

居里点裂解色谱及其应用

史 焱 黄俐研 金熹高

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘要 本文简要介绍居里点裂解色谱的工作原理、装置、实验方法和特点,并通过实例介绍其在各方面的应用。

关键词 居里点温度 裂解色谱

引 言

气相色谱(GC)不能分析非挥发性物质,如聚合物材料(塑料、橡胶、合成纤维、涂料、胶粘剂等)、天然及生物物质、石油、食品、烟草、环境、矿物中的非挥发性有机质、药物和临床、刑侦中的有机及固体样品,等等。如果在GC进样口附加裂解装置(Pyrolyzer),使非挥发样品在严格控制条件下迅速裂解成可挥发的小分子裂解物,然后直接导入GC系统进行分离和鉴定,最后从裂解产物的色谱图得到样品组成、结构丰富的信息或GC/MS联机检测系统并使GC扩展到非挥发性物质的分析和鉴定^[1~3]。

一、仪器与实验方法

(一) 裂解色谱仪器系统

裂解色谱的装置如图1所示。图中A为裂解器,

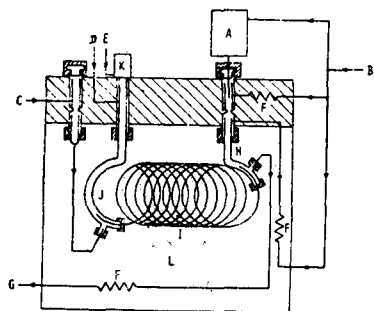


图1 裂解色谱装置流程图

- A. 裂解器 B. 载气入口 C. 尾气出口 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. 毛细管 J. 柱出口 K. 鉴定器 L. 色谱柱箱

样品在裂解器中分解后,直接被载气导入GC进样口和色谱柱,除了裂解器以外,其余部分为通常的气相色谱仪。近年广泛采用高性能的裂解装置与毛细管色谱系统相联接,可获得高效率分离,定性定量重复性

良好的裂解谱图。这种配合称为高分辨裂解色谱(High Resolution Pyrolysis GC, HR PyGC)^[2]。

(二) 居里点裂解原理^[1]

使样品裂解的传统加热方式有电热丝、管状电热炉等。居里点裂解则与它们在原理上有本质区别:将铁磁材料放在交变磁场中,由于材料的磁畴往复转动,可使它迅速发热并达到居里点温度(Curie-point temperature),达到这一温度后,材料失去磁性,不再吸收磁场能量,所以无需温度控制器就能维持在恒定的温度上。居里点温度决定于铁磁材料的组成,例如纯铁的居里点温度为764℃,镍(60)/铁(40)合金的居里点温度为470℃等。因此只要有一系列不同组成的铁磁材料就可以获得不同的裂解温度,如图2所示。

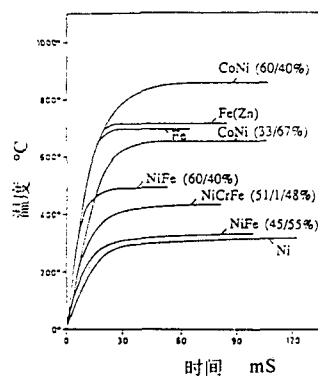


图2 各种铁磁合金的升温曲线和居里点温度

(三) 居里点裂解的特点

居里点加热的最大特点是升温速度和温度平衡快。如果高频磁场功率足够大,从室温到居里点温度只需0.1~0.2s,升温速度达5000℃/S,这对裂解色谱是至关重要的。如果加热速度慢,相当于样品在一系列温度下渐次分解,使分解过程复杂化(包括许多副反应),谱图的特征性和重复性就差。居里点加热则无此弊端,可使样品在一个设定的温度下“均一地”裂解。

图3是居里点裂解和电热管炉的升温-时间曲线比较,

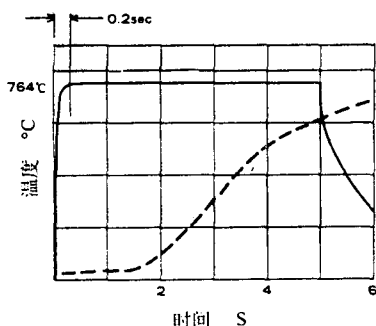


图3 居里点加热(实线)和电热管炉(虚线)的升温-时间曲线

前者达到平衡温度只需0.2s以内(实线),而电热管炉则需要几秒至十几秒(虚线)。其次,居里点加热可使裂解温度严格一致和重复($\pm 1^\circ\text{C}$),从而保证裂解结果的重复性。目前常用的铁磁合金材料的居里点温度从 150°C 到 1100°C ,可以满足不同样品和不同应用目的之需要。改变裂解温度只需选用不同的合金材料,避免了调节温度和等候温度平衡的麻烦。此外,样品直接与合金材料接触,没有样品管传热的影响;处理各种状态的样品包括粘液、轻质粉末、纤维等都十分方便。这些特点保证了最大限度获得可靠重复的实验结果,是其它传统裂解方式难以相比的。

