

化学分析译丛

# 有机工业分析

上海市科学技术编译馆

# 目 录

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 1. 聚合级丁二烯-1, 3 的分析.....C. Akehurst 等..... | 1  |
| 2. 氯乙烯中杂质的鉴定.....А. Я. Лазарис.....       | 14 |
| 3. 甲基乙炔和丙二烯的高灵敏度气体色谱分析法 .....             |    |
| ..... 田子澄男等.....                          | 20 |
| 4. 用气液层析法测定稀水溶液中的有机物 .....                |    |
| .....Joseph J. Cincotta 等.....            | 27 |
| 5. 微型反应器-气体层析法鉴定高分子材料 .....               |    |
| ..... B. C. Cox 等.....                    | 35 |
| 6. 程序升温气体色谱法鉴定和测定清漆中增塑剂 .....             |    |
| .....G. G. Esposito.....                  | 47 |
| 7. 紫外吸收光谱法定量测定聚苯乙烯中残留的单体 .....            |    |
| ..... В. Н. Колобова 等.....               | 52 |
| 8. 聚己内酰胺中单体和水份含量的同时快速测定法 .....            |    |
| ..... В. С. Климова 等.....                | 55 |
| 9. 聚-6-己内酰胺中亚酰胺基的差示红外分光光度测定.....          |    |
| ..... J. Jokl 等.....                      | 59 |
| 10. 聚合物生产控制时单体的库伦测定法 .....                |    |
| .....Д. Б. Гурвич 等.....                  | 64 |
| 11. 聚乙烯醇中醋酸钠含量的电导测定法 .....                |    |
| .....Д. Б. Гурвич 等.....                  | 70 |
| 12. 热解和气体色谱法鉴别有机聚合物的简易方法 .....            |    |
| .....Н. Feuerberg 等.....                  | 74 |
| 13. 气体色谱法测定混杂在大气中的毒性有机化合物 .....           |    |
| ..... F. R. Cropper 等.....                | 86 |

|                                          |                          |     |
|------------------------------------------|--------------------------|-----|
| 14. 四苯硼鈉直接电位滴定聚乙二醇及其衍生物 .....            | Robert J. Levins 等 ..... | 104 |
| 15. 烷基鋁化合物的分析 .....                      | T. R. Crompton 等 .....   | 112 |
| 16. 蔥中蔥醌和吡啶的极譜測定法 .....                  | В. Д. Безуглый 等 .....   | 122 |
| 17. 測試石油产品的新方法 .....                     | A. J. Caines .....       | 127 |
| 18. 用費休試剂微量法測定水分的新改进 .....               | A. M. Львов 等 .....      | 137 |
| 19. 有机官能团的极譜分析 .....                     | Petr Zuman .....         | 145 |
| 20. 热量滴定法 .....                          | L. S. Bark .....         | 149 |
| 21. 有机氟化物中痕量氫的測定 .....                   | R. Belcher 等 .....       | 153 |
| 22. 鉑催化剂-氫还原法定量分析有机及无机物中微量<br>的总硫量 ..... | 武田次夫等 .....              | 159 |
| 23. 有机液体中卤素和硫的測定 .....                   | H. Bieling 等 .....       | 164 |

# 1. 聚合級丁二烯-1, 3 的分析

## Analysis of Polymerization Grade Butadiene-1, 3

C. Akehurst 等

### 引 言

直到現在为止,尚无一种测定聚合級丁二烯-1, 3 揮发性烴类組份簡便而快速的标准方法。聚合級丁二烯-1, 3 至少要求有 98% (克分子)的純度。

在 ASTM (美国材料試驗学会)关于石油产品与潤滑剂标准的第一卷所載的 13 种方法中,两种是关于純度的測定 (D 973 和 D 1016); 一种是关于  $\alpha$ -炔烴的測定 (D 1020)。

目前測定純度最常用的方法,与 ASTM D 973 相似,可能是将丁二烯吸收于熔融的順丁烯二酸酐中; 虽然这个方法在有能力的分析工作者手中十分正确,但分析很麻煩,而且很費時間。一次单程分析約需 45 分钟,且在此絕大部分時間中,操作者必須看守着仪器。

炔烴的測定需要在另一次試驗中測定(即 ASTM D 1016),其缺点是硝酸銀只能測定  $\alpha$ -炔烴。因而不能檢出丁炔-2。

由于这些問題以及为了仲裁目的,气液色譜法既是具有足够正确度的常规分析方法,因而认为可以发展基于气液色譜法的标准方法,且可能具有以下优点:

- (1) 純度測定較熔融順丁烯二酸酐吸收法快速而容易。
- (2) 可以同时測定包括  $\beta$ -炔烴在内的个别炔烴。
- (3) 在常规試驗室中的正确度与現在常用的其他方法同样良好。

因而,即要求石油学会的气相色譜組发展这样一种方法并証实其精确度。

### 方法的发展

在开始时,一致认为,如果可能,方法應該簡單,并且應該用具有最大稳定性的标准填充柱。由于測定个别杂质比較容易,因此并不試圖对純度进行直接測定。然而,即使在此情况下,显然在确定方案以前,尚有許多問題需要解

决。其中最重要的是：

1. 能够分离多少杂质？最好二烯烃和炔烃应能个别测定。
2. 那一种檢知器？由于热导池的牢固和可靠，許多人贊成这种热导池。
3. 炔烃是否能作为气液色譜仪设备材料（特别是銅）所分解？如用氫做載气时，是否会与乙炔反应？

4. 用什么波峰測定系統？波峰高度，由积分仪求得的面积，測量半高求得的面积，都有优点和缺点。

5. 用什么校正系統？校正用掺合物的稳定性如何？怎样获得不寻常杂质的供应？

这些問題将詳細討論如下：

**分离** 虽然碳酸丙二酯由于其揮发性而具有某些缺点，但对选择碳酸丙二酯为固定相，很快得到一致同意。用这种固定相时可分离以下杂质：

|        |            |
|--------|------------|
| 丙烷     | (丁二烯-1, 3) |
| 丙烯和异丁烷 | 丁二烯-1, 2   |
| 正丁烷    | 戊二烯-1, 4   |
| 丁烯-1   | 丁炔-1       |
| 异丁烯    | 乙烯基乙炔      |
| 反丁烯-2  | 丁炔-2       |
| 順丁烯-2  |            |

丁炔-2 和乙烯基乙炔认为特别重要，而丁炔-2 不能用硝酸銀标准方法測定。在丁二烯-1, 3 峰尾出現的丙炔，由于其对丁二烯-1, 3 來說，其沸点极低，因而并不重要。

碳酸丙二酯固定相的揮发性相当大，后来的經驗指出，色层柱在連續使用三个月以后，不可能保持方法所要求的效率。但一般认为是滿意的，特别是在此時間以后，即使已降低到規定的 3500 块塔板的要求时，仍可用于常规分析。为了仲裁，至少維持在 3500 块塔板的效率，以使丁烯-1 与异丁烯能滿意分离。

**檢知器** 根据經驗，在常规試驗室中，特别是采用通常的填充柱时，热导池是最合适的檢知器。因为热导池簡單、牢固并具有一般的可靠性，最适合于这种类型的分析，因此即选择热导池檢知器。

**炔烃的损失** 銅制的色层柱比其他材料制的色层柱具有一定优点。特别是价廉，容易获得，容易填充和弯管。然而，在試驗条件下，有可能使其中所存在的痕量炔烃，有一定比例与銅制的色层柱起反应而引起损失。曾經用含有銅

粉或氧化銅的碳酸丙二酯固定相,在玻璃色层柱中用相同試样进行多次分析,与不含銅的玻璃制的碳酸丙二酯色层柱所得結果进行比较,情况却并不如此。

另一証明,将碳酸丙二酯固定相分別填裝在鋼的和銅的色层柱中,重复用含炔烴的丁二烯試样,在每一色层柱中进行分析。在所有的情况中,在含銅或氧化銅,或在銅的色层柱中,炔烴并没有損失的迹象。

同样,曾用氫和氮分別进行比较試驗,所得結果亦无不同之处。

**波峰的測量** 茲将各种可用以測量波峰的方法以及每种方法的优点和缺点列述于下。

| 方 法              | 优 点                                                 | 缺 点                              |
|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|
| (a) 波峰高度         | 简单, 价廉, 相当正确, 普遍可用                                  | 对所有測量的波峰需要校正                     |
| (b) 高度×半高寬度得到的面积 | 相当简单, 价廉, 相当快速, 对大多数波峰相当正确, 普遍可用, 如用氫或氮为載气时, 很少需要校正 | 不能用于极狭或极寬的波峰                     |
| (c) 用面积仪求得的面积    | 相当价廉, 对大多数波峰相当正确, 如用氫或氮为載气很少需要校正                    | 不能用于极狭或极寬的波峰。需要实际操作且很麻煩          |
| (d) 用电积分仪求得的面积   | 快速而容易, 对大多数波峰相当正确, 如用氫或氮为載气时很少需要校正                  | 頗为昂貴, 許多試驗室不备此仪器, 不能用于測量很快或极小的波峰 |
| (e) 高度×滞留距离所得面积  | 简单, 价廉, 相当快速和正确, 普遍可用, 如用氫或氮为載气时很少需要校正              | 对所有杂质的灵敏度是否恒定未知                  |

