

Application News

No. G279A

ガスクロマトグラフィー
Gas Chromatography

ギ酸分析の高感度化，再現性向上のために —人工光合成分野や化学原料不純物分析への適用—

Improvement of Sensitivity and Repeatability in Analysis of Formic Acid
— Artificial Photosynthesis Research and Impurity Analysis of Chemical Raw Material —

人工光合成の研究，化学製品や原料の不純物分析において，ギ酸の高感度分析が望まれています。

ガスクロマトグラフ（GC）でギ酸を分析する際には，検出器には一般的にTCD，もしくはメタナイザー＋FIDが用いられます。TCDは感度が低いため主に高濃度試料の分析に用いられ，メタナイザー＋FIDは低濃度試料の分析に用いられます。FIDはギ酸に感度がありませんが，メタナイザーでギ酸をメタンに還元することで，FIDでの検出が可能になります。

メタナイザーは便利なツールですが，試料中に酸素が100 ppm以上含まれると触媒が失活する，二酸化炭素雰囲気試料などで二酸化炭素が多量に入ると触媒が失活する，多量の水が入ると復帰に時間を要するなどの欠点があり，酸素や二酸化炭素除去のバルブシステムを用いるなど，分析上の配慮が必要です。一方，バリア放電イオン化検出器（BID）は，ギ酸をppmオーダーで検出することができる検出器で，酸素等の共存成分がカラムで分離できれば高感度測定が可能です。

本アプリケーションニュースでは，GC-BIDを用いた各種有機溶媒中に含まれるギ酸の高感度分析例をご紹介します。

R. Kubota T. Hiraoka

■ リン酸処理の有効性確認

Validation of Phosphoric Acid Treatment

GCで低濃度ギ酸を測定するためには，各部への吸着に注意が必要です。注入部への吸着を防ぐため，ガラスインサートにはリン酸処理が必須です。0.3%リン酸/アセトン溶液にウール充填済みガラスインサート（RESTEK社 Sky Inlet Liner P/N: 23319.1）を1分間浸し，取り出して乾燥させた後に分析に用いました。ガラスインサートのリン酸処理手順をFig. 1に示しました。低濃度ギ酸分析におけるガラスインサートリン酸処理の有効性をFig. 2に示しました。10 ppm (v/v) ギ酸溶液 [溶媒: アセトン] をTable 1の分析条件で測定したところ，未処理ガラスインサート使用時はピークが検出されず，リン酸処理済みガラスインサートを使用することで良好な感度で検出されました。以降の分析はTable 1の条件で測定を行いました。

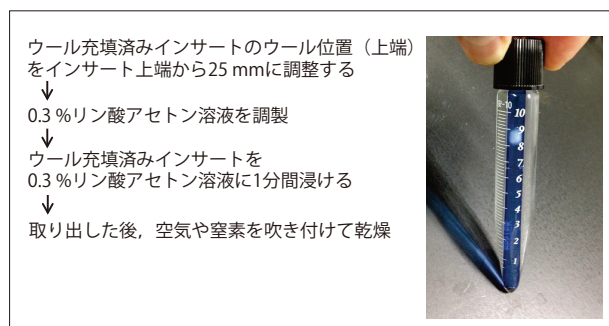


Fig. 1 ガラスインサートのリン酸処理手順
Procedure of Glass Insert Phosphoric Acid Treatment

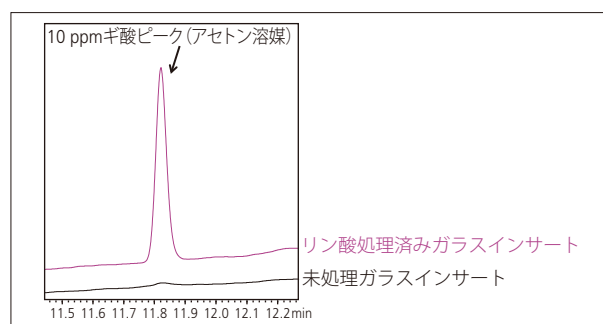


Fig. 2 低濃度ギ酸分析におけるガラスインサートリン酸処理の有効性
Validity of Glass Insert Phosphoric Acid Treatment in Low Concentration Formic Acid Analysis