(四) 居里点裂解器和实验方法

居里点裂解器的结构示意图(未包括气路切换、高频电,图4是JHP-3(日本分析工业株式会社)源和时间控制单元),装置上部有清洗气体入口和阀门,

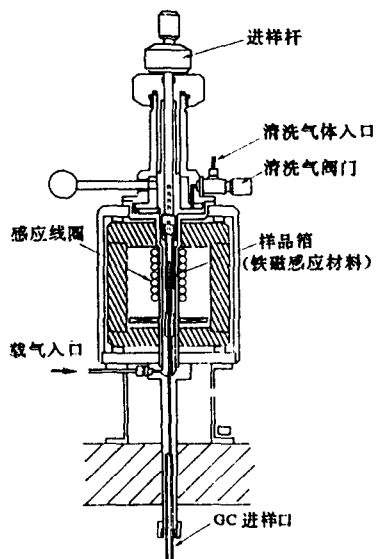


图4 JHP-3居里点裂解器

用来驱除更换样品时带进的空气。此外样品室和裂解器至GC汽化室之间联接管还有两个独立的恒温装置

(图中未画出),可有效地调节保温(最高 300°C)环境,防止高沸点裂解产物在这些流路中冷凝损失。

实验时,根据需要选定一种居里点温度的合金箔($20 \times 9\text{mm}$,厚 $50\mu\text{m}$),用专用工具折成槽形,将称量过的样品(一般 $0.1 \sim 0.2\text{mg}$)放在箔上,折迭包裹好,使样品和箔紧密接触,再放在石英样品管内,与进样杆一起插到感应线圈中部固定位置上。设定好裂解时间($1\text{s} \sim 1\text{h}$),启动裂解器电源,即可在要求的裂解时间内加热,并自动地进行裂解色谱操作,如图5所示。

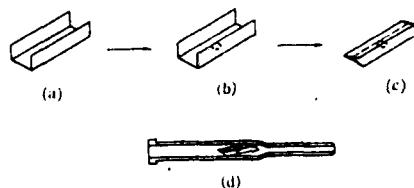


图5 样品制备示意图

a. 居里点合金箔 b. 放入样品 c. 折叠包裹 d. 放入石英样品管

二、应用

(一) 丙烯酸酯涂料的直接分析^[4]

涂料是一类组成复杂的聚合物材料,其中包含共聚或共混高分子及各种小分子添加剂。用常规方法分析时,首先要将这些组分一一分离,这往往是繁复和耗时的过程,尤其对结构相似的高分子或含量很少的助剂显得比较困难。用PyGC方法,一般无需分离操作而可直接取样分析,从裂解色谱图上定性和定量地得到各组分构成的详细信息。图6是一种透明涂层的总离子流(TIC)裂解色谱图(裂解温度: 500°C)。峰1、2和3分别为丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸异己酯(HMA)。从这些单体特征可以判断涂层的主要成份为MA/MMA/HMA共聚高分子。峰4为邻苯二甲酸二辛酯,这是一种常

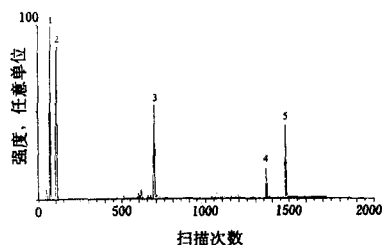


图6 丙烯酸酯涂料的TIC裂解色谱图

1. 丙烯酸甲酯 2. 甲基丙烯酸甲酯 3. 甲基丙烯酸、异己酯
4. 邻苯二甲酸二辛酯 5. 十六碳脂肪醇

见的塑料增塑剂;峰5为十六碳脂肪醇,显然可归属为另一种助剂——表面活性剂。

(二) 聚烯烃树脂改性剂结构分析^[5]

