

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

# 裂解气相色谱方法及应用

金熹高 黄俐研 史焱 编著



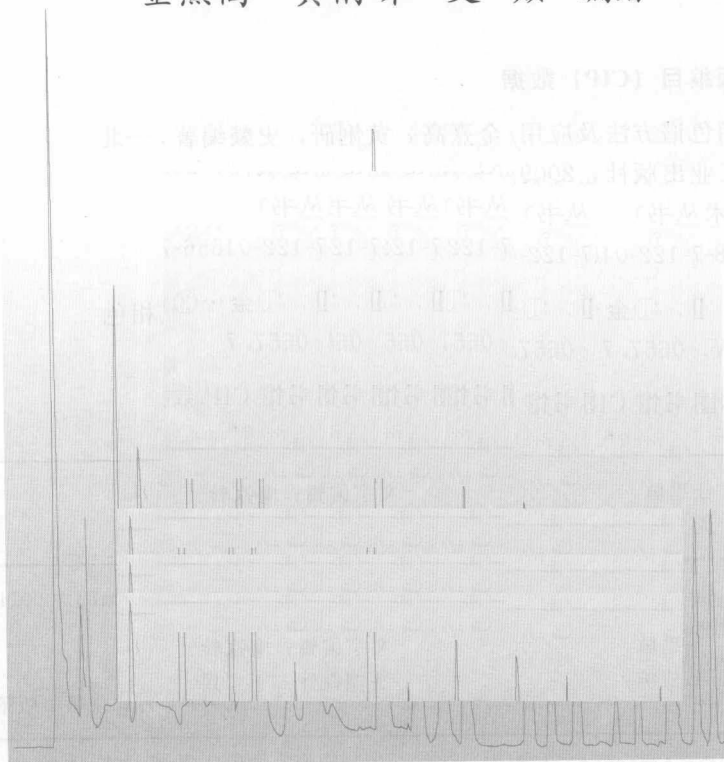
化学工业出版社

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

# 裂解气相色谱方法及应用

金熹高 黄俐研 史焱 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

裂解气相色谱是通过在线热裂解和气相色谱分离鉴定, 对非挥发性有机材料进行组成、结构分析和热性能表征的技术。本书以气相色谱法为背景, 首先介绍裂解气相色谱的基础和技术问题, 包括方法特点和发展、裂解装置、实验条件、谱图解析和各种联用技术。然后介绍它在各个领域的应用, 包括聚合物材料的分析鉴定和结构表征; 高分子的热分解机理和热加工过程研究; 在司法鉴定, 环境化学, 天然产物, 生命科学和医药学, 土壤、地矿与资源化学, 食品化学以及文物鉴定等方面的应用。

本书撰写以实例为主, 深入浅出, 可供从事色谱工作的科研和工程技术人员、大专院校师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

裂解气相色谱方法及应用/金熹高, 黄俐研, 史焱编著. —北京: 化学工业出版社, 2009. 2

(色谱技术丛书)

ISBN 978-7-122-04656-7

I. 裂… II. ①金…②黄…③史… III. 裂解色谱: 气相色谱-研究 IV. 0657. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 007989 号

---

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 糜家铃

责任校对: 周梦华

装帧设计: 于兵

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$  字数 213 千字 2009 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

## 序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技术。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在无机材料分析中的应用》。同第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中

具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004年10月22日

## 第一版序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有100年的历史，虽然在前30多年间这种方法未受到应有的重视，但自40年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入21世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占25%~30%。2000年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化学工业出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自1998年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为13册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国诠、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱

方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

# 前 言

裂解气相色谱是热裂解技术和气相色谱相结合的一种方法，它将气相色谱方法的应用扩展到非挥发性有机固体材料。自从第一篇论文发表至今已将近 50 年了，其间经过上世纪 70~80 年代的快速发展，迄今已成为色谱领域一个重要的分支，在聚合物和材料科学、生物大分子和医学、能源和环境科学、法庭科学等许多领域获得了广泛的应用。有关裂解气相色谱的专著，国外已有出版，国内在气相色谱方法及高分子材料剖析的专著中也有专门章节介绍。本书按照丛书“简明扼要、深入浅出、通俗易懂、新颖实用”的原则，文字叙述尽可能简洁，多以实际例子予以扼要说明。本书共分两部分，前六章介绍了该方法的基础和技术问题，后五章则重点叙述高分子材料及其他领域的应用和研究现状。涉及气相色谱方法的基础和技术问题，由于丛书中已另有专册，读者可参考并获得详解，本书不再提及。

