

气相色谱法分析光催化和电催化还原产物

GC-146

摘要： 本文采用岛津 GC-2014 气相色谱仪建立了分析光催化水解制氢和光催化 CO₂ 还原产物的测定方法。该方法灵敏度高，TCD 检测器分析 H₂，方法检出限为 12.89ppm；FID 检测器分析 C₂H₄，方法检出限为 0.2ppm；重复性好，低烃 RSD%<0.5%；该方法扩展性强，既可以分析分析光水解制氢，又可以在线分析光催化 CO₂ 还原产物。

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

面对日益枯竭的传统化石能源（如石油、煤、天然气等）以及日益加剧的环境污染问题，人类必须不断追求和发展新的可持续能源转换与储存体系。1972 年，Fujishima 在半导体 TiO₂ 电极上发现了水的光催化分解作用，开辟了半导体光催化新领域，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。

近年来，全球二氧化碳排放量的逐年增加，温室效应严重，对人类赖以生存的生态环境造成了严重威胁，因此二氧化碳的捕获、存储以及转化受到研究者的广泛关注。光催化 CO₂ 还原的产物，打破了传统的化学合成通过石油裂解获得所需的原料，避免了依赖

以化石燃料为基础的合成方式。在二氧化碳转化方面，利用传统化学方法还原二氧化碳需要同时消耗大量的能量和氢气，而采用光催化方法还原二氧化碳，可以在比较温和的反应条件一步直接获得一氧化碳 / 碳氢化合物和甲醇等高值化学品和液体燃料，表现出极具潜力的应用前景，当前已成为相关领域一个重要的研究热点。

本文采用岛津 GC-2014 系统气相，建立了光催化水解制氢和光催化 CO₂ 还原的方法，可以用于气态产物的在线分析和液相产物的手动进样分析。该方法简单、实用，灵敏度高，可广泛用于光催化系统中。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2014 气相色谱仪

1.2 催化反应装置

从左到右依次为电催化系统、光催化和系统气相。催化反应的气体，通过管路与阀进样口相连接。通过切换阀进样，载气把定量环中的样品带到预柱预分离，H₂,CH₄,CO 进入到 MS-13X 进行分离，其他组分反吹通过 PN 进行分离，如下图 1 所示。对于密闭空间产生的反应气，如下光催化装置，使用气体气密针取气，填充柱进样口进样分析。液相产物，通过分流不分流进样口，使用毛细管柱，可以分析里面的甲醇、乙醇等组分。



电催化装置



光催化装置



SYSTEM GC-2014

1.2.1 仪器流路图

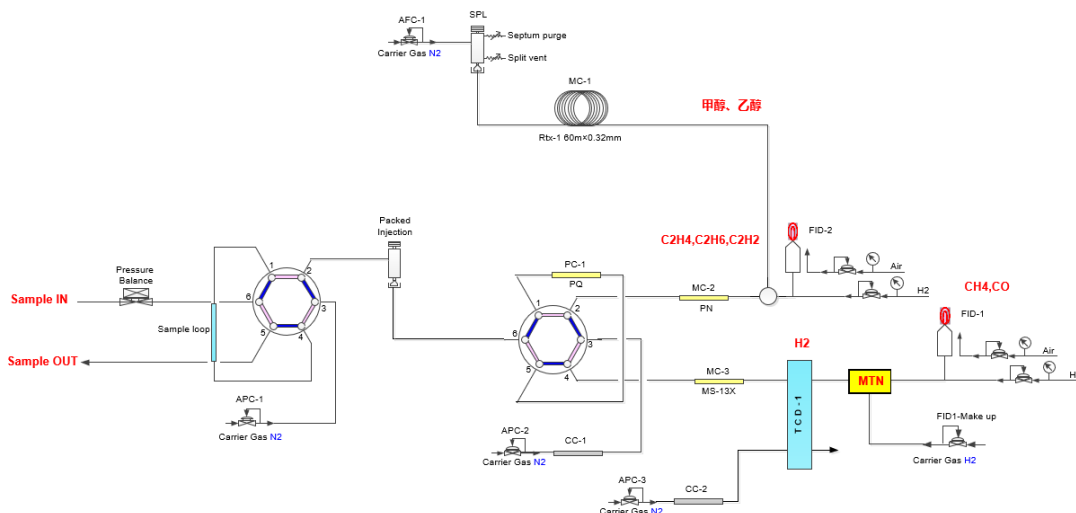


图 1 光催化和电催化还原系统流路图

1.3 分析条件

柱温程序：60°C (12 min)

MTN 温度：350°C

FID1 温度：200°C

FID2 温度：200°C

TCD 温度：150°C 60mA

进样方式：阀进样

定量环：1mL

阀箱温度：60°C

色谱柱：Poropak Q 80/100mesh 2m

Poropak N 80/100mesh 3m

MS-13X 80/100mesh 2m

■ 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)：H₂ 1000ppm, O₂ 2000ppm, CH₄ 100ppm, CO 1000ppm, C₂H₄ 100ppm, C₂H₆ 100ppm, C₂H₂ 50ppm, N₂ 平衡气。制作标准曲线。