从測量的效果和簡便考虑, 最好是(e), 即用波峰高度×滞留距离( $PH \times RD$ )測量波峰面积。然而, 如上所指出, 此法具有当时尚未肯定的缺点: (a) 虽然曾經提出, 可以用氫或氮为載气, 但所有杂质的面积灵敏度是否可认为恒定不变, 或 (b)  $PH \times RD$  与真实面积之間的关系对所有杂质是否恒定不变。

这两个問題将分別解决。

**面积灵敏度的恒定性** 利用合成掺合物的分析, 已經証实, 当用氫为載气时对下列杂质在約  $\pm 10\%$  范围内是恒定的。对本法目的来说, 认为已足够

恒定。

曾經設計一種氣體摻合器以制備上述摻合物。由於這種氣體摻合器很簡單並能簡易而正確制備多組份的摻合物（通常是最麻煩的操作），因此將其詳細情況列於附錄 A 中。

|          | 相對靈敏度<br>(克分子) |
|----------|----------------|
| 丙烷       | 93             |
| 丙烯       | 89             |
| 甲基乙炔     | 86             |
| 異丁烷      | 106            |
| 正丁烷      | 109            |
| 異丁烯      | 104            |
| 丁烯-1     | 105            |
| 反丁烯-2    | 106            |
| 順丁烯-2    | 106            |
| 丁二烯-1, 2 | 103            |
| 丁二烯-1, 3 | 100            |
| 丁炔-1     | 101            |
| 戊二烯-1, 4 | 110            |
| 乙烯基乙炔    | 未測定            |
| 丁炔-2     | 104            |

對於制備校正用摻合物，在分壓法中敘述的簡單摻合器是適用的。

**PH×RD 與波峰面積間的關係** 雖然，已經証實面積靈敏度大致恒定，但仍然需要証實 PH×RD 是測量波峰面積的一種合理方法，即必須說明，一種組份的濃度，當用面積儀測量的面積計算時，應與 PH×RD 測量計算的相同。

在以後的評比程序中，要求每一參加的試驗室在面積百分率基礎上及 PH×RD 基礎上計算結果時証實了這種關係。然後將所有結果進行統計分析以確立在兩種測量方法之間任何偏差關係。

本工作的結果，列於表 1，說明 PH×RD 測量純度與個別雜質濃度的方法所得結果，與面積儀所得結果非常接近。

**校正** 利用所有存在的雜質的面積靈敏度（PH×RD 測量）大致恒定的基礎，校正工作就變成是很容易的事情，因為不需要對每一組份進行校正，即

表 1

| 組 份      | 关 系                                                             |
|----------|-----------------------------------------------------------------|
| 丁二烯-1, 3 | % 克分子 $PH \times RD = 0.046 + (0.998 \times \% \text{ 克分子 PA})$ |
| 丁炔-1     | % 克分子 $PH \times RD = 0.003 + (1.061 \times \% \text{ 克分子 PA})$ |
| 丁炔-2     | % 克分子 $PH \times RD = 0.002 + (1.02 \times \% \text{ 克分子 PA})$  |
| 丁二烯-1, 2 | % 克分子 $PH \times RD = 0.004 + (1.007 \times \% \text{ 克分子 PA})$ |
| 戊二烯-1, 4 | % 克分子 $PH \times RD = 0.001 + (1.002 \times \% \text{ 克分子 PA})$ |

任何組份的校正,能用于其他任何組份的測量。最后一致同意的方法用載气中含 0~2% (克分子)丁二烯-1, 3 的掺合物繪制校正曲綫,然后用这一校正曲綫計算每种杂质的绝对濃度。这样可以避免必須获得昂貴和不稳定的掺合組份。

当然,这种計算方法只有对給定恒定的試样量才是正确的。然而,仅測量丁二烯-1, 3 (主要)波峰的高度,并用它作为“标记”,即有可能去校驗試样量的恒定性。由于这个波峰代表試样的 98% 以上,只需对测定的純度略加校正,然后将此数值与在校正期間注入已知純度丁二烯样品所得的标准数值进行比较。在十个試驗室参加的以后的評比程序中发现,每一試驗室与标准值的符合程度在  $\pm 2\%$  以內。

