

編 号: (77)008

內 部

来华技术座谈资料

热 分 离 薄 层 色 谱 仪

(日 环 展)

中国科学技术情报研究所

一九七七年三月



热分离薄层色谱仪T.F.G

一、前言:

热分离薄层色谱仪(简称T.F.G), 是日本理学电机公司热分析仪器的一种, 第一次来华展览。该产品根据西德Stehl教授的方法于七五年开始进行试制, 到七六年十月总共生产七台, 这次来华展出就是其中一台。

该公司在日本生产仪器方面属于中小企业, 于一九四一年成立, 总公司有一百人, 生产厂有三百人左右, 其中工人和技术人员比例为1:3。下设四个营业所, 东京、大阪、名古屋、九州。

最早研究生产的是X射线分析仪, 近年来发展了热分析仪器, 由于公害的严重, 对公害方面分析的仪器也引起了注意。

现在生产的仪器主要分三个品种

1. X射线仪器
2. 热分析仪器
3. 公害方面的测量仪器: 油量浓度测量仪、热分离薄层色谱仪、自动大气浮游尘埃取样器。

热分离薄层色谱仪在日本只有理学电机公司生产, 在西德到目前为止也仅生产了五十台左右。

二、原理及特点:

T.F.G是E.Stahl首先提出的, 它是一种把载气蒸馏和载气升华等热分离技术与薄层色谱结合起来的分析方法, 样品在加热炉的玻璃样管内加热随着温度上升(也可在恒定温度下进行), 样品中沸点或升华温度不同的物质先后随通入样品管的载气从样品管喷口流出, 凝聚在距喷口0.5~1毫米的TLC板上, 板以一定速度按水平方向移动, 所以在水平方向上进行了样品各组份热分离(一次分离)是后把凝聚了样品的TLC板放在层析槽内, 沿垂直方向展开, 各组份再按其展开剂与吸附剂之间结合能力的不同进行分离(二次分离)如图1-1所示。

根据以上原理使TFG法具有下列特点:

- ①对某些化合物和样品如烟草不经予处理就可进行分析。
- ②对高分子和热不稳定的化合物也可分析。
- ③由于它使热分离与TLC结合, 提高效率, 所以可以使复杂化合物热分解分离并可知道热分离产物的对应分解强度。

- ④能够了解样品各组份在受热时所发生的过程, 并加以测定。

三、结构:

仪器结构可分五部分

- ①温度控制器
- ②加热炉
- ③薄板速度调节器
- ④载气流程及进样管

1. 温度控制器包括程序升温、等温加热、温度显示、温度给定。升温速率为2、4、8、16°C/分, 根据按键上标记自由选择。

等温加热可由室温连续升至450°C自由选择任意温度; 其选择温度通过拨码式开关预先给定, 可控硅控制方式加热。

加热方式有三种按键:

① ↗ 按下这个按键, 升温炉按一定的速率进行升温, 当温度达到预定温度后, 立刻停止加热, 自动切断升温电源。炉子立刻降温(15分钟降至室温)准备

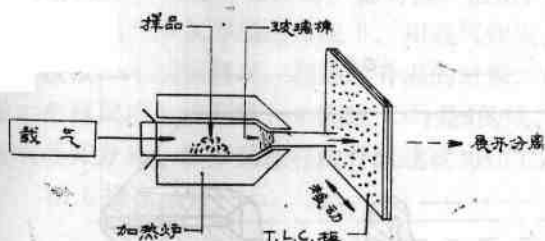


图 1—1 TFG, TAS的原理图

第二次进样。

② ↘ 按下这个按键, 升温炉按一定的速率升温, 达到预定温度后保持恒温。

③ → 按下这个按键, 随时恒温在指示温度。

2. 加热炉: 样品加热炉是一铝块, 内有镍铬电炉丝, 和测温及温控用的热电偶。结构如图 1—2 所示。样品管插入加热炉孔内, 样品管出口和T、L、C板之间距离一般为0.5—1毫米。距离大小可通过面板上旋钮进行调节。炉内的温度为450°C时, 喷口的温度约400°C, 样品分析有时会有冷凝现象, 使用时应予以注意。炉内等温区约为30毫米, 试样应放在等温区内。

