

化学分析

第三輯

胡振元 主編

上海市科学技术編譯館

化 学 分 析

第 三 輯

胡 振 元 主 編

*

上海市科学技术編輯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷六厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印張 6 字數 190,000

1965年1月第1版 1965年1月第1次印刷

印數 1—7,000

編 号：66 · 248

定 价：0.80 元

26579/09

目 录

1. 塑料中增塑剂的快速微量定性和定量气-液层析法	1
2. 低挥发性物质的热解气-液层析鉴定	7
3. 用气体层析法分析微量杂质	12
4. 气体层析用的气体密度检定器	21
5. 用热导检定器的毛细柱气-液层析法	26
6. 高温气-液层析	29
7. 气体层析的定量问题	37
8. 气体层析法的准确度	43
9. 气体层析用的担体材料	58
10. 气体层析法所用担体材料的评价	67
11. 关于固定液	71
12. 近三十年来发光分析的进展	82
13. 远紫外光谱在分析上的应用	85

54.6
287
3-1

210577 69

1. 塑料中增塑剂的快速微量定性和定量气-液层析法

Fast Qualitative and Quantitative Microanalysis of Plasticizers
in Plastics by Gas-Liquid Chromatography

Jarier Zulaica, George Guichon

增塑剂常用以改进塑料或弹性体的柔韧性、工作性能和伸展性。其中比较重要的有脂族二羧酸酯(草酸酯、丁二酸酯、己二酸酯、辛二酸酯和癸二酸酯), 邻苯二甲酸酯和磷酸酯以及脂族 $C_1 \sim C_{10}$ 醇类(其中主要是正丁醇和 2-乙基己醇)所形成的酯类。这些化合物的分析必须用含有百分之几到高达 50% 增塑剂的加工材料来进行。

通常的化学分析法, 包括有溶剂萃取, 皂化以及酸和醇的鉴定, 都是费时而且又很困难的。用质谱仪分析增塑剂的资料很少。红外光谱法用于鉴定混合物中的主要组分非常有效, 但此法与所有上述这些方法却对于辨别如邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸二正己酯, 或辛二酸正丁酯和己二酸正己酯等极其类似化合物的混合物时, 并不十分有效^[4, 10, 11]。可是, 用此法时可以不需长时间萃取步骤。极谱法^[9]和荧光法^[2]到现在为止, 只限于分析邻苯二甲酸的酯类, 而且也是很费时间的。纸上层析法似不能获得良好的结果^[3, 5, 7, 8]; 其特效性也不足以进行直接鉴定, 同时也不能给出足够的试样以供红外光谱分析之用。柱上层析法能充分分离出大量试样, 但进行很慢, 又需要大量原料。气体层析法在理论上是可用于分离和鉴定所有这些脂类的, 但也有许多困难, 且在最近以前, 一直未对上述酯类进行过全面的研究。Bassmir^[1]进行过一些邻苯二甲酸酯的分析工作, 可以作为气体层析法应用于分离高分子量化合物的例子。Lewis 和 Patton^[12]报道有关许多磷酸酯、邻苯二甲酸酯及类似化合物, 在 283°C 用高含量 Apiezon k 短层析柱(30% 负载在 Celite 545* 上)的滞留数据。分析时必须用较多容量的溶剂(10 微升), 这些组分的蒸气压低, 使波峰因柱的超负载而有显著的领先现象。Cook 等^[6]用 25% 硅润滑油的极短层析柱(9 吋), 使邻苯二甲酸二丁酯, 丁基苯基酯和二苯酯分离。

Zulaica 和 Guichon^[15, 16, 18]曾讨论用低含量层析柱来分析上述酯类。他们指出, 用 0.5% 硅树

脂 SE 30 或聚己二酸新戊基乙二醇酯负载于曾用氢氟酸浸蚀过的玻璃珠上, 在常压和 200~240°C 下, 洗提沸点高达 400°C 的高分子量酯类是可能的。如果送入的试样很少(0.05~0.20 微升), 负载就不至很大。曾经对这些柱的性能, 特别是滞留数据的重现性进行过研究。并得出从甲醇到壬醇与邻苯二甲酸, 磷酸和二羧酸(草酸到癸二酸)所形成酯类的滞留体积和滞留指数。因为滞留指数与同系化合物中的碳原子数成线性关系, 所以可从这些数据导出一些简单的规律。因而有可能对整体中的增塑剂进行定性和定量分析。

本文将讨论利用他们的工作来分析塑料中的增塑剂。上述酯类是外增塑剂, 即溶解于塑料的大分子之间, 而不是以任何形式与大分子结合的。这些酯类是不难用溶剂或加热进行萃取的。直到现在只用过这些方法中的前一种。这种方法麻烦而费时。现在叙述的方法不是用萃取, 而是将几毫克塑料试样放在层析仪的注样部分, 快速加热到足够高的温度, 使增塑剂在载气中蒸发。加热温度不宜过高, 以使增塑剂和其他塑料组分的热解可以降低至最小程度。

实 验

仪器 所用的层析仪是 Perkin-Elmer 116E 型, 这是一种 154D 蒸气分馏仪, 是德国**制造的型号。检测器是热敏电阻热导池。

层析柱 在试验中, 使用两种层析柱, 都是 4 毫米内径, 6 毫米外径的铜管。一根长 2 米, 内装载有 0.5% 硅树脂 SE 30 的玻璃珠, 玻璃珠在使用前先经浓氢氟酸浸蚀几分钟, 再经洗涤和筛选(125~160 微米)后应用。另一根层析柱长 3 米, 用 0.5% 聚己二酸新戊基乙二醇酯负载在浸蚀过的玻璃珠上。以氩为载气, 流速每分钟约 60 毫升。玻璃珠处理和

* Celite 系硅藻土制品的商名——校者注

** 指西德——编者注

层析柱效率的詳情在其他文献中已有叙述^[18]。

热解装置 主要部分是焊接于两根銅絲上的鉑綫圈,与热解聚合物用的鉑綫圈非常相似^[13]。这种装置代替通常的硅橡皮帽連接于层析仪。鉑絲的直徑为0.4毫米,长为35毫米。綫圈的外徑是2毫米,电阻为0.02欧姆。电流綫路如图1所示。調节

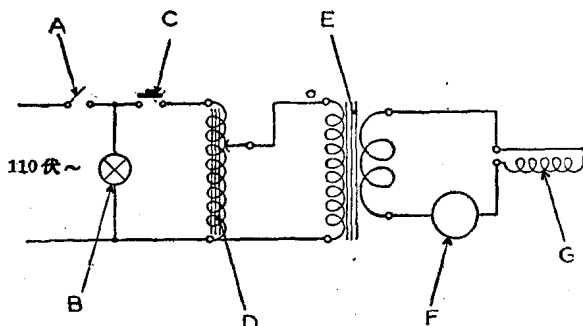


图1 热解装置电路图

可变压器到預定的数值,在电閘C关闭时,鉑絲中有一定的电流通过。热解時間由計时器,或者用時間轉換器控制,在常規分析时時間轉換器是十分适宜的。

可变变压器的校正,是在电閘C关闭后,用安培計F测出綫圈上在沒有試样时可以得到 的电流进行校正。在开始几秒钟后由于鉑的受热而使电阻增加,这时电流就显著地下降。

試料 这些酯类可由純淨的各該正醇类和酸类制成。

塑料試样可在加热到160~200°C的混合器中制备,所用塑料主要为聚氯乙烯(PVC) Solvie 229 (法国,巴黎 Solvie)型。增塑剂及其所采用的比例如表1和表2所示。表中所列其他試样是一般工业品,并用通常的方法(萃取和紅外光譜)进行分析过。

表1 定性分析所用物料

PVC+邻苯二甲酸二正丁酯+磷酸三正丁酯
PVC+邻苯二甲酸二正丁酯+癸二酸二正丁酯
PVC+邻苯二甲酸二正丁酯+癸二酸二正丁酯+磷酸三正丁酯
PVC+邻苯二甲酸二正丁酯+己二酸双(2-乙基己基)酯
PVC 結晶管+邻苯二甲酸二正丁酯
PVC 燒瓶+邻苯二甲酸二甲酯,二乙酯
PVC 透明薄膜+邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯
PVC-聚醋酸乙烯粒状共聚物+邻苯二甲酸二正丁酯

