

气相色谱法分析电催化 CO₂ 还原产物

GC-145

摘要： 本文采用岛津 GC-2014 气相色谱仪建立了分析电催化 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 4.86ppm；FID 检测器分析 C₂H₄，方法检出限为 0.02ppm；重复性好，低烃 RSD%<0.5%；使用在线开关阀，连接好标气或者催化反应气，设定方法后，可实现无人值守，快速分析。

关键词： 气相色谱仪 电催化 热导检测器 (TCD)

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。电催化技术是未来清洁能源转化技术的核心，主要通过析氢反应 (HER)、氢氧化反应 (HOR)、氧还原反应 (ORR)、析氧反应 (OER) 和二氧化碳还原反应 (CO₂RR) 实现。

将二氧化碳电催化还原为高价值产品可用于减轻二氧化碳排放产生的环境问题。Nature catalysis 最新研究表明，二维纳米材料独特的各向异性和电子性能

可作为昂贵的铂基催化剂的经济替代品。多伦多大学 Edward H. Sargent 课题组在 Science 上在线发表了使用强碱性电催化 CO₂ 还原到乙烯的研究进展。对于产物的分析，通常采用气相色谱法进行检测分析。

本文采用岛津 GC-2014 系统气相，建立了电催化二氧化碳还原产物的在线分析方法，可以实时监控反应产率。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 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、CO₂ 流量计和系统气相。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。



电催化装置



CO₂ 流量计



SYSTEM GC-2014

1.2.1 仪器流路图

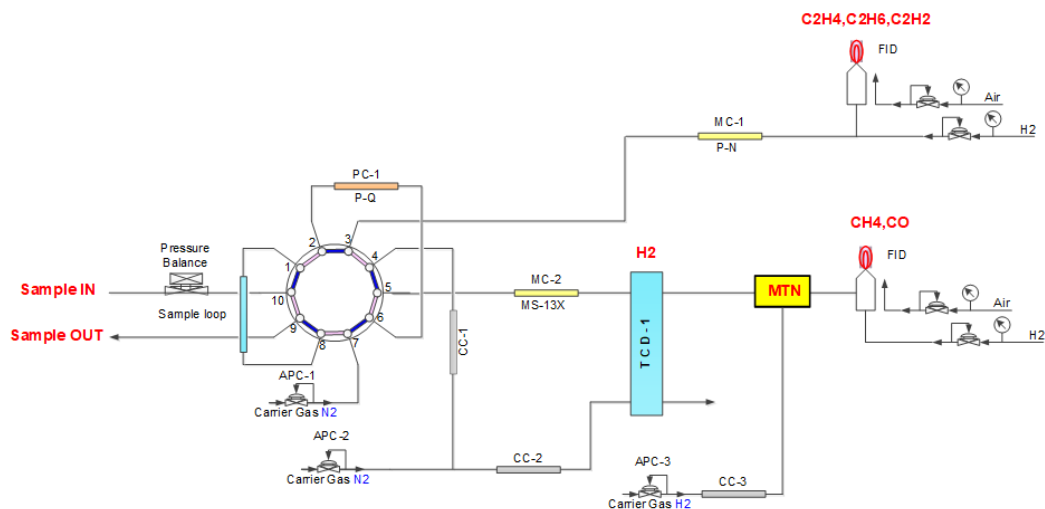


图 1 电催化 CO₂ 还原系统流路图

1.3 分析条件

柱温程序：60°C (10 min)

MTN 温度：350°C

FID1 温度：150°C

FID2 温度：150°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 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)：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。

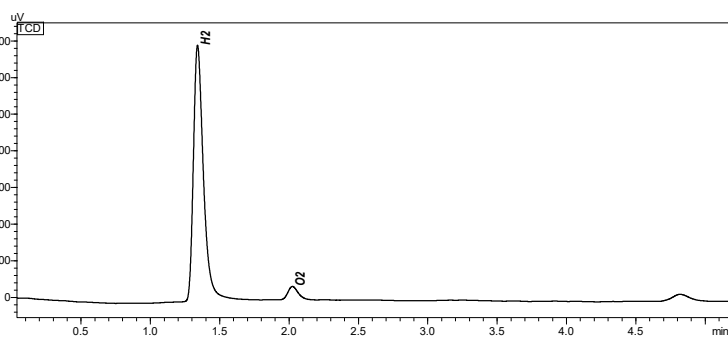


图 2 TCD-1 的色谱图

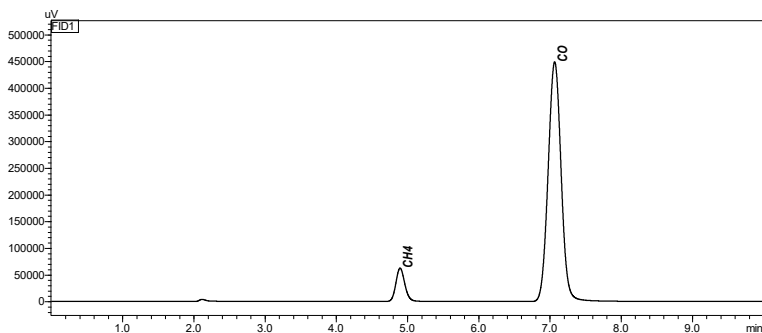


图 3 FID-1 的色谱图

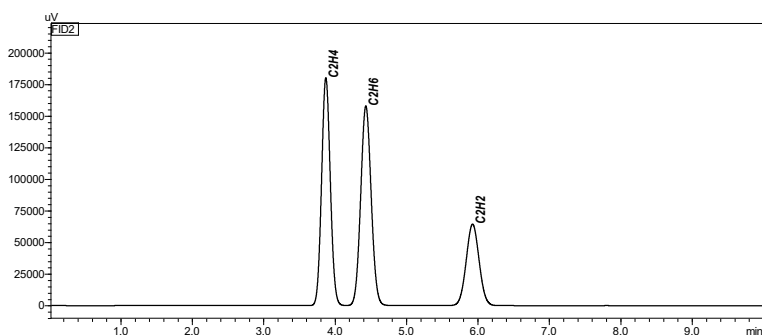


图 4 FID-2 的色谱图

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	1.651
2	O ₂	7782-44-7	2.518
3	CH ₄	74-82-8	6.085
4	CO	630-08-0	8.757
5	C ₂ H ₄	74-85-1	4.004
6	C ₂ H ₆	74-84-0	4.544
7	C ₂ H ₂	74-86-2	5.979

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	0.59	4.86
2	O ₂	1.73	183.99
3	CH ₄	0.09	0.06
4	CO	0.07	0.08
5	C ₂ H ₄	0.06	0.02
6	C ₂ H ₆	0.14	0.02
7	C ₂ H ₂	0.15	0.03

■ 结论

本文利用岛津 GC-2014 系统气相建立分析电催化 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。在线开关阀 (P.B Valve)，耐压 0 - 0.9mPa，连接好标准钢瓶气 (标气)，设置批处理，自动完成分析，快速建立标准曲线。催化系统需要实时监控排放的 CO₂ 和还原气体，建议选配两个在线开关阀，根据分析需要，设置好方法，来回自动切换进样，实现无人值守，快速、精准检测反应产率。

岛津应用云

