

气相色谱法测定光解水气体产物氢气

GC-141

摘要：本文介绍了岛津气相色谱仪 GC-2014 在光解水制氢中的运用，对产物氢气进行定性定量分析。该方法 TCD 检测器分析 H_2 ，灵敏度高，方法检出限为 2.3ppm；重复性 $RSD\% < 2\%$ ，是催化评价的可靠手段。

关键词：气相色谱仪 热导检测器 TCD 光解水 氢气

光解水制氢技术始自 1972 年，由日本东京大学 Fujishima A 和 Honda K 两位教授首次报告发现 TiO_2 单晶电极光催化分解水从而产生氢气这一现象，从而揭示了利用太阳能直接分解水制氢的可能性，开辟了利用太阳能光解水制氢的研究道路。随着电极电解水向半导体光催化分解水制氢的多相光催化 (heterogeneous photocatalysis) 的演变和 TiO_2 以外的光催化剂的相继发现，兴起了以光催化方法分解水制氢 (简称光解水) 的研究，并在光催化剂的合成、改性等方面取得较大进展。

一般分为不带进样单元和带进样单元两种光解水制氢装置。在真空条件下，不同的催化剂种类和晶体类型、光强度、光照时间等因素会导致产氢速度和产氢量的不同。取一定量的气体产物注入气相色谱仪，色谱响应值与标准物质的保留时间和标准曲线比对后得到氢气量。根据产氢量的情况对催化进行评价。

本文分别对不带进样单元的光解水制氢装置离线分析产氢量和带进样单元的光解水制氢装置在线分析产氢量的情况进行了介绍。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪：SYSTEM GC-2014

1.2 不带进样单元的光解水制氢装置离线分析

从左到右依次为光催化装置 (无进样单元)、手动气密针 (带锁扣) 和系统气相。使用气密针在光催化手动取样，样品锁住在气密针里，通过系统气相的进样口，手动进样分析，如下图所示。样品经过预柱预分离， H_2, O_2 进入到 MS-13X 进行分离，其他组分通过 CC-1 进行放空，如下图 1 所示。



无进样单元光催装置



手动气密针



SYSTEM GC-2014

1.2.1 仪器流路图

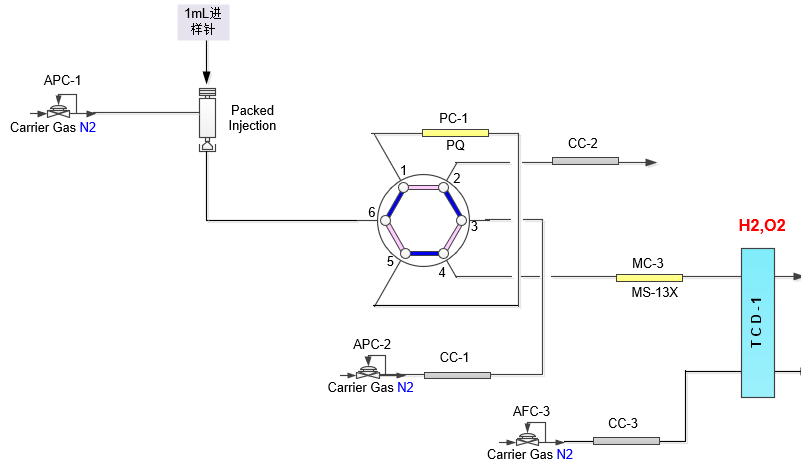


图 1 无进样单元手动进样系统流路图

1.3 带进样单元的光解水制氢装置在线分析

从左到右依次为光催化装置（进样单元）和系统气相，如下图所示。催化反应后的气体，通过切换光催化的六通阀，由气相色谱的载气把样品带到进样口，样品经过预柱预分离，H₂、O₂ 进入到 MS-13X 进行分离，其他组分通过 CC-1 进行放空，如下图所示。