3. T、L、C薄层板速度调节器部分(包括速度选择移动方式)。

速度选择系统是利用齿轮传动带动齿条, 最后带动薄板做直线运动。轴套采用耐磨的MoS₂做成。

T、L、C板移动速度0.25、0.5、1、2、4、3、16、32、64厘米/分, 可根据需要任意选定(挂挡式)。

T、L、C板移动方式有三种:

① 连续的单方向线性等速移动。

② 间断的阶跃式移动, 且受时间控制器控制, 时间控制器的时间范围为0—7分钟, 从样品管插入加热炉后, 到规定时间就发出报警信号。

③ 往复式连续的线性等速移动。

三种移动方式分别受三只按键开关控制。

4. 载气流程及加料操作

载气可采用N₂, Ar等惰性气体, 也可采用水蒸气、空气、有机溶剂、蒸气等。

该仪器上采用一只带针阀的转子流量计进行流量调节控制, 流量计的流量范围用N₂作载气时为10—100毫升/分。

样品加入样品管, 将带夹子的气路管和样品管入口相连(连接方式类似自行车打气筒), 连接好的样品管插入加热炉之后, 控制载气的三通电磁阀改变方式, 此时载气由放空状态变为进入样品管状态。

5. 冷却部分

为了使样品管内热分解的产物在T、L、C板上很好的收集, T、L、C板必须冷却。T、L、C板的冷却和加热炉迅速降温均采用电风扇强致冷却。

四、技术条件

样品量：几微米~几百毫克

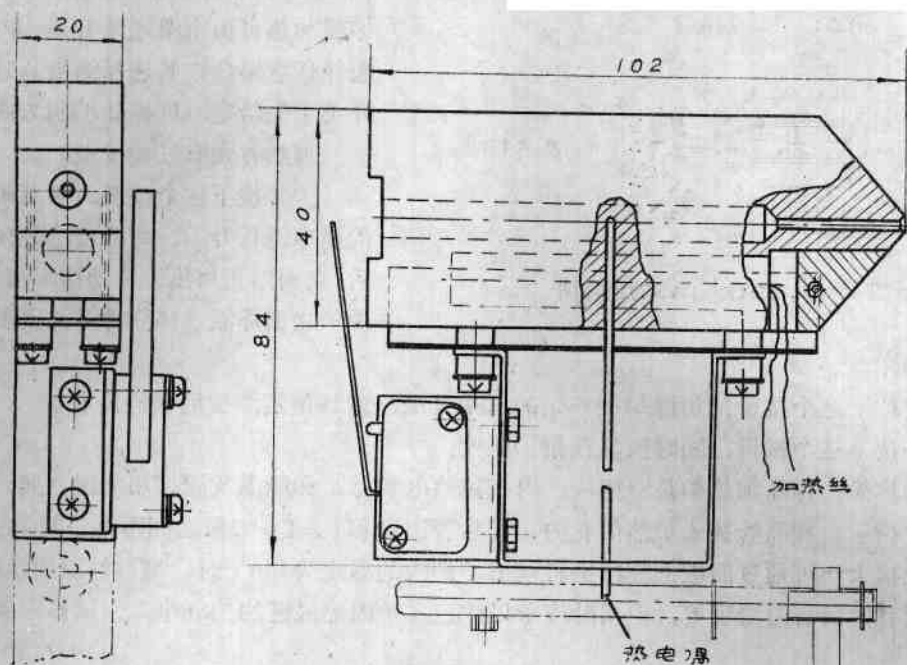


图 1—2 T、F、G加热炉

温度范围：室温~450℃（精度±3℃）

升温速度：2、4、8、16℃/分

载气：N₂ Ar等惰性气体、水蒸气、空气有机溶剂、蒸气等。

T、L、C板移动速度：0.25、0.5、1、2、4、8、16、32厘米/分。

仪器尺寸：长×宽×高=400×500×200（厘米）

T、L、C板尺寸、20×20厘米（20×40也可以）。

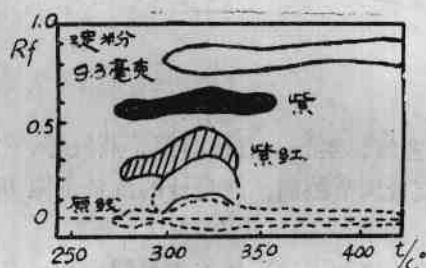


图 2—1 淀粉的TFG图

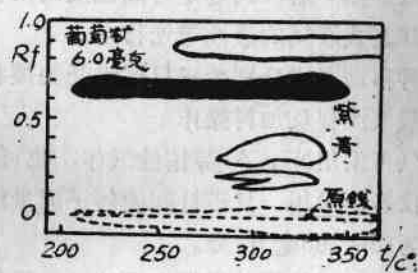


图 2—2 葡萄糖的TFG图

五、TFG的应用

热分离薄层色谱仪（TFG），根据其结构原理，可以分离分析各种难挥发的和高沸点的化合物，目前已被应用于金属有机化合物、无机化合物、食品、农药、草药、高分子材料、染料、以及环境污染物的分析工作中。为了说明这种仪器的性能，座谈中列举了许多实例，

也作了现场表演。选择几例，分别介绍如下。

1. 在食品及其添加剂中的应用