### 統計程序

同意了分析方法主要参数以后,拟訂了一种方法,并在精确度評比小組同意后,开始了統計性的評比程序。这个程序要求十个試驗室中的每个試驗室,双份分析六个試样,以期获得“石油学会石油及其产品标准”附录 E 所敘述的概念範圍內重复性和重現性的估計。

分配三处地方中每一地方来的两个試样,同时,当必要时加入痕量杂质进行調节,以使尽可能多的試样中含有所有的經常出現的杂质。利用这种方法有可能計算杂质丁炔-1、丁炔-2、丁二烯-1, 2 及戊二烯-1, 4 等杂质及主要組份丁二烯-1, 3 的精确度数据。

三个地方中的每一个,制备两个大样,含有尽可能多、然而尽可能不同的組成。然后将每个大样經一歧管充于 20 个 2 磅装的彈中。然后每 20 个为一組由該地在分配前校驗其組成的一致性。所有試样含有通常量两倍的叔丁基儿茶酚为阻聚剂。



十个参加試驗室中的每个試驗室用拟訂的方法进行双份測定，但除了在 PH×RD 基础上計算結果外，亦用面积仪測量面积，并在此基础上計算結果。因此有可能給以統計者以 PH×RD 測量所得的結果以及面积仪所測得面积的結果。

## 結 果

对于計算精确数值的組份，已經发现用 PH×RD 所得的平均結果与面积仪測量的結果仅略有差异。

两种方法所得結果的关系列于表 1。

根据这些数值，显然，这两种測量方法非常符合，同时說明用比較简单的 PH×RD 測量是正确的。

試驗室提供的結果計算而得的方法的精确度列于表 2，該表說明面积測量和 PH×RD 測量的結果。可以看出，丁二烯-1, 3 測定的精确度 PH×RD 測定比面积測定好。同样，有精确度数据的其他杂质亦說明 PH×RD 測定一般具有相似或較好的精确度。

表 2 方法的精确度——統計評比

| 組 份      | 重 复 性                   |                         |
|----------|-------------------------|-------------------------|
|          | 面 积                     | PH×RD                   |
| 丁二烯-1, 3 | $0.0114\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0088\sqrt{x(100-x)}$ |
| 丁炔-1     | $0.0102\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0076\sqrt{x(100-x)}$ |
| 丁炔-2     | $0.0066\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0083\sqrt{x(100-x)}$ |
| 丁二烯-1, 2 | $0.0074\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0061\sqrt{x(100-x)}$ |
| 戊二烯-1, 4 | $0.0101\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0085\sqrt{x(100-x)}$ |

| 組 份      | 重 現 性                   |                         |
|----------|-------------------------|-------------------------|
|          | 面 积                     | PH×RD                   |
| 丁二烯-1, 3 | $0.0530\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0457\sqrt{x(100-x)}$ |
| 丁炔-1     | $0.0312\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0315\sqrt{x(100-x)}$ |
| 丁炔-2     | $0.0388\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0416\sqrt{x(100-x)}$ |
| 丁二烯-1, 2 | $0.0246\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0275\sqrt{x(100-x)}$ |
| 戊二烯-1, 4 | $0.0237\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0225\sqrt{x(100-x)}$ |

可以預計，精确度随濃度而不同。丁二烯-1, 3 在 98% 純度时的重复性和重現性分别为 0.12 和 0.64。这些数值是认为滿意的。

## 討 論

这个方法的詳細說明列于附录 B, 只能測定丁二烯-1, 3 中的揮发性烴类組份。其他在大气温度时不揮发的組份必須用其他方法測定; 当然, 这种限制亦适用于順丁烯二酸酐法。

这是一种用旨在尽可能使方法簡化的新校正和測量系統的新方法。已經建議刊載于 1965 版的“石油学会石油及其产品标准”中, 但今刊載于此, 以使有兴趣的工作者进行批評。

## 附 录 A

### 气体掺合器

从图 1 可以看出, 掺合器結構非常简单。玻璃毛细管与不銹鋼管的粘合可用几种合成树脂中的任何一种; 其中两种实际用过的树脂是 Araldite 和 Epikote 828, 每种用合适的固化剂进行固化。

