

Application News

No. G280C

ガスクロマトグラフィー
Gas Chromatography

GC-BID によるギ酸の高感度分析 —人工光合成の研究におけるギ酸の高感度分析—

High Sensitivity Analysis of Formic Acid using GC-BID in Artificial Photosynthesis Research

人工光合成とは、光触媒と太陽光エネルギーを利用して高エネルギー物質を作り出す技術を指し、次世代の再生可能エネルギーとして期待されています。研究テーマの一つである光化学的二酸化炭素還元反応では、反応生成物としてギ酸が主に生成する場合があります。ギ酸の分析には、一般的に、液体クロマトグラフ、イオンクロマトグラフ、キャピラリー電気泳動などの機器が用いられていますが、有機溶媒中に溶け込んだギ酸を分析するためには水や移動相で10倍以上に希釈する必要があり、低濃度分析が難しい場合がありました。一方、ガスクロマトグラフ (GC) は、有機溶媒を希釈せずに直接測定することが可能であり、ギ酸を高感度に検出する BID-2010 Plus を使用することで、ppm オーダーでの分析が可能となります。

本アプリケーションニュースでは、人工光合成の研究で用いられる、*N,N*-ジメチルアセトアミドを溶媒とした実試料中に含まれるギ酸を、GC-BID を用いて分析した例をご紹介します。なお、低濃度ギ酸分析時の注意点については、アプリケーションニュース G279 もあわせてご参照下さい。

R. Kubota T. Hiraoka

■人工光合成試料の測定

Analysis of Real Sample Obtained from Artificial Photosynthesis Reaction

試料溶液には、二酸化炭素還元反応液として使用される *N,N*-ジメチルアセトアミド溶媒に Tetraethylammonium tetrafluoroborate (NEt_4BF_4) を 0.1 M 溶解させた溶液を用いました¹⁾。分析条件を Table 1 に示しました。試料溶液にギ酸を 10 ppm (v/v) 添加し、10 回繰り返し測定したところ、ギ酸のピーク面積値が徐々に減少していくことが確認されました (Fig. 1)。

1) 本試料は、国立大学法人東京工業大学 大学院理工学研究所 石谷治教授よりご提供いただきました。

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 mmI.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

*Stabilwax-DAカラムは本分析に適していません。

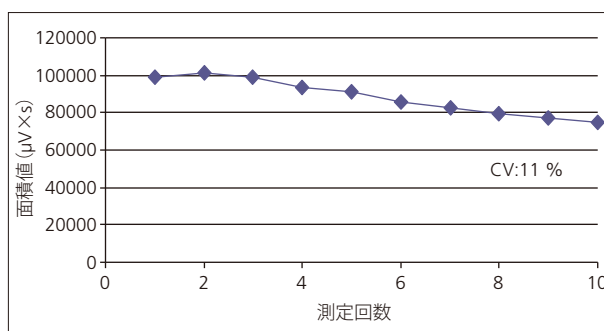


Fig. 1 ギ酸ピークの面積値変化 (前処理前)
Alternation of Formic Acid Peak Area Before Pretreatment

試料に電解質として共存する NEt_4BF_4 が GC 注入部に残留し、そこにギ酸が吸着することが原因と推測されたため、GC 測定前に陽イオン交換カートリッジ (Alltech 社製 Maxi-Clean 0.5 mL IC-H 50 pk, P/N 30264) による NEt_4BF_4 除去を行いました。 NEt_4BF_4 除去の手順を Fig. 2 に示しました。 NEt_4BF_4 除去後の試料を 10 回繰り返し分析したところ、良好な再現性が得られました (Fig. 3)。陽イオン交換カートリッジを用いて試料溶液中のカチオン (NEt_4^+) を H^+ に交換することで、塩の影響が取り除かれたためと考えられます。

カートリッジのコンディショニング DMA 5 mL, 2 mL/min以下



サンプル通液 3 mL (2 mL 廃棄, 1 mL 回収), 1 mL/min以下



GC分析



Alltech製 Maxi-Clean 0.5mL IC-H
50pk PN : 30264
強力カチオン交換
保持容量は1.9meq/mLです。
1 価の塩が0.1 M入っている試料であれば約9 mL処理できます。

Fig. 2 陽イオン交換カートリッジによる前処理の手順
Procedure of Pretreatment Using Cation-Exchange Cartridge

