

О. КИРРЕТ, Э. КЮЛЛИК

## КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При анализе различных соединений в последнее время наряду с газовой хроматографией все большее применение находит пиролизная газовая хроматография [1].

Особенное значение приобретает этот метод при анализе высококипящих соединений, которые невозможно анализировать методом газо-жидкостной хроматографии. Кроме того, он позволяет более детально исследовать механизм пиролитического разложения.

В некоторых работах пиролизная газовая хроматография использована для идентификации полимеров [2-4] и эластомеров [5], среди которых были и некоторые случайно выбранные волокна. Однако в литературе отсутствуют данные об единой системе и методике качественного анализа волокон методом пиролизной газовой хроматографии.

В одной более ранней статье авторы настоящей работы представили результаты, полученные при пиролизе и идентификации некоторых волокон [6].

Выработанная система и методика пиролизной газовой хроматографии позволила идентифицировать волокна по основным группам, но не дала возможности разделить волокна, которые дали при пиролизе почти одинаковые продукты (шерсть, натуральный шелк, полиамиды, целлюлоза и ее производные).

В данной работе более подробно исследован пиролиз ряда волокон в различных условиях и представлена единая система для их идентификации.

### Методика анализа

В работе использовался универсальный газовый хроматограф УХ-1 в сочетании с ранее разработанной контролируемой системой пиролиза [7]. Во избежание возможных каталитических процессов при пиролизе медный блок для пиролиза был заменен блоком из нержавеющей стали.

В зависимости от элементарного состава волокон и механизма их термического разложения в процессе пиролиза могут получаться различные группы соединений (парафины, олефины, спирты и т. д.), четкое распределение которых способствует точности анализа.

При выборе пригодных наполнителей колонок использовались следующие стационарные фазы: силиконовое масло, апиезон L, диметилформамид, сквалан,  $\beta$ ,  $\beta'$ -тиодипропионитрил, полиэтиленгликоль и др. В качестве твердого носителя применялся преимущественно хромосорб Р. Для разделения легких газовых продуктов использовались колонки с активным углем и силикагелем. При этом лучшие результаты дали полиэтиленгликоль и активный уголь.

Условия хроматографического разделения продуктов пиролиза:

1) колонка размером  $400 \times 0,39$  см, наполнитель — полиэтиленгликоль 1000 на хромосорбе Р (35—80 меш) в соотношении 25 : 75, температура колонки  $100^\circ\text{C}$ , скорость газа-носителя (гелия) — 3,8 л/час;

2) колонка размером  $600 \times 0,36$  см, наполнитель — активный уголь, температура колонки  $46^\circ$ , скорость гелия — 4,5 л/час.

Условия пиролиза: время — 10—12 сек, количество пробы — 1,7—3,0 мг, температуры — 300, 400, 500, 700 и  $900^\circ$ ; процесс проводился в токе газа-носителя.

Все волокна были предварительно очищены этанолом и эфиром и высушены при температуре  $105^\circ$  (кроме поливинилхлорида и полиэтилена).

В работе были исследованы 17 различных волокон и полиэтилен в гранулах. Оптимальной температурой пиролиза оказалась  $500^\circ$ , при которой были получены наиболее характерные хроматограммы.

Предварительная интерпретация хроматограмм показала, что хроматограммы всех проанализированных волокон (кроме полифена), наряду с другими пиками, всегда имеют два пика, время удерживания которых постоянно.

С помощью препаративной газовой хроматографии были выделены продукты, соответствующие этим пикам. Затем было проведено их определение четырьмя методами: 1) идентификацией функциональных групп [8], 2) инфракрасным спектральным анализом, 3) ультрафиолетовым спектральным анализом, 4) по временам удерживания.

Эти два продукта оказались бензолом и толуолом. Из них бензол четко выражен на хроматограммах. Содержание бензола в пиролизных продуктах всех исследованных волокон позволяет использовать его в качестве внутреннего стандарта.

Основой расчета времени удерживания служил момент появления первого пика, расстояние которого от пика бензола было принято равным 100.

Хроматограммы волокон, пиролизованных при  $500^\circ$ , представлены на рис. 1, а времена удерживания всех пиков в отношении бензола — в таблице.

