

Application News

No. G280

气相色谱法
Gas Chromatography

使用 GC-BID 对甲酸进行高灵敏度分析 — 在人工光合作用领域中对甲酸进行高灵敏度分析 — High-Sensitivity Analysis of Formic Acid using GC-BID in Artificial Photosynthesis Research

人工光合作用是指利用光催化剂和太阳能生产出高能材料的技术，其作为新一代可再生能源而备受瞩目。在研究课题之一的光化学二氧化碳催化还原反应中，有时甲酸是主产物。分析甲酸时，通常使用液相色谱仪、离子色谱仪和毛细管电泳等仪器。为了分析在有机溶剂中溶解的甲酸，需要用水或流动相对有机溶剂稀释 10 倍以上，因此难于进行低浓度分析。而气相色谱（GC）可以在不稀释有机溶剂的情况下直接测定，使用 BID-2010 Plus，能够高灵敏度的检测甲酸，实现了 ppm 级的分析。

本文将为您介绍使用 GC-BID，对以 N,N-二甲基乙酰胺为溶剂的样品中甲酸进行分析的示例。关于分析低浓度甲酸时的注意事项请参考应用报告 G279。

■ 人工光合作用样品的测定

Analysis of Sample Obtained from Artificial Photosynthesis Reaction

本次分析中使用 N,N-二甲基乙酰胺溶解了 0.1 M Tetraethylammonium tetrafluoroborate (NEt₄BF₄)¹⁾，作为还原剂。表 1 为分析条件。在样品中添加了 10 ppm (v/v) 的甲酸，重复测定 10 次，可以发现甲酸的峰面积逐渐减小（图 1）。

1) 样品由国立大学法人东京工业大学 研究生院理工学研究科 石谷治教授提供。

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 (3 min)
Det. Temp.	: 240 °C
Discharge Gas	: 50 mL/min (He)
Glass Insert	: RESTEK Sky Inlet Liner P/N 23319.1
Inj. Volume	: 1 μL

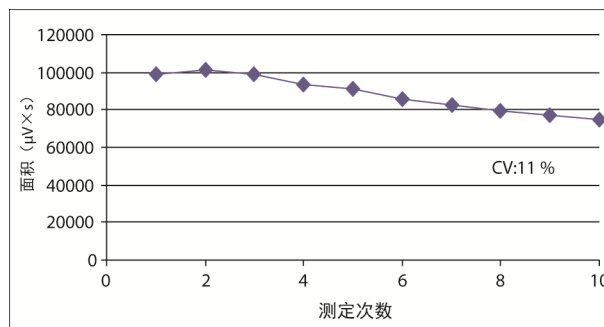


图 1 甲酸峰面积的变化（预处理前）
Change in Formic Acid Peak Area Before Pretreatment

因为作为电解质共存的 NEt₄BF₄ 残留在 GC 进样口处，可以由此推测进样口处吸附甲酸，所以在 GC 测定前，使用阳离子交换柱（Alltech 公司生产的 Maxi-Clean 0.5 mL IC-H 50 pk, P/N 30264）对 NEt₄BF₄ 进行了预处理。图 2 为 NEt₄BF₄ 的去除步骤。去除后对样品重复分析 10 次，获得了良好的重复性（图 3）。这是因为通过阳离子交换柱将样品溶液中的阳离子（NEt₄⁺）交换为 H⁺，消除了盐的影响。



图 2 用阳离子交换柱进行预处理的步骤
Procedure for Pretreatment Using Cation-Exchange Cartridge

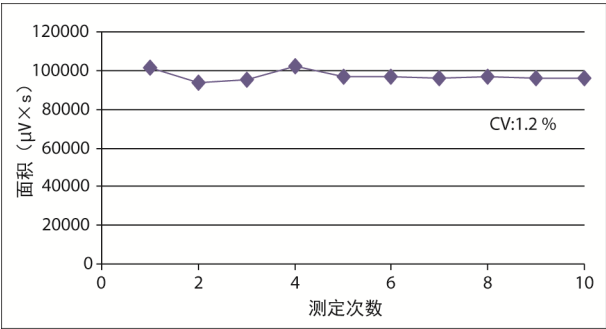


图 3 甲酸峰面积的变化（预处理后）
Change in Formic Acid Peak Area After Pretreatment

为确认回收率，对分别添加了 1、10 和 50 ppm (v/v) 甲酸的样品进行图 2 所示的预处理并进行 GC 测定，表 2 为实验结果。由表可知，回收率几乎达到 100 %。另外，为确认重复性，对添加了 10 ppm (v/v) 甲酸的样品分别进行了 5 次预处理后再测定。图 4 为得到的色谱图，表 3 为甲酸的峰面积重复性。