用TFG可迅速分离淀粉、葡萄糖、蔗糖。将试料放在玻璃管内，再把玻璃管插入TFG炉内在连续升温或等温的情况下，用载气挥发，升华或热分解生成物吹出收集在薄层板上。这个板按一定速度移动，在连续升温的时候，根据加热温度，在各个温度下发生的气体冷凝，在薄层板上排列成一条直线（ R_f 是0的线，即称为原线）。用TLC操作，和原线成直角方向展开分离，热分离进行的升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，氮的流速为20毫升/分。

TLC操作条件：

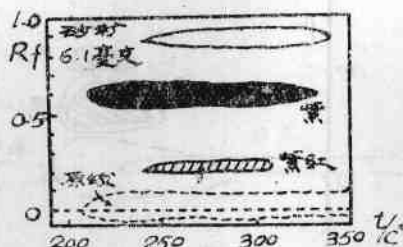


图 2—3 蔗糖的TFG图

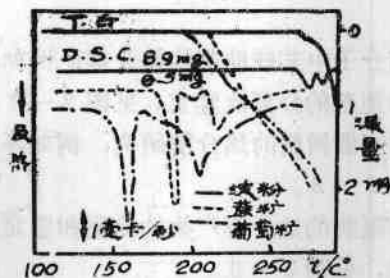


图 2—4 TG—DSC测定结果

吸附剂：WaKo硅胶FM板 20×20 （厘米²）

展开溶剂：醋酸乙酯

检测方法：连续紫外线（PAN—UV灯）

展开方法：用悬挂式大约饱和10分钟后在展开缸内展开6.5—7厘米。

用TFG检测淀粉、葡萄糖、蔗糖，结果分别以图 2—1，图 2—2，图 2—3 表示。另外它们的热分析结果如图 2—4 所表示。原来的形状用虚线表示，展开分离后斑点的形状用实线表示。

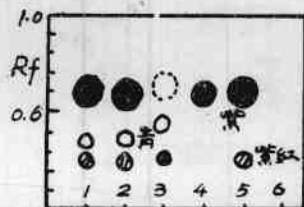


图 2—5 食品、医药TFG图

在检测淀粉的时候，从图 2—1 可知，大约从 261°C 开始分解的。但在 290°C 左右，有进一步分解的倾向。分解的速度是慢的。淀粉分解温度比葡萄糖，蔗糖高。从图 2—2 可知葡萄糖大约在 200°C 从图 2—3 可知蔗糖大约在 210°C ，因此相差大约 60°C ，从图 2—4 TG 曲线可知相差也是这种情况的。

分解成份：在斑点形状，温度范围有它的特点，从凡值 06—07 看到的成份，作为共同的成份是完全可以观测出来的，但是在测定淀粉的时候，在 $60—70^{\circ}\text{C}$ 可以展开，用连续紫外线检测的话，呈现紫色，在茴香乙醛上是阳性。检测蔗糖时，在 $R_f 0.2$ 左右是从 $240—300^{\circ}\text{C}$ 可以看到紫红色斑点，这点对蔗糖来讲是个特征，而在葡萄糖，淀粉上是看不到的。

从以上结果可知，把温度恒温在 240°C ，进行食品，医药品中的葡萄糖、蔗糖的分离，这一结果如图 2—5 表示。

2. TFG在农药方面的应用

TFG在农药上的应用以杀虫剂苯酚砒EPN（纯品）为例，其操作条件如下：所得结果

如图 2—6 所示。

升温速率: 20°C/分

载气: 30°毫升/分

薄层板移动速度 5 毫米/分

展开溶剂: 苯十丙酮 (39:1)

