

PEM 燃料电池级氢气中永久性气体杂质的微型气相色谱分析

遵循 SAE J2719、ISO 14687、EN 17124 和 ISO 19880-8 标准

作者

Shannon Coleman,
Rob de Jong,
Brandon Jones,
Kelly Beard 和 Jie Zhang
安捷伦科技有限公司

Senia McPherson 和
Aaron Gatzke
Bureau Veritas Fuels,
Edmonton, Alberta, Canada

摘要

本研究开发了一种使用 Agilent 990 微型气相色谱仪的稳健解决方案，用于分析质子交换膜 (PEM) 燃料电池级氢气中的特定杂质。该方法对氦气 (He)、氩气 (Ar)、氧气 (O₂)、氮气 (N₂) 和甲烷 (CH₄) 的分析准确度、精密度及检出限均满足 SAE J2719 标准的要求。尽管氖气 (Ne) 未列入 SAE J2719 标准，该方法同样能实现低 ppm 氖气的定量分析。整个分析过程可在五分钟内完成，为实现高效质量控制提供了高通量解决方案。

前言

氢气纯度要求因应用领域而异。其中，质子交换膜 (PEM) 燃料电池对氢气的要求最为严格。相比之下，住宅或工业等其他用途的氢气，对其中某些杂质的允许含量则相对宽松。

针对 PEM 燃料电池级氢气，目前主要通过多项关键标准来规范其质量。虽然部分标准也涉及其他领域，但就 PEM 燃料电池级氢气而言，它们在纯度等级及特定污染物浓度限值方面的要求是一致的。

- **SAE J2719** 规定了用于 PEM 燃料电池车辆（如氢动力汽车）的氢燃料质量要求
- **ISO 14687** 规定了各种应用（包括住宅、商业、工业、固定系统和车辆用途）中氢燃料的最低质量特性
- **EN 17124** 规定了加氢站为 PEM 燃料电池汽车供应的氢燃料的质量特性
- **ISO 19880-8** 针对道路车辆用 PEM 燃料电池，规定了氢气配送设施和加氢站所供氢气的质量

表 1 列出了各种规范的具体质量控制要求。为全面满足标准要求，需要多种仪器解决方案。

对于超高纯度 (UHP) 氢气中的永久性气体（氧气、氮气、氩气、氦气和甲烷）分析，微型气相色谱是一种合适的技术选择。Agilent 990 微型气相色谱仪采用基于 MEMS 的 μ TCD，其内部体积很小，与常规 TCDs 相比能够实现更低的检出限，可检测个位数 ppm 级的污染物。需要注意的是，微型气相色谱仪也可用于检测氨气、一氧化碳、二氧化碳和甲醛，但可能需要配置额外或不同类型的色谱柱。若灵敏度要求低于 1 ppm，则需考虑采用其他分析技术。

表 1. 质量控制要求

组分	SAE J2719 (ppm)	DIN EN 17124 (ppm)	ISO 14687 I/II 型 D 级 (ppm)	ISO 19880-8 (ppm)	技术
氮气 (N ₂)	300	300	300	300	μ GC
氧气 (O ₂)	5	5	5	5	μ GC
氩气	300	300	300	300	μ GC
氦气	300	300	300	300	μ GC
甲烷	100	100	100	100	μ GC
总烃	2	2	2	2	GC-FID
二氧化碳 (CO ₂)	2	2	2	2	GC-Meth-FID
CO	0.2	0.2	0.2	0.2	GC-Meth-FID
水 (H ₂ O)	-	5	5	5	-
总硫 (S1 当量)	0.004	0.004	0.004	0.004	GC-SCD
甲醛 (HCHO)	0.2	0.2	0.2	0.2	TD-GC-SQ
甲酸 (HCOOH)	-	-	0.2	0.2	-
氨气	0.1	0.1	0.1	0.1	GC-NCD
总卤素	0.05	0.05	0.05	0.05	TD-GC-SQ
颗粒物	-	1 mg/kg	1 mg/kg	1 mg/kg	-