数年前《色谱技术丛书》决定再版并增添新书目，承主编傅若农教授，副主编汪正范教授、刘虎威教授及化学工业出版社相约编写本书。几年来时作时辍，同时看到丛书大部分分册已陆续出版发行，而本书恐成收官之作，实在要向读者、主编和出版社表示深深的歉意。在本书即将出版之际，谨对丛书三位主编、化学工业出版社责任编辑的支持和宽容表示感谢，并感谢傅若农教授对本书认真的审阅和有益的指教。一年前与日本柘植新教授谈及本书的编写，正值他的高分子裂解气相色谱图集刚刚再版，他建议我尽可引用，在此也一并表示感谢。

笔者学识有限，并囿于高分子领域，对其他领域的内容难以概全。读者诸君，如发现错漏，务请不吝指正。

作者谨识

2008 年 10 月于中国科学院化学研究所



# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| <b>第一章 绪论</b> .....         | 1  |
| 第一节 裂解气相色谱法 .....           | 1  |
| 第二节 裂解气相色谱法的发展 .....        | 2  |
| 第三节 裂解气相色谱法的特点 .....        | 4  |
| 第四节 裂解气相色谱法的几个问题 .....      | 5  |
| 参考文献 .....                  | 6  |
| <b>第二章 裂解装置</b> .....       | 7  |
| 第一节 概述 .....                | 7  |
| 第二节 裂解器的基本技术问题 .....        | 7  |
| 第三节 热丝裂解器 .....             | 10 |
| 第四节 居里点裂解器 .....            | 11 |
| 第五节 管炉裂解器 .....             | 14 |
| 参考文献 .....                  | 16 |
| <b>第三章 实验条件的优化</b> .....    | 17 |
| 第一节 样品的形态和用量 .....          | 17 |
| 第二节 仪器装置的影响 .....           | 18 |
| 一、样品舟 .....                 | 18 |
| 二、裂解室结构、材质及保温 .....         | 18 |
| 三、裂解装置与气相色谱的连接 .....        | 21 |
| 第三节 裂解条件的选择 .....           | 22 |
| 一、裂解温度 .....                | 22 |
| 二、裂解时间 .....                | 23 |
| 第四节 色谱实验条件 .....            | 25 |
| 一、毛细管色谱柱的应用 .....           | 25 |
| 二、固定液的选择 .....              | 28 |
| 三、固定液膜的厚度 .....             | 29 |
| 四、柱温 .....                  | 29 |
| 五、载气的影响 .....               | 30 |
| 参考文献 .....                  | 33 |
| <b>第四章 裂解谱图的解析和校正</b> ..... | 35 |
| 第一节 指纹化分析和谱图标准化 .....       | 35 |

|            |                                     |           |
|------------|-------------------------------------|-----------|
| 第二节        | 特征峰的定性鉴定 .....                      | 36        |
| 一、         | 经典的气相色谱方法 .....                     | 36        |
| 二、         | 色谱-质谱联用鉴定 .....                     | 37        |
| 第三节        | 峰组成的定量鉴定 .....                      | 39        |
| 第四节        | 实验系统检验与校正 .....                     | 39        |
| 一、         | 实验条件的规范化 .....                      | 40        |
| 二、         | 从聚苯乙烯裂解谱图校验 .....                   | 40        |
| 三、         | 从聚乙烯裂解谱图校验 .....                    | 41        |
| 四、         | 从聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯裂解谱图校正绝对灵敏度 ..... | 43        |
| 五、         | 实验系统的定期校验 .....                     | 44        |
|            | 参考文献 .....                          | 44        |
| <b>第五章</b> | <b>实验技术的拓展 .....</b>                | <b>45</b> |
| 第一节        | 裂解加氢色谱技术 .....                      | 45        |
| 第二节        | 裂解同时衍生化技术 .....                     | 47        |
| 第三节        | 直接裂解-质谱技术 .....                     | 51        |
| 第四节        | 燃烧产物分析技术 .....                      | 53        |
| 第五节        | 分步和动态裂解方法 .....                     | 54        |
| 第六节        | 闪蒸和裂解-顶空进样色谱方法 .....                | 56        |
| 第七节        | 自动进样裂解色谱系统 .....                    | 57        |
|            | 参考文献 .....                          | 60        |
| <b>第六章</b> | <b>高分子的热裂解机理 .....</b>              | <b>61</b> |
| 第一节        | 热裂解的自由基历程 .....                     | 61        |
| 一、         | 引发 .....                            | 61        |
| 二、         | 负增长 .....                           | 62        |
| 三、         | 链转移 .....                           | 63        |
| 四、         | 链终止 .....                           | 64        |
| 第二节        | 热裂解的分子机理 .....                      | 64        |
| 一、         | 无规裂解 .....                          | 64        |
| 二、         | 拉链解聚 .....                          | 67        |
| 三、         | 侧链断裂 .....                          | 67        |
| 四、         | 裂解碳化 .....                          | 69        |
|            | 参考文献 .....                          | 70        |
| <b>第七章</b> | <b>聚合物的鉴定和组成分析 .....</b>            | <b>71</b> |
| 第一节        | 多组分聚合物分析 .....                      | 71        |
| 第二节        | 热固性树脂的鉴定 .....                      | 72        |
| 一、         | 酚醛树脂组成分析 .....                      | 72        |
| 二、         | 聚氨酯组成分析 .....                       | 73        |