При интерпретации хроматограмм нужно иметь в виду, что изменения количества пиролизованного вещества может вызвать изменение в хроматограммах. Во избежание этого нужно всегда использовать равные количества пробы. Следует также иметь в виду, что эффективность анализа зависит от рабочего режима хроматографа.

### Результаты исследования

По внешнему виду хроматограммы пиролиза можно разделить на четыре основные группы (см. рис. 1 и таблицу).

1. Шерсть, натуральный шелк, полиамиды (капрон, анид, энант, ундекан) имеют характерные пики (24, 29, 30, 32) и расплывчатый пик в конце хроматограммы. Время удерживания этого пика совпадает со временем удерживания воды.

2. Хлопок, лен, производные целлюлозы (пики 15, 16, 20, 22, 24, 25).

3. Нитрон, хлорин, полиэтилен, полипропилен, полифен и др., кото-

## Относительные времена удерживания

Номер пика	Шерсть	Натуральный шелк	Капрон	Энанг	Анид	Ундекан	Нитрон	Лавсан	Хлорин
1	8,3 12,0 (13,9)	8,2 (11,8)	10,7 (12,5)	10,0 (11,7)	11,0 (11,9)	11,4 (11,9)	(5,7) 8,3 (12,0)	(10,0) (11,7)	6,1 (6,4) 9,2 9,2 11,0
2	16,5	16,4	16,4	16,4	16,5	16,5	16,1	16,2	16,1
3	—								+
4	(19,4)	+					19,5	(18,9)	+
5			20,5	20,6	20,2	20,2			20,2
6	+	+						(21,6)	
7	25,0	24,9	24,1	24,6	24,8	24,7	24,1	24,3	24,7
8	+	+	(26,8)	(27,3)	+	+	(27,8)	27	(26,6)
9	30,6	30,0	30,3	30,4	30,3	30,3	29,7		29,4 37,7
10			(38,3)	+	(39,6)	(39,4)		38,8	
11									
12	+	+	+	(40,8)	(41,3)	41,3		40,6	(40,3)
13	+		45,5	(44,5)	44,9	(45,9)			45,9
14	+	+							
15	51,0	50,8	49,0	49,9	49,6	50,4	50,0	(49,6)	+
16		+	(56,2)	(56,3)	(56,8)	57,7	(57,4)	56,7	
17									
18		+	62,4	61,7	62,2	62,4			
19									
20	68,6	68,0						+	
21									
22	(81,5)		(80,8)	+	+	(80,6)			
23	(89,0)	+	89,2	89,0	(89,0)	89,8			+
24	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	(100,0)	100,0	100,0
25									
26									
27									
28									+
29	137,2	135,9	137,0	136,0	135,0	136,8	137,8		
30	154,0	154,5	153,8	153,8	153,3	153,3	154,7		154,0
31									
32	175,0	174,0	174,0	174,6	174,5	176,3	176,8	175,0	176,0
33									
34							205,5		
35									
36									215,0

Примечания. 1. Пик, обозначенный номером 1, характеризует несколько трудно-отделимых друг от друга компонентов.

2. В скобках приведены значения относительно малых пиков.

