

# 气相色谱法分析光催化 CO<sub>2</sub> 还原产物

## GC-142

**摘要：** 本文采用岛津 GC-2014 气相色谱仪建立了分析光催化 CO<sub>2</sub> 还原产物的测定方法。该方法灵敏度高，TCD 检测器分析 H<sub>2</sub>，方法检出限为 2.3ppm；FID 检测器分析 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，方法检出限为 0.01ppm；重复性 RSD%<3%。可离线取样分析亦可在线分析，被广泛使用到材料催化表征等系统中。

**关键词：** 气相色谱仪 光催化 热导检测器 TCD 氢火焰离子化检测器 FID

自工业革命以来，由于人类活动排放了大量的二氧化碳等温室气体，使得大气中温室气体的浓度急剧升高，结果造成温室效应日益增强。大气温室效应的不断加剧导致全球气候变暖，产生一系列当今科学不可预测的全球性气候问题。如冰川融化，海平面上升等，全球数千万人的生活将会面临危机，甚至产生全球性的生态平衡紊乱，最终导致全球发生大规模的迁移和冲突。因此，降低大气中的二氧化碳浓度势在必行。

利用光催化材料进行光催化还原 CO<sub>2</sub> 为碳氢化合物是解决温室效应及能源问题的一条有效途径。光催

化还原 CO<sub>2</sub> 反应中具有产物选择性高和催化产率高的催化剂是光催化还原技术的关键，是科研人员努力的方向。

本文采用岛津 GC-2014 系统气相，建立了光催化二氧化碳还原产物的分析方法，分别对不带进样单元的光催化装置离线分析产物和带进样单元的光催化装置在线分析产物的情况进行了介绍。可用于监控反应过程，计算产率。该方法简单、实用，灵敏度高，可广泛用于催化系统的过程控制。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津气相色谱仪：SYSTEM GC-2014

### 1.2 不带进样单元的光催装置离线分析

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<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 进入到 MS-13X 进行分离，TCD 检测 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>，FID1 检测 CH<sub>4</sub>, CO；其他碳二烃类通过反吹进入 PN 柱分离 FID2 检测。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 仪器流程图

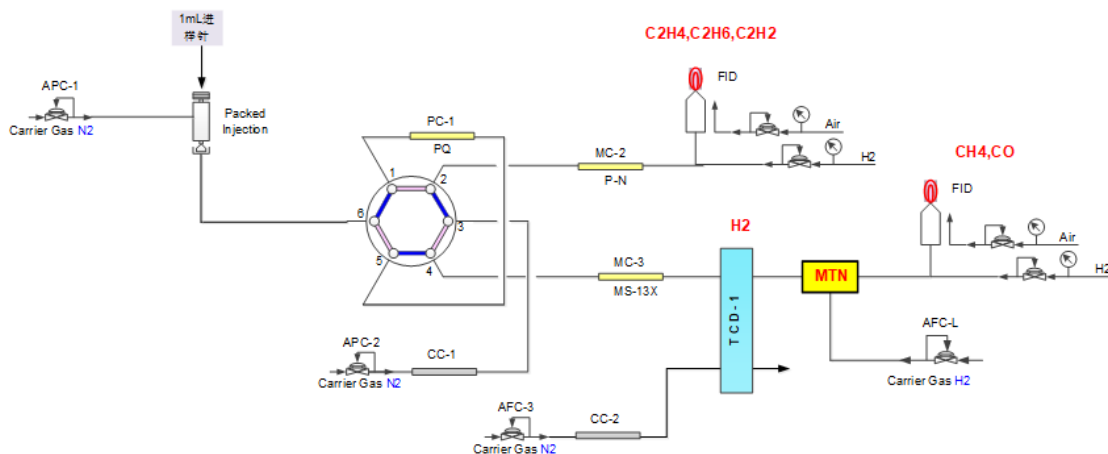


图 1 光催化 CO<sub>2</sub> 还原无进样单元手动进样系统流程图

### 1.3 带进样单元的光催化装置在线分析

从左到右依次为有进样单元的光催化装置（类型 I）、有进样单元的光催化装置（类型 II）和系统气相，如下图所示。催化反应后的气体，通过切换光催化的进样阀，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，H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 进入到 MS-13X 进行分离，TCD 检测 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>，FID1 检测 CH<sub>4</sub>, CO；其他碳二烃类通过反吹进入 PN 柱分离 FID2 检测。如下图 2 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-142