表2 定量分析所用物料

参考号	塑料	增塑剂	邻苯二甲酸二丁酯%
1	PVC	无	0
2	PVC	邻苯二甲酸二正丁酯	5
3	PVC	邻苯二甲酸二正丁酯	10
4	PVC	邻苯二甲酸二正丁酯	20
5	PVC	邻苯二甲酸二正丁酯	30
6	PVC	邻苯二甲酸二正丁酯	40
7	PVC	邻苯二甲酸二正丁酯	50
8	PVO	邻苯二甲酸二正丁酯 { +10%癸二酸二正丁酯 +10%磷酸三正丁酯	10
9	PVO	邻苯二甲酸二正丁酯+己二酸双(2-乙基己基)酯	15
10	PVO	邻苯二甲酸二正丁酯+癸二酸二正丁酯	7.5
11	PVO	邻苯二甲酸二正丁酯+磷酸三正丁酯	25
12	PVO	商品邻苯二甲酸二正丁酯	40 ^a
13	PVC+PVA	商品邻苯二甲酸二正丁酯	20 ^a

^a 溶剂萃取后用紅外分光光度法測定

操作手續 用有尖端的管子向待分析的产品中取样。选择好管子的适当內徑使試样很合适于鉑綫圈,然后将試样称重。其平均重量約5毫克(表3和

表4)。分子量較小的試样可用比較灵敏的檢定器和較細的热解綫圈。将热解綫圈旋接于层析仪上,再将試样插入,并将氫压調节到需要的数值,当基綫

表3 邻苯二甲酸二正丁酯的定量校正

参考号 (见表2)	邻苯二甲酸 正丁酯% 试样	波峰高度 ^a (毫米)	试样重量 ^a (毫克)	每毫克试样 的峰高 (毫米)
1	0.0	—	—	—
2	5.0	71.0	6.33	11.2
3	10.0	93.0	4.26	21.9
4	20.0	340	7.84	43.4
5	30.0	455	5.89	77.2
6	40.0	475	4.75	100.0
7	50.0	590	4.85	121.6
8	10.0	192	6.71	28.6
9	15.0	242	6.35	38.1
10	7.5	131	6.78	19.3
11	25.0	458	6.14	74.6
12	40.0	360	3.72	96.7
13	20.0	169	3.29	51.6

a 10个试样的平均值

表4 结果的重现性

峰高 (毫米)	试样重量 (毫克)	每毫克试样的峰高 (毫米)
31	3.95	78
12	5.52	90
48	5.65	85
54	6.15	87
56	6.22	90
54	6.45	83
57	6.45	88
71	7.40	95
69	7.62	90
—	—	—
		平均 87
		标准偏差 ±4.9

趋于稳定时,接通电流 A (图1),将可变变压器 D 调节到需要的数值,关闭电闸 C ,使电流在预先选定的时间内通过铂线圈 G 。在安培计 F 上读取电流的数值。

这种系统最大的缺点在于第一步:在移开铂丝,清洁铂丝和插入新鲜试样及将装置重新装好以前,必须停止载气流动。基线要有几分钟时间才能重新趋于稳定。由于玻璃珠粒只能容许小量试样——小于1.0微升,因此仪器需要有最高的灵敏度,整个步骤需要10分钟。如果能足够地加热而不使高分子量酯冷凝,则用两个热解装置及一个旁通系统,可以大大缩短分析时间。这种系统亦可以防止大量空气进入层析柱,以及固定相逐渐发生氧化作用。这种氧化作用以及塑料本身热解而产生焦油的沉积,

都会使层析柱的性能改变,但应用了几个月之后,并未观察到滞留数据和效率有任何改变,也未看到热导池的敏感元件有变质现象。

结 果

热解装置的校正 热解温度很难加以规定。温度的上升,在试样内是从中心向着表面;在铂线圈内是从两端向着中心;而铂丝上则从表面向着中心。这种温度的变化是值得十分重视的。一般热解都是在温度上升的动态情况下发生,无需足够时间就可以达到稳定状态。热解时间很少超过10秒钟。热解时,温度随时间而改变的研究工作,已另在他处发表^[17]。在这个研究工作中所必需的是在很明确条件下的重现性。试样所能达到的温度示于图2。该图是温度对铂丝上电流的关系。第一条曲线是用下列方法得到的:将已知熔点的纯化化合物的晶体插入线圈内,然后按热解塑料试样的同样方法进行,并将已知电流通过铂丝10秒钟,然后移去线圈,如果试样并未熔融,将电流增加0.1安培重新进行。如果已经熔融,将线圈清洁后,换入新的晶体,用小于0.1安培的电流重新进行。如上所述,这仅能得到大致温度。在同样条件下测定铂丝的电阻——不用试样,加热10秒钟后——与这条曲线极为符合(见图2第2条曲线)。系统的差别约30°C,这是由于跨过铂丝的温度有系统的变化。在800°C下不能用光学高温计测定,在此温度以上,三种方法极为符合。但在本文中作者赞成用热解电流。

在塑料试样内溶解的全部增塑剂,在载气中足够快速蒸发时所需要的最低温度,大大地超过增塑剂显著热分解时的温度。但用这种技术仍能获得重现性相当好的结果。

图3示出同一产品不同试样的一系列热解数据。每一试样都进行两次热解,以测定初次热解后残留下来的增塑剂。用5安培电流时,由于第二次热解时酯的馏出峰与第一次同样高,所以试样只是不完全的挥发。用7安培电流(约560°C)时,挥发也不完全,此时塑料本身已有显著降解现象。用8安培(约625°C)时,塑料的热降解非常显著,在第一次热解后,已不能检出有痕量的增塑剂留下。电流在8安培以上,电流越大,增塑剂的馏出峰越低,说明增塑剂的热降解正在增加着。这种现象当然要看增塑剂而大有不同。Lewis和Patton^[12]报道,邻苯二甲酸双-(2-乙基己基)酯在层析仪的预热器内处于580°C时是十分稳定的;但间-苯二甲酸双-(2-

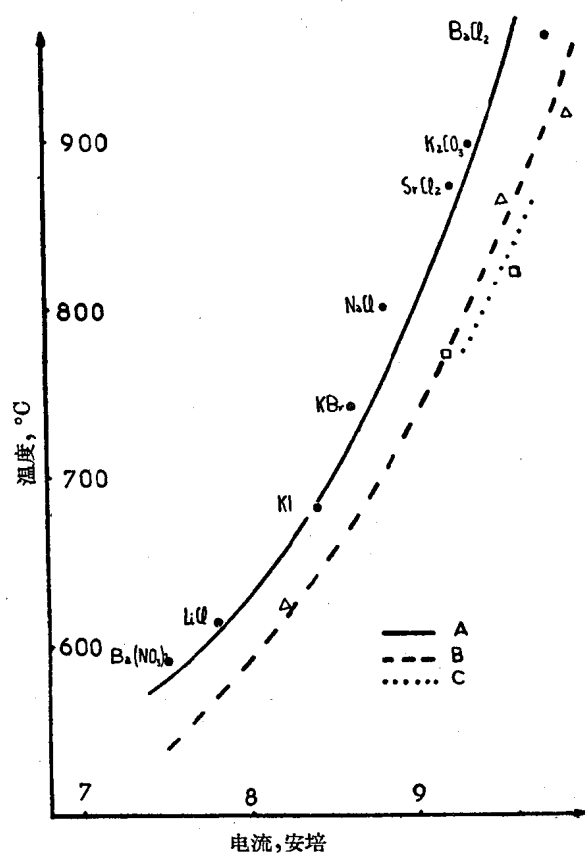


图2 热解温度与电流的关系

A: 盐类熔融 B: 铂丝电阻 C: 光学高温计

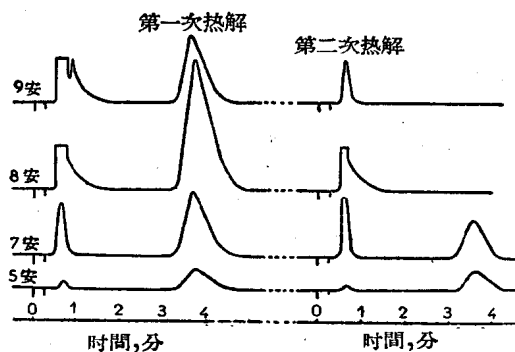


图3 热解电流对增塑剂(PVO中邻苯二甲酸二正丁酯)回收的影响

乙基己基)酯却在440°C时就已有部分分解,所以在铂丝估计最高表面温度约为650°C时,已有一些增塑剂几乎完全分解。可是本文所研究的各种增塑剂(见表1)都没有发生分解。

