

## GC-FID-Jetanizer 测定甲酸和游离挥发性脂肪酸

No. GC-2302

### ■ 摘要

短链 (C2-C7) 挥发性脂肪酸 (VFA) 通常可以游离态形式进行分析, 但甲酸通常需要衍生成甲酸甲酯才能用氢火焰离子化检测器 (FID) 进行检测。而使用 FID-Jetanizer 可同时直接测定甲酸和其他游离态挥发性脂肪酸。本研究展示了在 GC-FID-Jetanizer 上同时分析未衍生甲酸和 C2 至 C5 的挥发性脂肪酸的情况。

### ■ 引言

低分子羧酸或挥发性脂肪酸 (VFA) 分析在环境样本中至关重要, 尤其是在废水和污泥处理、水力压裂作业和垃圾填埋场中。这些化学物质是水资源回收设施 (以前称为废水处理厂) 为消除有机物和其他污染物而采用的生物质中形成的代谢物。但在有利条件下, 它们也可能出现在其他涉及厌氧生物活动的应用中, 如食品工业中的各种发酵过程。使用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪 (GC-FID) 可以很容易地测定除甲酸之外的游离态<sup>1</sup> 的挥发性脂肪酸。

通常情况下, 甲酸需要衍生成甲酸甲酯才能通过 FID 检测。此文展示利用 FID 结合新型甲烷转化炉 (Jetanizer), 只需一次进样便成功地对甲酸以及其他短链挥发性脂肪酸进行了定量。

### ■ 材料和方法

游离脂肪酸试验标准品 (乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸和戊酸, 各为 1000 ppm 水溶液) 购自 Restek 公司 (Cat#35272)。甲酸来自 Chempure Chemicals (Cat#CP-L9636)。标准品用蒸馏水稀释到指定浓度。表 1 总结了目标化合物。甲酸可以添加到脂肪酸混合标准品中, 也可以单独分析。

使用配有分流 / 不分流进样器 (SPL) 和氢火焰离子化检测器 (FID) 的岛津 GC-2050 (如图 1 所示), 以及甲烷转化炉 (Jetanizer) 进行分析。分析条件见表 2。数据采集和处理使用 LabSolutions 软件。

表 1: 目标化合物、保留时间、校准范围和相关系数。

峰编号	化合物	RT (min)	浓度范围 (ppm)	$r^2$
1	乙酸	5.917	75-500	0.994
2	丙酸	6.494	75-500	0.997
3	异丁酸	6.673	75-500	0.998
4	丁酸	7.070	75-500	0.997
5	异戊酸	7.321	75-500	0.998
6	戊酸	7.737	75-500	0.997
7	甲酸	6.369	200-1000	0.996

表 2: 仪器配置和分析条件

气相色谱系统	带 SPL、FID 和 AOC-30i 自动进样器的岛津 Nexis GC-2050
色谱柱	SH-wax, 30 m x 0.32 mm x 1 $\mu$ m, 连接到短保护柱
柱温	80 °C, 2 min - 20 °C/min - 200 °C, 3 min
进样	0.5 $\mu$ L 不分流
载气	氦气, 恒流 (5 mL/min)
FID 检测器	400 °C, 空气 250 mL/min, 氢气 32 mL/min, 氦气尾吹气 24 mL/min



图 1: 带 AOC-30i 自动进样器的 GC-2050

## ■ 结果和讨论

### 甲酸的检测

首先, 使用常规装置 (带常规喷嘴的氢火焰离子化检测器) 在 GC-FID 上分析短链 VFA (C1 至 C5) 混合物, 不进行衍生化处理。既往研究表明, 甲酸对 FID 上几乎无响应。正如预期的一样, 检测不到 1000 ppm 的甲酸, 而其他 100 ppm 的目标化合物则有很好的响应 (图 2)。