有进样单元光催装置（类型 I）



有进样单元光催装置（类型 II）



SYSTEM GC-2014

1.3.1 仪器流路图

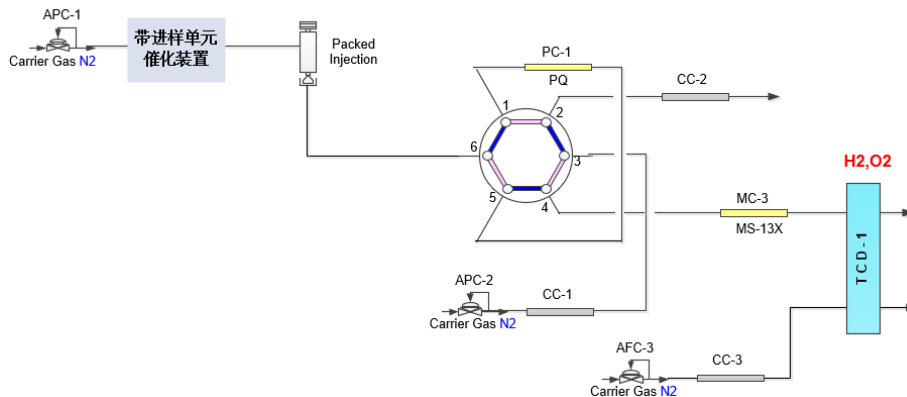


图 2 有进样单元手动进样系统流路图

1.4 分析条件

进样方式：手动气密针 1ml
 或者进样单元 1ml 定量环
 进样口温度：150°C
 柱温程序：恒温 60°C
 TCD 温度：100°C

TCD 电流：(-) 80mA
 阀箱温度：60°C
 色谱柱：Poropak Q 80/100mesh 1.0m
 MS-13X 80/100mesh 3.0m

1.5 色谱自动反吹阀事件

表 1 色谱自动反吹阀事件表

时间 (分钟)	设备	事件	设定值
1.0	继电器	继电器 91	1
5.00	继电器	继电器 91	0

■ 结果讨论

2.1 标样色谱图

光催化装置真空处理合格，色谱用载气氮气置换后向催化装置注入 2ml 纯氢气，不开光源。采样进入气相色谱，按上述分析条件分析，典型色谱图见图 3。

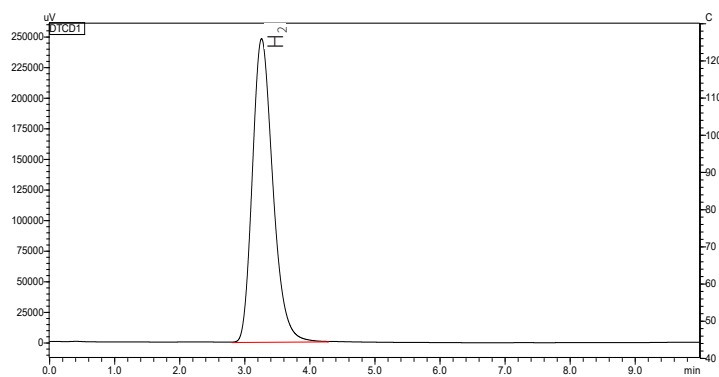


图 3 2ml H₂ 色谱图

表 2 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	CAS	保留时间 (min)
1	H ₂	1333-74-0	3.46

2.2 仪器性能验证

四川中测标物科技有限公司提供的标气：H₂ 1000ppm, N₂ 平衡气。取标准气体 1mL 直接进入仪器，连续进样 3 次，考察仪器的重复性。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 3 所示。

表 3 H₂ 峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (ppm)
1	H ₂	1.70	2.3

2.3 标准曲线及线性相关系数

遵循 2.1 操作步骤分别向催化装置注入不同体积的纯氢气并记录下对应的色谱信号响应值。以反应装置内氢气总体积数量为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。标准曲线如图 4 所示，线性方程及相关系数见表 4。