### 1.3.1 仪器流程图

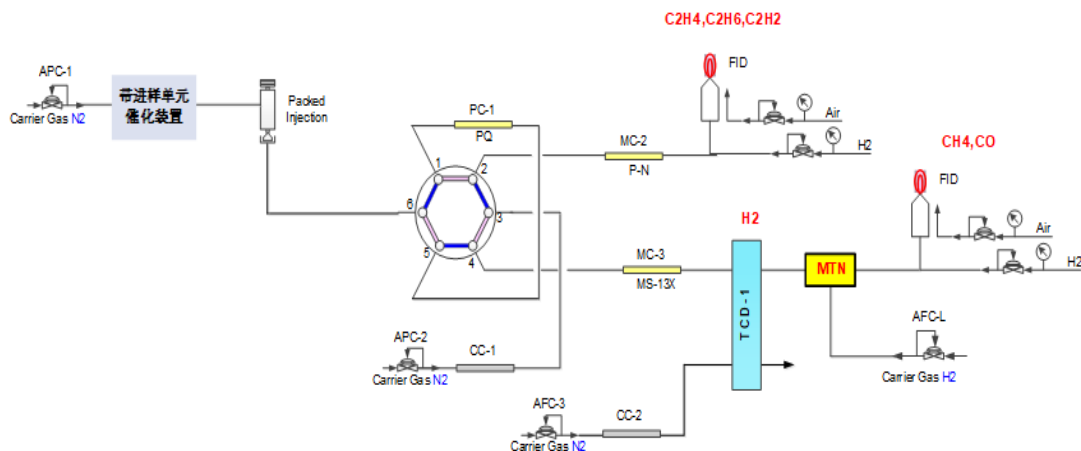


图 2 光催化 CO<sub>2</sub> 还原有进样单元系统流程图

### 1.4 分析条件

柱温程序：60°C (11 min)

MTN 温度：300°C

FID1 温度：150°C

FID2 温度：150°C

TCD 温度：150°C , 80mA

进样口温度：150°C

进样方式：手动气密针 1ml

或者进样单元 0.6-1.0ml 定量环

阀箱温度：60°C

色谱柱：Poropak Q 80/100mesh 1m

Poropak N 80/100mesh 3m

MS-13X 80/100mesh 3m

## ■ 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

由四川中测标物科技有限公司提供的标气 (μL/L): H<sub>2</sub> 1000ppm, O<sub>2</sub> 2000ppm, CH<sub>4</sub> 100ppm, CO 1000ppm, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 100ppm, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 100ppm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 50ppm, N<sub>2</sub> 平衡气。制作标准曲线。

### 2.2 样品制备

根据催化装置的不同按照图 1 或者图 2 所示, 连接催化系统, 根据需要进行分析。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标气的色谱图

按照 1.4 分析标准气体, 一次进样, 同时使用三个检测器 TCD-1(热导检测器), FID-1(氢火焰离子化检测器), FID-2 分析样品。MTN(甲烷转化炉), 把微量的 CO 转化为 CH<sub>4</sub> 后, 由 FID-1 检测。