用8安培左右的不同电流,在不同热解时间内进行了同样的试验。8安培电流和10秒或更长的时间,可以得到最好的结果,时间再长对所得到的层析图并不再有改善。

图4示出含有磷酸三正丁酯,邻苯二甲酸二正丁酯和癸二酸二正丁酯的聚氯乙烯试样的层析图,以及注入三种酯混合物所得到的相应层析图。如果溶质的量大致相同,注入液体混合物的馏出峰比热解聚合物所得增塑剂的馏出峰狭而高。热解的馏出峰稍有拖尾现象,而注入液体的馏出峰是 Gauss 型的,当层析柱超负载时有领先现象。拖尾现象是由于注射需要5~10秒钟,而不是立即完成的。在这段时间中,增塑剂气化进入载气流的速度不稳定。两种注射系统所得的滞留数据的差别很少(见表5),这与实验参数(温度和流速)的良好稳定性有关。尽管在送入试样时要中断气体流速,但由于使用的是肘节阀而不是调节阀,所以仍能获得稳定的流速。

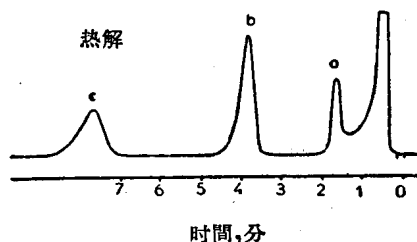
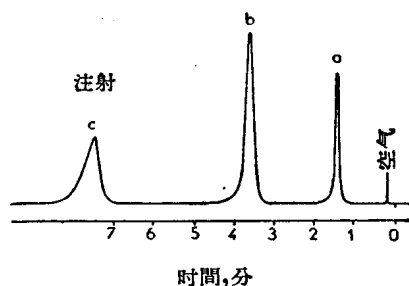


图4 非极性层析柱

下面曲线: 用(a)磷酸三丁酯, (b)邻苯二甲酸二正丁酯和(c)癸二酸二正丁酯增塑剂的PVO试样的热解分析

上面曲线: 用通常针筒注射同样增塑剂混合物的分析

在本文所有的层析图中,可以看到,塑料本身热解时主要是形成洗提时间很短的低沸点化合物。层析柱的拖尾现象是由于其中有些化合物(主要是氯化氢)的极性和注射方法所致。因为没有检出高沸点化合物,所以对增塑剂并无干扰现象。

定性分析 主要困难在于得不到完全没有空气的馏出峰和不能在混合物中加入已知的标准物(如正-烷烃)两点。所以必须用 Wehrli 和 Kovats^[14] 的方程式从滞留体积的对数来计算出滞留指数。

$$I = 200 \frac{\log V_N(nP_Z + 2) - \log V_N(x)}{\log V_N(nP_Z + 2) - \log V_N(nP_2)} + 100 Z$$

式中 I 是滞留指数, $V_N(x)$ 是物质 x 的绝对滞留体积, nPZ 是碳原子数为 Z 的正-烷烃 (Z 为偶数)。利用层析图上测出的增塑剂馏出峰的滞留时间来计算绝对滞留体积, 最初时间取用热解时间的中段。层析柱气体体积的校正取自空气洗提时间与载气流速关系的校正曲线。表 5 示出一些增塑剂的滞留指数: 其中第一行是根据以前叙述的规则计算得的数值^[16]; 第二行是从注入液体纯化化合物量得的数值; 第三行是含有已知不同浓度增塑剂的塑料产品在热解时所测得的数值。后面两个数值之差在指数的 $\pm 1\%$ 以内。这等于用此实验技术得到一系列指数的相对标准偏差。当在增塑剂的整体或溶液中能加入正-烷烃时, 可以得到的相对标准偏差为 $\pm 0.3\%$ ^[16]。

表 5 计算和测定所得滞留指数

化 合 物	计算值	I_R 注样值	热解值	$I_R(\text{热解}) - I_R(\text{注射})$
邻苯二甲酸二甲酯	1457	1450	1469	19
邻苯二甲酸二乙酯	1587	1583	1594	11
邻苯二甲酸二正丁酯	1926	1932	1920	-16
邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯	2482	2470	2496	26
磷酸三正丁酯	1663	1648	1633	-15
癸二酸二正丁酯	2169	2150	2156	-6
己二酸双(2-乙基己基)酯	2412	2391	2400	9

图 5 示出同样物料的试样, 在两根层析柱上得到的层析图。这种曾用二酯类增塑过的聚氯乙烯, 可以采用比较其在两根层析柱上的滞留数据来作出鉴定。

定量分析 如果在层析图上能够得到与其他馏出峰显然分离开的馏出峰, 则可用气体层析法进行定量分析。作者所用的层析柱是可使大多数通常的增塑剂分离出来的。大多数的塑料只含有一种到三种增塑剂。我们将用最最重要的增塑剂邻苯二甲酸二正丁酯作为例子来进行讨论。

图 6 示出峰高对注入液数量的关系。在 $0 \sim 0.8$ 微升之间是一直线, 然后由于层析柱超负载关系, 开始出现弯曲。最低检出量约为 0.002 微升。图 6 也示出峰高对热解时增塑剂量的关系。这些点是用作者实验室制备含有已知百分率邻苯二甲酸二正丁酯(有或者没有其它增塑剂)的试样获得的。这些混合物及其组成列于表 2。表 3 列出每种塑料 10 个试