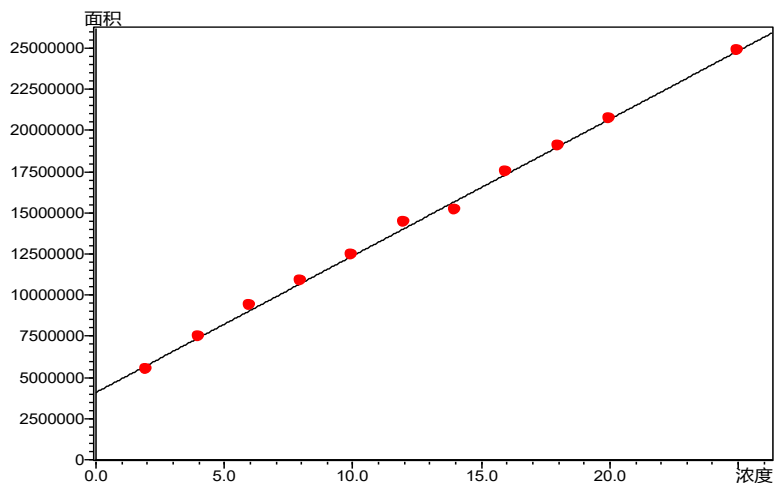


图 4 H₂ 标准曲线

表 4 H₂ 线性方程及相关系数

催化装置内 H ₂ 体积 mL	TCD 峰面积 uv.s	线性方程	相关系数 (R)
2.0	5452687	Y = aX + b	R = 0.9991
4.0	7417043	a = 829881	
6.0	9382898	b = 4.08970e+006	
8.0	10819388		
10.0	12431412		
12.0	14371272		
14.0	15136071		
16.0	17432747		
18.0	19008113		
20.0	20718714		
25.0	24850299		

2.4 实际样品

按正常的光催化制氢步骤进行试验，每光照一小时取样分析产氢量。连续七个小时，并把所测得谱图放在一起比较，光照时间—产氢量叠加谱图见图 5。

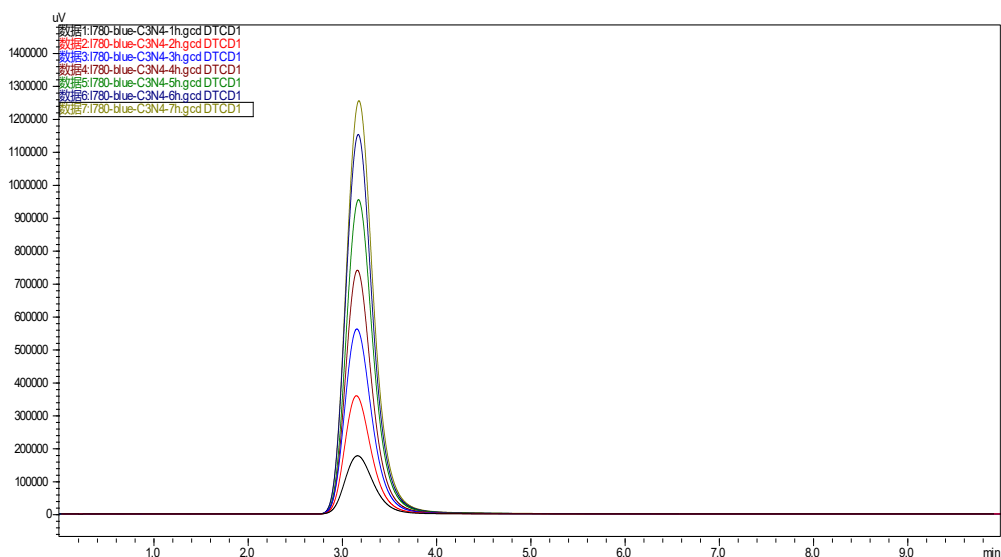


图 5 光照时间—产氢量对比图

■ 结论

本方法采用岛津气相色谱仪 GC-2014 分析光解水制氢产物氢气，具有分析时间短、灵敏度高、操作简便、结果直观等特点。气相色谱采用预分离柱、主分离柱和反吹阀组合的模式可以避免催化系统中水蒸气对分子筛类主分离柱的不良影响，减少了由于样品水分引起的色谱柱老化次数，提高了仪器的使用率。

岛津应用云