吸附剂: 硅胶 60F 254

检测: 硅胶 250nm

365nm

3. 热分离薄层色谱在分子方面的应用:

① 高分子中某些助剂的热分离: 例如聚氯乙烯中增塑剂的分离及鉴定, 见图 2—7。

② 耐高温树脂的热分解研究: 例如环氧树脂。见图 2—8。

③ 缩聚物的热分解产物的分离和鉴定: 例如聚酰胺, 见图 2—9。

4. 热分离薄层色谱仪可以应用于染料和色素耐热性及热分离生成物的研究: 图 2—10 所示三种荧光染料的热分离薄层色谱图。

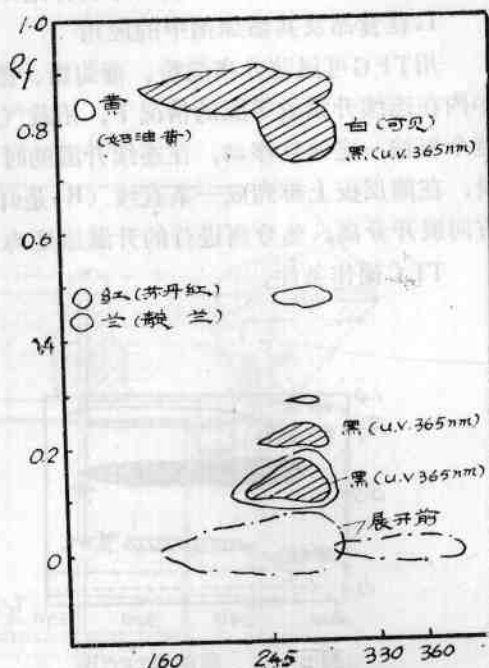


图 2—6 EPN 的 TFG 图

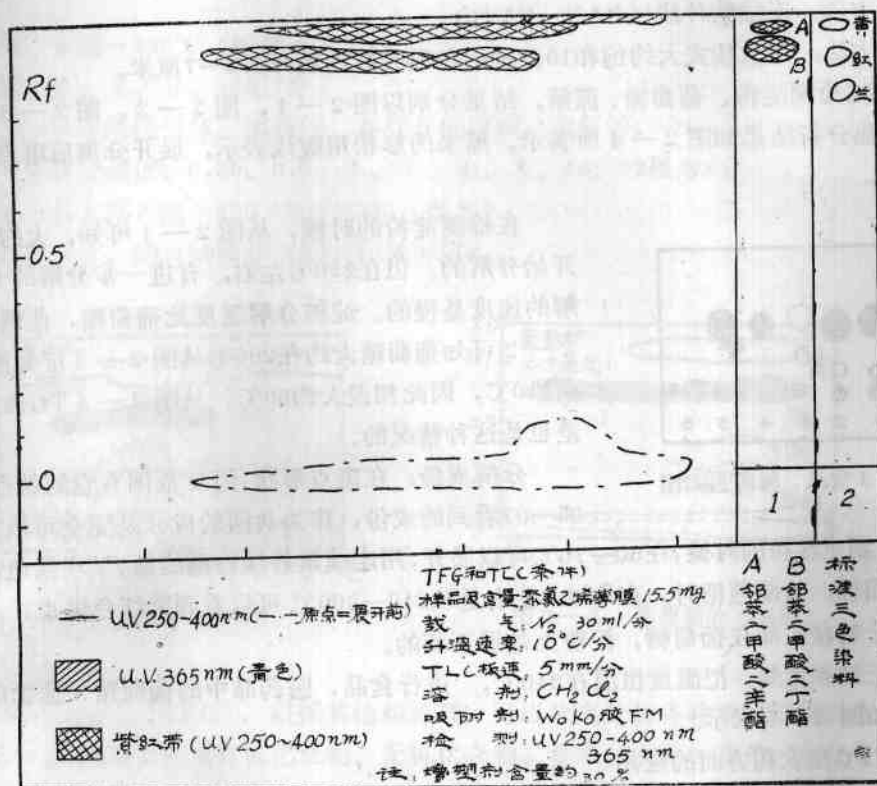


图 2—7 聚氯乙烯薄膜 TFG 图

5. TFG在植物化学中的应用

以五倍子丹宁鞣革剂的TFG分析为例, 如图2—11所示。

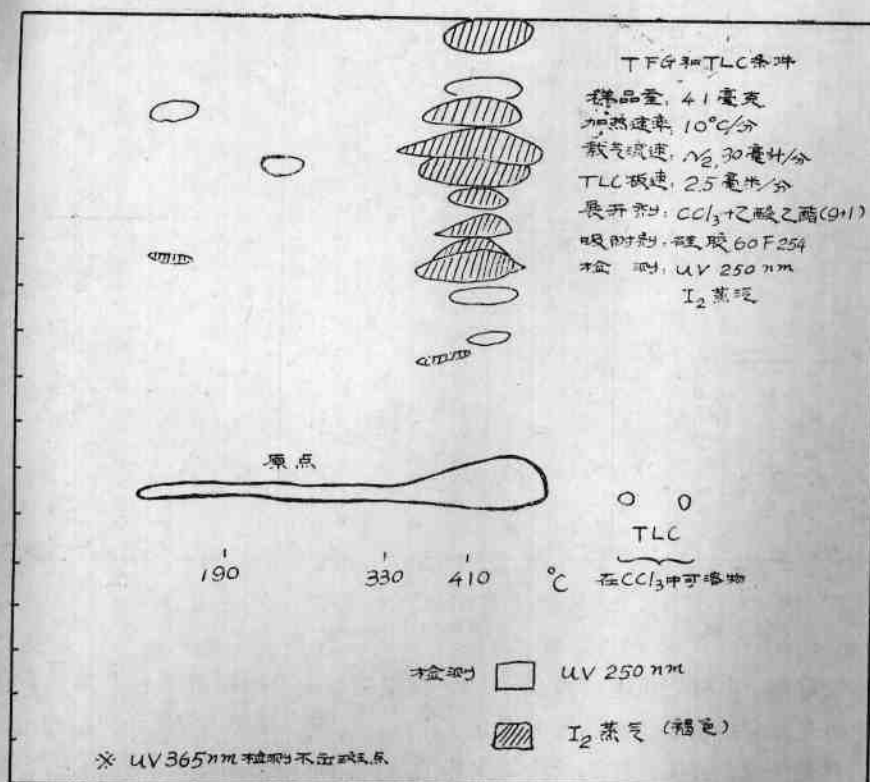