实验部分

所开发的分析方法涵盖 SAE J2719 标准中定义的永久性气体，同时也适用于 ISO 14687、ISO 19880-8 和 EN 17124 标准。990 微型气相色谱仪系统的配置与安捷伦应用简报 5994-2138EN^[1] 中所述的方法类似。实验采用了 20 m MS5A 直型通道及氦气载气。表 2 列出了方法开发所用的实验条件。20 m 分子筛柱能够充分分离低 ppm 浓度的氩气/氧气峰^[2]。为获得更理想的结果，色谱柱在 30 °C 的低温下运行。使用氦气作为载气，可完全掩盖本体氦气基质产生的色谱峰，从而实现氦气和氖气的基线分离^[3]，同时仍能保持与氦气载气相似的灵敏度。利用氦气载气，能够在规定的检测水平下实现氦气 (He)、氩气 (Ar)、氧气 (O₂)、氮气 (N₂)、甲烷 (CH₄) 乃至氖气 (Ne) 的检测。但需注意，自分子筛柱流出的一氧化碳 (CO) 不在此方法的检测范围内。SAE J2719 要求一氧化碳的检测浓度需达到亚 ppm 级，已超出本文所用微型气相色谱仪的检测能力。表 3 列出了所用校准气体的组成。系统采用单点校准法进行校准。

表 2. 适用于 SAE J2719 标准的 Agilent 990 微型气相色谱仪实验条件

通道类型	20 m MS5A, 直型
载气	氦气
柱压	120 kPa
进样器温度	50 °C
柱温	30 °C
进样时间	200 ms
反吹时间	N/A
采样时间	连续气流

表 3. 用于校准的标准气体组成

组分	浓度 (ppm)
He	277.4
Ar	284.9
O ₂	4.637
N ₂	298.2
CH ₄	98.57
H ₂	余量

结果与讨论

图 1 为校准气体的色谱图，以及 He/Ne 和 Ar/O₂ 分离的局部放大图。如图 (A) 所示，在此低柱温下，He/Ne 峰实现了完全的基线分离，且本体氦气峰如预期那样完全被载气所掩盖。图 (B) 表明，氧气和氩气未能实现 100% 的基线分离，但在 20 m 分子筛柱上达到的分离度，足以在含有 300 ppm 氩气的情况下，对低 ppm 水平的氧气进行准确定量分析，且精密度符合要求。

使用校准气体测定了系统的回收率和重复性。重复性由同一分析人员在同一天内进行 8 次分析来确定。实验室内精密度则基于另一组 8 次分析运行（测量周期延长至 20 天）得出。各组分的加标回收率非常出色，为 99%–100%；除 O₂ 外，所有组分的重复性在 0.1%–0.4% 之间。考虑到氧气的测试浓度相对于预期检出限较低，1.8% 的重复性在统计学上是可接受的。此外，考虑到空气中存在 O₂，对于低浓度 O₂ 而言，1.8% 的精密度已相当出色。实验室内精密度略逊于日内重复性，为 0.2%–0.4%，其中 O₂ 为 2.2%。这一精密度数据证明了 990 微型气相色谱仪出色的长期稳定性。方法检出限 (MDL) 根据 EPA CFR-2011-40 测定（同一天内由同一分析人员进行 10 次分析，MDL = 学生 t 因子 × 标准偏差）。计算得出所有组分的 MDL 均低于 2 ppm。其中，最关键组分氧气的 MDL 为 0.3 ppm，表明该解决方案适用于氧气检测，完全满足 SAE J2719 中规定的 5 ppm 限值要求。必须指出，由于标准气体中氦气、氩气、氮气和甲烷的浓度相对较高，采用此 MDL 评估方法可能导致计算结果偏高，但所得 MDL 值仍可指示该方法所能达到的检测能力水平。

