

E. KÜLLIK, O. KIRRET

VILLA JA POLÜESTERKIU* SEGU KVANTITATIIVSEST ANALÜÜSIST PÜROLÜÜSI-GAASIKROMATOGRAAFIAMEETODIL

Kirjanduses on käsitletud looduslike ja keemiliste kiudainete ning nende segude kvantitatiivse analüüsi mitmeid, enamasti keemilisel analüüsil põhinevaid meetodeid [1-7].

Sünteesiliste kõrgmolekulaarsete ainete analüüsiks on pürolüüsi-gaasikromatograafia-meetodit kasutatud vähe ja neilgi puhkudel tavaliselt kvalitatiivseks analüüsiks. Kvantitatiivseks analüüsiks on seda meetodit kasutanud näiteks Lehrle ja Robbi, kes määrasid tema abil vinüülatsetaadisalduse kolmes vinüülatsetaadi-vinüülkloriidi kopolümeeri [8]. Saadud andmed langesid kokku infrapunase spektromeetrilise kvantitatiivse analüüsi omadega. Strassburger, Brauer jt. määrasid pürolüüsi produktide järgi metüülmetakrülaadi-metüülakrülaadi kopolümeeri komponentide sisalduse [9]. Mikropürolüüsil saadud kromatogrammide kasutamise kohta kiudude segude kvantitatiivseteks määramisteks puuduvad andmed.

Käesolevas uurimuses vaadeldakse pürolüüsi-gaasikromatograafiameetodi kasutamise võimalusi kahekomponendilise kiudaine segu kvantitatiivseks määramiseks. Uuritavateks kiududeks valiti vill ja polüesterkiud, mida nii meil kui ka välismaal laialdaselt kasutatakse segulõngade ja -kangaste valmistamisel.

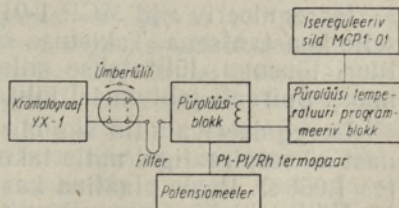
Vajaliku analüüsimeetodi väljatöötamisel kasutati kodumaist villa ja polüesterkiudu (lavsaani).

Töö on jätkuks uurimusele, milles käsitleti pürolüüsi-gaasikromatograafiameetodi kasutamise võimalusi looduslike ja sünteetiliste kiudainete identifitseerimisel [10].

Eksperimentaalne osa

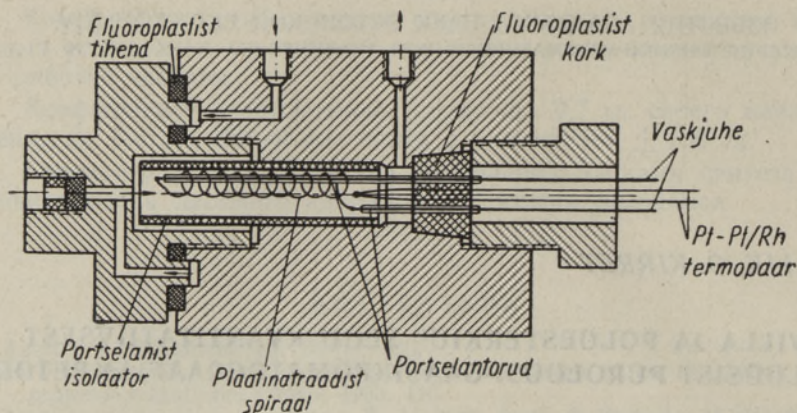
Mikropürolüüsi kasutamisel on keskne tähtsus pürolüüsimise tehnikal, kuna on raske saavutada pürolüüsiks vajalikku täpset temperatuuri. Samuti esineb raskusi selle temperatuuri hoidmisega kindlaksmääratud tasemel.