聚烯烃是应用最广、产量最大的聚合物，但它有不易染色和印刷、不亲水不吸湿和易产生静电等缺点。为了改善上述性能，常常在加工时添加适量含极性基团的改性剂。图7(上)是典型的聚乙烯裂解谱图(裂解温度: 500℃)，图中规则地出现一系列不同碳原子数的烃类裂解产物峰。图7(下)是乙烯-甲基丙烯酸-N' N二甲胺基乙酯(E/DMA)共聚物改性剂在相同条件下的裂解色谱图。与聚乙烯的谱图相比，后者除了也显示聚乙烯的特征峰之外，还能检出五个与DMA结构相对应的特征峰，其中在C₁₁~C₁₂之间的峰为DMA单体。可据此确认E/DMA的结构，还能根据峰面积定量地测定DMA的含量。上述方法也可用于分析其它高分子材料中的微量共聚、共混组分。

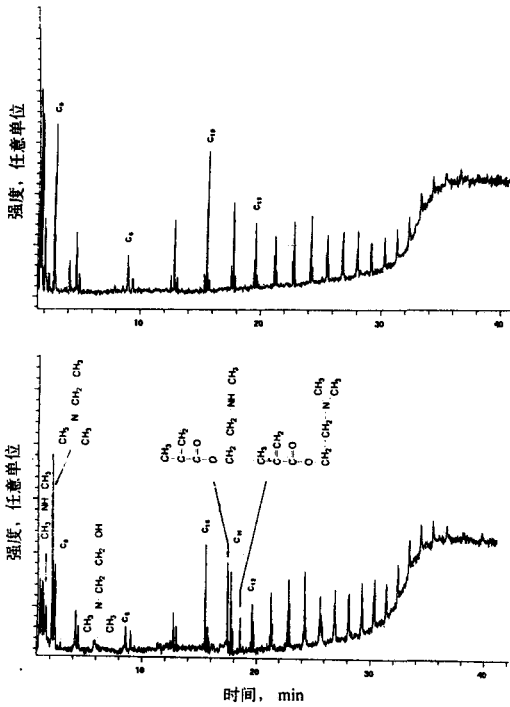


图7 聚乙烯(上)和E/DMA(下)的裂解色谱图

(三) 合成药物中的微量杂质分析^[6]

对于化学合成药物来说，分离和除去杂质是极其重要的。目前制药工业广泛应用吸附树脂代替活性炭作最后的纯化。最近发现，吸附树脂本身也会对药物造成污染。图8(上)是一种常用的吸附树脂—二乙烯苯(DVB)交联的聚苯乙烯(PST)多孔微球HP-20(日本三菱化学)的裂解色谱图(裂解温度: 445℃)。峰1和峰2是苯乙烯和α-甲基苯乙烯，它们是聚苯乙烯的主要特征峰；峰3、4和峰5、6分别为乙基苯乙烯和DVB的两种异构体，它们是交联剂DVB的裂解

产物。图8(下)是合成维生素B₁经HP-20处理30min后的裂解色谱图(局部放大)。图中峰A~E为维生素B₂的裂解产物，此外还可看到峰3~6，与上图对照，显然它们来自HP-20中残存的交联剂DVB。定量测定结果表明，这一方法可以检出合成药物中含量低达0.1%的此类污染，这一结果现已引起国际制药工业组织的关注。

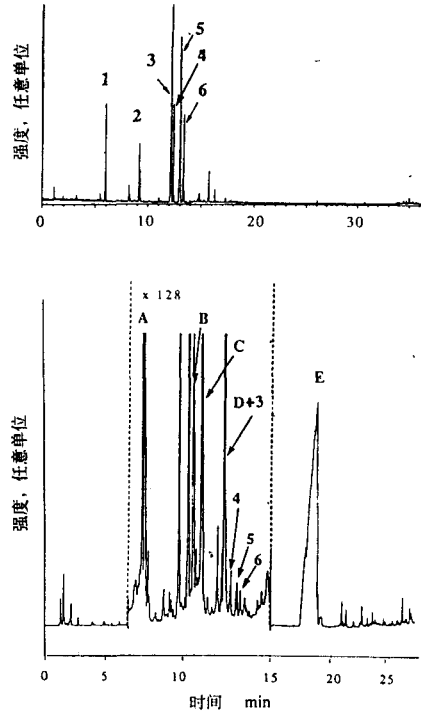


图8 HP-20(上)和经HP-20处理的维生素B₁(下)的裂解色谱图

- 1. 苯乙烯 2. α-甲基苯乙烯 3. m-乙基苯乙烯 4. P-乙基苯乙烯
- 5. m-二乙烯苯 6. P-二乙烯苯 A~E 维生素B₁

(四) 木材分析^[7]