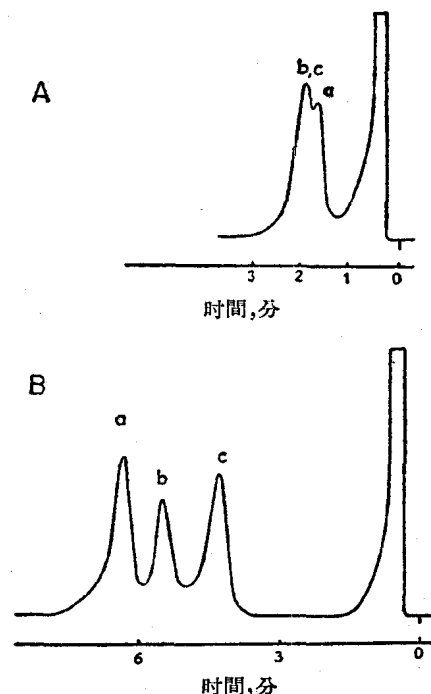


图 5 有增塑剂聚氯乙烯试样的分析

A: 非极性层析柱 B: 极性层析柱

a: 邻苯二甲酸二乙酯 b: 癸二酸二甲酯 c: 磷酸三正丁酯

样在热解时所得平均峰高。试样的平均重量和每毫克试样的高度大致与增塑剂的百分率成正比。分析的相对误差约为 5% 。

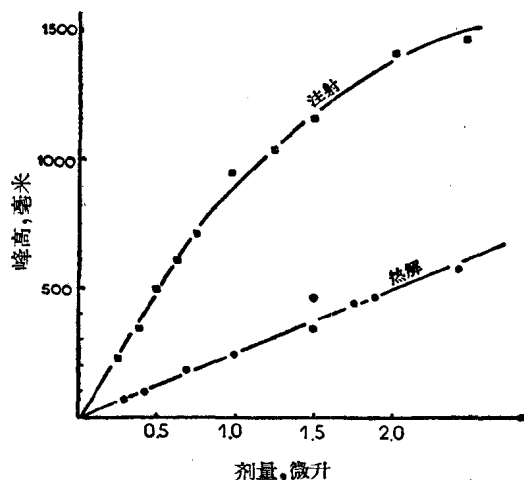


图 6 邻苯二甲酸二正丁酯的定量分析

峰高与用针筒注射或存在于热解塑料试样的增塑剂量的关系

表 3 指出其他增塑剂对洗提出的邻苯二甲酸二正丁酯数量没有显著影响。所得结果并不随塑料本身的性质而改变, 许多聚氯乙烯和一些不同来源共

聚物的試样,在試驗中都获得同样結果。

定量測定时用峰高比峰面积好,因为液体試样在曲綫的直綫部分,峰面积的相互关系并不較好,同时在曲綫部分,餾出峰也不是高斯型,而是有領先現象。如果不用积分仪,很难得到这个面积的正确数值。在热解时由于一般会出现拖尾峰,因而引起同样困难。利用积分仪将会大大提高分析的精确度。

从图 6 中可以看出,注入或由热解引入同样数量邻苯二甲酸二正丁酯,在峰高度方面会大有不同。如图 4 所示,部分是由于峰形不同所引起,同样数量邻苯二甲酸二丁酯增塑剂,注入时峰的高度比热解时要高 2.1 倍。可是用面积仪测出的峰面积比只有 1.21。这种差别不可能来自加工制造时增塑剂的損失;因为損失 10% 以上是非常不可能的,而其真正

的組成是曾用溶剂萃取后再經紅外光譜法測过的。这种損失可能是由于增塑剂的热解。如果确是如此,这就意味着实验条件——铂絲的粗細、注入部件的几何結構等——可以对增塑剂真正注入层析柱的量,有极显著的影响。

从表 4 可以看出,同样塑料 10 次測定的結果的相对标准偏差是 $\pm 5.5\%$ 。含有 7.5% 以上邻苯二甲酸二正丁酯的試样可以得到同样的偏差。

用本文叙述的仪器。在半小时或更短的时间內,可以做一次分析;如果在技术上作一些改进,有可能在更短時間內完成分析。(参考文献从略)

孙文温譯 陈鈞鴻校

原文載于“Analytical Chemistry”

35, No. 11, 1724~1728 (1963)

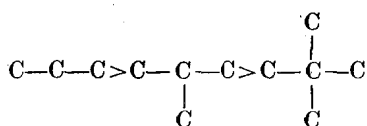
2. 低挥发性物质的热解气-液层析鉴定

The Identification of Substances of Low Volatility by Pyrolysis Gas-Liquid Chromatography

G. C. Hewitt, B. T. Whitham

分析工作者经常遇到聚合物及存在于天然与合成产物中许多复杂物质的鉴定问题。在大多数事例中,曾用某些降解反应试图分离出这些物质的各别碎片,再由这些碎片的化学和物理性质来鉴定原来的物质。也就是说,由碎片特征所得到的迹象,结合对原来物质性质所具有的知识,导出对复杂物质的鉴定。

在聚合物物质的研究中,曾广泛用到热降解法。远在1862年,威廉(Williams)^[1]就曾用过热解法从天然生橡胶中分离出碱性异戊二烯。也有一些文章提到,热解法可以作为获得有关物质结构知识的一种方法。马陶斯基(Madorsky)和斯特罗斯(Straus)^[2]曾研究了聚合物的热解机理,指出,热解产物的类型及其相对的含量与原来物质的分子结构及所含侧链基团的种类和几率有关。例如,热解时所得到的裂解产物及其热稳定性是与聚合物链中C—C键的强度有关,即仲>叔>季。



在最近几年中,间接的“指纹”法已被用来和热解法相结合。例如,红外光谱^[3]、质谱^[4,5]已用于“指纹”鉴定各种聚合物的热解产物。这类方法常涉及编纂已知结构物质热解时所获得的对照图谱,通过这些谱线的对照可以鉴定出未知物。如果在给定条件下所得到的热解产物,对于每种物质类型是有其专一性的话,那么,这种方法一般是成功的。对于某些物质如线型均聚物,如能选定其生成单体的热解条件,也有可能进行直接鉴定。

气-液层析法^[6]是分离少量挥发性物质的一种快速方法。自从问世以来,热降解法的用处就大有增长了。在气-液层析技术中,物质被惰性气流带过一个小小的填充柱,并能获得几千理论塔板数的分离效率。柱填充系涂有非挥发性液体的一种粉状多孔性

的固体*。通常,分离工作在很大程度上要取决于各种物质的相对挥发性。但采用各种不同的非挥发性固定液相,可使不同类型物质的分离次序产生显著的差异。最近几年来^[7,8],由于采用了可以在300°C以内温度下操作的柱,使气-液层析的范围扩大到分离沸点高达500°C的物质。但当它进一步应用于更低挥发性物质时,即遭到了一定的限制,这是由于,在分析此类物质所需要的高柱温下,还缺乏合适的固定相以及物质可能发生分解。热解法与气-液层析法相结合,可为这类如此低挥发性物质的分析提供了另一途径。气-液层析法具有如下的重要特点,使它和热解法相结合而成为一种卓越的分析技术:(1)热解产物可以迅速分离;(2)分离情况易于自动记录;(3)仅需几毫克试样;(4)可用滞留时间(每种组分通过层析柱的时间)来鉴定热解产物中的每一组分;(5)可从柱出口处收集热解产物的馏份以供进一步鉴定之用;(6)热解产物层析图本身具有“指纹”作用,可以象红外光谱一样用于鉴定目的;(7)热解装置可直接装在层析柱的进口处(这点是很重要的,因为热解产物一经生成即能随载气流进入层析柱;这样,可使热解的最初产物很少有重新再结合的机会)。

应 用

聚合物的鉴定

热解与气-液层析相结合的最早期工作,是将样品进行热解,在冷阱中收集产物,然后再移入层析柱进行分析。戴维森(Davison),斯伦尼(Slaney)及乌拉格(Wragg)^[9]将这原理用于分析天然橡胶,丁二烯与丙烯腈或者丁二烯分别与苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚异丁烯、聚醋酸乙烯酯以及聚丙烯酸乙酯的共聚物。热解是在650°C,常压,氮气流中进行。产物收集后,在用邻苯二甲酸二壬酯为固定液的柱上

* 应称为担体——译者注

以气-液层析法进行检验,操作温度为 111°C 。对于在此柱温下有足够的挥发性的产物,曾获得“指纹”层析图。

之后,哈兰姆(Haslam)与齐佛史(Jeffs)^[10]解聚了甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯、丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸乙酯的共聚物。解聚反应在 350°C 的真空下进行,在这些条件下曾获得单体,并借助滞留时间对它们进行了鉴定。

雷德尔(Radell)和史特鲁兹(Strutz)^[11]首先将热解装置同气-液层析柱直接结合起来。他们将约 5 毫克的丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯聚合物样品置于金属小圈上,并将此小圈浸在 500°C 的伍德氏(Woods)合金浴中 30 秒钟。热解产物被载气直接带入柱温 100°C , 二米长的含邻苯二甲酸二癸酯的层析柱中,获得了对每个聚合物具有特征性的层析图。在上述条件下,丙烯酸酯聚合物降解为单体、短链醇类及各种碎片的混合物(见图 1); 甲基丙烯酸甲酯、乙酯及正丁酯聚合物则首先降解为各自的单体。将样品涂在气-液层析柱进口处的热丝上进行分解的方法,也曾用来分析这些聚甲基丙烯酸酯类,并借滞留体积来鉴定其所形成的单体^[12]。

