氯苯	-8.00% 至 3.84%	-6.31% 至 5.75%

表 13. 甲醛和有机卤化物的 MDLs

		甲醛	氯甲烷	溴甲烷	三氯一氟甲烷	二氯甲烷	顺式-1,2-二氯乙烯	三氯甲烷	四氯乙烯	氯苯
计算浓度 (nmol/mol)	1	1.0783	0.9639	1.0059	0.9823	1.0039	1.0122	1.0005	1.0182	1.0124
	2	1.0418	0.9921	0.9941	1.0157	0.9621	1.0078	0.9915	1.0018	1.0076
	3	1.0056	0.9304	0.9696	0.9484	0.9439	0.9815	0.9685	0.9966	0.9897
	4	1.0370	0.9592	0.9780	0.9817	0.9435	1.0061	0.9868	1.0021	0.9926
	5	1.0115	0.9516	0.9945	1.0180	0.9461	0.9863	0.9678	0.9885	0.9906
	6	1.0069	0.9646	0.9580	0.9663	0.9206	0.9796	0.9744	0.9842	0.9688
	7	1.0131	0.9638	0.9933	0.9586	0.9241	1.0077	0.9778	0.9438	1.0090
	平均值	1.0277	0.9608	0.9848	0.9816	0.9492	0.9973	0.9810	0.9907	0.9958
SD	0.0266	0.0184	0.0168	0.0270	0.0279	0.0142	0.0123	0.0234	0.0152	
MDL (3.14 × SD) (nmol/mol)		0.0835	0.0577	0.0527	0.0846	0.0877	0.0445	0.0386	0.0735	0.0478

## 结论

配备 Multi-Gas CIA Advantage-xr TD 和双检测系统 (SCD/MSD) 的 Agilent 8890 气相色谱系统对 FCVs 氢气中的超痕量硫化物、痕量甲醛和有机卤化物的分析表现出色。该系统为这三种不同类型的化合物均提供了出色的分析性能，完全符合 ISO 14687-2019、SAE J2719-2015 和 GB/T 37244-2018 方法中规定的质量控制标准。

## 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. Zhang, Y.; Wang, Y. Development and Application of Overall Solution for Hydrogen Quality Analysis of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Vehicles. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*. **2021**
3. ISO 14687-2019, Hydrogen Fuel Quality — Product Specification
4. SAE J2719-2015, Hydrogen Fuel Quality for Fuel Cell Vehicles
5. GB/T 37244-2018, Fuel Specification for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Vehicles— Hydrogen
6. GB/T 44243-2024, Determination of Sulfur-Containing Compounds, Formaldehyde, and Organic Halides in Hydrogen for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Vehicles by Gas Chromatography

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE75282039

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 23 日, 中国出版  
5994-7411ZH-CN