

全国第二次化工试剂年会论文

*
*
* 碳分子筛在金属中气体分析的应用 *
*
*

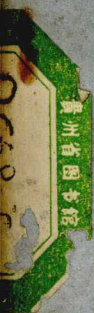
张传隆

(上海汽轮机厂)

鞠方堃

(上海试剂一厂)

一九八〇年十月



* 碳分子筛在金属中气体分析的应用 *
*

张传隆 鞠方堃
(上海汽轮机厂) (上海试剂一厂)

(摘 要)

碳分子筛在气相色谱分析中已得到了广泛的应用。但至今在国外金属中气体分析的文献中尚未见到应用碳分子筛的报道。我们早在1974年对碳分子筛在金属中气体分析的应用进行了探讨,着重试验了碳分子筛的制备、活化、色谱分析条件,等等工作结果表明,由悬浮聚合上试601碳分子筛比本体聚合碳分子筛更适合于金属中气体分析,在以氢为载气,金属中氢、氮、氧的同时分析中显示了极其良好分离效果,使我国第一台氢、氮、氧三元素同时测定的MSP 751型金属中气体分析仪主要技术经济指标达到了国际先进水平。尤其采用上试DC型碳分子筛,在钢中氢的分析显示了更为突出的优越性,使氢的分析时间由国际上1979年报道的2~3分钟缩短到24秒。可以预见这种新型的色谱担体,在金属中气体分析的应用日益广泛。

碳分子筛在金属中气体分析的应用

张传隆 (上海汽轮机厂)

鞠芳堃 (上海试剂一厂)

碳分子筛是70年代前后出现的新型气相色谱担体。具有耐高温、耐腐蚀、柱效率高、柱寿命长、便于填充、操作简单和重复性好等优点。由于其均一多孔结构和纯碳惰性表面,较之其他吸附剂具有独特的选择性,不易为水、硫化物所毒化而破坏柱子的分离力,在微量 H_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 CH_4 、 C_2H_2 和部分永久性气体、气态烃、无机硫、氟化物、醛、醇、腈等的分离、分析方面都得到广泛应用〔1~5〕。在国外,迄今为止,金属中气体分析的文献尚未见到应用碳分子筛的报道,而对碳分子筛的高速分离探讨更无记载〔6~10〕。在国内,1972年宋人奇首先制备成功了碳分子筛,并在微量分析中取得了满意结果。〔11〕我们在1973年对碳分子筛在金属中气体分析的应用进行初步探索,取得了满意的结果。为此与上海试剂一厂共同为碳分子筛在金属中气体分析应用进行了研究,并于1976年首先将碳分子筛应用于金属中气体分析,解决了较为困难氢、氮、一氧化碳的高速分离,完成了金属中氢、氧、氮三元素的同时测定。到目前为止国外只是二元素的,而且使分析时间缩短到170秒,超过了3分35秒世界先进水平。〔12,7〕目前已在国内推广应用。1979年我们共同试制DC型碳分子筛,在钢中氢的高速分析得到了应用,不但分离完全,而且分析时间从国内外仪器所需要2~3分钟缩短到24秒。〔13〕

我们认为采用上试601碳分子筛及DC型碳分子筛为金属气体分析仪的色谱柱担体,远较目前国内外广泛采用的5A、13X分子

筛、硅胶、活性炭等优越得都，尤其在氢、氮、氧三元素同时测定与钢中氢的测定更为突出，为此，推荐为金属中气体分析的优良气相色谱担体，值得在国内广泛应用，尚能与国外交流。

实 验 与 讨 论

一、仪器装置

本文所采用仪器为 MSP-751 型金属气体分析仪，为上海大型精密仪器会战项目，详细情况可参考资料。^[14] 该仪器气相色谱部分为自制高灵敏热导色谱仪，采用(1)填充柱双气路；(2)铼钨丝四臂热导池；(3)恒温箱温度数字设定，数字显示；(4)电桥电流精密设定，精密测量；(5)载气流量用稳压阀稳压，数字针形阀调节，使得到合适稳定流量，并能数字设定；(6)采用新型恒热丝电源；(7)检测讯号用 XWT-164 台式记录仪和 Pz 8 数字，电压表同时记录显示，并联用 LY-4 数字打字机。

二、试剂

1. 上试-60I 碳分子筛：40—60 目试制品由上海试剂一厂提供。

2. DC 型碳分子筛：由上海试剂一厂提供。

3. TDX-01 碳分子筛

4. 本体聚合的碳分子筛

三、色谱柱制备

先将所需柱长的 $\phi 6 \times 1$ 毫米不锈钢管用热碱，乙醚、乙醇、蒸馏水依次洗涤，烘干，并用高氯酸洗。然后，用泵拍装填法，紧密而均匀地填充柱管。并在 300°C 柱温下，通氢 4 小时，每分钟流量

-20毫升/分)以增柱效,最后通载气2小时,经过上述处理新色谱柱,即可用于正常分析。

四、上试601-碳分子筛在金属中氢、氮、氧分析的应用

金属中气体分析国内外都采用分子筛、硅胶、活性碳等。^[6~10]