продуктов пиролиза волокон

Винил	Хлопок	Лен	Вискоза	Ацетат	Ацетохлорин	Полиэтилен	Полипропилен	Средняя арифметическая
8,2 (13,6)	10,2 (10,2) (12,0)	10,1 (10,1) (11,9)	10,4 (10,4) (11,3)	10,9 (10,9) (11,8)	6,3 9,1 (9,1) 13,4	(12,6)	8,2 13,6	
15,4	16,5	16,7	16,0	16,4	16,2	16,6	16,1 17,1	16,3 17,1
19,1 20,9	19,4 +	(18,4) 20,6	18,9 20,7	19,1 (20,0)	(18,9) 20,7	(20,3) 21,3	20,7 21,6	19,1 20,4 21,5 24,6
24,6	24,8	24,8	24,5	24,6	23,4 +	26,9		27,1
30,1 +	30,2	30,3	30,2	30,0	29,7 37,9	30,6 37,1	29,7 37,0	30,1 37,4
(39,1)	40,3 41,3	38,6 40,4	38,6 40,5	39,1 +	(41,4)	+	(38,7) +	39,0 40,8 45,3 47,7
49,2 56,9	50,5 57,8 +	49,6 56,9 +	50,0 57,5 +	51,0 57,3 +	(59,3)	49,2 (57,4)	50,7 +	50,0 57,2 59,3 62,2
(68,2)	69,6	68,9	69,8	69,2	(68,5)	62,5 +	62,2 +	62,2
81,0	82,5	80,7	82,0	81,8	(81,3)	(70,4) (74,8)	+	69,0 74,8
100,0	100,0 107,2 118,3	100,0 107,3 118,3	100,0 106,6 117,0	100,0 107,2 118,2	100,0	100,0	100,0	100,0 107,1 117,0 122,0
	(128,5)			(129,0)	122,0	117,5	(114,6)	122,0
154,5	137,9	137,6	137,6	137,2	153,4	(136,8)	(135,0)	128,7 136,8 154,1 157,8
174,6 189,0	175,2 191,0	175,0 190,0	176,5 189,0	176,4 190,0	176,0	175,0	174,5	175,3 189,8 205,5 209,5 213,5
		+	157,6	158,0		210	(209,0)	
					212,0			

3. Знаком «+» обозначены малые пики, которые при параллельных опытах появлялись не всегда и которые можно использовать в качестве вспомогательных признаков.
4. Хроматограммы анида и вискозы на рисунках не изображены, так как они аналогичны хроматограммам капрона, энанта и ундекана (для анида), хлопка и льна (для вискозы).

рые не имеют в конце хроматограммы расплывчатого пика, указанного в пункте 1.

4. Хроматограммы имеют все пики, перечисленные в группах 1—3.

Шерсть, натуральный шелк, все пиролизированные полиамиды и нитрон дали в концах хроматограмм пики с одинаковым временем удерживания (пики 24, 29, 30, 32). Пик 24 (бензол) относительно невелик, исключение составляет лишь пик полиамидов.

Шерсть и натуральный шелк дают по внешнему виду почти одинаковые хроматограммы, если не считать пиков 7 и 9. У шерсти площадь пика 7 меньше площади пика 9.

Нитрон характеризуется малым пиком бензола 24 и большим пиком 29. Пики в начале хроматограммы небольшие.

Характерными пиками лавсана являются пики 7, 24 и 34 (отсутствуют пики 29 и 30).

У хлорина сравнительно мало продуктов, имеющих пики в начале хроматограммы. Характерные пики — 24, 30 (маленький) и 32.

Винополь можно определить по пикам 9, 15, 24, 30, 32 и 33.

Сходные хроматограммы получаются при пиролизе природных волокон на базе целлюлозы — хлопка, льна — и различных производных целлюлозы. До некоторой степени их можно различить по величине площади расплывчатого пика в конце хроматограмм, который у льна выражен гораздо слабее, чем у хлопка.

Хроматограммы ацетатных волокон отличаются от хроматограмм хлопка отношением площадей пиков 7 и 9.

Хроматограммы ацетохлорина имеют пики ацетатного волокна и хлорина. Для идентификации можно использовать пики 9, 10, 14, 24, 32.

Для хроматограмм полиэтилена и полипропилена характерны большие пики в начале хроматограммы, качественные и количественные различия которых дают возможность различать волокна.

При пиролизе полифена получается, в основном, один газовый продукт (пик 1).

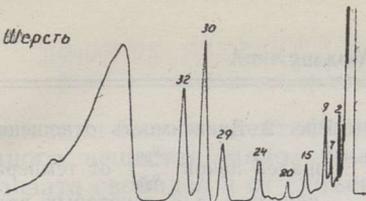
Все пиролизированные полиамиды дали почти одинаковые хроматограммы, что делает невозможным их идентификацию лишь по внешнему виду хроматограмм. Поэтому были рассмотрены отношения площадей пиков при различных температурах. Величина отношения площадей пиков  $\frac{S_{29}}{S_{30}}$  в зависимости от температуры дает возможность идентифицировать полиамиды, а также шерсть и натуральный шелк (рис. 2).