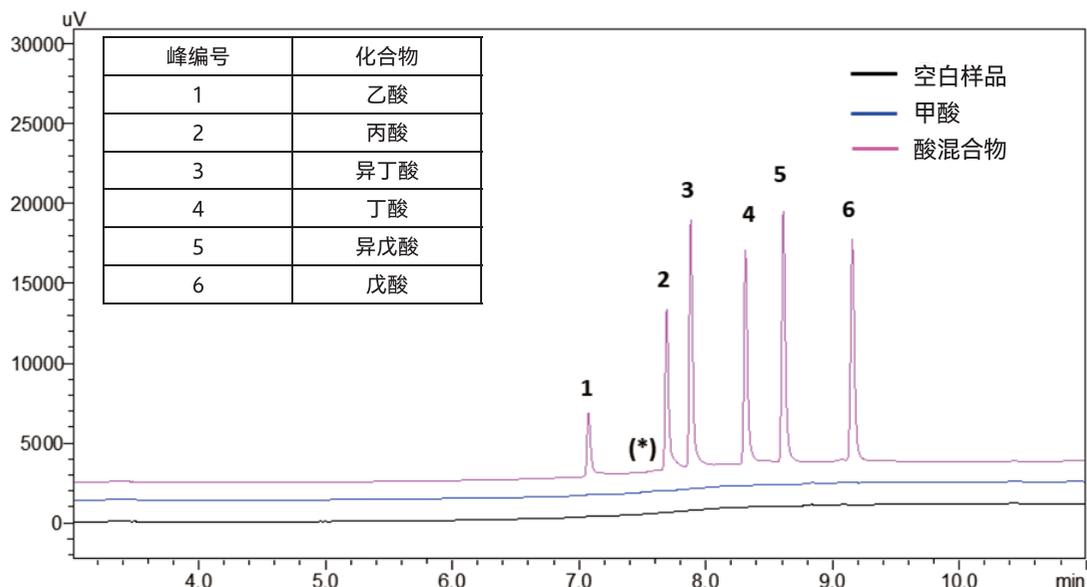


图 2: 空白 (水)、1000 ppm 甲酸标准品溶液 (蓝色) 和 100 ppm 脂肪酸标准品混合物 (粉红色) 的色谱图 (使用常规 FID 喷嘴)。(\*) 甲酸的预期保留时间。

将比如 CO 和 CO<sub>2</sub> 这类含碳化合物转化为甲烷 (甲烷化) 再进入 FID 进行检测是一种技术<sup>2</sup>。它也有助于均衡传统上对于 FID 分析有问题的有机化合物的响应因子。因此, 在 FID 中安装了一个特殊喷嘴的甲烷转化炉 (Jetanizer)。在比较 VFA (C2-C5) 的响应时, 发现信噪比值低于使用普通喷嘴时的信噪比值 (表 3)。这是因为在安装催化剂的喷嘴的情况下, 色谱柱插入深度小于最佳 FID 响应所需的深度。然而, 正如预期的一样, 现在使用 Jetanizer 可以检测到甲酸 (图 3)。为了最大限度地提高所有 VFA 的响应, 在使用普通喷嘴的基础上做了两处改动:

- 1) 使用不分流进样代替分流进样;
- 2) 增加色谱柱的总流速, 以加快化合物在喷嘴中的流动。

酸混标使用带 Jetanizer、不分流进样和大流量进行分析。所有目标化合物 (包括甲酸) 的检测浓度均为 100 ppm。Jetanizer 的使用增加了分子量最低的化合物 (甲酸和乙酸) 的响应。观察到 VFA C3-C5 具有出色的信噪比, 范围在 1142-2260 (表 3)。

在当前条件下, 观察到 VFA 的拖尾比使用普通喷嘴时略微明显 (表 3)。尽管拖尾因子较大, 但观察到分离良好 (图 3)。这表明, 使用 Jetanizer 一次进样即可分析包括甲酸在内的 VFA。