但由于这些吸附剂往往因柱寿命短,分离能力差分析速度缓慢,尤其一氧化碳出峰时间长达6分钟以上,其色谱图见图1。为了满足金属中气体分析的需要,为此对碳分子筛的应用进行探讨。

碳分子筛是七十年代出现的气相色谱担体,外观黑色多孔,有很大表面积(1000m²/g),及其非极性,用纯偏聚二氯乙烯经过热降解反应获得。具有出峰早,峰形对称减少拖尾现象,室温灵敏度高,柱长短柱寿命长,氢、氮,一氧化碳分离完全。快速等优点。^[3~4]

宋人奇^[3]比较了本体、悬浮二种聚合方式所得到碳分子筛的性能,认为,本体聚合物比悬浮聚合物纯度高,结构也较好,因此具备更好的性能。我们首先按原定色谱条件,以本体聚合碳分子筛为色谱柱担体,将微升级氮、一氧化碳混合标气,从色谱仪进样口注入,其色谱图由图2所示。从图中可以看出氮、一氧化碳分离较好,半峰宽度小,灵敏度高。保留时间氮为47秒,一氧化碳为60秒,照理说在实物分析中会出现令人满意结果。但实际情况完全相反,我们采用同一试样,用本体聚合的碳分子筛与悬浮聚合碳分子筛为色谱分离柱担体进行比较,见图3、4。从图中可以看出,本体聚合物碳分子筛不但分离效果差,而且灵敏度有所降低。金属中气体分析是气相色谱分析的一种特殊形式,不但进样量高达20~30毫升,而且进样时间长达20秒故与常规色谱分析已有很大差距

我们认为这是出现上述反常现象的主要原因。另外我们还选用TDX-01碳分子筛为色谱柱担体进行了试验，其色谱图由图5所示。为此我们认为上试601碳分子筛是金属中氢、氮、氧同时测定的优良色谱柱担体。典型色谱图由图6所示。

五、D、C型碳分子筛在钢中氢的高速分析中的应用

1978年我们对钢中氢的高速分析进行探讨，为此对氢的高速分离进行试验。在我们以上工作中感到601碳分子筛柱寿命尚不够长，氢的分离速度还不够快，故对碳分子筛的特性进行探索，试制成功D、C型碳分子筛（另行报道）它具有

1. 柱寿命极长，一年来，因人为因素打开仪器二次但柱效仍令人满意，见图7A—B所示。

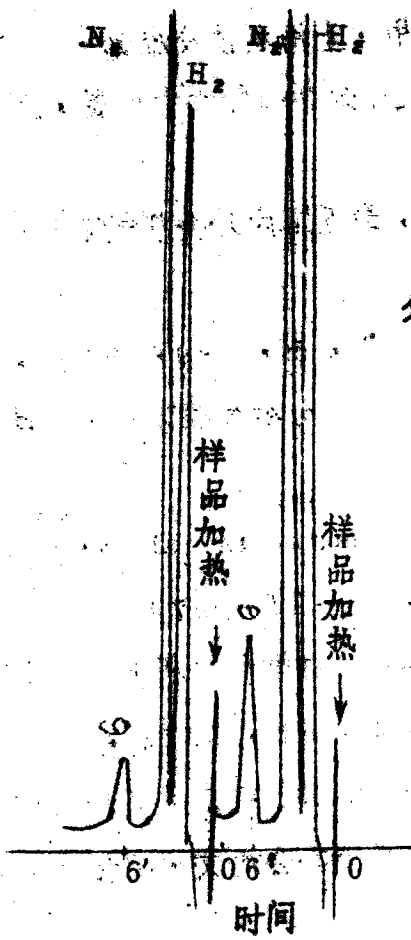
2. 分离效果好，从图8可以看出氢、氮分离比601碳分子筛完全，峰形更为对称，并使氢峰提前，氮峰却迟，为氢的高速分析创造了条件。

3. 分离速度快，氢的保留时间为13秒（见图7），从而使氢的分析时间从国内外仪器所需要2~3分钟缩短到2秒，而且从色谱图中可以看出尚有很大潜力，对钢中较少单位可使分析时间缩短到15秒（我们已做过实验情况良好）。

参 考 文 献

- (1) R. Kaiser, chromatographia, 3, 38, (1970)
- (2) R. Kaiser, chromatographia, 2, 453 (1969)
- (3) 宋人奇：碳分子筛的制备，性能及其在色谱分析上的应用和展望，（1979年全国第二次色谱分析会议资料）