|            |                         |            |
|------------|-------------------------|------------|
| 第三节        | 高分子同系物和微量共聚组分的测定        | 74         |
| 一、         | 共聚酰胺分析                  | 74         |
| 二、         | 微量共聚组成测定                | 75         |
| 第四节        | 高分子官能团的鉴定               | 76         |
| 一、         | 聚碳酸酯封端基分析               | 76         |
| 二、         | 双末端基聚苯乙烯分析              | 76         |
| 第五节        | 区分共聚物和共混物               | 78         |
| 一、         | 特征裂解产物产率分析              | 78         |
| 二、         | 混杂低聚体分析                 | 79         |
| 第六节        | 三元共混硫化橡胶的分析             | 80         |
| 第七节        | 助剂和杂质分析                 | 83         |
| 一、         | 挥发性成分的闪蒸分析              | 83         |
| 二、         | 助剂的同时鉴定                 | 84         |
|            | 参考文献                    | 85         |
| <b>第八章</b> | <b>高分子的结构分析</b>         | <b>86</b>  |
| 第一节        | 分子量                     | 86         |
| 一、         | 单体产率与分子量                | 86         |
| 二、         | 末端基产率与分子量               | 86         |
| 第二节        | 结构单元的头-头链接              | 89         |
| 第三节        | 双烯聚合物的结构                | 91         |
| 一、         | 1,4-加成和1,2-加成结构分析       | 91         |
| 二、         | 顺反异构分析                  | 92         |
| 第四节        | 立构规整性                   | 95         |
| 第五节        | 支化                      | 98         |
| 一、         | 短支链支化                   | 98         |
| 二、         | 长支链支化                   | 100        |
| 第六节        | 交联结构                    | 101        |
| 一、         | 聚苯乙烯的交联结构               | 101        |
| 二、         | 硫化橡胶的交联结构               | 102        |
| 第七节        | 共聚物的结构                  | 104        |
| 一、         | 区分共聚物类型                 | 104        |
| 二、         | 共聚物的链段序列分布              | 106        |
| 三、         | 渐变型嵌段共聚物的结构表征           | 112        |
|            | 参考文献                    | 115        |
| <b>第九章</b> | <b>高分子的热分解和热交联机理的研究</b> | <b>116</b> |
| 第一节        | 高分子的热分解机理               | 116        |
| 一、         | 聚对苯二甲酸酯的热分解             | 116        |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| 二、聚芳醚醚酮和磺化聚芳醚酮的热分解·····          | 116        |
| 三、可溶性聚酰亚胺的热分解机理·····             | 119        |
| 第二节 含能材料的热分解·····                | 122        |
| 一、 $F-T$ 曲线方法·····               | 122        |
| 二、 $\Delta F/\Delta T$ 曲线方法····· | 124        |
| 三、硝化纤维素的热分解·····                 | 125        |
| 四、环三亚甲基三硝铵和环四亚甲基四硝铵的热分解·····     | 126        |
| 第三节 高分子的交联过程·····                | 127        |
| 一、聚酰亚胺的交联·····                   | 127        |
| 二、橡胶的硫化过程·····                   | 129        |
| 第四节 高分子的阻燃作用·····                | 132        |
| 一、阻燃聚丙烯材料·····                   | 132        |
| 二、纤维素的阻燃作用·····                  | 133        |
| 参考文献·····                        | 134        |
| <b>第十章 高分子热加工过程的研究·····</b>      | <b>135</b> |
| 第一节 化学改性聚烯烃的加工热稳定性·····          | 135        |
| 第二节 高分子热加工的化学反应·····             | 137        |
| 第三节 树脂基复合材料的界面化学反应·····          | 138        |
| 第四节 高分子热稳定作用的研究·····             | 140        |
| 第五节 高分子加工中的热分解与污染·····           | 142        |
| 参考文献·····                        | 144        |
| <b>第十一章 裂解气相色谱在其他领域的应用·····</b>  | <b>145</b> |
| 第一节 司法化学与法医物证鉴定·····             | 145        |
| 一、体内芳香类溶剂的检测·····                | 145        |
| 二、麻醉剂的检测·····                    | 145        |
| 三、脂肪组织的鉴定·····                   | 147        |
| 四、毛发的鉴定·····                     | 149        |
| 第二节 天然产物和中草药鉴定·····              | 150        |
| 一、松香来源的判定·····                   | 150        |
| 二、中草药的鉴定·····                    | 150        |
| 第三节 微生物分析·····                   | 153        |
| 第四节 环境化学分析·····                  | 155        |
| 一、大气浮尘中的聚合物颗粒·····               | 155        |
| 二、塑料燃烧产物分析·····                  | 157        |
| 第五节 地矿与资源化学·····                 | 158        |
| 第六节 食品分析·····                    | 160        |
| 一、大豆油的陈化·····                    | 160        |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 二、食品着色剂分析.....          | 160 |
| 第七节 土壤分析 .....          | 162 |
| 第八节 生命科学和医学中的分析问题 ..... | 164 |
| 一、氨基酸分析.....            | 164 |
| 二、蛋白质中的氨基酸残基分析.....     | 168 |
| 三、合成药物中的微量杂质分析.....     | 169 |
| 第九节 文物和考古鉴定 .....       | 170 |
| 一、古建筑涂料的分析.....         | 170 |
| 二、古艺术品涂层的染料分析.....      | 171 |
| 参考文献 .....              | 173 |