2.2 样品制备

按照图 1 所示，Sample IN 连接催化系统，进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照 1.2 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。H₂ 由 TCD-1 进行检测；微量的 CO 通过 MTN (甲烷转化炉)，转化为 CH₄ 后，由 FID-1 检测；C₂ 由 FID-2 进行检测分析。如下所示。

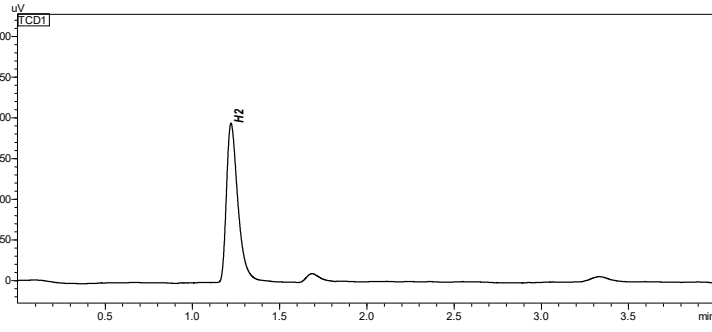


图2 TCD-1的色谱图

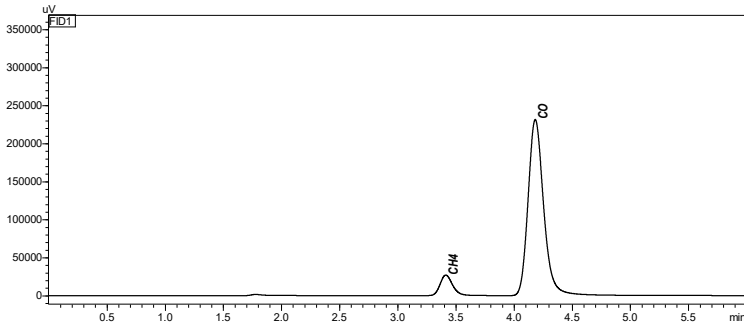


图3 FID-1的色谱图

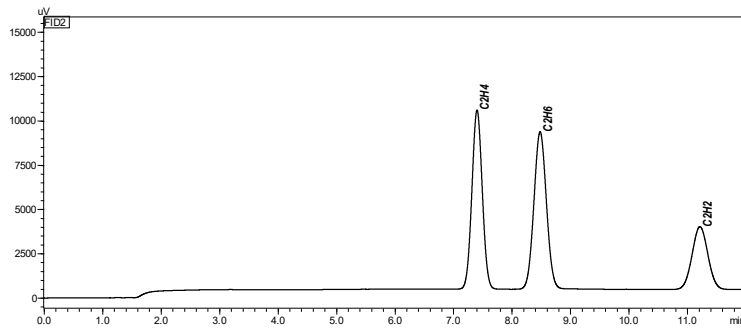


图4 FID-2的色谱图

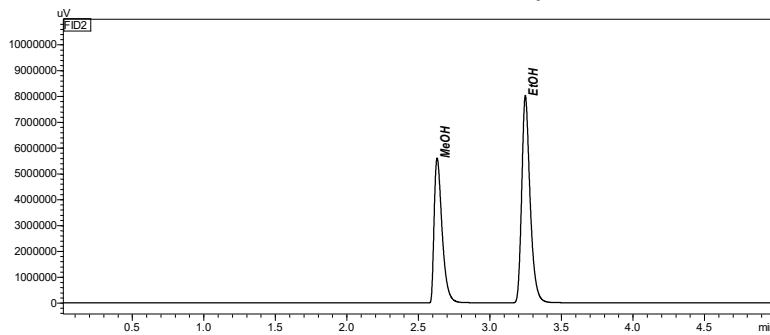


图5 FID-2的色谱图 (甲醇、乙醇, 手动 SPL 进样)

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 ₂	1333 - 74 - 0	1.223
2	CH ₄	74-82-8	3.414
3	CO	630 - 08 - 0	4.184
4	C ₂ H ₄	74 - 85 - 1	7.405
5	C ₂ H ₆	74 - 84 - 0	8.484
6	C ₂ H ₂	74 - 86 - 2	11.217

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 ₂	0.65	12.89
2	CH ₄	0.20	0.25
3	CO	0.11	0.29
4	C ₂ H ₄	0.07	0.17
5	C ₂ H ₆	0.15	0.20
6	C ₂ H ₂	0.29	0.24

■ 结论

本文利用岛津 GC-2014 系统气相建立分析光催化 CO₂ 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；该系统适应性强，也可以用于光催化水解制氢，包括手动使用气体气密针取样分析；该系统应用广，除了常规的气体分析外，也可以分析光催化液体产物，例如甲醇、乙醇等。

岛津应用云

