

# Application News

## No. G279

气相色谱法  
Gas Chromatography

### 提高甲酸分析的灵敏度和重复性

—对人工光合作用领域与化学原料杂质分析的应用—

Improvement of Sensitivity and Repeatability in Analysis of Formic Acid

— Artificial Photosynthesis Research and Impurity Analysis of Chemical Raw Material —

在人工光合作用的研究、化学品与原料的杂质分析中，要求对甲酸进行高灵敏度分析。

采用气相色谱（GC）分析甲酸时，检测器一般使用 TCD 或甲烷转化器 + FID。由于 TCD 灵敏度较低，所以主要用于高浓度样品的分析，甲烷转化器 + FID 则用于低浓度样品的分析。因 FID 对甲酸响应不灵敏，通过使用甲烷转化器将甲酸还原为甲烷，用 FID 方可检测。

甲烷转化器虽然便于分析，但有以下缺点：如果样品中含氧量超过 100 ppm，催化剂将失活；使用二氧化碳气体环境的样品时，如果进入大量二氧化碳，催化剂也将失活；如果进入大量的水，则需要时间恢复。所以，在分析时需要考虑使用去除氧气与二氧化碳的阀门系统等因素。另一方面，介质阻挡放电等离子体检测器（BID）可以检测 ppm 级的甲酸，如果能用色谱柱分离氧气等共存成分，则可进行高灵敏度测定。

本文将为您介绍使用 GC-BID 对各种有机溶剂配制的甲酸溶液进行高灵敏度分析的示例。

#### 磷酸处理的有效性确认

Validation of Phosphoric Acid Treatment

为使用 GC 测定低浓度甲酸，需要注意各部位的吸附情况。为防止进样口处的吸附，必须对玻璃衬管进行磷酸处理。将填充有玻璃棉的玻璃衬管（RESTEK 公司 Sky Inlet Liner P/N: 23319.1）在 0.3% 磷酸 / 丙酮溶液中浸泡 1 分钟，取出并干燥后用于分析。玻璃衬管的磷酸处理步骤如图 1 所示。低浓度甲酸分析中玻璃衬管的磷酸处理的有效性如图 2 所示。用表 1 的分析条件测定 10 ppm（v/v）甲酸溶液 [溶剂：丙酮] 时，使用未经处理的玻璃衬管时无法检测到峰，通过使用磷酸处理的玻璃衬管，则能够非常灵敏地进行检测。之后的分析使用表 1 的条件进行测定。

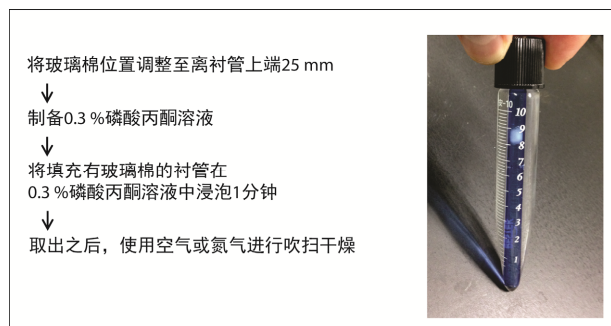


图 1 玻璃衬管的磷酸处理步骤  
Procedure for Glass Insert Phosphoric Acid Treatment

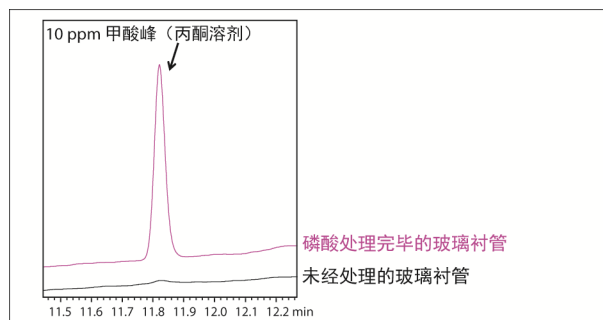


图 2 低浓度甲酸分析中玻璃衬管的磷酸处理的有效性  
Validity of Glass Insert Phosphoric Acid Treatment in Low-Concentrated Formic Acid Analysis