# 第一章 绪 论

## 第一节 裂解气相色谱法

将样品放在经仔细选择和严格控制的环境中加热，使之迅速裂解成可挥发的小分子，并直接用气相色谱系统分离和鉴定这些裂解产物，最后从裂解产物的气相色谱图的特征来推断样品的组成、结构及其化学过程，此即裂解气相色谱法 (pyrolysis gas chromatography, PyGC)。其流程如图 1-1 所示，它包括一个与载气流路相连接的固体进样和裂解装置以及与之联用的气相色谱系统。

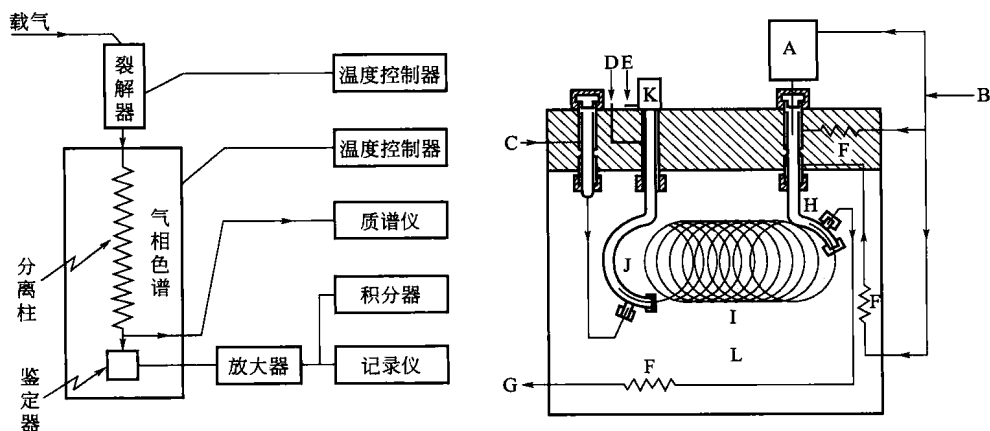


图 1-1 裂解气相色谱系统

A—裂解器；B—载气入口；C—尾吹气入口；D—氢气入口；E—空气入口；F—阻力管；  
G—载气放空出口；H—柱接头；I—毛细柱；J—柱出口；K—鉴定器；L—色谱柱箱