Так как использованные хроматографические колонки не позволили разделить легкие газообразные продукты, то для их разделения в качестве наполнителя использовались активный уголь и силикагель. На хроматограммах продуктов пиролиза всех волокон рассматривались отношения площадей пиков трех разделенных компонентов в колонке с активным углем при различных температурах пиролиза.

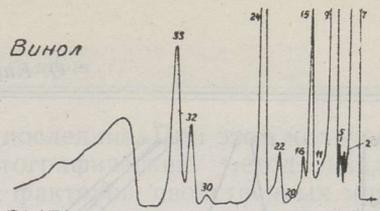
Рис. 3 иллюстрирует относительную величину площади пика метана в смеси его с CO и CO<sub>2</sub>, выраженную в процентах. Зависимость этой величины от температуры и ее отдельные значения могут быть использованы для идентификации волокон на основании предварительно составленных калибровочных кривых. Схематическая хроматограмма продук-

Рис. 1. Хроматограммы продуктов пиролиза волокон (без малых пиков, время удерживания которых указано в таблице).

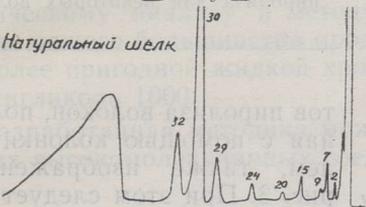
Шерсть



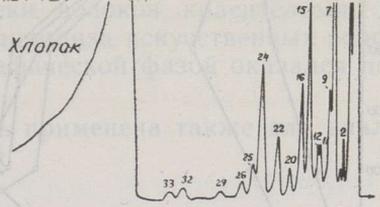
Винол



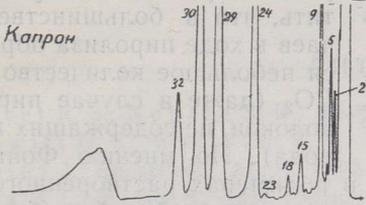
Натуральный шелк



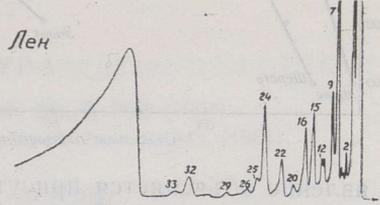
Хлопок



