

# 气相色谱（PDHID 检测器）测定高纯氢气中杂质含量

## SYS-GC-022

**摘要：** 本文利用搭载高灵敏度、通用型脉冲放电氦离子化检测器（PDHID）的岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪，建立了高纯氢气中杂质的测定方法。该方法采用夹套吹扫型气体十通阀进样，利用多阀组合切割技术，放空大量氢气对检测的干扰，一次进样即可实现高纯氢中微量或痕量氧、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等杂质的准确测定；方法稳定灵敏，除氧气外的其他杂质计算检出限 < 10 ppb；重复性良好，峰面积 RSD% 均 < 3.5%。方法简便易操作，分析时间短，可广泛应用于化工企业、加氢站的高纯氢气质量检测。

**关键词：** 气相色谱仪 PDHID 检测器 高纯氢气

### 技术特点：

- ❖ 采用三阀与四根填充柱组合，一次进样可实现高纯氢气中微量或痕量杂质高效分离无干扰。
- ❖ 岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪结合 PDHID 对氢气中杂质测定灵敏度高，检出限低于 10 ppb。

氢气作为一种重要的原料和能源，广泛用于石油化工、电子、冶金、食品、浮法玻璃、精细有机合成、航空航天等领域。氢气来源广泛，从工业副产氢、化工原料制氢和化石能源制氢到绿色的电解水制氢，可生产出满足不同需求质量的产品。由于氢气纯度直接影响装置能耗和产品质量，因此工艺上总希望能使用更高纯度的氢气。

近年来，为实现“碳达峰”、“碳中和”的目标，中国政府大力扶持氢能源、氢燃料电池汽车产业的发展以及充电、加氢站等设施建设，这进一步激发了市场对高纯氢气的需求。关于氢气纯度的检测，特别是对高纯氢、超高纯氢的质量分析日益成为热点。

通过配置热导检测器（TCD）和镍转化炉加氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱传统分析检测方案，已不能满足更低含量杂质的检测要求，而脉冲放电氦离子化检测器（PDHID）作为一种通用型的高灵敏度检测器，其实际应用变得愈加广泛。

本文采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪 PDHID，建立了高纯氢气中杂质的测定方法。一次进样后即可准确定量检测高纯氢中氧、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等杂质，完全符合 GB/T 3634.2-2011、GB/T 37244-2018 和 GB/T 16942-2009 的要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪

### 1.2 测定原理

气体样品通过阀箱入口，经由 PB 阀控制，进入夹套吹扫型十通气体进样阀的两个定量环，其后分别与两个六通阀相连。通过时间程序控制载气先将一个定量环中的样品导入预分离柱 ShinCarbon ST，样品中大量氢气被六通阀放空，O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 被切割进入分析柱 Molecular Sieve 13X 分离，之后载气将另一个定量环中的样品导入预分离柱 Porapak N，通过另一个六通阀将样品中的 CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 切割进入分析柱 Porapak N 继续分离，其余组分被放空，最终所有杂质均进入 PDHID 检测。



表 1 高纯氢标气各组分浓度

No.	中文名称	浓度 (μL/L)
1	氧	10.43
2	氮	4.56
3	一氧化碳	4.93
4	甲烷	5.02
5	二氧化碳	5.07
6	乙烯	4.92
7	乙烷	4.95
8	乙炔	4.84

## 2.2 样品制备

使用高压钢瓶采集的氢气气体样品，直接连接色谱仪器进气口，打开阀门并调节适宜的压力后，按设定程序自动进样分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准气体的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3、1.4 的条件分析标准气体，一次进样，实现标气中 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的分离 PDHID 检测，高纯氢标准气体分析色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

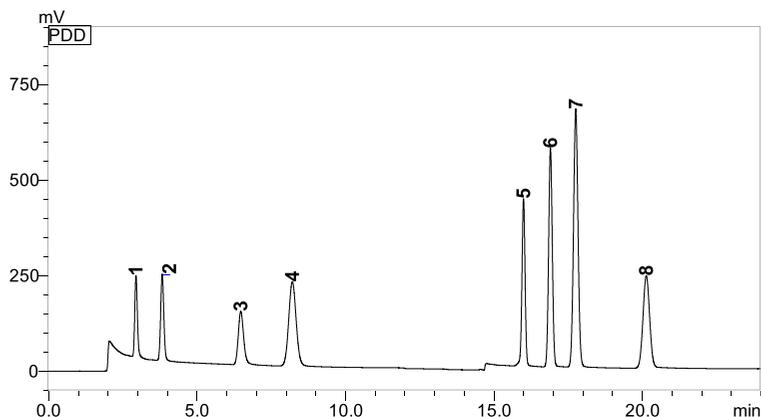


图 1 高纯氢标准气体色谱图

表 2 标准气体各组分的名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氧气	Oxygen	7782-44-7	2.959
2	氮气	Nitrogen	7727-37-9	3.841
3	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	6.488
4	甲烷	Methane	74-82-8	8.226
5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	16.013
6	乙烯	Ethylene	74-85-1	16.919
7	乙烷	Ethane	74-84-0	17.771
8	乙炔	Acetylene	74-86-2	20.147

### 3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 标样连续进样 3 次，考察仪器的重复性，测定结果列于表 3 中。根据标准样品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 3 所示。

表 3 标准气体各组分的峰面积重复性 RSD% (n=3)

No.	组分名称	峰面积 RSD (%)	检出限 (nL/L)
1	氧气	3.49	13.1
2	氮气	0.35	5.2
3	一氧化碳	0.37	9.2
4	甲烷	0.11	5.9
5	二氧化碳	0.51	3.0
6	乙烯	0.60	2.2
7	乙烷	0.40	1.9
8	乙炔	0.56	5.2

### ■ 结论

本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪结合 PDHID 检测器建立了高纯氢气中杂质的测定方法。该方法采用夹套吹扫型气体十通阀进样，利用多阀组合切割技术，放空大量氢气，消除对微量组分造成的检测干扰，实现一次进样即可对高纯氢中微量或痕量氧、氮、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烯、乙烷和乙炔等杂质的准确测定。方法灵敏度高，除氧气外的其他杂质检出限 < 10 ppb；重复性良好，分析结果 RSD% < 3.5%，完全能满足现行 GB/T 3634.2-2011、GB/T 37244-2018 和 GB/T 16942-2009 标准的要求。方法简便易操作，分析时间短，可广泛应用于化工企业、加氢站的高纯氢气质量检测。

岛津应用云