Võrreldes olemasolevate vastavate käsitlustega [11-14], on käesolevas uurimuses analüüsi puudutavate küsimuste kõrval erilist tähelepanu pööratud pürolüüsi toimimise tingimustele. Samuti on pürolüüsiblocki püütud orgaaniliselt seostada gaasikromatograafiga. Nagu jooniselt 1 selgub, on pürolüüsiblock gaasikromatograafiga YX-1 ühendatud kandegaasi



Joon. 1. Aparatuuri skeem.

* Kasutatud polüesterkiud on valmistatud polüetüleenglükooltereftalaadist. Nõukogude Liidus valmistatava lavsaani kõrval kuuluvad sellesse kiudude rühma veel keemiliselt koostiselt, ehituselt ja omadustelt täiesti sarnased terüleen- (Inglise), grisuteen- (Saksa DV), dakron- (USA), dioleen- ja trevira- (Saksa FV) ning tetoroonkiud (Jaapan).



Joon. 2. Pürolüüsiblokk.

ümberlüümisventiili kaudu, mis võimaldab teda eraldada gaasikromatograafist selle töörežiimi häirimata. Pürolüüsibloki ja ventiili vahele on paigutatud filter, mis püüab kinni pürolüüsil tekkinud tahked osakesed. Filtrina kasutati kolonni täidist ilma vedela faasita.

Pürolüüsiks vajalik temperatuur saavutati ja säilitati programmeeriva süsteemi abil, mida kontrollib selleks kohandatud isereguleeriv sild MCP 1-01. Blokki asetatud Pt-Pt/Rh termopaar on ühendatud potentsiomeetriga ПП, mida algul kasutati pürolüüsi temperatuuri programmeeriva süsteemi kalibreerimiseks. Nii termopaari kui ka potentsiomeetrit kasutati temperatuuri kontrollimiseks ka iga pürolüüsi läbiviimisel.

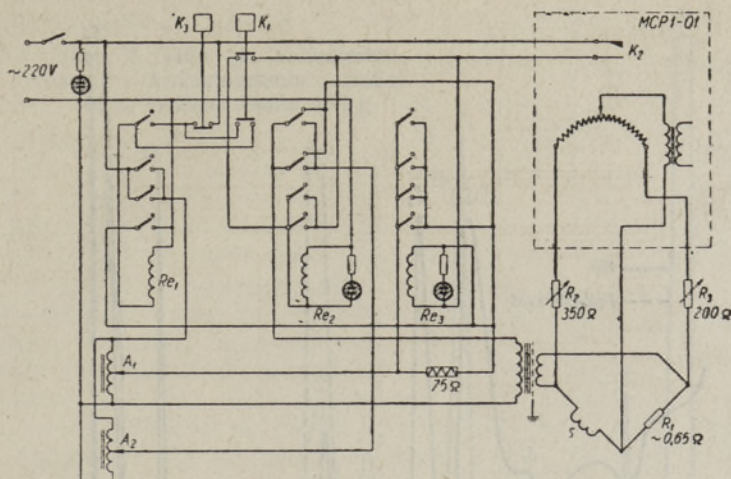
Pürolüüsiblokk (joon. 2) valmistati vasest, kusjuures viimase katalüütilise aktiivsuse vältimiseks töödeldi seadme pinnad väävelvesinikuga. Kandegaasi liikumine blokkis on tähistatud nooltega. Pürolüüsibloki kaanes asub ava, mis võimaldab vajaduse korral süstida blokki etaloonaineid piikide identifitseerimiseks. Vasest voolujuhtmed ja Pt-Pt/Rh termopaar on viidud blokki läbi fluoroplastist korgi. Blokkis on voolujuhtmed, samuti küttespiraal isoleeritud portselantarukestega, mis on ühtlasi ka soojusisolaatoriks. Küttespiraali liikumatu asend blokkis ning temperatuuri kontrolliv süsteem, mis hoiab ära spiraali läbipõlemise, võimaldavad pürolüüsi teha piiramatul arvul. Kirjanduse andmeil on ühe küttespiraaliga võimalik teha keskmiselt 10–50 pürolüüsi [15].