木材中除大量纤维素以外，还存在少量可挥发的有机化合物及树脂等，组成相当复杂，其中包含每一种木材具有的属科和品种特征。图9是一种日本红松的裂解色谱图(裂解温度: 550℃)。从图中检出了邻甲氧基苯酚(愈创木酚)及其七种衍生物的峰。根据这些特征，可以分辨木材的品种、来源并作进一步综合利用的依据。与此类似，PyGC也可用来分析烟草、煤炭、泥炭、土壤和矿物质中的有机成份。

(五) 油脂成份分析

油脂中含多种长链饱和及不饱和脂肪酸，其组成复杂，并与品种及质量直接相关，但由于它们的沸点和极性很高，无法用GC直接分析，通常要将油脂进行水解，分离成脂肪酸和醇，再分别经化学转化(如烷基化)才能作GC鉴定，最后确定其组成。这种方法显然十分繁杂费时。近年发展了一种裂解——同时

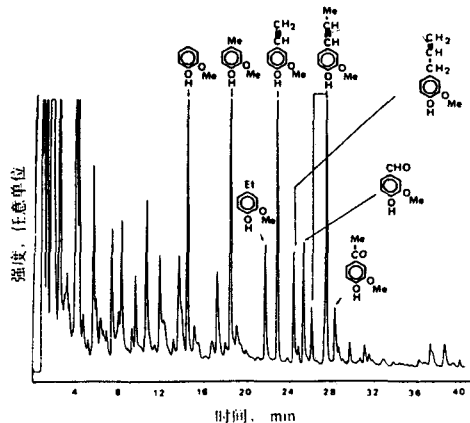


图9 日本红松的裂解色谱图

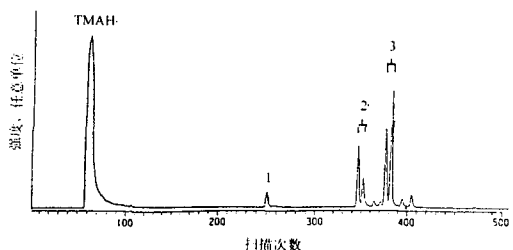


图10 植物油/TMAH的TIC裂解色谱图

1 棕榈酸甲酯 2 油酸甲酯 3 亚油酸甲酯

衍生化——色谱新方法，即将油脂样品和适量衍生化试剂（如四甲基氢氧化铵，TMAH）混合后在裂解箱中共热，裂解形成的脂肪酸立即与TMAH发生甲基化

反应，转化成弱极性的脂肪酸甲酯，并出现在谱图上。这使得分析操作非常简捷和谱图解释十分明确。图10是一种植物油与TMAH共裂解的TIC色谱图。图中很清楚地显示出棕榈酸甲酯，油酸甲酯和亚油酸甲酯三组峰，不但给出了该植物油的组成，还能定量测定各种脂肪酸的相对含量。这一方法还可应用于糖类、氨基酸、细菌的成份和属性分析，以及鉴定环氧树脂、酚醛树脂、醇酸树脂、聚酯、尼龙等许多缩聚高分子的结构和组成^[3]。

除了上述几例，居里点裂解色谱还可用于医学临床化验、文物鉴定、化工生产中逸出有害物质分析、废塑料再生利用等，由于篇幅有限，不一一列举。

参 考 文 献

[1] 金熹高, 朱善农, 《高分子材料的剖析》, 科学出版社, 北京, 1988, P.80.
 [2] 柘植新, 大谷肇著, 金熹高, 罗远芳译, 《高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集》, 中国科学技术出版社, 北京 1993, P.1.
 [3] 黄俐研, 史焱, 金熹高, 《高分子通报》, 1998, 1, 17.
 [4] N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nagahashi., X. Jin, *Anal. Sci.*, 1992, 8, 57
 [5] R. Qian, Y. Xu, Y. Chen, D. Shen, X. Jin, L. Chen, T. Ohmae, S. Hosoda, H. Tanaka, T. Masuda, A. Nakajima, *Pure & Appl. Chem.*, 1995, 67, 2047.
 [6] S. Muguruma, S. Uchino, N. Ogari, K. Kiji, *Chromatographia*, 1998, 47, 203.
 [7] K. Kuroda, Y. Inoue, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1990, 18, 59.

CURIE-POINT PYROLYSIS GASCHROMATOGRAPHY AND ITS APPLICATIONS

Shi Yi Huang Liyan Jin Xigao*

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences Beijing 100080)

Abstract Pyrolysis gas chromatography has recently become popular for characterization owing to its simplicity and capacity for providing compositional and structural information, especially regarding multi-component organic, polymeric and bio-materials. This paper described the recent progress in the methodology, instrumentation and applications of Curie-Point pyrolysis gas chromatography.

Key Words Curie-point temperature Pyrolysis gas chromatography