由此可看出，在 PyGC 分析过程中样品已被分解，所以它与红外光谱、核磁共振谱等物理分析方法在原理上有本质差别。另一方面，因为样品是在 PyGC 系统中直接分解并导入色谱系统，因而与一般以化学降解作为样品的前处理，再用气相色谱进行分析的方法有所不同，但两者都是通过分析反应产物来鉴定样品的化学方法。

裂解气相色谱是热裂解和气相色谱相结合的一种技术和方法。即通过热裂

解,使气相色谱的应用扩展到非挥发性有机固体材料。这里所说的热裂解(pyrolysis),与热分解(thermal degradation)及热降解(thermal decomposition)的概念有相似之处,它们都是指由热能引起的化学解离过程(通常指在惰性气氛中进行者),但三者含义不完全相同。热裂解通常在较高温度下(例如对大部分聚合物和有机化合物为400~900℃)瞬间进行,产物分子量较低而挥发性较高;热分解则在温度不十分高的情况下进行;而热降解一般在更低温度和较长时间作用下进行,产物分子量相对较高。显然,对于PyGC技术,无论从气相色谱系统的进样方式和可分离馏分蒸气压的能力而言,热裂解是最合适的样品前处理方式。此外,“热裂解”还有分析裂解(analytical pyrolysis)和应用裂解(applied pyrolysis)两层含义,前者指用仪器方法分析裂解产物来表征材料组成、结构及其化学过程;后者指用裂解技术制备化学材料(如石油裂解制备燃油和合成化学原料)。关于热裂解及裂解气相色谱相关的术语,国际分析裂解委员会已于1989年公布了规范的定义。

## 第二节 裂解气相色谱法的发展

从分析化学角度而言,许多大分子物质,如生物体、合成高分子材料,由于其极低蒸气压甚至完全不挥发,无法直接用气相色谱或质谱等常规方法进行分离分析。为此长期以来人们用化学降解的方法,如水解、热裂解、光解等作为样品的前处理,使之转化为低分子量或可挥发物,再进行仪器分析。据文献记载,早在1862年,Williams在天然橡胶的裂解产物中检测到了单体异戊二烯和二聚体二戊烯。此后,裂解技术的发展缓慢。上世纪50年代出现气相色谱后,1954年Davison等将聚烯烃类高分子置于氮气中,650℃进行热裂解,取其低沸点馏分注入气相色谱系统,得到了一系列具有特征意义的裂解产物色谱图,并以此鉴定高分子品种,但这仍不是今天意义上的裂解气相色谱方法。1959年Lehrle等首先将裂解装置与气相色谱联用,由此产生了裂解气相色谱技术。60年代由于毛细色谱柱的应用,大大提高了气相色谱的分离效率;Simon开发了居里点快速裂解技术,使热裂解得到了精确的控制;裂解-毛细色谱-质谱联用为裂解产物的结构鉴定提供了强有力的手段,此后裂解色谱进入了快速发展时期。裂解色谱技术的高性能化之后又提出了“高分辨裂解气相色谱(high resolution PyGC, HR PyGC)”的概念,其应用从合成高分子材料拓展到生物大分子与微生物、医学临床、能源、法庭科学、地质化学、环境科学等许多领域,并促进了裂解色谱方法和理论的深入研究。

回顾PyGC的发展,可以认为促成分析裂解技术获得重大进展的主要原

因有：

① 开发和改进了各种性能优良的裂解装置，由此可实现反映样品化学组成与结构、重复性好的热分解；

② 以熔融石英毛细柱为代表的高分辨气相色谱系统实用化和微量化，发挥了分离复杂和多组分裂解产物的威力；

③ 裂解气相色谱-质谱及数据处理系统的普及，使得确定由气相色谱分离得到的高分子裂解产物的归属十分方便可靠；

④ 化学反应等技术与热分解的结合使用，进一步扩展了应用范围，提高了分析效率。

目前，由以上各种技术进步支持而已高性能化的分析裂解技术已经成为色谱领域的重要分支和不可缺少的方法。

与分析裂解技术发展同时，1965年在巴黎举办了第一届国际分析和应用裂解学术会议（International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis），此后大致每两年举办一次；1979年国际学术刊物“分析与应用裂解”（Journal of Analytical and Applied Pyrolysis）创刊，它集中反映分析裂解的最新研究结果与现状。