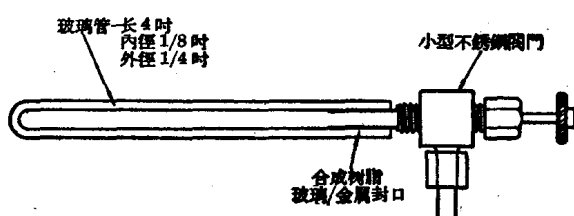


图 1

在制备气体掺合物时, 先将管子抽空, 称重至 0.1 毫克; 然后将管子连接于三通活塞和一个简单的真空系統以及一只内有一种待掺合純組份的容器。空气从仪器中抽出后, 此系統即与真空泵拆离, 开启掺合管的閥門。然后再开启含有純組份容器的閥門。用液体氬气冷却, 使需要量的純組份冷凝进入掺合管中。冷凝的数量可目視观察。关闭这两容器的閥門, 然后与真空系統切断。使掺合管加热至室温, 擦干后重新称重。对掺合物中需要的每一种組份重复上述操作, 但此时在开启掺合管閥門使其次一个組份进入前, 必須用液体氬气使已在掺合管中的組份冷凝。从纪录的組份重量計算掺合物中每一組份的重量百分比。

虽然, 这种掺合器曾試压至 2000 磅/吋<sup>2</sup> 以上, 显然, 从玻璃毛细管可能破裂的角度考虑, 掺合器只能在大大低于上述压力时使用。

## 附录 B

### 聚合级丁二烯-1, 3 的分析

#### 范围

1. 本法用于聚合级-1, 3 的定量分析。在其他组份中, 亦能个别测定下列重要杂质: 乙烯基乙炔、丁炔-1 和丁炔-2、戊二烯-1, 4 和丁二烯-1, 2。因为丁烯-1 和异丁烯分离不完全, 这两个组份中的每一个都可能略有偏高。

#### 方法的概要

2. 将一定体积的气体试样引入气液分配色谱柱中, 并用载气使通过色谱柱, 试样即分离成各种组份, 这些组份存在于流出气体中, 可用热导池检测, 并记录成色谱。在控制条件下, 离开色谱柱载气中的组份用其相对的滞留体积加以鉴定, 并从色谱图上所得的波峰高度和滞留距离计算其数量。

校正正是根据波峰高度  $\times$  滞留距离的数据与波峰面积成比例的假定。这个比例对测定等量的各个组份大约是一常数。

注 1 本法基于用热导池检测器。预计其他的检测系统能获得相似结果, 但本法中叙述的校正系统, 不一定适用于其他类型的检测器。

#### 仪器

3. (a) 色谱仪 备有热导池检测器并有能注入适当量的重现性试样(正常是 2 毫升以下为满意) 的气体进样系统的任何气液色谱仪。检测器必须具有足够灵敏度, 使对试样中 0.01 克分子丁二烯-1, 3 所得波峰高度至少两倍于噪音。

(b) 记录仪 标尺至少 10 吋及满幅度偏转感应时间不超过 3 秒的卷纸记录仪(满幅度偏转通常为 0.5~10 毫伏的记录仪可以适用)。

#### 物料

4. (a) 1, 2-碳酸丙二酯\*。

(b) 火碱粉, 经过酸洗和水洗, 通过英国标准 60 号筛(0.251 毫米), 但留在英国标准 85 号筛上(0.178 毫米)。

(c) 氮或氩。

(d) 碳酸钾(分析试剂)。

\* 将商品碳酸丙二酯在约有 20 块理论塔板的分馏塔中, 于 50 毫米汞柱时蒸馏, 切取约 146°C 的馏份。碳酸丙二酯应对丁二烯-1, 3 有  $395 \pm 5\%$  滞留体积(正丁烷=100)(见表 2 和注 6)

### 合成的校正掺合物

5. 制备两系列合成掺合物。每系列至少有四个已知纯度丁二烯-1, 3 在合适的永久气体(如氩, 氮)中的掺合物(分别含 0.5、1.0、1.5 和 2.0% 克分子)。

注 2 校正掺合物可按下法很方便地制备:

1. 用 100 克水中含 90 克碳酸钾的溶液充满如图 2 所示的容器。

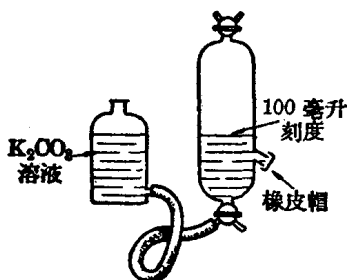


图 2

2. 在大气压力下, 将 100 毫升永久气体引入容器中。

3. 用精密气体针筒通过橡皮帽注入适当体积的纯丁二烯-1, 3。

4. 摇动容器使之混和。

### 设备的准备

6. (a) 色层柱的制备 15 克碳酸丙二酯与 50 克经酸洗、水洗和干燥的火碱粉(见 IP169/61T, 第 8 节(b))混合。将制得的填充物填充于内径 3/16 吋(4.8 毫米), 长 16 呎(4.9 米)的洁净铜管中。在填充时振摇色层柱, 以保证填充均匀。两端用玻璃绒或相似的物质固定填充物(色层柱约需 45~55 克填充