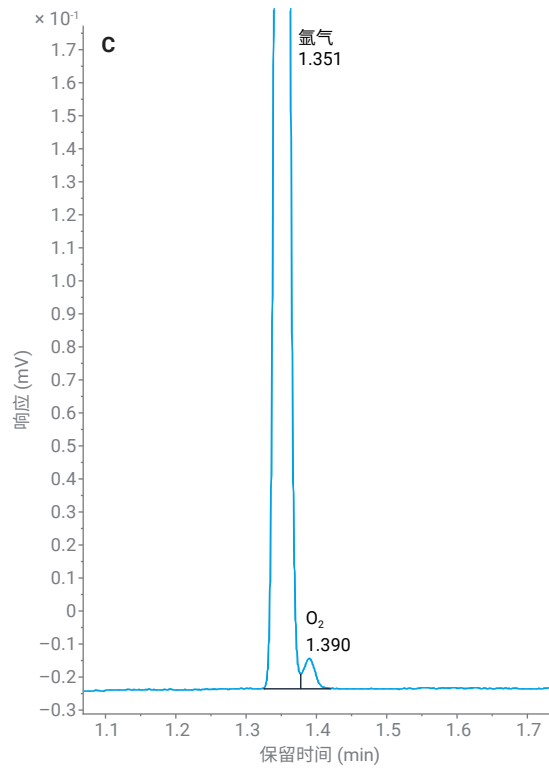
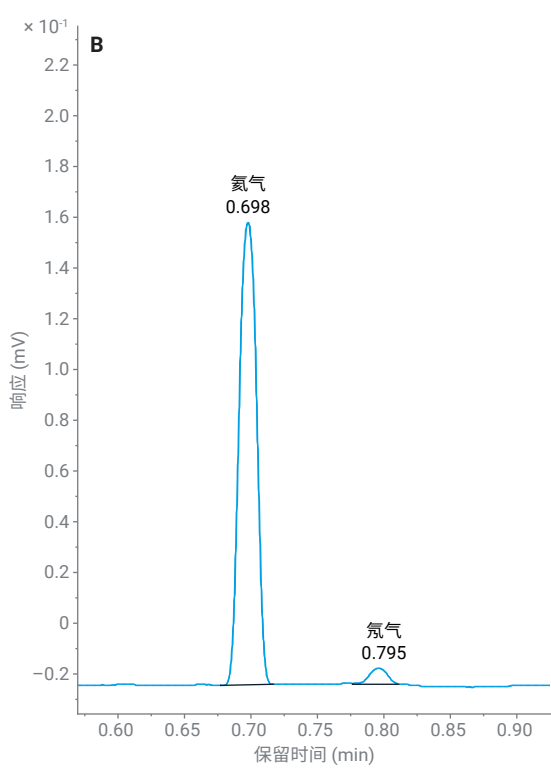
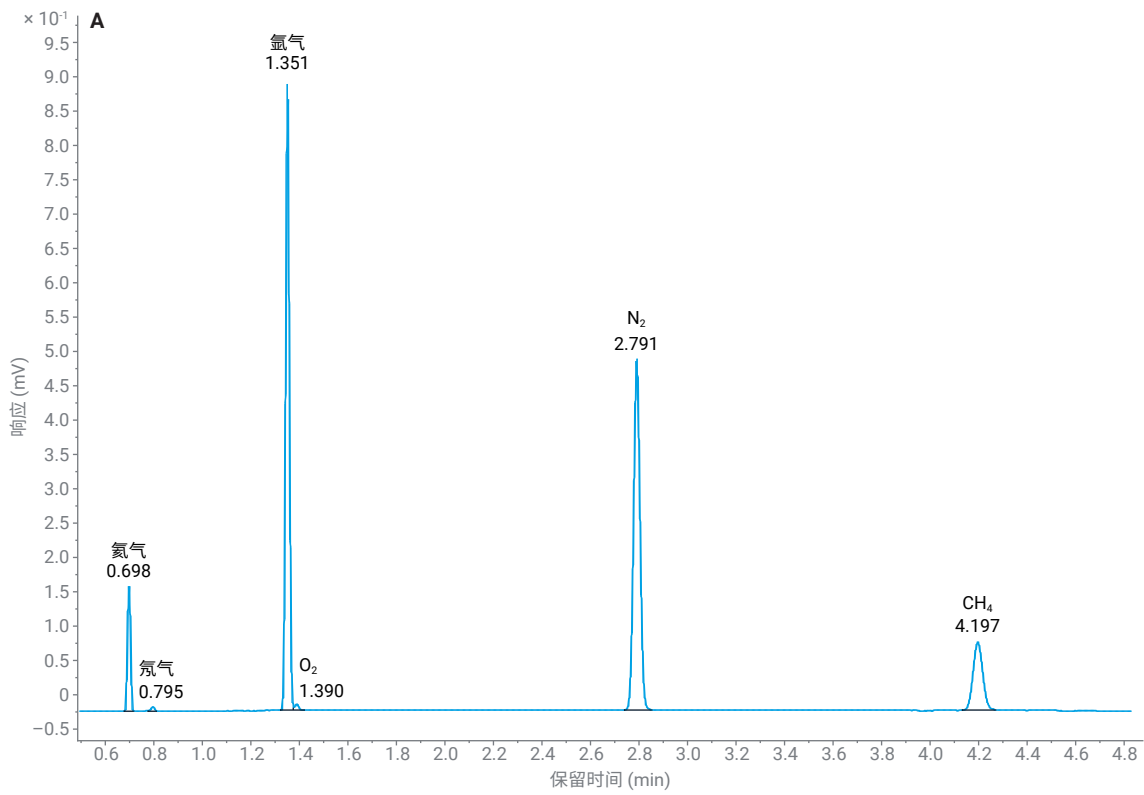


