

# 气相色谱法测定二氧化碳电催化中产物

## GC-211

**摘要：** 本文使用岛津气相色谱仪 GC-2014、三阀三柱分离技术、甲烷转化炉 (MTN) 和 FID 串联 TCD 检测器，建立了测定电催化气体中微量，常量一氧化碳和 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 的分析方法。阀切放空技术的使用避免了高浓度一氧化碳进入转化炉，影响分离和检测；本方法具有重复性和灵敏度良好，分析时间短，操作简单等特点。

**关键词：** 气相色谱仪 电催化 一氧化碳 二氧化碳

能源短缺和环境污染是人类社会发展面临的最严峻的问题。当前世界的能源消耗仍以化石能源为主。CO<sub>2</sub> 化学转化对碳资源利用、2030 年碳达峰和 2060 年碳中和目标的实现有着非常重要的意义。将 CO<sub>2</sub> 化学转化为有用资源的探索已进行多年，光催化和电催化 CO<sub>2</sub> 还原可以利用可再生的光能和电能驱动 CO<sub>2</sub> 还原反应，实现完整的碳循环，从而受到广泛的关注。

与光催化相比，电催化具有动力学上的优势，还原产物选择性高，产物中 CO 的含量更高，烃类的碳数更高，这就对色谱分析提出了更高的要求。

通常，应对光催化的色谱分析，岛津方案用一个十通阀，连接两个 FID, 一个 TCD。其中一个 FID 连接转化炉用于分析微量 CO、CH<sub>4</sub>, 一个 FID 用于分析 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, TCD 用于分析常量的 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>。此方案性价比高，能够满足众多的光催化客户。

本文讨论的气相色谱分析方法在上述分析要求的基础上增加了高浓度的 CO, 更高的碳数烃分析要求。增加了放空阀，用于放空高浓度的 CO, 增加了烃类毛细系统，用于分析高碳数烃。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2014

### 1.2 分析条件

载气：Ar，纯度 ≥ 99.999%

柱温程序：60°C (6.5min) \_10°C /min-  
130°C (3.5min)

MTN 温度：350°C

FID 温度：200°C

进样方式：自动阀，定量环

PC-1: Porapack-N 3.2 mm x 2.1 mm x 1.0 M

备注：PC 为预柱，MC 为分析柱

SPL: 82.8KP

APC-1: N<sub>2</sub> 392 kPa

APC-2: N<sub>2</sub> 265 kPa

APC-3: N<sub>2</sub> 312 kPa

MTN 补氢: H<sub>2</sub> 15 mL/min

MC-1: HP-PLOT Al/S 0.53 mm x 15 μm x 30 m

MC-2: MS-13 x 3.2 mm x 2.1 mm x 3.0 M

## ■ 标准样品

标准气体如下表 1，由大连大特气体有限公司生产。

表 1 混合标气含量表 (μL/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	氢气	1000	8	正丁烷	100
2	一氧化碳	10000	9	乙炔	100
3	甲烷	200	10	反-2-丁烯	100
4	乙烷	200	11	正丁烯	100
5	乙烯	2500	12	异丁烯	100
6	丙烯	100	13	丙炔	100
7	异丁烷	100	14	CO <sub>2</sub> 背景	余

