

工业氢气中微量氧气、氩气分析

SYS-GC-016

摘要： 本文采用 GC-2030 气相色谱仪，TCD 检测器，一次进样实现工业氢气中 O₂、Ar、N₂ 的分析，分析时间 8 min 以内，1 mL 进样最低检出限可达 35 ppm，连续六次进样，峰面积重复性 RSD% 均小于 1，仪器表现出良好的稳定性和灵敏度，均优于 GB/T 3634.1-2006 的分析需求，且采用十通阀加反吹设计避免水分等重组分对 MS-13X 分析筛色谱柱的影响，一次进样也避免重复操作造成的误差及人工浪费，该装置也可用于管道冲洗氮气中微量 O₂ 的分析。

关键词： 气相色谱仪 工业氢气 工业氮气 氧气 氩气

氢气作为一种优质能源，其高效、清洁、可持续发展的特性成为新能源的重点发展方向，被视为 21 世纪最具发展潜力的清洁能源，广泛的应用于工业、交通运输、建筑、电力等四个领域。

氢气来源广泛，常规的化石燃料制氢及工业副产气制氢已经非常成熟；可再生能源制氢和水电解制氢及变压吸附提纯氢等制氢技术与装备发展日趋完善。不同来源的氢气纯度差距较大，应用领域也有差别，工业氢气一般要求纯度 99%-99.95% 之间，汽车用氢气纯度要求大于 99.97%，电子级别氢纯度基本都高于 99.999%，且不同用途对其中杂质的控制也不同。

工业氢气纯度的检测需要参考 GB/T 3634.1-2006 主要对其中的 O₂、Ar+N₂ 等指标进行分析。但是根据标准存在两方面的问题，第一：需要前后两次进样完成上述 3 种物质的分析，第二：无反吹操作，分子筛色谱柱容易受到损害。为了满足工业氢气中三种主要组分的分析，岛津经过独特的流路设计，一次进样即可完成上述三种物质的分析，且分析时间控制在 8 min 以内，连续 6 次进样 RSD% 均小于 1，达到很好的稳定性，添加反吹步骤提高色谱柱耐用性，给分析带来极大的便利。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2030

1.2 分析条件

进样：气体十通阀 定量环 1 mL

色谱柱：Porapak-N 80/100 mesh 1.0M

MS-13X 80/100 mesh 2 m

5%Pd Alumina 3.2 x 2.1 mm x 0.1M

载气：高纯 H₂ 纯度 > 99.9995%

APC1 (He): 300 kPa

APC2 (He): 200 kPa

柱箱温度：60°C

TCD 温度：100°C

桥电流：80 mA

1.3 取样及进样系统

1.3.1 取样系统：

专用高压取样钢瓶及瓶头阀，1/16 英寸不锈钢管。

1.3.2 进样系统：

自动十通进样阀；1 mL 定量环

1.4 标准气体信息

标准气体由大连大特气体有限公司生产。气体混标浓度见表 1。

表 1 工业氢气中各组分含量表 (%)

序号	组分	浓度	组分	组分	浓度
1	H ₂	余	3	Ar	0.102
2	O ₂	0.200	4	N ₂	0.101

■ 结果与讨论

2.1 标样色谱图

待测标准样品钢瓶连接好完全置换 6 次，按上述分析条件分析。一次进样完成 O₂+Ar、N₂、Ar 的分析，典型谱图见图 1，组分信息如表 2 所示。

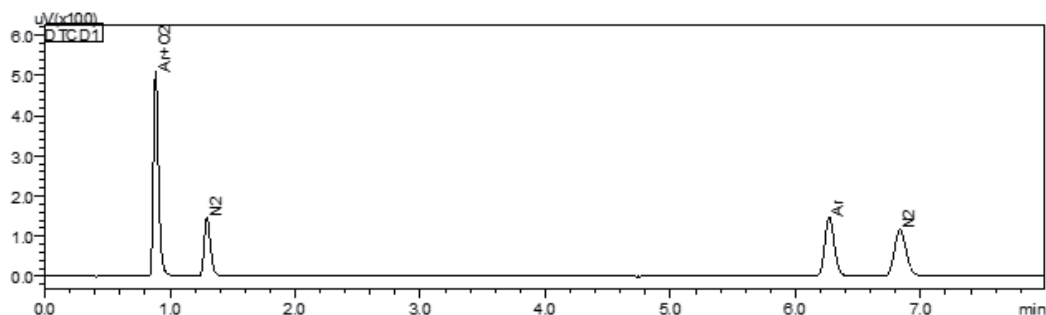


图 1 工业氢气典型谱图 (TCD)

表 2 工业氢气中 O₂、N₂、Ar 组分信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	氧气	Oxygen	7782-44-7	0.883
2	氩气	Argon	7740-37-1	6.270
3	氮气	Nitrogen	7727-37-9	1.295

注：O₂ 和 Ar 在 13X 分析筛出峰时间一致，0.883 min 实际为 O₂+Ar 合峰。

2.2 重复性及检出限

通过对表 1 混合标气进行连续 6 次的重复性测试，峰面积 RSD 均小于 1%，组分重复性良好。

样品分析时，样品同时进入上下两个通道，通过色谱配置的平衡开关阀自动控制，调节两个定量环进样时间，前通道 O₂+Ar 合峰出现，后通道经脱氧管 Ar 单独出峰。前后通道数据差值即为 O₂ 的含量。

表 3 工业氢气中杂质重复性 (n=6) 及检出限

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)	检出限 (%)
		1	2	3	4	5	6		
1	O ₂ +Ar	1484	1483	1490	1488	1491	1485	0.21	0.0030
2	N ₂	521	508	509	508	508	511	0.97	0.0034
3	Ar	790	787	789	787	782	786	0.36	0.0034

■ 结论

本文使用岛津最新型 GC-2030 气相色谱仪，结合高灵敏度 TCD 检测器、十通阀加反吹及平衡阀设计、专用微量氧脱氧柱，一次进样实现工业氢气中 O₂、Ar、N₂ 的分析，分析时间 8 min 以内，1 mL 进样 TCD 无需前级放大，最低检出限可达 35 ppm 以内，且连续 6 次进样，峰面积重复性 RSD% 均小于 1，仪器表现出很好的稳定性和灵敏度，完全可以满足 GB/T 3634.1-2006 的分析需求。且十通阀加反吹设计避免水分等重组分对分析筛色谱柱的影响，一次进样也避免了重复操作造成的误差及人工浪费。该装置也可用于管道冲洗氮气中微量 O₂ 的分析需求。