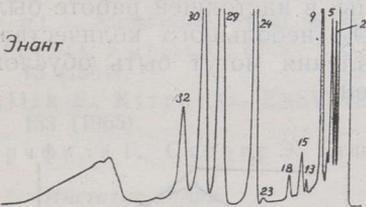
Капрон



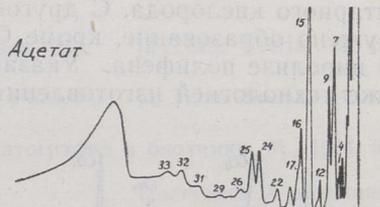
Лен



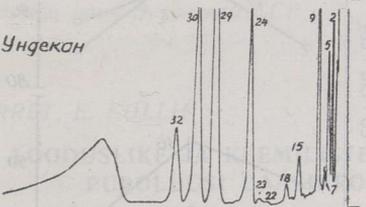
Энант



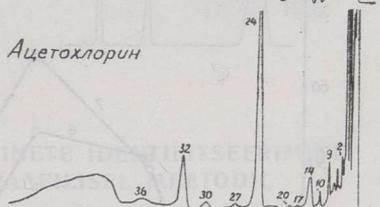
Ацетат



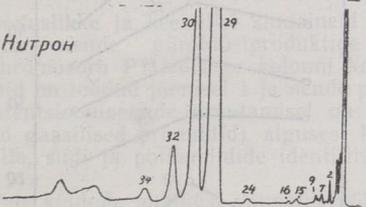
Ундекан



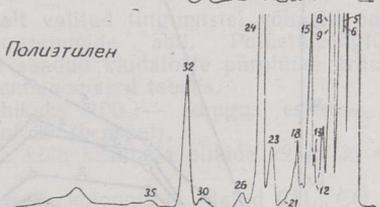
Ацетохлорин



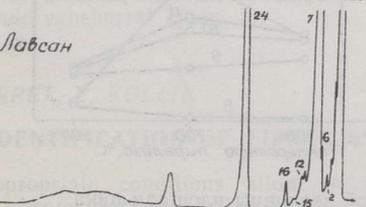
Нитрон



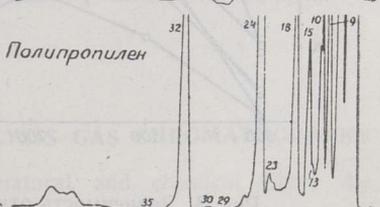
Полиэтилен



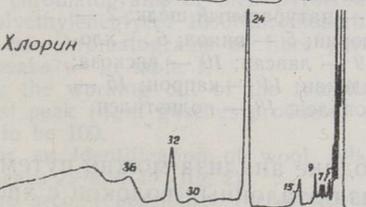
Лавсан



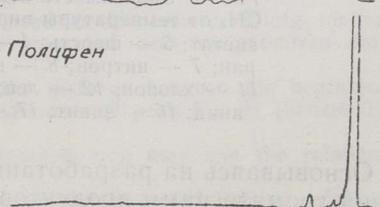
Полипропилен



Хлорин



Полифен



30 20 10 0  
Время удерживания, мин

30 20 10 0

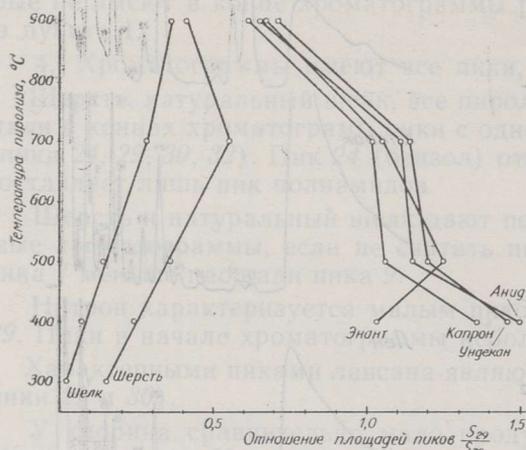


Рис. 2. Зависимость отношения площадей пиков  $\frac{S_{29}}{S_{30}}$  от температуры пиролиза для некоторых волокон.

это явление объясняется присутствием в полимерах растворенного элементарного кислорода. С другой стороны, в настоящей работе было обнаружено образование, кроме  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , небольшого количества  $\text{CH}_4$  при пиролизе полифена. Указанные явления могут быть обусловлены также технологией изготовления волокон.