表 2 加标回收实验结果
Recovery Test Results

	定量结果 ppm (n = 3 平均)
加标 1 ppm	0.97
加标 10 ppm	9.5
加标 50 ppm	50

表 3 预处理重复性实验结果
Pretreatment Repeatability Test Results

	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	平均	SD	RSD%
甲酸峰面积	97159	94176	91712	92819	91562	93485.6	2305.47	2.47

图 2 所示的预处理对于本次分析的样品是有效的。如果因盐浓度高，预处理的效果不理想，则需要反复使用阳离子交换柱进行处理。盐、溶剂的种类和浓度不同时，需要分别分析每个样品。另外，如果使用阳离子交换柱处理含硫酸盐或盐酸盐的样品，可能产生强酸从而腐蚀色谱柱，所以敬请注意。

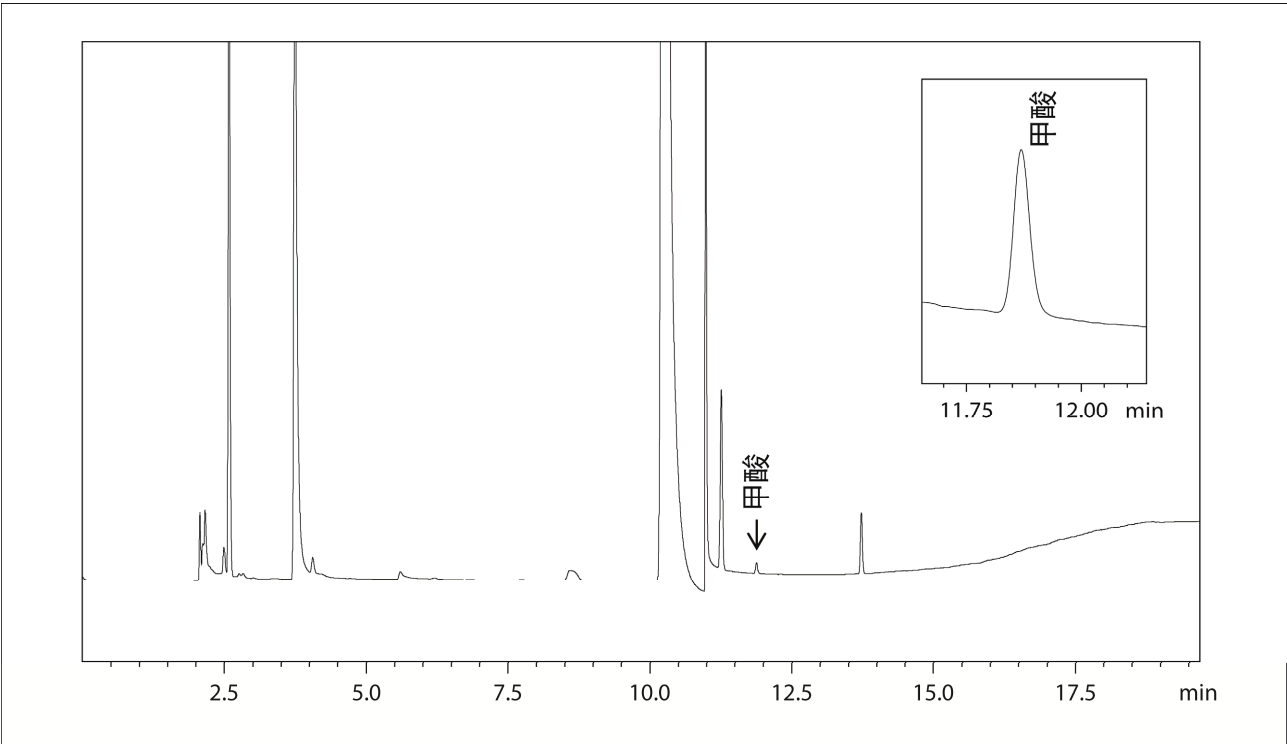


图 4 10 ppm 甲酸丙酮溶液的色谱图（经预处理）
Chromatogram of 10 ppm Formic Acid in Acetone Solution with Pretreatment