Temperatuuri reguleerimise blokk ja isereguleeriv sild moodustavad ühe süsteemi (joon. 3).

Isereguleeriv sild MCP 1-01 mõõdab otseselt spiraali takistust ja hoiab selle konstantsena. Takistuse suurenemisel, mis kaasneb spiraali temperatuuri tõusuga, lülitatakse silla kontaktide abil spiraali küttevool nõrgemaks. Spiraali jahtumisel lülitatakse uuesti sisse tugevam küttevool.

Isereguleeriva silla üks õlg on asendatud 0,7 mm läbimõõduga plaatinast küttespiraaliga, mille takistused on 20° C juures 0,238 ja 1000° C juures 1,068 Ω. Peale plaatina kasutati küttespiraalina ka niklit ja kroomniklit. Nikli takistuse muutumine temperatuuri tõusul 1° C võrra on sama suur kui plaatinalgi ning võimaldab seega saavutada sama suure reguleerimis täpsuse. Tema kasutamist piiras spiraali vähenenud vastupidavus. Kroomniklist valmistatud spiraal osutus vastupidavaks, kuid temperatuuri reguleerimise täpsus vähenes tunduvalt.

Ola R_1 takistuseks valiti spiraali S takistuse keskväärtsus. Et vältida liigset kuumenemist, kasutati R_1 valmistamisel 1,5 mm läbimõõduga man-



Joon. 3. Temperatuuri programmeerimise blokk.

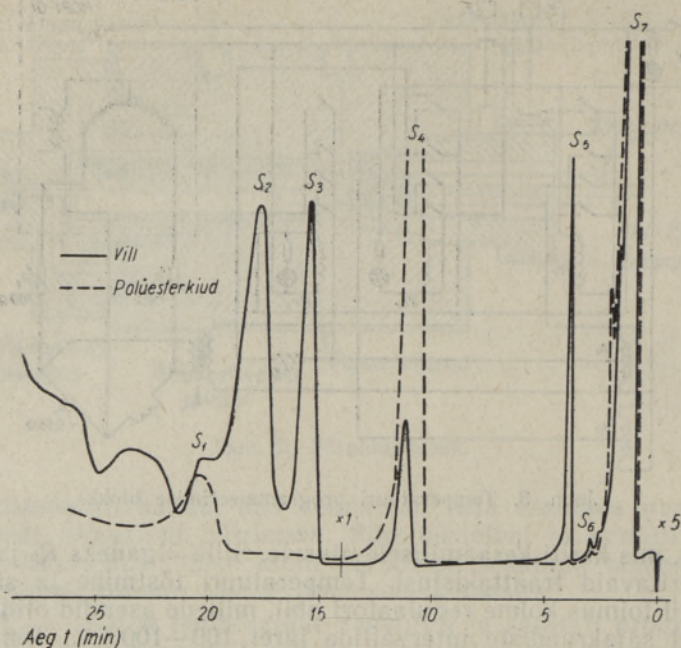
ganiintraati, mis keriti keraamilisele alusele. Silla õlgadeks R_2 ja R_3 kasutati reguleeritavaid traattakistusi. Temperatuuri tõstmine ja säilitamine küttespiraalil toimus kolme regulaatori abil, millele asendid olid eelnevalt kalibreeritud sajakraadiste intervallide järel 100–1000° C. Temperatuuri tõusu kiirust reguleeriti autotrafo A_2 abil, mis rakendub koos releedega Re_2 ja Re_3 , kui vajutada lülitile K_1 . Tema tõusu kiirus onoleb autotrafole A_2 etteantud pingest, mille suurus ei tohi ületada silla jälgimiskiirust, mis antud juhul oli 8 sek. Sellest järsumal temperatuuri tõusul põleb küttespiraal läbi. Ettenähtud temperatuuri saavutamisel lülitub lahti kontakt K_2 ning taastub kütmiseks kasutatud rele Re_2 . Temperatuuri langemisel pürolüüsiblokk rakendub kontakti K_2 sulgemisel rele Re_3 , mis saab oma toitevoolu autotrafo A_1 , mille pinge on valitud selline, et sisse- ja väljalülitamise sagedused oleksid võrdsed. Re_3 on sillatud madalaoomilise traattakistiga, mis vähendab temperatuuri kõikumisi reguleerimisel. Releede rakendamist näitavad signaallambid releede Re_2 ja Re_3 juures.