表 A

| 仪 器 条 件                      |                                      |
|------------------------------|--------------------------------------|
| 载气                           | 氩或氮                                  |
| 流速(在出口压力及温度下)                | 在 55~65 毫升/分范围内, 但变化不大于 $\pm 1$ 毫升/分 |
| 色层柱恒温器温度, $^{\circ}\text{C}$ | $30 \pm 0.5$                         |
| 色层柱填充物                       | 30 克碳酸丙二酯/100 克经酸洗、水洗干燥的磨细的火碱粉       |
| 色层柱长度                        | 16 呎(4.9 米)                          |
| 色层柱直径(内径)                    | 3/16 吋(4.8 毫米)                       |
| 图纸卷速, 时/小时                   | 30(0.76 米/小时)                        |
| 仪器灵敏度                        | 含 0.01% (克分子) 丁二烯试样, 其波峰高度至少两倍于噪音    |

物)。將色層柱彎成一定形狀，以便安裝於色譜儀中。

(b) 色譜儀準備 將碳酸丙二酯色層柱裝於色譜儀中，按照表 A 調節條件。將電橋電路和記錄器接通電流，應有足夠時間使儀器達到平衡，如穩定的基線所示。控制載氣流速為 55~65 毫升/分，在一次試驗中，使變化不大於 1 毫升/分。

注 3 色層柱恆溫器溫度絕對不能遠超過 30°C 以上，因為在較高溫度時可能引起碳酸丙二酯的損失。

### 操作手續

#### 7. (a) 校正

(i) 將內有摻合物的容器連接於色譜儀的取樣系統。取樣系統用校正摻合物充分沖洗後，將標準體積的試樣引入載氣流中。記錄丁二烯-1, 3 組份的波峰高度和滯留體積的毫米數（測量從注入點到峰頂垂直於基線上的一點）（注 4）。第一列校正摻合物的其餘試樣重複這樣操作。

注 4 如果盡可能接近於如表 B 所示丁二烯-1, 3 的標準滯留距離，常能獲得最佳結果。

(ii) 第一列校正摻合物試驗完畢後，立即從波峰高度  $\times$  從純丁二烯-1, 3 獲得的滯留距離（見表 B 和注 6）以求得參比值。這個數值取決於試樣多少，而應該是恆定的。可用如下方法獲得參比值：注入標準體積已知純度，B（至少 98% 克分子）丁二烯-1, 3 試樣，並計算波峰高度  $\times$  滯留距離。重複二次（總共三次）注入丁二烯，以平均值  $R$  為參比值，以保證注入正確體積的試樣（見 7(b)）。

(iii) 現在用與第一列同樣的方法，進行第二列校正摻合物的試驗。將兩列校正摻合物的點繪於同一圖上，以波峰高度  $\times$  滯留距離對丁二烯-1, 3 的克分子 % 作圖。

注 5 用含 2%（克分子）丁二烯-1, 3 的校正摻合物所得色譜圖，按以下方法計算色層柱的效率：

$$\text{效率(理論板數)} = 16 \left( \frac{t}{\Delta t} \right)^2$$

式中： $t$  = 丁二烯-1, 3 的滯留距離（毫米），從注入點到峰頂垂直於基線上點的距离。

$\Delta t$  = 丁二烯-1, 3 峰底的寬度，在基線上峰邊轉折點切綫間的距离。

效率不應小於 3500 塊板。

(b) 測定 用 7(a) 中相同儀器條件，注入標準體積需要分析物質的蒸氣試樣。如果需要分析的試樣是液體，則按 IP 181, 第 7 節(iv)或(v)所敘述的

方法, 宜用碳酸鉀溶液为封閉液, 以获得气体試样以供分析。从如图 B\* 所示的色譜图中鉴定組份的存在, 相对滯留体积 (从空气波峰测得) 如表 B 所示。

注 6 丁二烯-1, 3 相对滯留体积 395 仅指低濃度丁二烯。注入大于 1 毫升 98% 丁二烯; 可能造成色层柱对丁二烯超負荷, 使相对滯留体积大大低于 395。