图2—8 环氧树脂TFG图

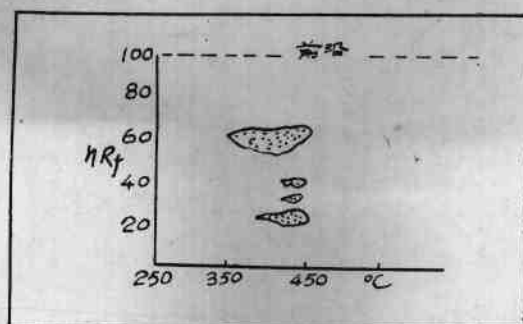


图2—9 聚酰胺TFG图

1. 苯酚, 2. 邻苯二酚, 3. 间苯二酚, 4. 氢醌, 5. 焦性没食子酸, 6. 甲基均苯三酚, 7. 均苯三酚, 8. 没食子酸。

FT. 标准试料 (Sfuhl) 由图可知在 $180^{\circ}\sim 270^{\circ}C$ 的低温区内也能出现没食子酸及其酯这可解释为エラグ酸的分解产物, 另外在 $250\sim 290^{\circ}C$ 范围内出现苯三酚, 在 $190^{\circ}\sim 250^{\circ}C$ 出现间苯二酚。

间苯二酚邻苯二酚, 甲基间苯三酚和苯酚的各区在 $300^{\circ}\sim 350^{\circ}C$ 及其以上的高温区内出现最大宽度, 这显示出在丹宁中的C—C和C—O—C结合是相当稳定的。