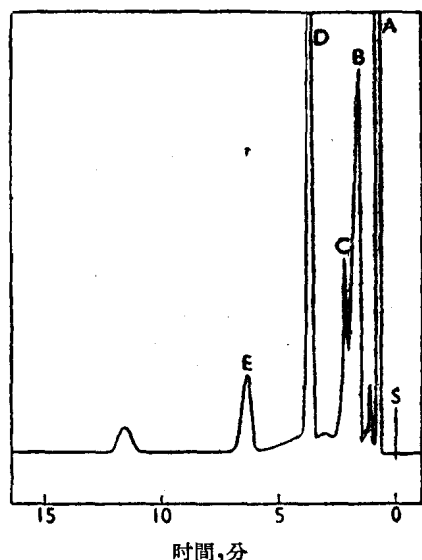


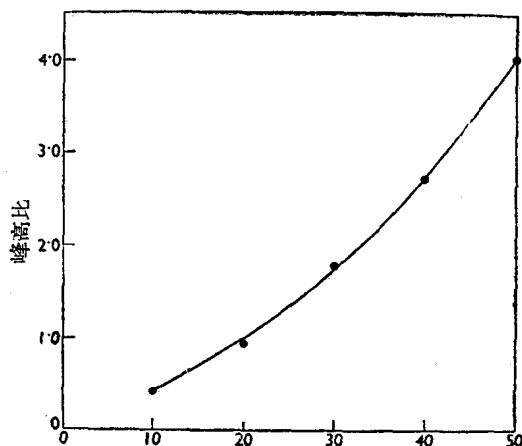
图 1 聚甲基丙烯酸酯热解层析图^[11]

S, 进样; A, 空气; B, 甲醇; C, 乙醇; D, 丙烯酸甲酯; E, 甲基丙烯酸甲酯

共聚物的组成

共聚物组成的测定,是把样品涂在或者放在可以迅速加热到某一特定温度并保持一短时间的丝上。样品在此特定温度下降解,然后从各别单体特征的层析图 1 中测量出某些峰来定出共聚物的组成。

用这方法,曾从氯化氢及醋酸的馏出峰来分析氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的组成^[13]。同样,通过记录下来的甲基丙烯酸甲酯单体、甲醇+丙烯酸甲酯单体的峰高与已知组成样品在热解时所得单体峰高的比较,也曾测定了甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯共聚物的组成^[14]。图 2 是这种定量工作中所得出的典型校正曲线。此法测定共聚物组成的精确度为 $\pm 0.5\%$ 。



混合物中甲基丙烯酸甲酯百分数

图 2 Strassberger, Brauer, Tryon 与 Forziati^[14]得到的曲线——一系列聚合体混合物中甲醇+丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸甲酯峰高比的曲线

聚合物裂解机理

莱尔(Lehrle)和罗勃(Robb)^{[13][15]}曾用螺旋式热丝技术进行聚合物裂解机理的更基本的研究。他们将同一样品在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以内一系列温度中的每一温度下,保持几秒钟,然后从记录下来的热降解产物的层析图来进行研究。测量每一温度下的有关各种热降解产物的相对比例,可以了解整个温度范围内各种不同降解反应的重要性。这方法指出,聚酯酸乙酯降解反应的主要过程是在中间温度时产生醋酸,而且所形成的聚乙炔骨架非常稳定,只有在最高温度下才会降解。

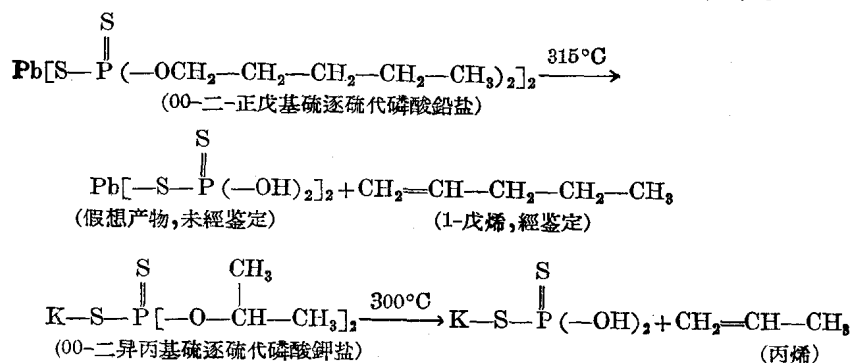
测量特定温度下单体产生的速度,就可以测出各种解聚过程中的降解速度与活化能。从此法所测得这些降解速度之间的差异,有可能区分无规共聚物与嵌段共聚物^[15]。

聚合物以外化合物的鉴定

杨纳克(Janák)^[16,17]曾指出,样品放在气-液层析柱进口气流中热丝上进行热解的方法,有可能用于各种巴比土酸、植物油(例如,橄榄油、亚麻子油、蓖麻油及椰子油)、氨基酸类及生物碱类的鉴定。未

知物的鉴定,通常采用与已知组成物质热解后记录下来的层析图对比的方法。他用一例说明此分析技术应用的可能性:一个小孩不幸误吃了一种未知性质的药片。他们采用热解气-液层析方法,来检验小孩小便的醚萃液,得到与5,5-二乙基巴比土酸几乎完全相同的层析图(见图3)。从而断定这小孩是误吃了安眠药佛罗那药片。

加入石油中的某些化合物,如某些有机磷酸盐及有机硫化磷酸盐,由于它们的化学活性,耐水解性以及热不稳定性,使常用的方法难以鉴定出他们的结构。李盖特(Legate)和伯罕(Bernham)^[18]曾描述了如何使热解产物之气-液层析可以成功地用于鉴定这些化合物中的有机基团。直接与层析柱连接的热解装置,包括一个填有玻璃棉的不锈钢管,并在炉子内加热。下面是他们得到的热解反应类型的二个例子:



单靠热解气-液层析不能区别正丙基与异丙基,故需从C₃-硫逐硫代磷酸盐(C₃-thionothiophosphate)的红外光谱来证明异构构型的存在。

最近发表了不同的技术^[19],用一个盛活性氧化铝上面载钨的小加热反应室以代替热解管。将含硫化合物放入这反应室里脱硫,其所形成的碳氢化合物碎片,可从滞留体积或收集馏份用质谱进行鉴定。从碎片的鉴定有可能达到鉴定原来含硫化合物的目的。

仪 器

迄今为止,我们的工作主要着重在以热解法作为聚合物的鉴定方法。热解过程是在图4所示的玻璃热解装置内进行。它是与层析柱直接相连的,对于固体和液体样品均能方便地操作。固体样品用带有铁芯的毛细管送入,热解完毕后,毛细管可用磁铁吸出。液体样品用注射器经橡皮血清瓶盖注入。

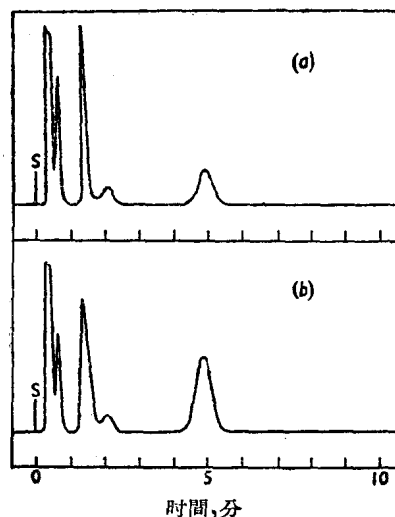


图3 Janak^[17]得到的关于小便中二乙基巴比土酸(佛罗那)鉴定的层析谱:(a)标准佛罗那样品;(b)小便的醚萃液,S₁进样

热解器用绕在管外的线圈通电加热,管内温度用电偶测量。在层析柱前面,装有几厘米的填充物以防止层析柱被热解时生成的焦油状物所沾污。热解装置能方便地从层析柱上拆下以便清洗,或者与不同长度或含有不同填充的另一层析柱相连接。层析柱通常装以26%(重量比)硅酮脂(E 301)浸渍过的52~60筛孔Sil-o-cel火砖粉,采用两种柱长,6呎或12呎。以热导池为鉴定器,出口处连接一歧管和冷阱系统^[20],以便回收馏份供进一步检验。以氮气为载气,在所用正常流速下,气化了物质在热解室内的停留时间约1秒钟。