表 B

| 滯 留 距 离  |                                           |                             |
|----------|-------------------------------------------|-----------------------------|
|          | 标准滯留距离(毫米)<br>卷纸速度 30 吋/小时<br>(0.75 米/小时) | 相 对 滯 留<br>体 积<br>(正丁烷=100) |
| 空气       | 22                                        | 0                           |
| 丙烷       | 28                                        | 38                          |
| 丙烯+异丁烷   | 33                                        | 71                          |
| 正丁烷      | 38                                        | 100                         |
| 丁烯-1     | 49                                        | 172                         |
| 异丁烯      | 52                                        | 190                         |
| 反丁烯-2    | 56                                        | 215                         |
| 順丁烯-2    | 62                                        | 260                         |
| 丁二烯-1, 3 | 78**                                      | 395                         |
| 丁二烯-1, 2 | 105                                       | 540                         |
| 戊二烯-1, 4 | 126                                       | 650                         |
| 丁炔-1     | 168                                       | 930                         |
| 乙烯基乙炔    | 224                                       | 1300                        |
| 丁烯-2     | 237                                       | 1500                        |

### 計算

8. (a) 对每一組份测定其波峰高度及滯留体积的毫米数, 并計算每一組份这两項的乘积。

注 7 如所用試样大于約 1 毫升, 可以发现丁二烯有拖尾現象, 在丁二烯-1, 2 开始流出以前, 并不回到基綫。在此情况中, 将丁二烯峰尾延伸, 在此波峰延伸綫上測量丁二烯-1, 2 的峰高。

假定丁二烯-1, 3 校正曲綫亦适用于每一种檢出的杂质 (丁二烯-1, 3 主峰除外), 計算每一杂质的克分子 %。丁二烯-1, 3 的純度  $P$  是:

$$P \text{ 克分子 \%} = 100 - \text{杂质总和}$$

\* B 疑系 3 之誤——譯者注

\*\* 70~86 較好

| 組 份      | 濃度, 克分子 % | 重复性, 克分子 %              | 重現性, 克分子 %              |
|----------|-----------|-------------------------|-------------------------|
| 丁二烯-1, 3 | $x$       | $0.0088\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0457\sqrt{x(100-x)}$ |
|          | 96.0      | 0.17                    | 0.90                    |
|          | 97.0      | 0.15                    | 0.78                    |
|          | 98.0      | 0.12                    | 0.64                    |
|          | 99.0      | 0.09                    | 0.45                    |
| 丁炔-1     | $x$       | $0.0076\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0315\sqrt{x(100-x)}$ |
|          | 0.02      | 0.01                    | 0.04                    |
|          | 0.04      | 0.02                    | 0.06                    |
|          | 0.06      | 0.02                    | 0.08                    |
|          | 0.08      | 0.02                    | 0.09                    |
|          | 0.10      | 0.02                    | 0.10                    |
|          | 0.12      | 0.03                    | 0.11                    |
| 丁炔-2     | $x$       | $0.0083\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0416\sqrt{x(100-x)}$ |
|          | 0.05      | 0.02                    | 0.09                    |
|          | 0.10      | 0.03                    | 0.13                    |
|          | 0.15      | 0.03                    | 0.16                    |
|          | 0.20      | 0.04                    | 0.18                    |
|          | 0.40      | 0.05                    | 0.26                    |
|          | 0.60      | 0.06                    | 0.32                    |
|          | 0.70      | 0.07                    | 0.35                    |
| 丁二烯-1, 2 | $x$       | $0.0061\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0275\sqrt{x(100-x)}$ |
|          | 0.05      | 0.01                    | 0.06                    |
|          | 0.10      | 0.02                    | 0.09                    |
|          | 0.15      | 0.02                    | 0.11                    |
|          | 0.20      | 0.03                    | 0.12                    |
|          | 0.40      | 0.04                    | 0.17                    |
|          | 0.60      | 0.05                    | 0.21                    |
|          | 0.70      | 0.05                    | 0.23                    |
| 戊二烯-1, 4 | $x$       | $0.0085\sqrt{x(100-x)}$ | $0.0225\sqrt{x(100-x)}$ |
|          | 0.05      | 0.02                    | 0.05                    |
|          | 0.10      | 0.03                    | 0.07                    |
|          | 0.15      | 0.03                    | 0.09                    |
|          | 0.20      | 0.04                    | 0.10                    |
|          | 0.25      | 0.04                    | 0.11                    |

注: 这些精确度数值是从内部試驗室試驗結果的統計考查得到的(見附录 E)

(b) 按如下方法比較丁二烯-1, 3 波峰的数值与 7(a) 所得参比值  $R$ , 以校对注入試样大小是否正确:

$$\text{預計值} = \frac{R \times P}{B}$$

式中  $R$  = 丁二烯-1, 3 参比值 (7(a));

$B$  = 获得参比值物质的純度 (7(a));

