

GC-BID 测定工业乙酸中微量甲酸含量

GC-061

摘要：本文建立了使用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪结合 BID 检测器测定工业乙酸中甲酸含量的方法。在 0.001 ~ 0.5% 浓度范围内线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999。0.01% 的甲酸标样重复进样 6 次，其峰面积重复性良好，RSD% 小于 2%。该方法可用于工业乙酸中微量甲酸含量的快速定量测定。

关键词：BID (介质阻挡放电等离子体检测器) 甲酸 工业乙酸

随着原油价格的上涨和未来石油及天然气资源的短缺，人们越来越依托于煤化工产业的发展。

乙酸是煤化学合成过程中重要的原料。乙酸可用于生产聚乙烯、醋酸纤维、聚乙烯醇，以及合成纤维和织物等。乙酸的生产在未来几年仍被广泛需求，据估计，2010 年在中国乙酸的产量为 73 万吨。

乙酸的纯度决定了煤化学合成最终产品的质量，甲酸是乙酸中的主要杂质之一。利用气相色谱法分析乙酸中甲酸含量已报道，因甲酸在 FID 检测器上响应非常低，通常使用 TCD 进行检测。例如，GB/T 1628-2008 《工业用冰乙酸》中利用填充柱和 GC-TCD 对其进行分析。标准要求优等乙酸中甲酸含量小于 0.05%，利用 TCD

检测器其灵敏度达不到标准要求，会影响最终甲酸的准确定量。

岛津公司最新推出的 BID 检测器，即介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization Detector)，利用高纯 He 气在绝缘介质上产生氦等离子体，放出高能光子能量 (17.7eV)，可以检测除 Ne 和载气 He 以外的所有化合物，是下一代通用型检测器，其灵敏度为 TCD 检测器的 100 倍。

本文利用岛津 BID 检测器，建立了一种测定工业乙酸中微量甲酸含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，适用性强，适用于工业乙酸中微量甲酸的分析，有利于保障化学合成最终产品的质量。

实验部分

1.1 仪器

Tracera (GC-2010 Plus + BID 检测器)

1.2 分析条件

GC 条件：

色谱柱：InertCap WAX, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：60°C (2 min)_8°C /min_150°C (5 min)

进样口温度：250°C

载气控制方式：恒线速度 (25 cm/sec)

进样方式：分流

分流比：10

进样量：1.0 μL

载气：氦气

检测器温度：250 °C

放电气流量：70 mL/min

吹扫流量：5 mL/min

1.3 样品前处理

样品无需进行处理，直接吸取 1.0 μL 进样分析即可。

结果讨论

2.1 标准谱图

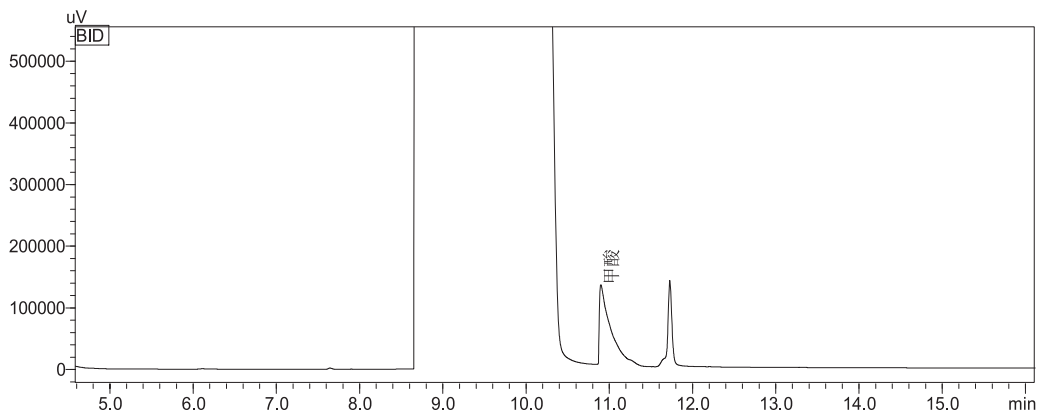


图1 甲酸标液色谱图(0.05%)

表1 甲酸组分信息及保留时间

No.	名称	英文名称	CAS#	保留时间(min)
1	甲酸	Formic acid	64-18-6	10.740

2.2 标准曲线及相关系数

使用乙酸溶液配制标准溶液，浓度分别为 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5%，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，见图 2。以 0.001% 标准溶液响应值计算仪器检出限（3 倍信噪比），结果如表 2 所示。