Table 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

* Stabilwax-DAカラムは本分析に適していません。

カラムには RESTEK 社製 Rtx-WAX を用いました。エージング直後の未使用カラムで 10 ppm (v/v) ギ酸溶液 [溶媒: アセトン] を測定すると，ピークがテーリングしました。そこで，ガラスインサート同様にカラムにもリン酸処理を行いました。カラムのリン酸処理手順を Fig. 3 に示しました。100 ppm (v/v) リン酸/メタノール溶液を 4 回測定し，続いてメタノールをカラム温度 150 °C 一定（その他の条件は Table 1 と同じ）で 10 回測定しました。その後，10 ppm (v/v) ギ酸溶液 [溶媒: アセトン] を繰り返し測定し，ピーク形状および保持時間の安定性を確認しました。カラムリン酸処理前後のギ酸ピーク形状比較を Fig. 4 に示しました。カラムをリン酸処理することで，ピーク形状がよりシャープになることが確認されました。

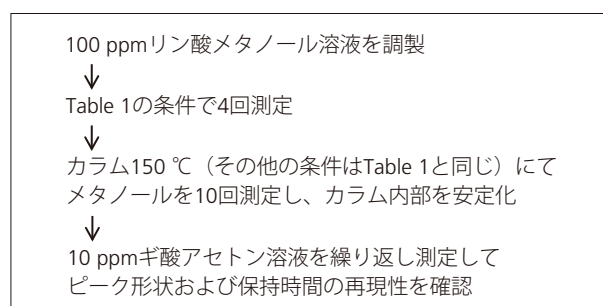


Fig. 3 カラムのリン酸処理手順
Procedure of Column Phosphoric Acid Treatment

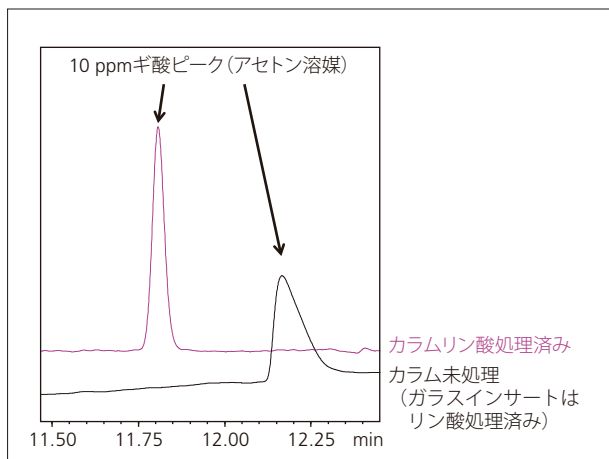


Fig. 4 カラムリン酸処理前後のギ酸ピーク形状比較
Comparison of Formic Acid Peak Shapes Before and After Column Phosphoric Acid Treatment

ガラスインサートおよびカラムリン酸処理の安定性を確認するために、10 ppm (v/v) ギ酸溶液 [溶媒：アセトン] を100回繰り返し測定しました。面積値再現性はCV1.6%であり、セプタム交換目安である分析回数100回の間、リン酸処理の効果が保たれることが確認できました (Fig. 5)。

今回の検討では Rtx-WAX カラムを用いましたが、他の WAX 系カラムで同等の結果が得られるかは未評価です。また、リン酸処理を施したカラムを別の分析に使用した場合にリン酸処理が悪影響を及ぼす可能性もありますので、できるだけギ酸分析専用のカラムとしてご使用下さい。

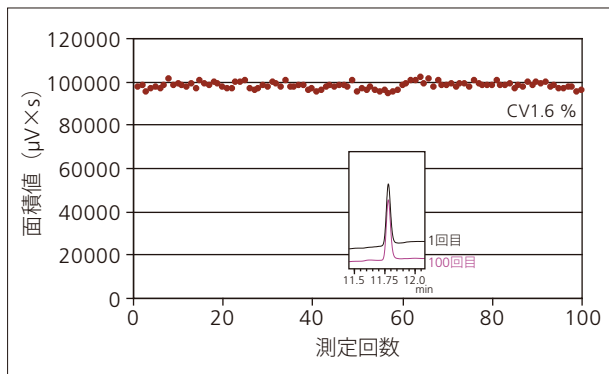


Fig. 5 10 ppm ギ酸アセトン溶液 100回測定時の面積値変化
Repeatability of the Peak Area of 10 ppm Formic Acid at the Hundred Times Analyses