Kui pürolüüsida temperatuuri kindlal tasemel hoides, toimub kütte väljalülitamine lüliti K_3 abil. Pürolüüsides temperatuuri hoidmata, vähendatakse autotrafo A_1 pinge nullini, s. t. pärast sissekütmissüsteemi väljalülitamist spiraali enam ei kõeta.

Katse meetodika

Uuritava materjalina kasutati mitmesuguses vahekorras 105° C juures kuivatatud polüesterkiu ja villa segu. Kaalutud segu asetati õhukeseseinalise kvartstoru sees küttespiraali keskele, mille järel ümberlülitimisventiili abil ühendati pürolüüsiblokk gaasikromatograafi kandegaasi süsteemiga. Pärast blokki jäänud õhu väljumist toimus pürolüüs. Eelkatsetest, mille kaudu õpiti tundma pürolüüsi toimumist mitmesugustes tingimustes, selgus, et käesoleval korral on otstarbekas pürolüüsida otseselt kandegaasi voolus, mis tekkinud pürolüüsiproduktid kandis pidevalt analüütilisse kolonni.

Gaasikromatograafi kolonni pikkus oli 4,0 m, kolonni sisemine läbimõõt 3,9 mm, kandegaasiks He, kolonni täidiseks polüetüleenglükool 1000/«Chromosorb P» (35–80 mesh), täidise tahke ja vedela faasi suhteks 75:25, kandegaasi kiirus 25 ml/min., kolonni temperatuur 100° C, pürolüüsi kestus 10–12 sek., temperatuur 900° C ja detektori vool 180 mA.



Joon. 4. Puhta villa ja polüesterkiu kromatogrammide.

Kvantitatiivsete määramiste aluseks võeti puhta villa ja polüesterkiu ning nende segu kromatogrammide, mis on esitatud joonisel 4. Villa ja polüesterkiu segu (60% villa, 40% polüesterkiudu) pürogramm on toodud joonisel 5. Kromatogrammide üleskirjutus valiti selline, et võimalikult kõik piigid jääksid diagrammilindile. Kasutati kromatograafi tundlikkusi $\times 1$ ja $\times 5$, kusjuures ümberlülitamine toimus piikide S_3 ja S_4 vahel. Kui polüesterkiusisaldus oli suurem (üle 70%), kasutati piigi S_4 üleskirjutamisel tundlikkust $\times 25$. Pürolüüsitava aine üldkogus oli kõikidel määramistel 10 mg. Spiraali ja pürolüüsikambri kuumutamine ja puhastamine toimus iga katse järel, kusjuures lenduvate söestunud osakeste eraldamiseks puhuti pürolüüsikambrisse täiendavalt õhku.