聚合物分析结果

我们曾用上述仪器检验了好几种参比聚合物。热解室的温度通常保持在378°C。在此温度不会分解的物质都能在435°C下成功地分解。样品用量约10毫克。

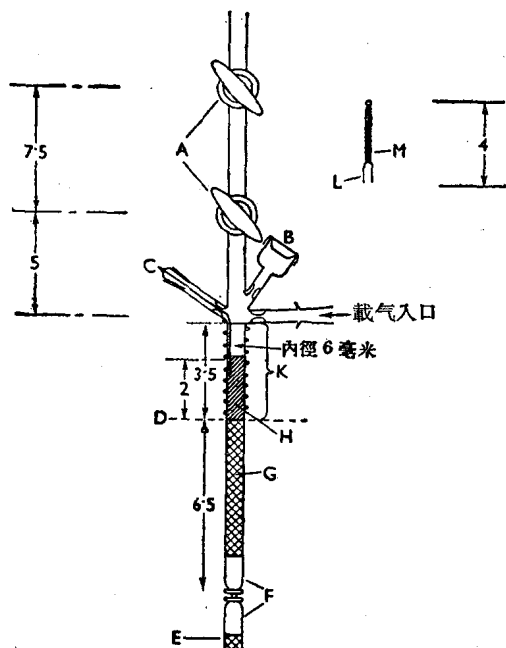


图4 热解装置及进样系统(单位厘米)

- A=活塞(特大孔径)
B=血清瓶盖
C=热电偶进口
D=层析炉上端高度线
E=层析柱的顶端
F=玻璃与金属封接处
G=固定相层
H=松填的玻璃棉层
K=加热的热解区
L=固体进样的毛细管
M=铁芯

通常,所有被检验物质都给出,具有足够特征性的热解层析图以适用于鉴定目的。对于一些物质,如聚异丁烯与聚苯乙烯,它们的单体都是唯一的产物(见图5)。所研究的甲基丙烯酸酯聚合物则降解为烯烃,它与原先形成甲基丙烯酸酯的醇类相对应。从 C_{18} 、 C_{16} 、 C_{14} 、 C_{12} 与 C_4 甲基丙烯酸酯共聚物所得层析图,如图6所示;这共聚物曾事先用水解法分析,然后回收其中醇类成分进行鉴定。直接热解法是鉴定这些醇类的一种相当快速的方法。

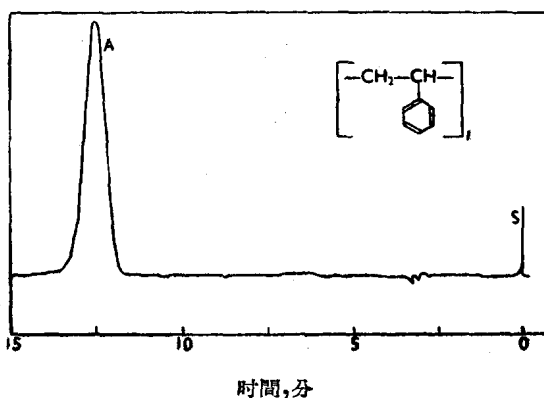


图5 聚苯乙烯的热解层析谱图: S, 进样; A, 苯乙烯
热解温度, 378°C ; 柱长, 6 呎; 25% w/w 硅酮脂
E 301 浸渍过的 52~60 筛孔火砖; 柱温, 105°C ;
热导池温度, 60° ; 载气(N_2)流速, 2.9 升/小时

在 378°C , 丙烯酸酯聚合物给出一定量的单体并混有原先形成丙烯酸酯的醇类及与之相对应的烯烃。聚丙烯酸正丁酯的层析图如图7所示(与雷德尔和史特鲁兹结果比较,见图1)。

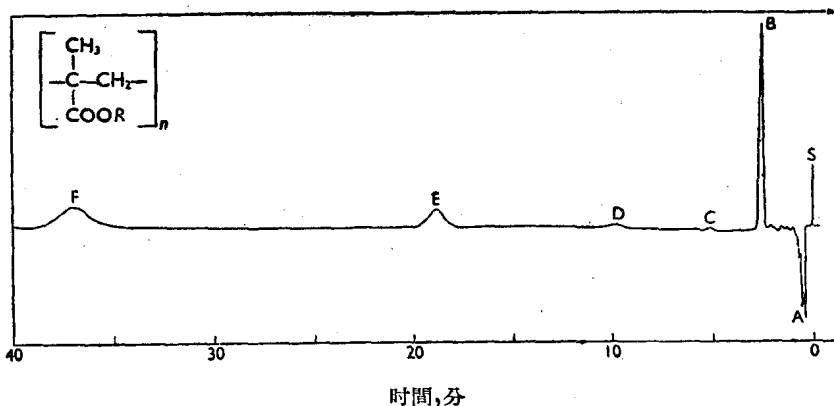


图6 C_{18} 、 C_{16} 、 C_{14} 、 C_{12} 与 C_4 甲基丙烯酸酯共聚物的热解层析谱图: S, 进样; A, 丁烯;
B, 正庚烷(溶剂); C, C_{12} 烯; D, C_{14} 烯; E, C_{16} 烯; F, C_{18} 烯; 热解温度, 438°C ;
柱同图5; 柱温, 210°C ; 热导池温度, 160°C ; 载气(N_2)流速, 1.6 升/小时

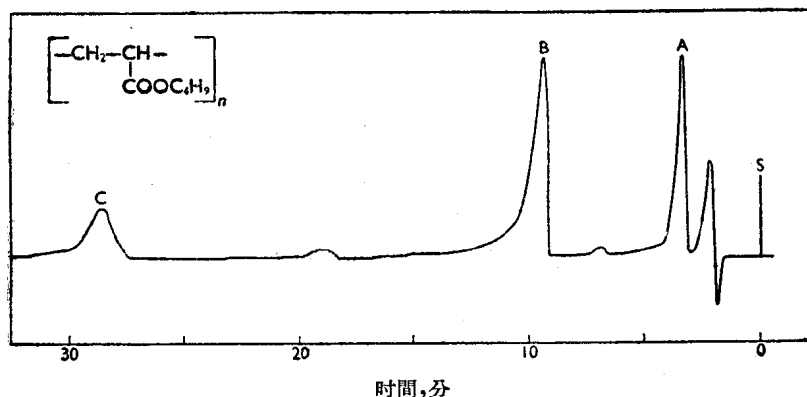


图7 聚丙烯酸正丁酯热解气相层析图: S, 进样; A, 丁烯; B, 丁醇; C, 单体; 热解温度, 378°C; 柱同图5; 柱长, 12 呎; 柱温, 150°C; 热导池温度, 60°C; 载气(N₂)流速, 1.4 升/小时

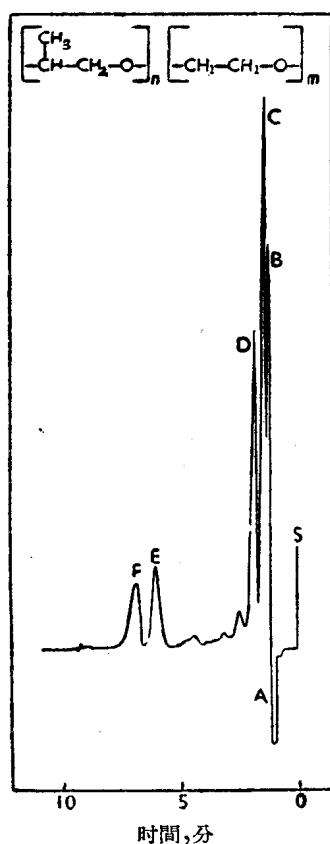


图 8

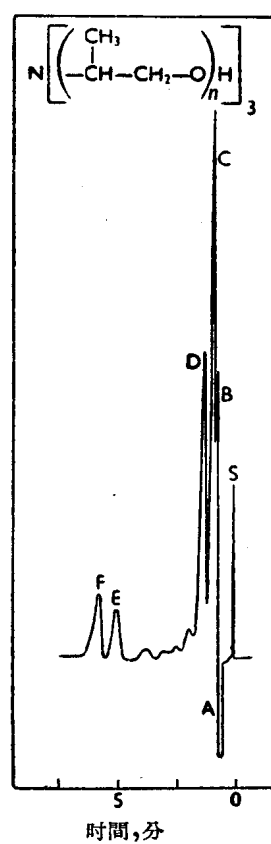


图 9

图8 与图9 氧化丙烯-氧化乙烯聚合物热解层析图(图8); 含氮氧化丙烯聚合物热解层析图(图9): S, 进样; A, 乙烯; B, 丙烯; C, 乙醛; D, 丙醛; 热解温度, 378°C; 柱同图5; 柱温, 102°C, 热导池温度, 60°C; 载气(N₂)流速, 2.9 升/小时。