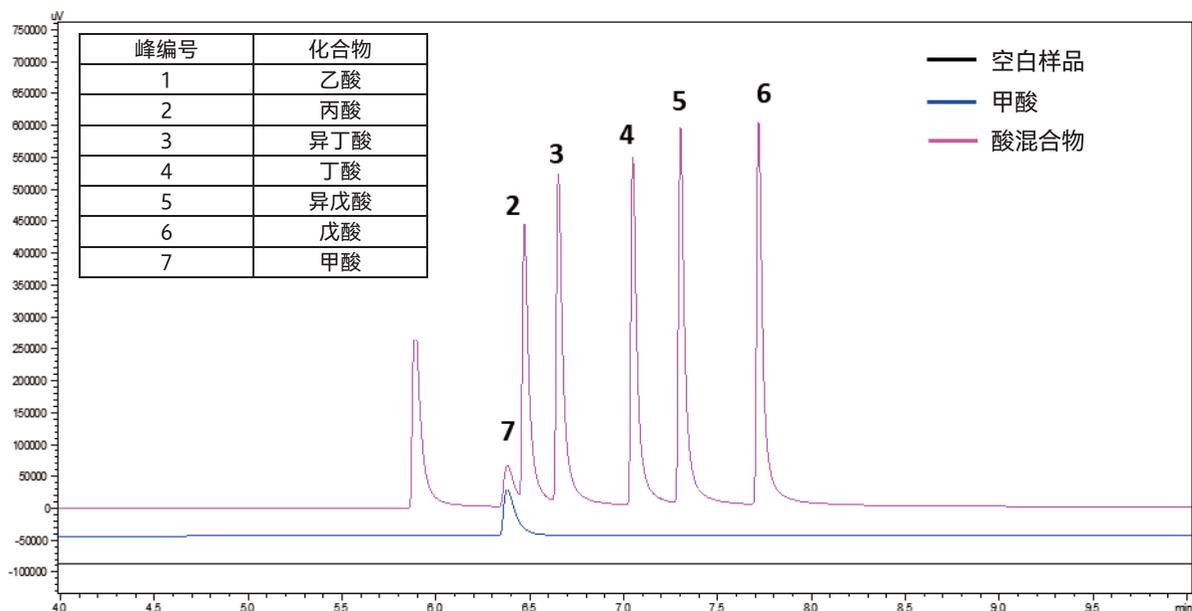


图 3: 空白 (水)、仅甲酸 (蓝色) 和脂肪酸混合物 (粉红色) 的色谱图 (使用 Jetanizer)。所有 VFA 各为 500 ppm。

表 3: 使用普通喷嘴与 Jetanizer 时 VFA 的峰形和灵敏度比较 (除非另有说明, 分流比为 10)。每种酸的浓度为 100 ppm。

峰编号	化合物	拖尾因子			S/N (100 ppm)		
		普通喷嘴分流	Jetanizer 分流	Jetanizer 无分流	普通喷嘴分流	Jetanizer 分流	Jetanizer 无分流
1	乙酸	2.82	2.92	4.62	220	30.4	481
2	丙酸	2.32	--	--	684	73.0	1142
3	异丁酸	1.58	--	--	1183	133	2074
4	丁酸	1.81	--	--	968	82.6	1678
5	异戊酸	1.44	--	--	1175	108	2260
6	戊酸	1.40	4.83	5.05	939	68.9	1884
7	甲酸	n.d.	1.80	2.76	n.d.	3.16	89.2

n.d. 表示未检测到峰。

-- 未达到基线分离; 无法计算拖尾因子。

### 校准曲线

除甲酸 (四点校准曲线, 范围为 200-1000 ppm) 外, 对每种目标 VFA 进行了五点校准曲线分析, 范围为 75-500 ppm。对曲线进行了线性回归拟合, 所有化合物的  $r^2$  均大于 0.994。具体结果见表 1。

### 结论

快速分析 VFA 对于确保环境和食品工业中生物过程的正常运行至关重要。如果没有新型喷嘴的甲烷转化炉, 甲酸就无法与其他短链 VFA 一起通过 GC-FID 检测出来, 因此实验室需要对样品进行衍生化处理或使用其他检测器, 如介质阻挡放电电离检测器 (BID)。

在本研究中, 采用 GC-FID-Jetanizer 同时分析了未衍生甲酸和 C2-C5 的 VFA。除甲酸外 (校准 200-1000 ppm), 所有目标化合物在 75 ppm 至 500 ppm 范围内呈线性。这种方法克服了样品衍生化的缺点 (耗时且易出错), 为环境实验室使用普通仪器分析甲酸和其他 VFA 提供了一种很好的替代方法。

## ■ 参考文献

1. Henderson, M.H.; Steedman, T.A. Analysis of C2–C6 monocarboxylic acids in aqueous solution using gas chromatography. *Journal of chromatography A*, 244(1982), 337–346.
2. Analysis of and Characterization of ARC's Injet Methanizer for Permanent Gases, Carbon Dioxide, and Light Hydrocarbons, Shimadzu Scientific Instruments Application News No. GC-2103.

## ■ 耗材

部件编号	描述	单位	仪器
227-35511-01	进样垫	25/包	GC-2050
227-35007-01	分流衬管	25/包	
220-94673-30	Jetanizer (甲烷转化炉)	每个	
221-74469-00	进样针, 10 $\mu$ L	每支	AOC-30i
221-75897-30	SH-wax, 30 m x 0.32 mm x 1 $\mu$ m	每根	色谱柱
227-36305-01	色谱柱, GC, SH-I 保护柱, 5m x 0.32mm	每根	

岛津应用云

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: 2023年02月