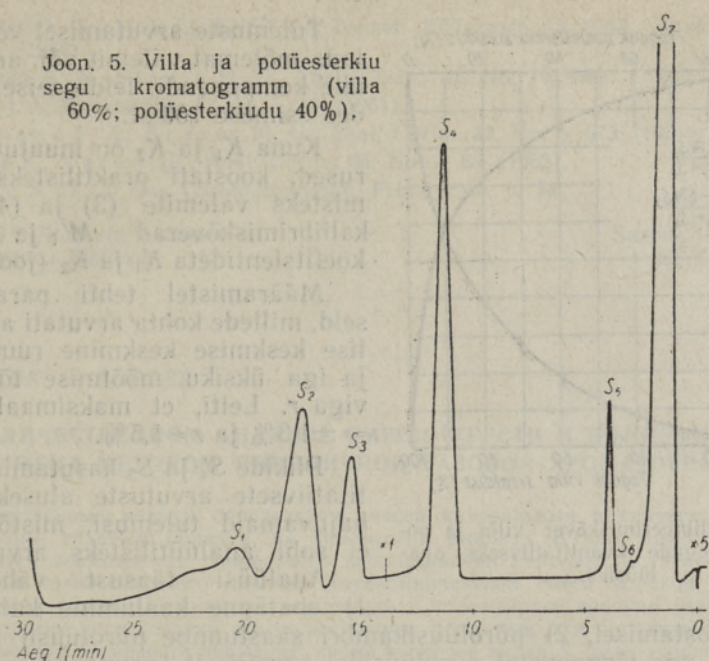
Analüüsi tulemused

Villa ja polüesterkiu pürolüüsil saadud tulemustest (joon. 4) selgub, et suurem osa nende kromatogrammidel esinevatest piikidest langeb kokku, kusjuures villa kromatogramm sisaldab kõiki puhta polüesterkiu puhul esinevaid piike. Seega on võimalik kvantitatiivseid arvutusi teha ainult interpoleerimise teel, kasutades selleks ühte erinevat ja ühte summaarset piiki. Esimeses lähenduses võib arvutuste aluseks võtta järgmised piikide kombinatsioonid (vt. ka joon. 4):

| Kombinatsiooni nr. | Villa kromatogrammilt | Polüesterkiu kromatogrammilt |
|--------------------|-----------------------|------------------------------|
| 1. | S_2, S_3, S_4 | S_4 |
| 2. | S_2, S_4 | S_4 |
| 3. | S_3, S_4 | S_4 |
| 4. | S_5, S_4 | S_4 |

Kuna piigid S_1 ja S_2 ei ole analüütiliselt hästi lahutatavad, siis ei kasutatud arvutustel piiki S_2 ning kvantitatiivsed arvutused tehti 3. ja 4. kombinatsiooni alusel. Arvutuslikud valemid on toetatud joonisel 6 toodud skeemi põhjal.

Joon. 5. Villa ja polüesterkiu segu kromatogramm (villa 60%; polüesterkiudu 40%).



Villa- ja polüesterkiusisaldused arvutati järgmiste valemite järgi piikidest S_3 ja S_4 .

Villasisalduse arvutamiseks kromatogrammist (protsentides) kasutati valemite

$$M_V = K_1 \frac{S_3(1+a)}{S_3+S_4} \cdot 100 \quad (1)$$

ja polüesterkiusisalduse arvutamiseks valemite

$$M_P = K_2 \frac{S_4 - aS_3}{S_3+S_4} \cdot 100, \quad (2)$$

kusjuures

S — piigi pindala,

K_1, K_2 — paranduskoefitsiendid, mis sõltuvad analüüsitud segu koostisest,

a — koefitsient, mis arvestab villa ja polüesterkiu segude kromatogrammis piigi S_4 villa komponenti.

Piik $S_4 = S_4^V + S_4^P$, milles S_4^V määratakse eksperimentaalselt 100%-lise villa kromatogrammist.

$S_4^V = aS_3^V$, millest $a = \frac{S_4^V}{S_3^V}$; kuna puhta villa kromatogrammis $S_4^V = S_4$

ja $S_3^V = S_3$, siis $a = \frac{S_4}{S_3}$.