許多氧化丙烯-氧化乙烯的聚合物,經热解处理后,也給出明显的层析图,图8是个例子。这种类型的含氮聚合物給出非常近似的层析图(見图9)。但各峰間相对比例的不同,足够使它与氧化丙烯-氧化乙烯聚合物区别出来。

聚醋酸乙烯酯是被研究的另一类型聚合物,为了使它降解,必須采用較高的热解温度。所得层析图(見图10)显示一个“拖尾”峰,表明是一个极性化合物(可能是醋酸)。

(下轉第28頁)

3. 用气体层析法分析微量杂质

Анализ микропримесей методом газовой хроматографии

М. С. Вигдергауз 等

1. 引言

气体层析法广泛的和多方面的发展使我们特别有必要来讨论一下此法在分析方面的情况。首先, 此法可用来测定组分含量相近的复杂混合物的成分, 其次, 可用以分析不同系统中极少量杂质的含量。

随着聚合材料生产的广泛发展, 后一任务的解决具有特别重大的意义, 因为合成聚合材料需要高纯度的单体。甚至在单体内存在某些痕量的物质就显然要破坏聚合条件, 或者使所得聚合材料的质量降低。

如果说在分析复杂混合物时, 结果的高度正确性是方法的基本要求, 那么在测定微量杂质时, 方法的灵敏度起着最主要的作用。

目前, 一般商品气体层析仪, 如不用特别专门的装置, 其可以分析在试样内的浓度为千分之几的组分。所以, 以下我们所谓的微量杂质乃是在样品内含有十万分之几或比这更少的组分。

本文将讨论微量杂质的色层分析法, 也是本文作者之一^[1]业已发表著作的继续, 在该著作内已讨论了复杂有机系统的色层分析问题。

2. 色层分析微量杂质的特点

分离指标:表示色层峰分离度的常用指标为:

$$K = \frac{l_{(2)} - l_{(1)}}{\mu_{(1)} + \mu_{(2)}} \quad (1)$$

这里, $l_{(2)} - l_{(1)}$ ——层析图上峰顶间的距离。

μ ——峰宽, 即为在一定高度的馏出曲线上点与点之间的距离, 该一定高度为最高峰 h 的一定部分^[2]。例如, 在高度 $0.5h$ 处测得的是半宽度 $\mu_{0.5}, \mu_0$

即于高度 $\frac{1}{e}h$ 处测得的峰宽。

曾指出^[3], 该指标只是对于有良好分离, 及在分

析样品中浓度很接近的组分是完全适用的 ($\varphi \approx 1$, φ 为邻近峰高之比)。在分析浓度相差很大的物质时, 较大峰的峰宽与杂质峰宽应在同等的峰高度处测得。如是:

$$K = \frac{l_{(2)} - l_{(1)}}{\mu_{(1)} \sqrt{\ln \varphi + 1} + \mu_{(2)}} \quad (2)$$

这里, 指数 (1) 系指基本组分, 而 (2) 是指杂质。

这样的处理是馏分纯度分数更为自然的表示, 因为当馏出峰之间分离很不好时, 根据方程 (1) 计算, 对很大的 φ 值, 可得出 $K=1$ 。

可以表明, 为了使两个差不多相等的峰能够清晰的分离 ($K=1$), 吸附层的必需长度为:

$$L = 44.36 \frac{\left(\frac{\kappa}{\kappa_1} + \Gamma\right)^2}{\Delta \Gamma^2} \frac{D\kappa}{\alpha} \quad (3)$$

这里, $\Delta \Gamma$ ——第一个 (Γ_1) 和第二个 (Γ_2) 组分的分配系数间的差值, Γ ——上述系数的平均值, κ ——柱的空体积部分, κ_1 ——液相占据的体积部分, α ——载气的线速度, D ——纵向扩散的有效系数。因子 44.36 表明在计算时运用了峰的半宽度。

在分析微量杂质时, 要获得全分离, 柱长 L 应为:

$$L = 11.09 \left[\frac{\left(\frac{\kappa}{\kappa_1} + \Gamma_2\right) + \left(\frac{\kappa}{\kappa_1} + \Gamma_1\right) \sqrt{1 + \ln \varphi}}{\Delta \Gamma} \right]^2 \frac{D\kappa}{\alpha} \quad (4)$$

因此, 为了分离杂质需要有很大的柱长, 或者较高选择性的吸附剂。

但在很多情况下, 不能获得完全的分离, 也不可能测得 $\mu_{(2)0.5}$ 值 (更不必讲 $\mu_{(2)0}$)。所以, 曾引入了用来表示相互交盖峰的全分离指标, 例如, 指标 θ ^[4] 可从下列关系求得:

$$\theta = \frac{f}{g} \cdot 100 \quad (5)$$

这里, f 和 g ——图 1 指出的截线长度。 [f ——从

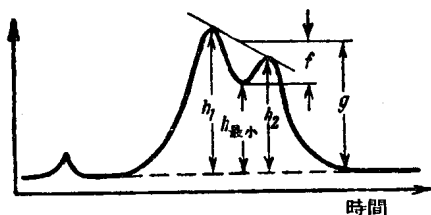


图1 非全分离时层析峰的参数

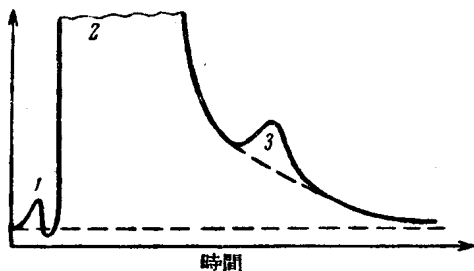


图2 非全分离时杂质峰面积的测定

1—空气；2—主组分；3—杂质

最低点与最高点连接线的相交点之间的垂直距离（垂直于基线）。 $g=f+h_{最低}$ 。

但是在分析微量杂质时，并不是在任何时候都可测得主组分峰的峰高，这就无法计算全分离指标，在这种场合下，显然，应用下列指标比较合理。

$$\psi = \frac{h_2 - h_{最低}}{h_2} \quad (6)$$

甚至当主组分的峰大大地超过杂质峰，并且即使在相应地改变比例尺度（图2）的情况下，主组分的峰在层析图上也不变小，此时， ψ 仍可以代表分离度。

可是必须估计到，在分离微量杂质时，一般采用较大体积的样品，所以分离指标不仅是实验条件的函数，并应是样品量的函数。显然，应该说，在运用不同样品时最合理的指标是 ψ 与样品体积函数的乘积。