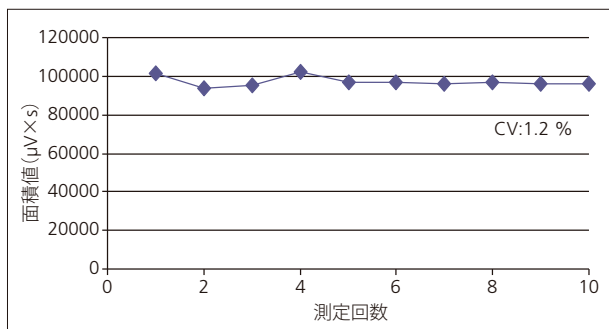


Fig. 3 ギ酸ピークの面積値変化(前処理後)
Alternation of Formic Acid Peak Area After Pretreatment

回収率確認のために、ギ酸を 1, 10, 50 ppm (v/v) 添加した試料溶液を Fig. 2 の前処理を行った後、GC 測定し、結果を Table 2 にまとめました。回収率はほぼ 100 % となっています。また、再現性確認のために、ギ酸を 10 ppm (v/v) 添加した試料溶液を 5 回、それぞれ前処理を行い測定しました。クロマトグラムを Fig. 4 に示し、Table 3 にギ酸ピークの面積値再現性を示しました。

Table 2 添加回収試験結果
Results of Recovery Test

	定量値ppm (n=3平均)
1 ppm添加	0.97
10 ppm添加	9.5
50 ppm添加	50

Table 3 前処理再現性試験結果
Results of Pretreatment Repeatability Test

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均	SD	RSD%
ギ酸ピーク面積値	97159	94176	91712	92819	91562	93485.6	2305.47	2.47

今回検討に用いた試料では Fig. 2 に示す前処理が有効でしたが、試料中の塩濃度が高く十分な効果が得られない場合は、繰り返しカートリッジ処理を行う必要があります。塩や溶媒の種類および濃度が異なる場合は、試料ごとに確認することが必要です。また、硫酸塩や塩酸塩を含む試料を陽イオン交換カートリッジで処理すると、強酸が生じてカラムなどを腐食する可能性がありますのでご注意ください。

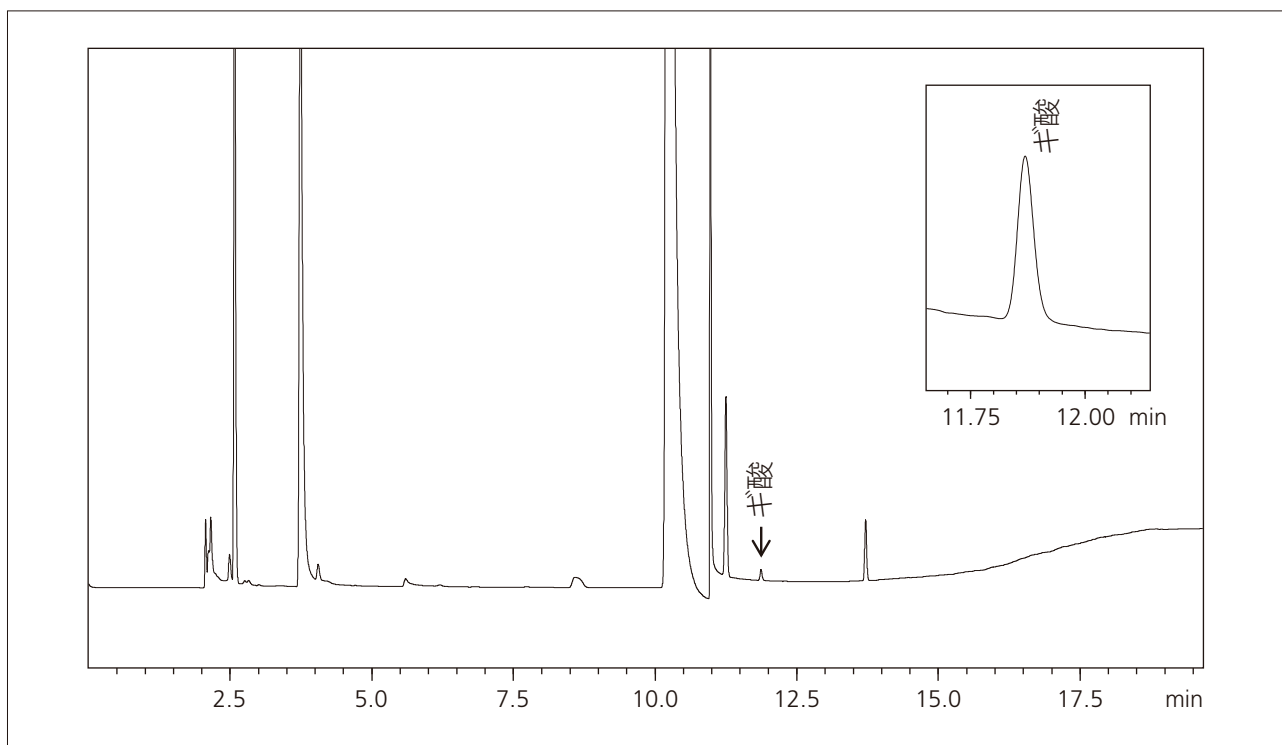


Fig. 4 10 ppm ギ酸試料溶液のクロマトグラム(前処理あり)
Chromatogram of 10 ppm Formic Acid in Actual Sample Solution with Pretreatment

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

C改訂版発行：2018年9月

初版発行：2014年4月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。