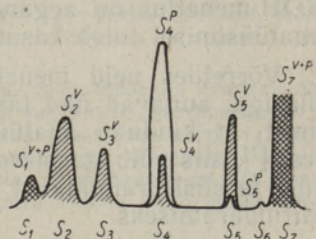
Puhta villa kromatogrammid, mille üleskirjutamisel oli kasutatud tundlikkust $\times 5 - \times 1$, saadi $a = 1,74 \pm 0,02$. Asendades valemis (1) ja (2) a tema arvulise väärtusega, saame

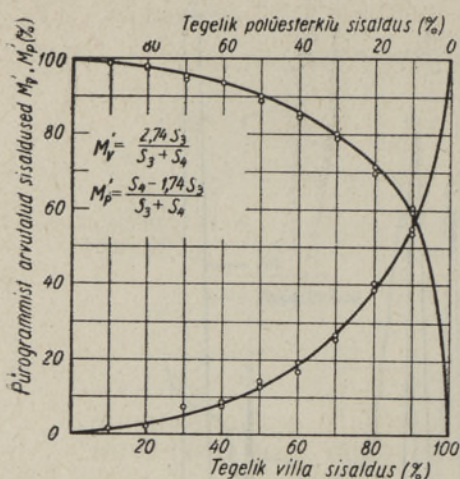
$$M_V = K_1 \frac{2,74 \cdot S_3}{S_3+S_4} \cdot 100 \quad (3)$$

ja

$$M_P = K_2 \frac{S_4 - 1,74 \cdot S_3}{S_3+S_4} \cdot 100. \quad (4)$$

Joon. 6. Villa ja polüesterkiu segu skemaatiline kromatogramm.





Joon. 7. Kalibreerimiskõver villa ja polüesterkiu segude kvantitatiivseks analüüsiks.

segude koostamisel, 2) pürolüüsikambri saastumine pürolüüsil tekkinud tõrvadega, mis järgnevatel pürolüüsidel termiliselt lagunevad ja põhjustavad sekundaarseid reaktsioone, ja 3) gaasikromatograafi ebastabiilne töörežiim.

Villa ja polüesterkiu segude puhul kasutatakse keemilises kvantitatiivses analüüsis kolme menetlust. Nendest naatriumhüpoklorit- ja KOH-menetlus on aeganõudvad, nitrobensoolmenetlus aga tülikas, kuna analüüsimisel tuleb kasutada 160° C kuumutatud nitrobensooli.

Võrreldes neid menetlusi gaasikromatograafilise kvantitatiivse analüüsiga, annavad nad täpsemaid tulemusi. Kuna aga on avaldatud arvamust, et kiudude analüüsil piisab üheprotsendilise täpsusega tulemustest [7], siis võib gaasikromatograafiametodit, arvestades tema suurt kiirust ja siiski rahuldavat täpsust, kasutada hea eduga kiudainete koostise kiirmääramiseks.

KIRJANDUS

- Ulrich H. M., Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe, Bd. I, Wien-Springer-Verlag, 1954, S. 257—317.
- Koch P.-A., Wagner E., Textile Prüfungen, T. III, Spohr-Verlag, Wuppertal-Elberfeld, 1959, S. 35—61.
- Koch P.-A., Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien, Springer-Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg, 1960, S. 125—141.
- Клайн Г., Аналитическая химия полимеров, т. I, Изд. иностр. лит., М., 1963, стр. 531—550.
- Szentpály T., Szentpály R., Stark A., Faserforsch. und Textiltechn., 11, 4, 189 (1960).
- Szentpály T., Szentpály R., Stark A., Farkas E., Faserforsch. und Textiltechn., 12, 6, 294 (1961).
- Kirret O., Keemilised tekstiilkiudained, Tallinn, 1961.
- Lehrle R. S., Robb J. C., Nature, 183, No. 4676, 1671 (1959).
- Strassburger J., Brauer G. M., Tyron M., Forziati A., Anal. Chem., 32, No. 4, 455 (1960).

Tulemuste arvutamisel võib kasutada mõlemat valemit või, arvutanud ühe komponendi, leida teise, lahutades esimese 100-st.

Kuna K_1 ja K_2 on muutuvad suurus, koostati praktilisteks määramisteks valemite (3) ja (4) alusel kaliibrimiskõverad M'_V ja M'_P ilma koefitsientideta K_1 ja K_2 (joon. 7).