表 1 分析条件  
Analytical Conditions

Model	: Tracera (GC-2010 Plus + BID 2010 Plus)
Inj. Mode	: Split 1:2
Inj. Temp	: 240 °C
Carrier Gas	: He 50 cm/sec. (Constant Linear Velocity Mode)
Column	: RESTEK Rtx-WAX (60 m × 0.53 mm I.D., df = 1.0 μm)
Column Temp.	: 80 °C - 5 °C/min - 130 °C - 15 °C/min - 230 °C (3min)
Det. Temp.	: 240 °C
Discharge Gas	: 50 mL/min (He)
Glass Insert	: RESTEK Sky Inlet Liner P/N 23319.1
Inj. Volume	: 1 μL

本次分析中使用了 RESTEK 公司生产的 Rtx-WAX 色谱柱。用刚刚老化且未使用的色谱柱测定 10 ppm（v/v）甲酸溶液 [溶剂：丙酮] 时，色谱峰会拖尾。因此，色谱柱也需要按玻璃衬管磷酸化相同方式进行磷酸化处理。色谱柱的磷酸处理步骤如图 3 所示。测定 4 次 100 ppm（v/v）磷酸 / 甲醇溶液，接着固定色谱柱温度 150 °C（其他条件与表 1 相同）测定 10 次甲醇。此后，反复测定 10 ppm（v/v）甲酸溶液 [溶剂：丙酮]，确认峰形及保留时间的稳定性。色谱柱磷酸处理前后的甲酸峰形比较如图 4 所示。通过磷酸处理色谱柱，峰形将变得更为清晰。

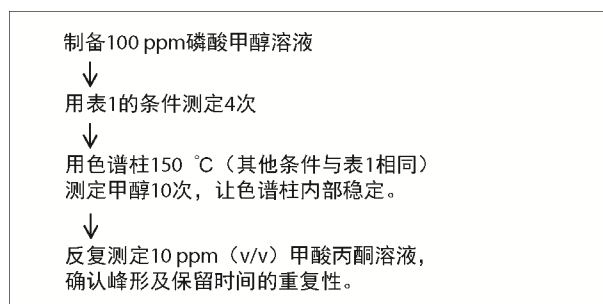


图 3 色谱柱的磷酸处理步骤  
Procedure for Column Phosphoric Acid Treatment

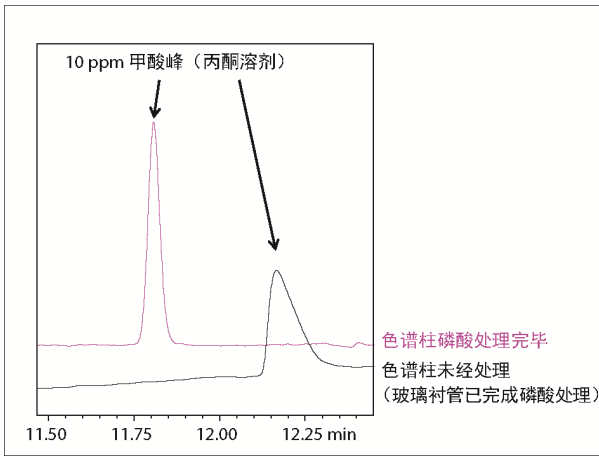


图4 色谱柱磷酸处理前后的甲酸峰形比较  
Comparison of Formic Acid Peak Shapes  
Before and After Column Phosphoric Acid Treatment

为确认玻璃衬管及色谱柱磷酸处理的稳定性，反复测定 10 ppm (v/v) 甲酸溶液 [溶剂: 丙酮] 100 次。基于进样隔垫 100 次的进样次数，峰面积重复性为 CV1.6%，由此可知保持磷酸处理的效果 (图 5)。

虽然在本次分析中使用了 Rtx-WAX 色谱柱，但并不知道使用其他 WAX 系色谱柱是否能得到同样的结果。另外，如果将经过磷酸处理的色谱柱用于其他分析，磷酸处理可能造成不良影响，所以请尽量将其作为甲酸分析专用的色谱柱。

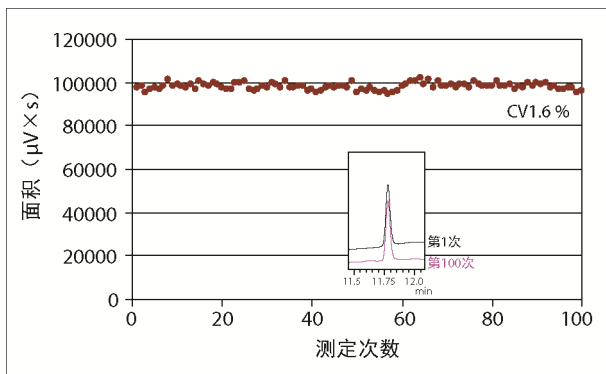


图5 10 ppm 甲酸丙酮溶液 测定 100 次时的面积变化  
Repeatability of the Peak Area of 10 ppm Formic Acid Over 100 Analyses