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标气色谱图

用 1.2 条件分析标准气体，色谱图见图

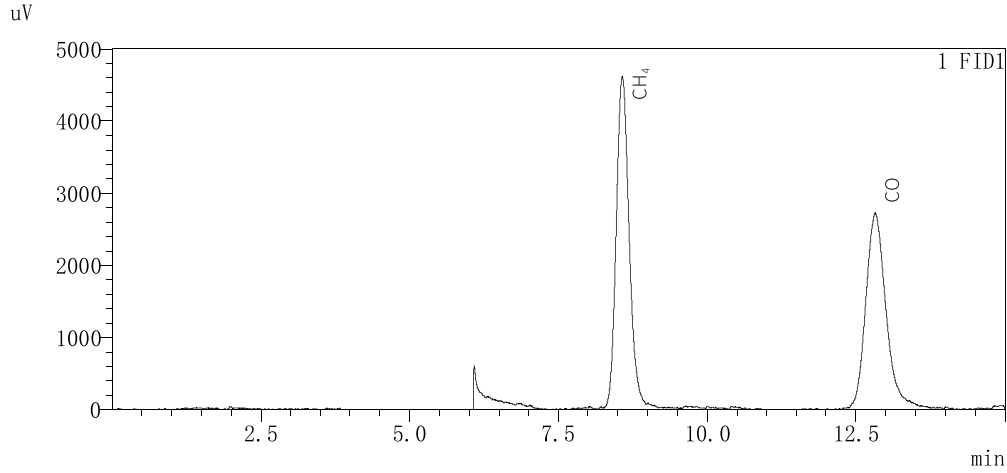


图 1 FID1 微量 CH<sub>4</sub>、CO 色谱图

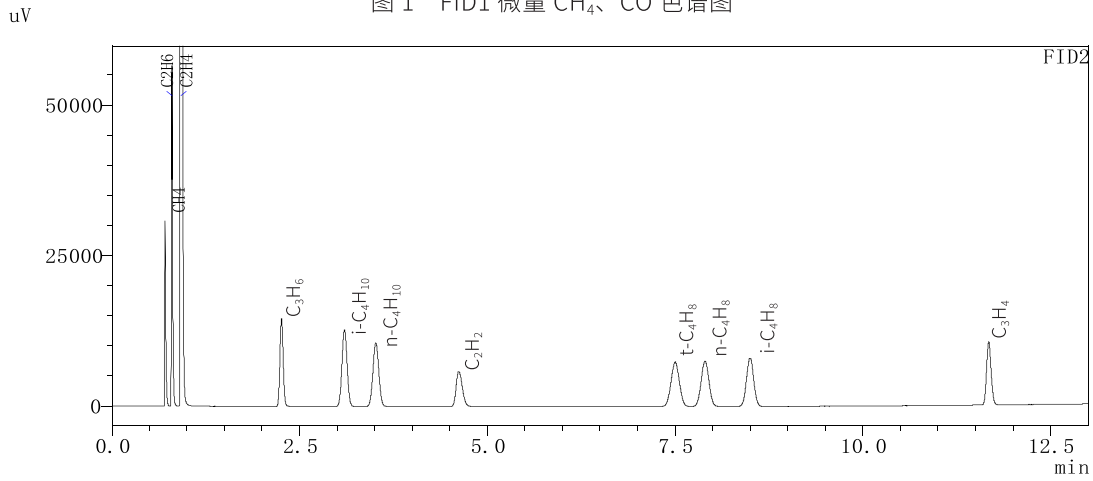


图 2 FID2 烃类色谱图

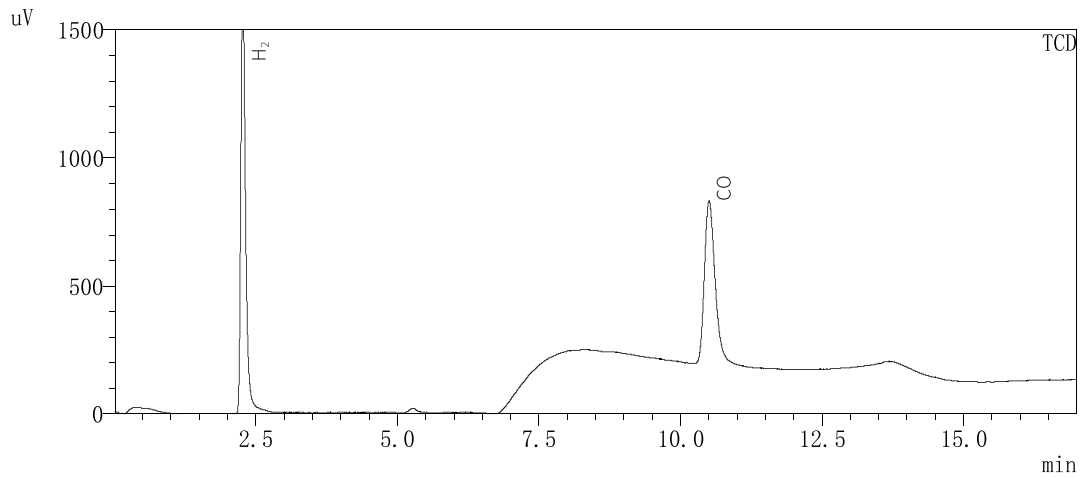


图 3 TCD 常量 H<sub>2</sub>、CO 色谱图

表 2 组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
1	氢气	hydrogen	1333-74-0	2.264
2	一氧化碳 (常量)	carbon monoxide	630-08-0	10.505
3	一氧化碳 (微量)	carbon monoxide	630-08-0	10.83
4	甲烷	carbon dioxide	124-38-9	0.707
5	乙烷	ethane	74-84-0	0.797
6	乙烯	ethylene	74-85-1	0.918
7	丙烯	propene	115-07-1	2.258
8	异丁烷	isobutane	75-28-5	3.094
9	正丁烷	Butane	106-97-8	3.514
10	乙炔	ethyne	74-86-2	4.643
11	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	7.511
12	正丁烯	1-butylene	106-98-9	7.903
13	异丁烯	2-methylpropene	115-11-7	8.494
14	丙炔	Propyne	74-99-7	11.659

### 3.2 实验重复性和检出限

以此标样连续进样 3 次, 考察仪器的重复性, 实验测定结果见表 2。根据标准气体浓度值, 计算气体组分的检出限, 如表 2 所示。

表 3 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	峰面积 RSD%	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	氢气	0.31	13
2	一氧化碳 (常量)	0.59	350
3	一氧化碳 (微量)	0.49	0.18
4	甲烷	0.28	0.13
5	乙烷	0.30	0.20
6	乙烯	0.30	0.20
7	丙烯	0.01	0.39
8	异丁烷	0.08	0.46
9	正丁烷	0.14	0.52
10	乙炔	0.39	0.99
11	反-2-丁烯	0.29	0.76
12	正丁烯	0.27	0.71
13	异丁烯	0.13	0.68
14	丙炔	0.21	0.58

## ■ 结论

本文建立了气相色谱仪测定电催化常中微量一氧化碳、常量一氧化碳的两种分析方法。分析结果表明：分析高浓度一氧化碳时，FID 转化炉能够完全放空，同时在 TCD 检测器上分析，分析微量一氧化碳时，能够在甲烷转化炉上分析。二氧化碳平衡气被系统反吹，也不会干扰到目标物的分离和检测，且目标物峰面积相对标准偏差优于 1.0%，FID 检测器检测限优于 1 ppm；TCD 检测器检测限优于 50 ppm，分离度好、灵敏度高，重复性好；可依据样品的特点选择合适的分析方法。

岛津应用云