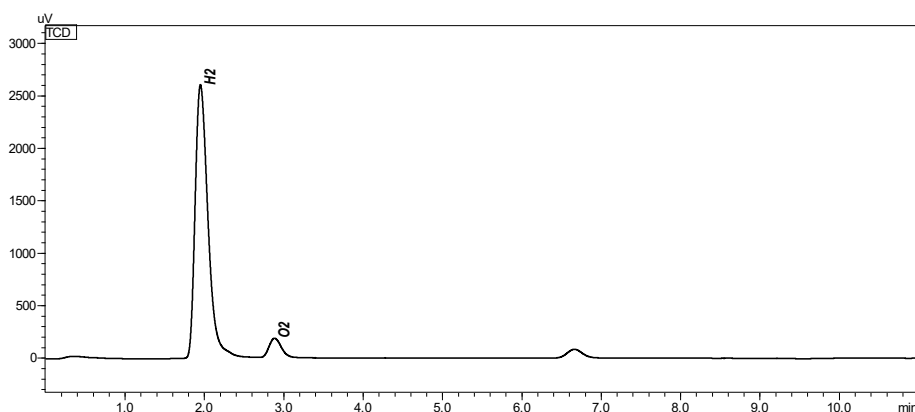


图 3 TCD-1 色谱图

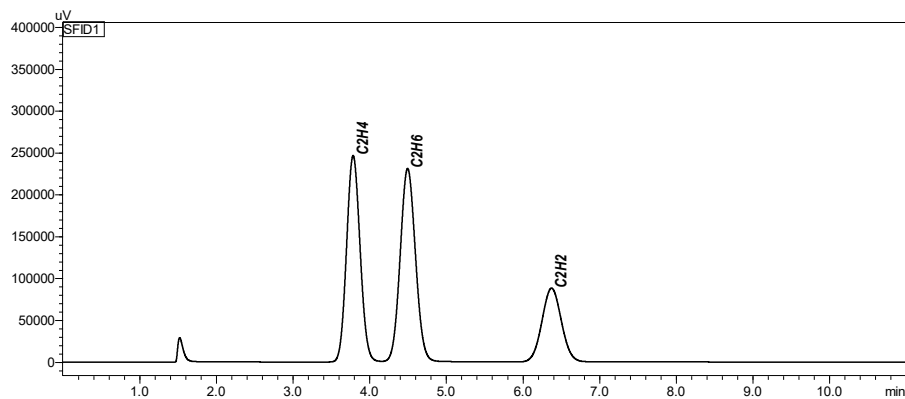


图 4 FID-1 色谱图

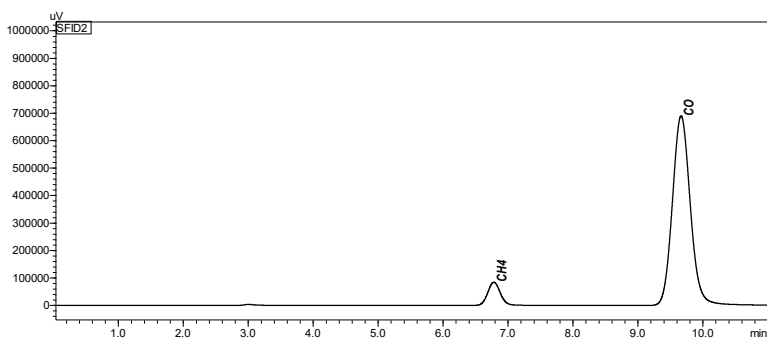


图 5 FID-2 色谱图

表 1 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 <sub>2</sub>                | 1333 - 74 - 0 | 1.954      |
| 2   | O <sub>2</sub>                | 7782 - 44 - 7 | 2.888      |
| 3   | CH <sub>4</sub>               | 74-82-8       | 6.785      |
| 4   | CO                            | 630 - 08 - 0  | 9.668      |
| 5   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 74 - 85 - 1   | 3.787      |
| 6   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 74 - 84 - 0   | 4.499      |
| 7   | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 74 - 86 - 2   | 6.377      |

### 3.2 实验重复性和检出限

标样连续进样 3 次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表 2。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 2 所示。

表 2 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

| No. | 中文名称                          | 面积 RSD% | 检出限 (ppm) |
|-----|-------------------------------|---------|-----------|
| 1   | H <sub>2</sub>                | 1.70    | 2.3       |
| 2   | O <sub>2</sub>                | 2.60    | 72        |
| 3   | CH <sub>4</sub>               | 2.42    | 0.05      |
| 4   | CO                            | 1.81    | 0.06      |
| 5   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 1.85    | 0.01      |
| 6   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 1.90    | 0.01      |
| 7   | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.82    | 0.01      |

## 结论

本文利用岛津 GC-2014 系统气相建立分析光催化 CO<sub>2</sub> 还原产物。该方法简单、实用，单阀多柱、多检测器系统，一次进样可以同时完成永久性气体和轻烃分析。使用气密针取样，进样重复性与操作人的手法有关系，重复性 RSD 一般 <3%；使用催化装置自带的进样单元进样重复性更优越。此套系统使用广，可以满足不同的催化反应需求，不受物理位置的限制，可以广泛用于催化系统分析。

岛津应用云