我国的裂解色谱研究始于上世纪70年代。1980年中国科学院化学研究所与南京分析仪器厂共同研制了第一台国产商品裂解色谱仪，并发起举办第一届裂解色谱讨论会，到2008年已举办了十四届全国性会议，对推动本领域的学术交流、拓展应用领域及相关技术的发展起了一定的作用。我国科技和工程技术人员在高分子链结构和热分解机理、含能材料的热分解、微生物鉴定和法庭科学等方面已发表了许多有特色的文章，但总体水平与国际尚有一定差距，主要是应用推广和普及程度尚很不足。究其原因，既有技术方面，也有认识方面的问题。

首先，作为一种分析和表征技术，目前无论光谱、质谱、热分析等，都可以直接按仪器的操作步骤进行常规测试；而做PyGC分析时则有较多的实验参数需要考虑，如设定适当的裂解温度，选择有效的色谱实验条件等，而这些都有赖于经验的积累，对于初学者也许感到陌生。但从另一角度来看，可调节的实验参数多，应该有利于获得样品组成、结构更丰富的信息。例如用不同的温度进行裂解，或适当运用辅助技术（闪蒸裂解，裂解同时衍生化等），对所得谱图进行比较，可能从分子水平上提供反映样品中各种组分结构特征或不同热化学过程重要的实验结果。

另外，样品经热裂解后，得到一系列裂解产物及其分布的谱图，如何由此推断原始样品的组成、结构，对初学者来说是面临的另一个困难。尽管目前已有各类材料指纹裂解色谱图、标准图与数据库方面的研究和发表，但解读理解色谱图仍需对样品的热分解过程有一定的了解。与此对比，目前红外光谱、核磁共振、



质谱等都已具有数据量很大的谱图库，通过计算机能十分方便地按相似度提供参照，但是这些标准谱都仅仅指单一组成的纯物质而言，实际样品往往是多组分和结构复杂的体系，必须通过仔细地分离、纯化后，才能与谱图库数据比较，得到可靠的结果，而有时这种分离往往是难以实现的。PyGC方法是通过在线高分辨气相色谱将各种组分进行有效地分离，可直接从组成复杂样品的裂解谱图上获得各个组分的信息，这一特点对PyGC的实际应用是十分重要的。

最后也应该提及，国内PyGC领域的学术交流和普及工作做得还很不夠。有鉴于此，撰写本书的目的之一，就是对初学者尽可能提供这些方面的基础知识，对PyGC方法及应用获得较为全面的了解。以上将在后面各章节中详细叙述。

### 第三节 裂解气相色谱法的特点

裂解气相色谱法大致有以下几个特点：

① 气相色谱具有快速、极高检测灵敏度以及可有效分离复杂混合物和结构相似组分等特点。对于非挥发性样品将它裂解成小分子后再用气相色谱分离分析，如果实验条件选择恰当，则不难得到特征性较好的裂解色谱图，从而使结果解释和数据处理都比较方便。因此，PyGC对于鉴别组成相似的样品和共混物，或同类样品之细微结构差别，以及样品中的少量组分都比较灵敏，而且实验所需的样品量也很少（毫克至微克级）。

② 许多分析样品通常含有各种助剂，它也可能是复合材料或不溶不熔的固体；样品则可能为黏液、粉末、薄膜、纤维和弹性体等多种状态。用常规方法分析往往首先遇到样品处理的困难，有时则需要繁复的分离、纯化和其他预处理才能获得较好结果。PyGC方法则能适应各种物理状态的样品，一般无需分离操作而可以直接取样分析。例如高分子材料中常见的无机填料、玻璃纤维等对其裂解色谱图没有明显影响；少量有机助剂对结果的干扰也不大。因此PyGC尤其适合于分析热固性树脂、涂料、硫化橡胶制品和多种复合材料以及生物大分子等；亦可不经分离浓缩直接鉴定材料中的各种助剂、残留物、溶剂和某些杂质等。

③ 由于裂解反应和气相色谱的操作条件可以在较大幅度内变化和选择，因此根据不同样品和分析目的，适当调节各种实验参数，所得结果能较好地显示样品的特征，从不同侧面来表征样品的组成和结构。此外，目前PyGC已成功地与其他分析仪器和方法，如质谱、Fourier变换红外光谱、热重分析等联用，也被扩展为裂解-反应色谱法（如加氢裂解、裂解同时甲酯化），由此获得更多有关样品的信息，并扩大其应用范围。