Määramistel tehti paralleelkatseid, millede kohta arvutati aritmeetilise keskmise keskmine ruutviga σ_0 ja iga üksiku mõõtmise tõenäoline viga r . Leiti, et maksimaalne $\sigma_0 = \pm 1,3\%$ ja $r = 1,5\%$.

Piikide S_4 ja S_5 kasutamine kvantitatiivsete arvutuste aluseks andis hajuvamaid tulemusi, mistõttu nad ei sobi analüütilisteks arvutusteks.

Analüüsi täpsust vähendavad

1) ebatäpne kaalumise kaliibrimis-

10. Kirret O., Küllik E., ENSV TA Toimet. Füüs.-mat. ja tehn. seeria, 13, nr. 1, 15 (1964).
11. Radell E. A., Strutz H. C., Anal. Chem., 31, No. 11, 1890 (1959).
12. Voigt J., Kunststoffe, 51, H. 1, 78 (1961).
13. Lehmann F. A., Brauer M. G., Anal. Chem., 33, No. 6, 673 (1961).
14. Ettre K., Varadi P., Anal. Chem., 35, No. 1, 69 (1963).
15. Perry S. G., J. Gas Chromatography, Febr., 1964, p. 54.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
13. XI 1964

Э. КЮЛЛИК, О. КИРРЕТ

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ СМЕСИ ШЕРСТИ И ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Количественные методы определения смесей натуральных и синтетических волокон основаны, главным образом, на химическом анализе. В настоящей работе рассматриваются возможности совместного использования пиролиза и газовой хроматографии для количественного анализа двухкомпонентной смеси волокон. В качестве испытываемых волокон использовались шерсть и полиэфирное волокно (лавсан). В отличие от других исследований с использованием установок для пиролиза в настоящей работе объектом особенного внимания, кроме вопросов анализа, были условия пиролиза.

Использованная аппаратура (рис. 1) состоит из газового хроматографа УХ-1, вентиля для переключения, медного блока пиролиза и системы, программирующей условия пиролиза. Температура проверялась с помощью термопары Pt-Pt/Rh, вставленной в блок пиролиза (рис. 2). Неподвижное положение спирали и окружающей ее фарфоровой трубки в блоке позволяет производить неограниченное число пиролизмов. Нагревательная спираль S была изготовлена из платиновой проволоки диаметром 0,7 мм и являлась плечом саморегулирующегося моста (рис. 3). Таким образом, температура пиролиза устанавливалась путем измерения сопротивления, которое было заранее скалибровано с помощью термопары.

Сопротивление плеча R_1 равнялось среднему значению сопротивления спирали S . Скорость возрастания температуры пиролиза определялась заданным автотрансформатору A_2 напряжением, причем эта скорость не должна была превышать скорости следования саморегулирующегося моста. При возрастании температуры до заданного значения нагревательная спираль автоматически переключалась на минимальный ток. С помощью автотрансформатора A_1 в случае необходимости можно было поддерживать температуру пиролиза на нужном уровне.

В качестве наполнителя колонки использовался полиэтиленгликоль 1000/Хромосорб Р (35—80 меш). Длина колонки 4 м, температура 100°, газ-носитель — гелий, пиролиз проводился в токе газа-носителя.

Нужная для пиролиза температура (900°) достигалась в течение 10—12 сек. Количество исследуемого вещества — 10 мг.

Основой количественного определения явились хроматограммы 100%-ной шерсти и полиэфирного волокна (рис. 4). Хроматограммы смеси шерсти и полиэфирного волокна приведены на рис. 5. Из хроматограмм следует, что в качестве основы количественных расчетов могут служить комбинации пиков, приведенных в таблице. При выведении расчетных формул (3) и (4) за основу были приняты пик шерсти S_3 и общий пик шерсти и полиэфирного волокна S_4 . Расчеты на основе пиков S_4 и S_5 дали менее четкие результаты. В формулах (3) и (4) коэффициент a означает компоненты шерсти S_4^V в пике S_4 (рис. 6).