样品量 一般用于气体层析的样品量，液体为 0.5 微升~0.1 毫升，气体为 0.1~20 毫升。样品体积超过一定量时，不仅导致峰高的增长，而且使峰宽增大，这就引起邻近组分峰的相互交叠，Van Deemter, Zuiderweg 和 Klinkenberg^[5] 曾测定了容许进样量 v_n ，这时峰宽不是被分离物质体积的函数， v_n 是理论塔板的有效体积与柱的塔板数平方根的乘积的二分之一。用我们的术语讲，这具有下列形式：

$$v_n \leq 0.5 \frac{L \cdot s}{\sqrt{n}} (\alpha + \Gamma_{n1}) \quad (7)$$

这里， S ——柱的截面积， n ——理论塔板数，经过基本换算，可以证明：

$$v_n \leq \frac{\omega_{0.5}}{4.7} \quad (8)$$

和

$$C_n \leq \frac{C_n}{5} \quad (9)$$

这里 $\omega_{0.5}$ ——峰的半宽度（以载气的毫升数表示）， C_n ——样品内组分的浓度， $C_{最高}$ ——馏出峰最高值时组分的浓度。

由上述关系可以看到，分析强吸附性的组分时，可以比分析弱吸附性物质时，进入较多的样品。此外，样品量可随截面积及柱长平方根的增长而增加。

Klinkenberg^[6] 曾指出，除了样品体积造成的柱超负载以外（用方程式（7）表示，并用包括载气在内的已蒸发样品的体积来测定），还可能由样品量引起的超负载发生（即不包括载气在内的已蒸发样品的体积）。在后一情况下，样品的许可量可用方程（7）算出，这时，把因子 0.5 换成 0.02。

有时，柱的某些超负载可能提高方法的灵敏度，而不降低分离度。柱长增加四倍时，样品的许可量增加一倍，同时峰宽和峰的分离度也增加一倍。而最高值时的组分浓度保持不变。因此，若将组分浓度增加到最高值，而分离指标降为 1 时，柱的超负载是完全可以许可的。

现在，Жуховицкий 和 Туркельтауб^[7] 已研究成功的台阶层法，就是等于运用大量的样品和得到台阶式的洗提曲线，其高度代表被分析组分的浓度。

若分析时间为已知，当内扩散传质具有决定作用时，峰宽与载气的流速成正比。由于

$$\mu_{0.5} = 3.33 (\alpha + \Gamma_{n1}) \sqrt{\frac{DL_n}{\alpha}} \quad (10)$$

$\frac{2D_n}{\alpha}$ 用 C_n 值，和 L 用 $\frac{t_n}{\alpha + \Gamma_{n1}}$ 代入，可得出 $\mu \sim \alpha$ ，这里 t ——分析时间， C ——表示内扩散传质项。这意味着，速度增加时（还有吸附层长度的增加），大量的样品是许可的。如果样品量与速度成正比例地增长，那么，样品的展开同样与速度成正比，峰最高值时的组分浓度将保持不变。因为在层析图上，峰宽与时间成正比，则峰面积和峰与峰之间的分离指标不变。因而，在分析时间已知的情况下，柱超负载会导致分离质量的降低。

杂质的浓缩 把组分浓度为 C_n 的样品引入层析柱时，由于吸附作用，样品体积随浓度相应的增加而减少 $\Gamma_0 = \alpha - \Gamma_{n1}$ 倍。在洗提过程中，由于层析谱带的展开，在峰的最高值时，组分的浓度 $C_{最高}$ 与吸附

层长度(沒有超負載时)的平方根成反比例地降低,并且在柱的出口处等于

$$C_{\text{最高}} = p \frac{C_n \Gamma_0}{\sqrt{L}} \quad (11)$$

这里, p ——比例系数。由于样品从柱內解吸的結果,峰加寬 Γ_0 倍,濃度也相应降低,因此

$$C_{\text{最高}} = p \frac{C_n}{\sqrt{L}} \quad (12)$$

在分析杂质时,当 $C_{\text{最高}}$ 值随着 L 慢慢减少,即使样品使柱有超負載,所得到的濃度也常常难以測出,所以,要运用各种方法来濃縮杂质。例如,最好是选用对主組分的吸附作用比杂质强得多($\Gamma_0 > \Gamma_0$)的物质为柱的填充剂。在这种情况下,样品进入柱中时压缩 Γ_0 倍,与其主組分一样,濃度有了相应的提高,这时,杂质的 $C_{\text{最高}}$ 值在洗提以后等于

$$C_{\text{最高}} = p \frac{C_n \Gamma_0}{\sqrt{L \Gamma_0}} \quad (13)$$

此法曾被作者之一^[8]用来分析乙烯中低沸点杂质。

高沸点杂质可以借低温(T_1)时的吸附作用进行測定,結果是釀出峰濃縮 $\Gamma_0(T_1)$ 倍,在主組分釀出后,在較高温度(T_2)下进行色层分离。这时,在釀出物中,濃度提高了 $\Gamma_0(T_1)/\Gamma_0(T_2)$ 倍,这种低温吸附作用可以在柱前,也可直接在柱上发生。

在一系列的情况下,可通过用冷阱(空的,或者填充以固体或液体填充)冷凝法完全或部分地除去主組分而获得杂质的濃縮。这时,杂质濃度被提高 $\frac{1}{1+mc}$ 倍,这里, c ——样品內主組分的最初濃度(几分之一), m ——主組分被除去的部分。由于 φ 值的减小,主組分的除去和濃度的提高使分离度得以增加。

可以用柱前、直接在柱上或柱后的化学結合法,运用主組分作为載气或应用对主組分不灵敏的檢定器可使主峰从层析譜图上消失。

上述方法可以得到样品杂质的一次濃縮。热色层法^[9~11]是多次濃縮法,此法实际上对各种物质的痕量測定具有无限的可能性。此外,热动力法^[12]可用于工艺流程的連續分析,在測定高沸点杂质时,可以用主組分峰在层析图上消失的方法来进行层析分离。

很自然,在分析复杂混合物中的微量杂质时,應該把上述方法与复杂系統分析方法結合起来运用。

色层譜的定量解釋 分析杂质时得到的层析圖譜的定量解釋之基本特点,在于,在大多数情况下,只可能运用絕對校正法(根据实验求得的杂质含量与

杂质峰参数相应值之間的关系来进行計算)。

內部标准法未必能广泛采用,因为此法必須系統配制組分濃度小的标准混合物,而內部归一法,即使在层析譜上主峰完全被記錄下来,也只有非常小的正确性。

在釀出峰足够完全分离的情况下,峰高 h 可作为基本参数,在部分分离的情况下,峰面积是濃度的量度,在測定面积时,人为地以主組分空白峰曲綫的延續作为基綫(图2)^[13]。

3. 用大量样品分析微量杂质

大量样品的等温分离 如上所述,在一系列情况下,样品对柱的超負載可以提高方法的灵敏度,因此,很多作者为了分析微量杂质,直接向层析柱引入大量的样品,并在等温条件下进行洗提。Pietsch^[14]、^[15]关于在工业乙烯和純乙烯中測定氧、一氧化碳、氮和低沸点烴的工作,是这方面早期工作之一。采用一般的热导池作为檢定器,在不少情况下,甚至可用带碱液的氮素計作为檢定器。

有关大量样品等温分离方面工作的基本数据列于表1。从这些数据可以看到,在用热导池时,增加样品量可以使灵敏度达到 $10^{-4}\%$ 。这个灵敏度能解决一系列实际問題。濃度再低时,即使大大地增加样品量,热导池也不能指示出杂质。

分离有效性的降低,是分析微量杂质时使样品增加受到限制的因素之一,特别是当 φ 值大时(方程式2),所以将主組分用作載气是非常有利的。在这样的情况下,主組分峰在层析譜上的消失,就可以得到清晰的杂质峰。这曾由 Туркельтауб^[121]的工作所証实,这一工作似是关于色层分离微量杂质方面的首創工作。作者已研究出灵敏度为 $10^{-5}\%$ 的測定空气中甲烷和乙烷的方法。

Wilkins 和 Wilson^[24]用純氮作为載气,分析了氮中氧、氮和其他气体杂质时,灵敏度达到 $5 \cdot 10^{-4}\%$ 。

显然,要“除去”层析譜图上的主組分峰,在很多情况下(用热导池),可以采用导热率接近于主組分的載气(单独的或混合的)。

主組分的除去 如果說上述方法只是稍为提高釀出峰分离的清晰度,那么若把主組分从分析样品中真正除去,就可大大地减小分析样品体积,从而濃縮样品中存在着的杂质。这里,除了 φ 值减小以外,峰也压缩了,因而提高了仪器的灵敏度。

Ray^[25,26]在其著名的工作中,濃縮了乙烯中的