■ 各種有機溶媒中の低濃度ギ酸分析

Analysis of Low Concentration Formic Acid in Several Organic Solvents

溶媒として、アセトン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、およびメタノールを用い、各種溶媒でギ酸1, 10, 50 ppm (v/v) 溶液を調製して、直線性を確認しました。Fig. 6 にアセトン溶媒試料、Fig. 7 に *N,N*-ジメチルアセトアミド溶媒試料、Fig. 8 にアセトニトリル溶媒試料、Fig. 9 にメタノール溶媒試料の直線性とクロマトグラムをそれぞれ示しました。

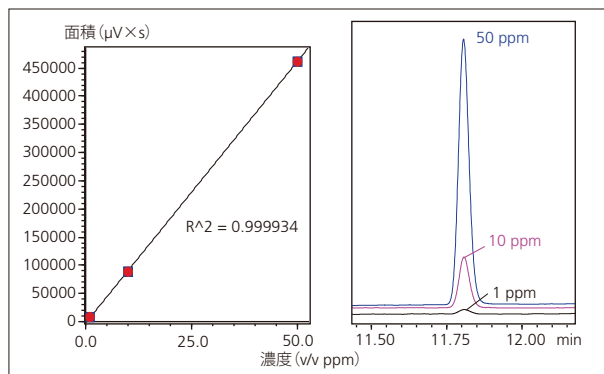


Fig. 6 アセトン溶媒中のギ酸の直線性 (1, 10, 50 ppm)
Linearity of Formic Acid in Acetone

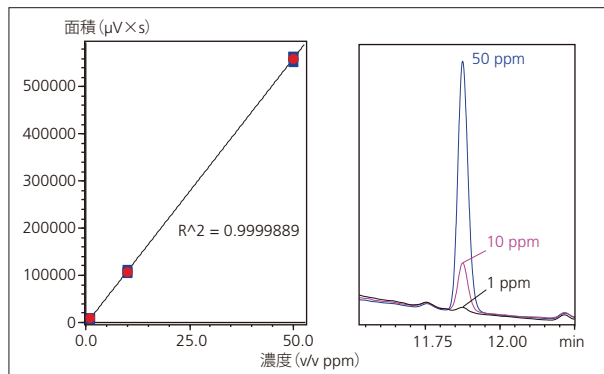


Fig. 7 *N,N*-ジメチルアセトアミド溶媒中のギ酸の直線性 (1, 10, 50 ppm)
Linearity of Formic Acid in *N,N*-Dimethylacetamide

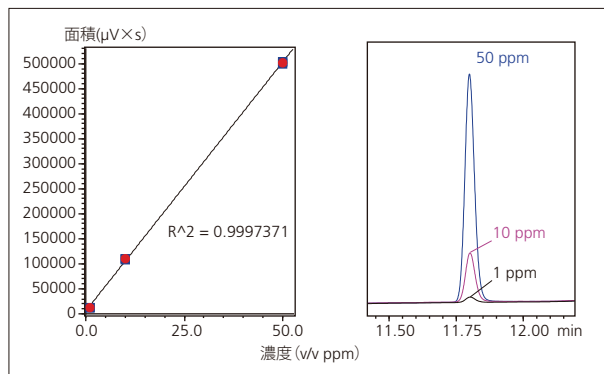


Fig. 8 アセトニトリル溶媒中のギ酸の直線性 (1, 10, 50 ppm)
Linearity of Formic Acid in Acetonitrile

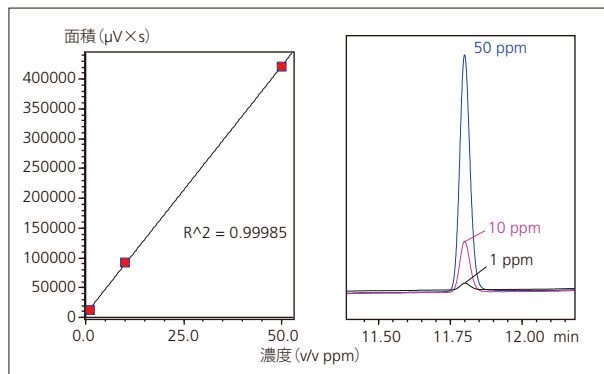


Fig. 9 メタノール溶媒中のギ酸の直線性 (1, 10, 50 ppm)
Linearity of Formic Acid in Methanol