图 1. (A) 含五种 300 ppm 杂质的氢气校准气体在 20 m MS5A 通道上的色谱图。(B) 氦气/氖气和 (C) 氩气/氧气的局部放大图

表 4. 方法验证结果汇总

组分	标准浓度 (ppm)	回收率 (%)	MDL (ppm)	重复性 (%)	实验室内精密度 (%)	规格限值 (ppm)*
He	277.4	99.9	1.6	0.12	0.23	300
Ar	284.9	99.8	0.3	0.04	0.31	300
O ₂	4.637	98.6	0.3	1.80	2.2	5
N ₂	298.2	100.1	0.8	0.19	0.27	300
甲烷	98.57	99.6	1.8	0.40	0.37	100

* SAE J2719

结论

Agilent 990 微型气相色谱仪搭配单根 20 m 直型分子筛色谱柱，并以氢气为载气，能够准确检测氢气中的特定永久性气体杂质 (He、Ar、O₂、N₂、CH₄)，完全满足 SAE J2719 及其他类似 UHP 氢气质量标准的要求。其中，对于关键组分氧气，能够在规定的 5 ppm 限值以下实现可靠检测。所有组分均获得了卓越的精密度和准确度，且单次分析仅需五分钟，每小时可完成 10–12 次分析。但需注意，如需检测 SAE J2719 中列出的其他组分（如氦气或 CO/CO₂），则需采用其他分析设备。

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

DE-011065

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, 2025
2025 年 12 月 3 日, 中国出版
5994-8830ZHCN

致谢

本应用简报中所述的方法开发工作由 Bureau Veritas Fuels (Edmonton, Alberta, Canada) 完成。

我们谨此感谢 Senia McPherson、Tony Woo、Justin Sharun、Ash Dixit、Christopher Kelly、Aaron Gatzke 以及 Bureau Veritas Fuels 埃德蒙顿氢气分析团队的贡献。

参考文献

1. Bu, T. Hydrogen Impurity Analysis Using the Agilent 990 Micro GC (使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析氢气杂质), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 **5994-2138EN, 2020**
2. Bajja, M.; van Loon, R., 永久性气体分析 — 使用配备 MolSieve 5Å 色谱柱的 Agilent 490 微型气相色谱仪分离氦气和氧气, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 **5990-8700CHCN, 2011**
3. Van Loon, R. Permanent Gas Analysis-Separation of Helium, Neon and Hydrogen a MolSieve 5Å Column using the Agilent 490 Micro GC (永久性气体分析 — 使用配备 MolSieve 5Å 色谱柱的 Agilent 490 微型气相色谱仪分离氦气、氖气和氢气), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 **5990-8527EN, 2011**