$P$  = 进行試驗的試样純度 (8(a))。

实际数值与預計值之差不能超过預計值的 2%。

### 报告

9. (a) 报告丁二烯-1, 3 的百分純度至 0.05% (克分子)。

(b) 报告个别炔烃的百分濃度至 0.01% (克分子)。

### 精确度

10. 在重复性条件下所得双份結果 (見附录 E), 如相差大于上列重复性数值时, 应认为可疑。

两个試驗室中每一个所提供的单独結果, 除非其差大于上列重现性数值时, 不应认为可疑。

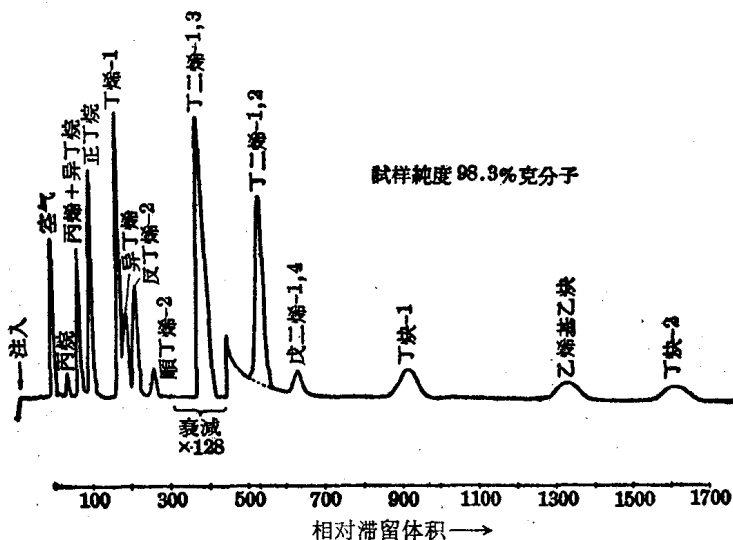


图3 試样的标准色譜

孙文温译 陈秉璇校

原文载于 "J. of Institute of Petroleum"  
50, No. 484, April, 96~102 (1964)



## 2. 氯乙烯中杂质的鉴定

Идентификация примесей в хлористом виниле

А. Я. Лазарис

現今对单体純度的要求很高。重要单体之一——氯乙烯中总杂质的最大含量，一般不应超过几百 p.p.m.<sup>[1]</sup>。但是有資料报道，即使含有几个 p.p.m. 的不饱和化合物就能降低氯乙烯聚合的速度。当在单体中加入 0.01 p.p.m. 的氯丁二烯与 2-氯丙烯-1，得到的聚合物热稳定性差。

分析高纯度物质是很困难的。一般的化学分析方法虽然有用，但是不能檢出所有的杂质。认为采用气相色谱法是最合理的，因它能分离并鉴定氯乙烯中所有的杂质。

文献中只有三篇資料报道用色层法分析氯乙烯中的杂质。Janda 与 Vanke<sup>[2]</sup> 研究了在实验室条件下制得的单体蒸馏后的殘液，他們发现：乙醚、偏二氯乙烯、反-1, 2-二氯乙烯、1, 1-二氯乙烷及順-1, 1-二氯乙烯（固定相——20% 甲基苯基硅酮油）。在商品中找到<sup>[4]</sup>：偏二氯乙烯、反-1, 2-二氯乙烯、1, 1-二氯乙烷及甲醇（固定相——30% 硅酮油）。在評論<sup>[3]</sup> 中引用了氯乙烯中發現的乙烯基乙炔、溴乙烯、二氯乙烷、偏二氯乙烯及氯乙烷等杂质的資料，但未詳細地进行分析。

本文报道了氯乙烯中杂质的研究結果，此氯乙烯系乙炔（由碳化鈣制得）以汞催化剂經氯化氢处理而合成的。

根据氯乙烯色层分析的初步試驗；认为假如直接鉴定商品中的杂质（不預先濃縮）是可能的話，那末也必須使用分析苯乙烯中微量杂质所用的高效率毛细管柱<sup>[4]</sup>。Hollis<sup>[5]</sup> 指出，利用毛细管层析分析卤化烴类微量杂质原則上是可能的。当采用普通的分配柱操作，分离是不会令人滿意的，因为在此条件下层析譜上杂质在主要組份峰后面餾出，要分离它是有困难的。假如杂质的餾出時間比主要物质的餾出時間短，那末它能相当容易地从主要物质中分离出来，且分析的灵敏度基本上取决于檢知器的灵敏度及最大的容許量（当然，假设吸附等溫綫是直綫的或凸形的）。氯乙烯中乙炔的分析方法可以作为解决类似問題的实例<sup>[6]</sup>，它采用了  $\beta$ -离子化檢知器，灵敏度达到  $10^{-6}\%$ 。在主要組份后