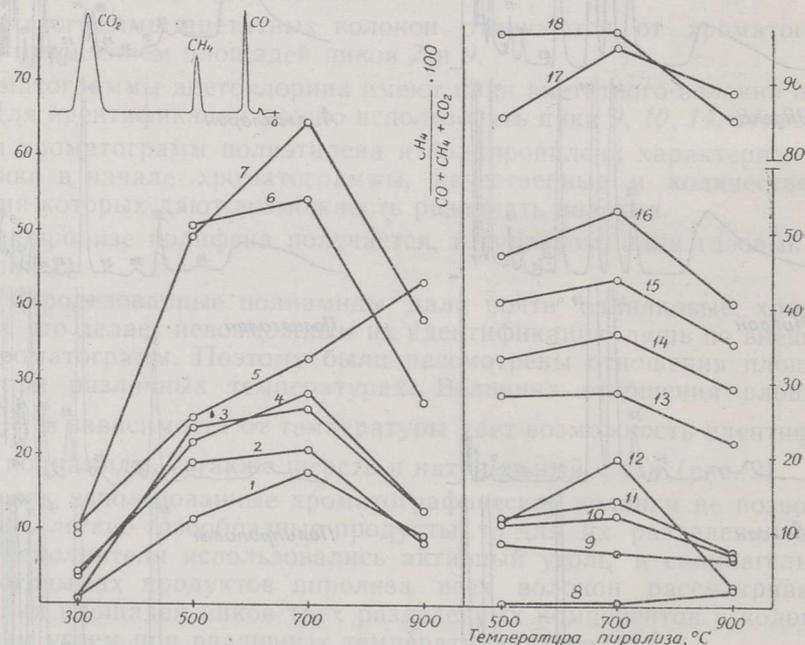


Рис. 3. Зависимость относительной величины площади пика  $\text{CH}_4$  от температуры пиролиза: 1 — натуральный шелк; 2 — ацетат; 3 — шерсть; 4 — ацетохлорин; 5 — винол; 6 — хлорин; 7 — нитрон; 8 — полифен; 9 — лавсан; 10 — вискоза; 11 — хлопок; 12 — лен; 13 — ундекан; 14 — капрон; 15 — анид; 16 — эннат; 17 — полипропилен; 18 — полиэтилен.

Основываясь на разработанной методике анализа можно путем сравнения хроматограмм продуктов пиролиза эталонных волокон с хроматограммами продуктов пиролиза анализируемых веществ по временам

удерживания быстро идентифицировать последние. При этом количество исходного вещества мало. Газохроматографический метод анализа пиролизата свободен и от субъективных факторов, свойственных микроскопическому анализу и методу окраски волокон красителями. Для подавляющего большинства продуктов пиролиза искусственных волокон наиболее пригодной жидкой хроматографической фазой оказался полиэтиленгликоль 1000.

Разработанная методика может быть применена также для анализа других высокомолекулярных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Juvet R. S., Nogare S. D., Anal. Chem., **36**, No. 5, 36R (1964).
2. Hewitt G. C., Whitham B. T., The Analyst, **86**, No. 10, 643 (1961).
3. Voigt J., Kunststoffe, **51**, H. 1, 78 (1961).
4. Cox B. C., Ellis B., Anal. Chem., **36**, No. 1, 90 (1964).
5. Voigt J., Kunststoffe, **51**, H. 6, 314 (1961).
6. Kirret O., Küllik E., ENSV TA Toimet. Füüs.-Mat. ja Tehn. Seeria, **13**, nr. 1, 15 (1964).
7. Küllik E., Kirret O., ENSV TA Toimet. Füüs.-Mat. ja Tehn. Seeria, **14**, nr. 1, 133 (1965).
8. Берчфилд Г., Сторрс Э., Газовая хроматография в биохимии, М., 1964, 234.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
17/XII 1965

O. KIRRET, E. KULLIK

LOODUSLIKE JA KEEMILISTE KIUDAINETE IDENTIFITSEERIMINE  
PÜROLÜÜSI GAASIKROMATOGRAAFILISEL MEETODIL

Looduslike ja keemilisi kiudaineid on sobivalt valitud tingimustel võimalik identifitseerida nende pürolüüsiproduktide kromatogrammide abil. Polüetüleenglükool 1000/Chromosorb P täidisega kolonni kasutamisel saadud kiudainete pürolüüsi kromatogrammid on toodud joonisel 1 ja nende piikide retentsiooniajad tabelis.

Retentsiooniaegade arutamisel on võetud ühikuks 100 — kaugus esimese piigi (kergeid gaasilised produktid) algusest kuni piigini 26 (bensool).

Villa, siidi ja polüamiidide identifitseerimiseks võib kasutada piikide 29 ja 30 suhet (joon. 2).

Teine kiudude analüüsi võimalus põhineb aktiivsöe kolonnis eraldatud CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> pindalade vahekorral (joon. 3).

O. KIRRET, E. KULLIK

IDENTIFICATION OF FIBRES BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY

Appropriate conditions allow to identify natural and chemical fibres by the use of chromatograms of their pyrolysis products.

Polyethyleneglycol 1000/Chromosorb P were used as the column filling matter. In fig. 1 the chromatograms of fibre pyrolysis are presented, and the retention data of their peaks — in table 1.

By the working out of the retention data, the distance between the beginning of the first peak (light gaseous products) and the maximum of peak No. 26 (benzene) was taken to be 100.

For an identification of wool, silk and polyamids one may use the relations of their peaks 29 and 30 (fig. 2).

The second possibility for an identification of fibres is based on the relations of the CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> peak areas separated in the activated coal column.