区域的相互关系可根据对照混合物 (V) 了解。

6. 大气中浮游粉尘的测定

TFG法也可应用于大气中粉尘的测定。如图2—12所示。

热分离薄层色谱法是由热分离方法和薄层色谱法结合起来发展成功的, 是分离分析物料组成和研究物质结构的有用工具。除上述实例以外, 文献中也发表了一些值得参考的研究结

果, 如TFG在高沸点无机化合物分析中的应用, 金属有机化合物分析中的应用, 超微量木质素的快速分析等等。

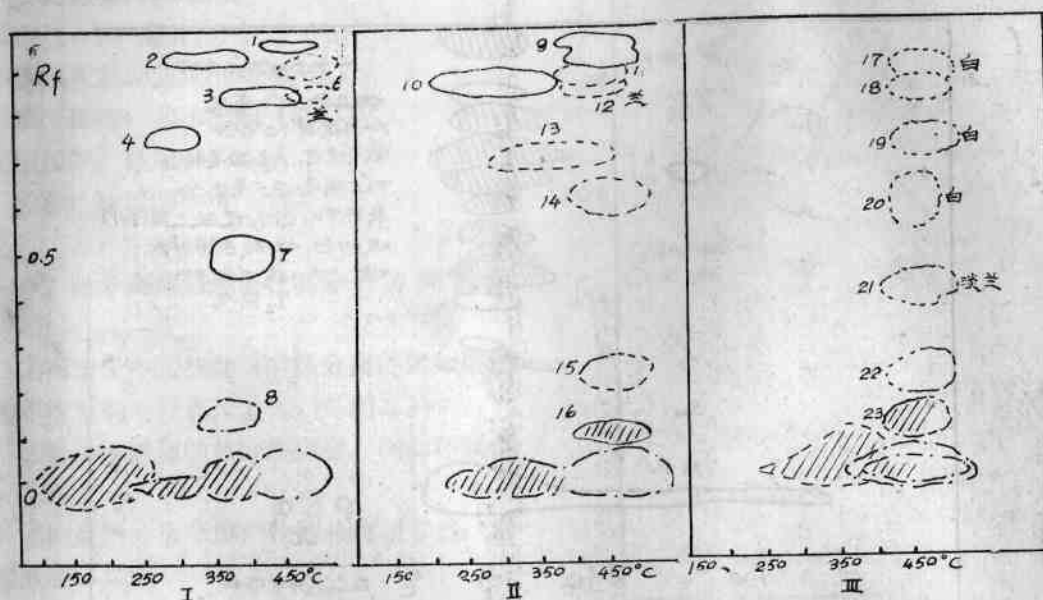


图 2—10

通过座谈对理学电机公司生产的TFG的结构原理操作及应用范围有了初步了解。该仪器对基础理论研究, 食品化学, 植物化学高分子化学, 医药, 农药等方面的分离分析中广泛应用, 它的优点是快速、方便、样品量少, 仪器的结构简单, 使用方便等。但主要用来做定性分析, 定量困难, 而且最高温度只有450°C, 对热分离温度高的物质无法应用。据称, 理学正在试制最高温度为1500°C的T、F、G, 而且可作定量分析, 这样就可充分发挥T、F、G的优点, 从而扩大应用范围。

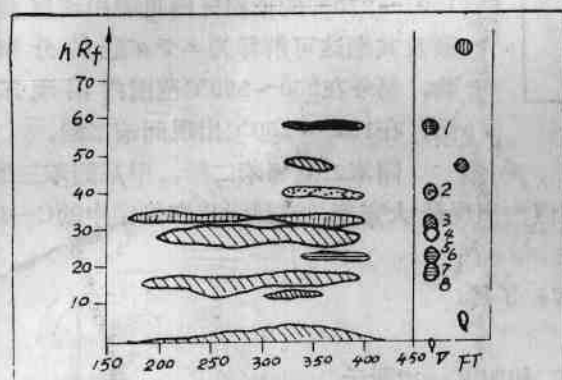


图 2—11

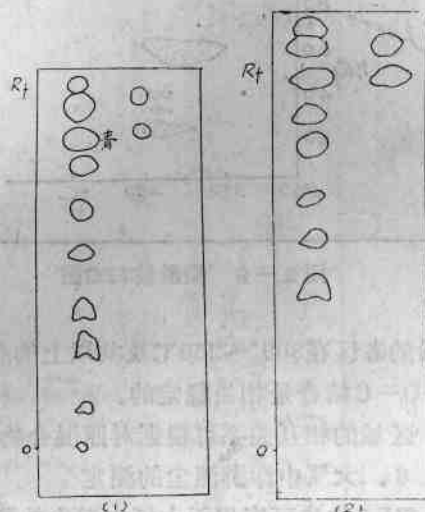


图 2—12