Калибровочная кривая была составлена по результатам пиролиза взвешенных смесей шерсти и полиэфирных волокон (рис. 7). При повторных анализах средняя квадратичная ошибка арифметического среднего σ_0 была $\pm 1,3\%$ и возможная ошибка каждого отдельного определения $r = 1,5\%$.

На результаты анализа могут оказывать влияние ошибки при составлении смесей для калибровки и нестабильный режим работы газового хроматографа. Но учитывая достаточную точность полученных результатов, этот метод можно считать пригодным для использования в качестве экспресс-метода для определения состава волокон.

E. KULLIK, O. KIRRET

ON THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE MIXTURE OF WOOL AND POLYESTER FIBRE BY A METHOD OF PYROLYTIC GAS CHROMATOGRAPHY

The quantitative methods of the determination of mixtures of natural and synthetic fibres is mainly based on chemical analysis. In the present work the authors discuss the possibility of a simultaneous application of pyrolysis and gas chromatography for a quantitative analysis of two-component mixtures of fibres. As tested fibres, wool and polyester fibre (lavsan) were used. Contrary to other tests with an application of pyrolysis equipment, the present work, apart from problems of analysis, is particularly concerned with the conditions of pyrolysis.

The apparatus used (fig. 1) consists of a gas chromatography equipment VX-1, switch-valve, copper pyrolysis block and a pyrolysis-programming system. The temperature was checked with the help of a thermocouple Pt-Pt/Rh, installed in the pyrolysis block (fig. 2). The immovable position of the spiral and the porcelain tube in the block surrounding it permits to carry out an unlimited number of pyrolyses. The heating spiral *S* was made of platinum wire of 0.7 mm in cross-section and served as the arm of a self-regulating bridge (fig. 3). In this way, the temperature of the pyrolysis was established by measuring the resistance.

The resistance of the arm *R* equalled the mean value of the resistance of the spiral *S*. The speed of the rise of the temperature of the pyrolysis was determined by the tension programmed for the autotransformer A_2 , whereby this speed could not exceed that of the movement of the self-regulating bridge. At a rise of the temperature up to the programmed point, the heating spiral was automatically switched to the minimum current. With the help of the autotransformer *A*, if needed, the temperature of the pyrolysis could be maintained at the level required.

The column was filled with polyethylene-glycol 1000/Chromosorb P (35–80 mesh). The length of the column was 4 m, the temperature — 100°, the gas-carrier was helium, and the pyrolysis was effected in the current of the gas-carrier.

The temperature required for the pyrolysis (900°) was attained in 10–12 sec. The quantity of the material tested was 10 mg.

The basis for quantitative determination were chromatograms of 100-percent wool and polyester fibre (fig. 4). The chromatograms of the mixture of wool and polyester fibre are presented in fig. 5. As the chromatograms show, the combinations of peaks shown in the table can serve as the basis for quantitative computations. At the compilation of computation formulae (3) and (4), the peak of wool S_3 and the common peak of wool and polyester fibre S_4 were taken as a basis. The computations based on peaks S_4 and S_5 yielded less accurate results.

In the formulae (3) and (4), the coefficient *a* means the components of wool S_4^V in the peak S_4 (fig. 6).

The curve of the calibration was composed according to the results of the pyrolysis of the weighed mixtures of wool and polyester fibres (fig. 7). At repeated analyses, the mean square error of the arithmetical mean σ was $\pm 1.3\%$, and the possible error of each single determination $r = 1.5\%$.

The results of the analysis can be influenced by mistakes in the composition of calibration mixtures and an unstable regime of the work of the gas chromatography equipment. However, taking into consideration the results obtained, the method described can be regarded as a suitable express-method for determining the composition of fibres.