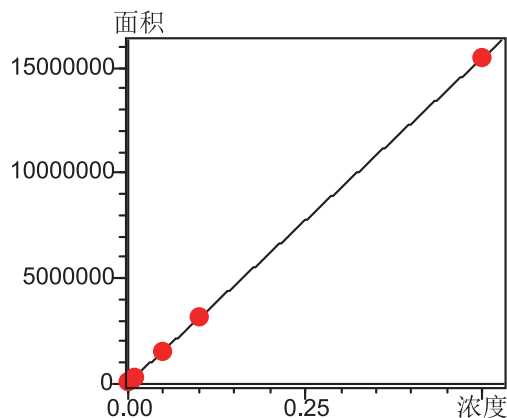


图2 甲酸标准曲线

表2 相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限(%)
1	甲酸	0.99998	0.00005

2.3 重复性

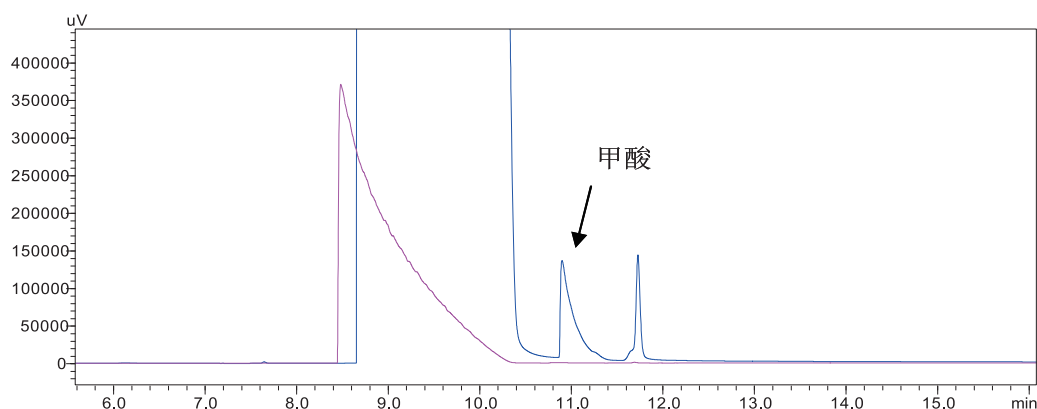
用浓度为 0.01% 的标准溶液，重复进样 6 次，面积重复性良好，结果如表 3 所示。

表3 甲酸面积重复性结果(n=6)

No	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%
1	甲酸	352869	363833	367052	364370	367744	370922	364465	1.71

2.4 BID 与 TCD 灵敏度比较

取 0.05% 的甲酸标样分别进 GC-BID 和 GC-TCD 进行分析，比较其不同检测器对甲酸的灵敏度，其结果见图 3 所示。



蓝色为BID测定结果，粉色为TCD测定结果

图3 BID与TCD检测器对甲酸的灵敏度比较

其中 TCD 测定 0.05% 甲酸的峰面积为 6815，BID 测定 0.05% 甲酸的峰面积为 1224518，BID 检测器的灵敏度显著高于 TCD 检测器，这将有利于乙酸溶剂中微量甲酸的测定。

2.5 样品测定结果

取一工业乙酸样品，吸取 1.0 μL 直接进样分析，实际样品测试图见图 4，定量结果见表 4 所示。

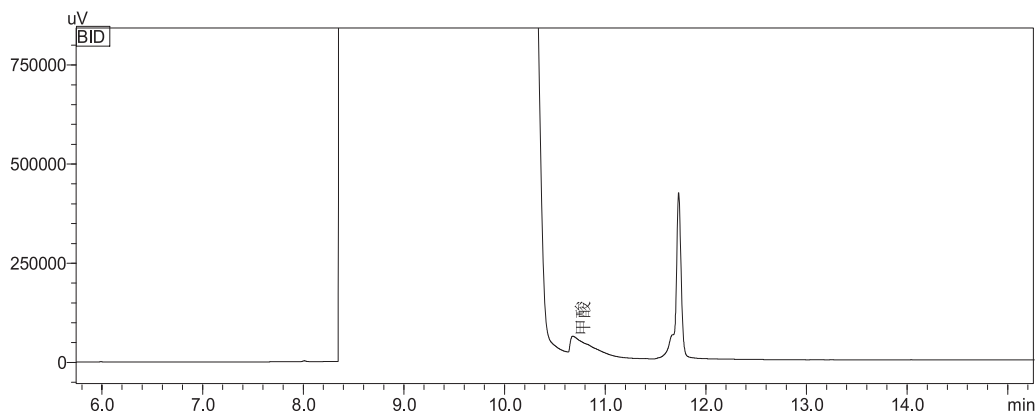


图4 实际样品测试谱图

表4 实际样品定量结果

No.	组分名称	定量结果(%)
1	甲酸	0.016

■ 结论

采用岛津 GC +BID-2010 Plus 检测器测定工业乙酸中甲酸含量，方法操作简单，无需进行前处理，方法检测灵敏度高，在 0.001~0.5% 浓度范围内标准曲线线性良好，重复性好，完全满足乙酸中微量甲酸分析检测要求。