## ■ 各种有机溶剂中的低浓度甲酸分析

Analysis of Low-Concentrated Formic Acid in Several Organic Solvents

本次分析使用丙酮、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈以及甲醇作为溶剂，用各种溶液制备甲酸 1、10、50 ppm (v/v) 溶液，并确认了线性范围。图 6 为丙酮溶剂样品；图 7 为 N,N-二甲基乙酰胺溶剂样品；图 8 为乙腈溶剂样品；图 9 为甲醇溶剂样品的线性和色谱图。

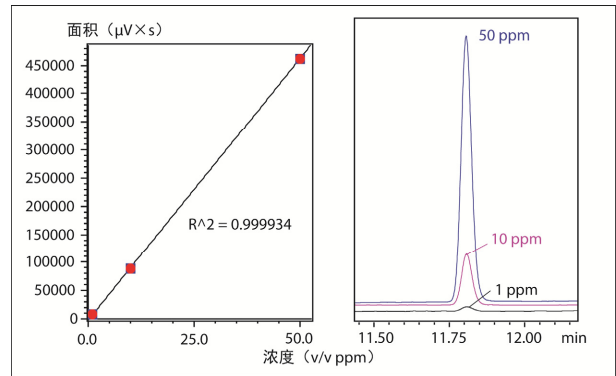


图6 丙酮溶剂中甲酸的线性 (1、10、50 ppm)  
Linearity of Formic Acid in Acetone

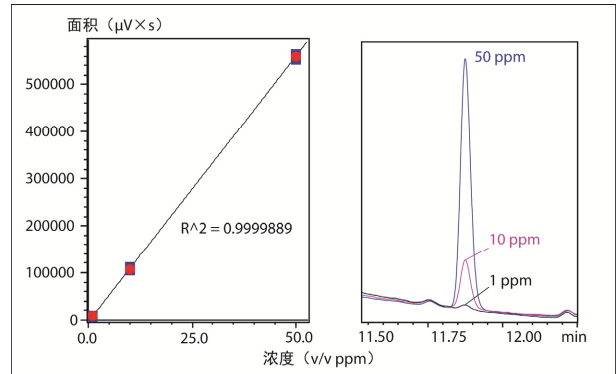


图7 N,N-二甲基乙酰胺溶剂中甲酸的线性 (1、10、50 ppm)  
Linearity of Formic Acid in N,N-Dimethylacetamide

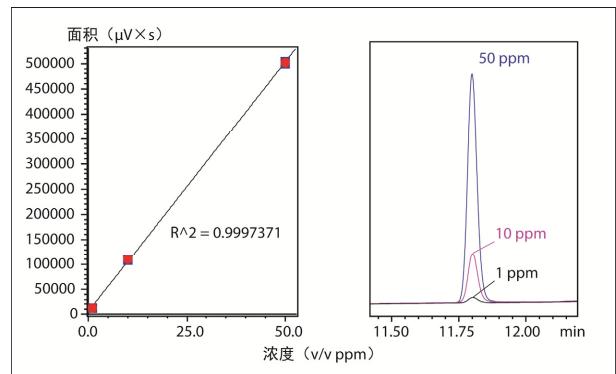


图8 乙腈溶剂中甲酸的线性 (1、10、50 ppm)  
Linearity of Formic Acid in Acetonitrile

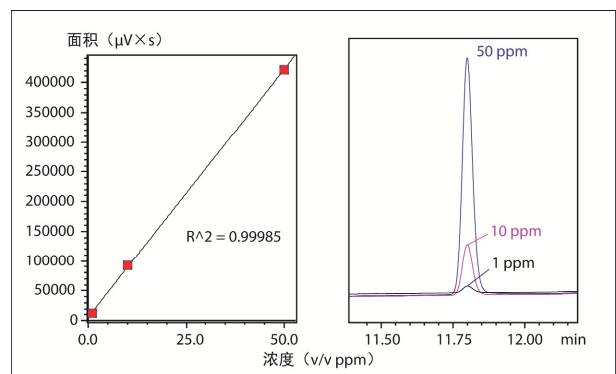


图9 甲醇溶剂中甲酸的线性 (1、10、50 ppm)  
Linearity of Formic Acid in Methanol



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2014 年 6 月