- (5) 气相色谱仪及其分析应用, 上海科技交流站, 1977年。
- (6) 漆德瑶, 近年来钢铁中气体分析国外若干进展, 上海金属学会, 1979年年会资料。
- (7) 北京有色金属研究总院, 最近国内外金属气体分析动态, 1979。
- (8) 须藤惠美子, 子“ ”, 5, 289, 1979。
- (9) 日本钛协会, 金属材料分析标准方法, (日文), 丸善株式会社, 1974年。
- (10) Determination of Gaseous Elements in Metals — Melnick, Lewis, Ho — lf, 1974
- (11) 宗人奇, 碳分子筛的制备及其在微量分析上的应用, 高桥化工厂资料 1972年, 分析化学, 4, 57, 1973。
- (12) 张传隆, 高速分析在金属气体分析中应用 I 金属中 H、N、O, 同时测定, 1979年全国理化检验年会论文, 理化检验, 3, 13, 1980。
- (13) 张传隆, 高速分析在金属气体分析中应用 II 钢中氢的高速分析, 1980年全国高速分析学术会议资料(待发表)
- (14) 张传隆, MSP-751 金属气体分析仪研制, 上汽技术情报 1979年 No 3 P44~63, 上海化学化工业学会论文选编, 42, 1980年, 上海科技文献出版社。



分析条件:

柱长: 2米 (Ø6X1毫米)

流量: 50毫升/分 (氩)

柱温: 40℃

担体: 13X(20~40目)

鉴定器: 热导池

图1 13X分子筛 H₂、N₂、CO的色谱图



分析条件:

流量: 120毫升/分 (Ar)

柱温: 40℃

纸速: 4毫米/分

桥电流: 80毫安

色谱柱: 1.5米 (Ø6X1毫米)

检测器: 热导池

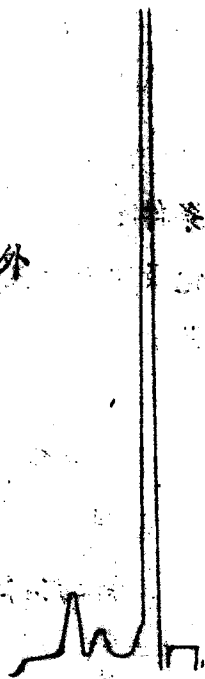
记录仪: 5毫伏

图2 本体聚合碳分子筛 N₂、CO、色谱图



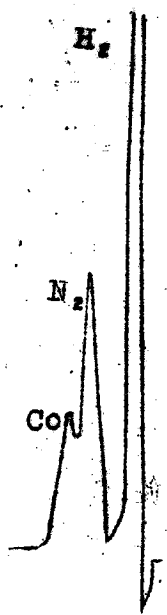
分析条件：
除色谱担体外
参照图 2

图 3 本体聚合碳
分子筛试样
色谱图



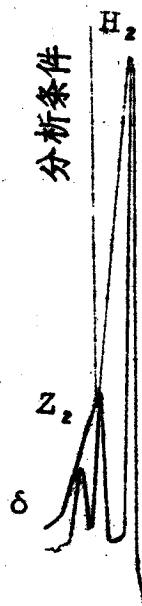
分析条件：
除色谱担体外
参照图 2

图 4 悬浮聚合碳分
子筛试样色谱
图



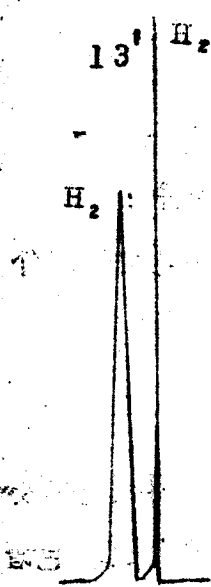
分析条件：
除色谱担
体外参照
图 2。

图 5 TDX-01 碳分子筛的
试样色谱图



分析条件：
除色谱担体
外参照图 2。

图 6 不锈钢中 H、N、O、
色谱图



分析条件：
记录仪为 5 毫
伏其他同图 8

图 7 A 氢、氮色
谱图
(新的担体)

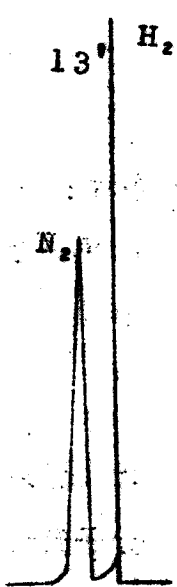
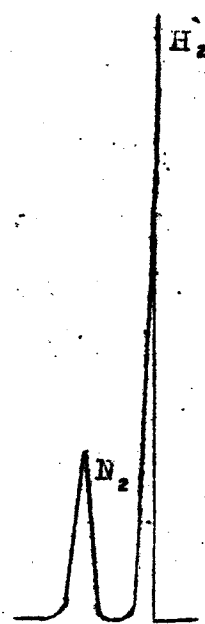


图 7 B 氢、氮
色谱图
(使用一
年后)



分析条件：
载气：Ar
流量：130 毫升/分
纸速：4 毫米/分
桥电流：80 毫安
柱长：1.5 米 (Ø6 × 1 毫米)
记录仪：50 毫伏
担体：D C 型碳分子筛
柱温：40 °C
检测器：热导池

图 8 钢中氢的高速分析的色谱图

60 1 5