

## 逸出气体检测的程序升温气相色谱法\*

杜廷发 王静华

(材料科学与应用化学系)

**摘要** 建立了一种利用程序升温气相色谱仪的逸出气体检测(EGD)系统,用于测量液薄膜、固薄膜、纤维、粉末等材料中微量的热挥发及(或)挥发性热分解组分。这类微量用常规热分析法(如热重法(TG)、微商热重(DTG)及差热分析(DTA)等)一般难以测出。用该方法测量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末样品、端羟基聚丁二烯(HTPB)及邻苯二甲酸二丁酯(DBP)薄膜样品逸出气的EGD数据同TG-DTG-DTA联用技术所得结果作了比较。还用该系统检测了硼酸(槽浴)阳极氧化铝箔、碳纤维、碳化硅纤维的逸出气体。阐述了本法的优点及具体步骤。

**关键词** 分析化学, 气体分析, 气体色谱法; 热分析, 逸出气体检测(EGD), 气相色谱仪, 挥发性热分解组分, 热挥发组分

**分类号** O658.61

## 引言

逸出气体检测法(EGD)是在程序控温下检测物质释放出的气体随温度变化的一种热分析技术。该技术所用仪器较简单,常用一个电加热程序控温样品室与一个热导检测器(TCD),并在惰性载气吹扫下得以实现。因TCD对载气与挥发组分的热导系数的差别,使它比TG有更高的灵敏度和分辨率。

G A Dorsey<sup>[1][2]</sup>做了大量工作,利用EGD测量薄膜或固体中挥发组分,比较了使用其它技术测量的结果,拓宽了EGD应用范围。Lodding, Kenyon 以及陈镜泓等对EGD的装置与应用作过较为详尽的评述<sup>[3~5]</sup>。

本文建立了利用程序升温气相色谱仪检测大基质上的薄膜、纤维、固体粉末等材料中热挥发与挥发性热分解组分的EGD装置,测量了有关材料的逸出气含量及其与温度的对应关系。通过采用大样品量增大逸出挥发组分总量,提高了EGD的检测灵敏度。所有实验结果表明,利用气相色谱仪的EGD方法是一种简便、实用且经济的热分析方法。

## 1 实验

### 1.1 逸出气体检测装置

在 103 型气相层析仪 (上海分析仪器厂) 的柱箱内, 配置样品室 (图 1), 其进、出口各接  $200 \times 3 \times 0.5\text{mm}$  的不锈钢管, 与原色谱柱及 TCD 进口相连。另一根  $500 \times 3\text{mm}$  不锈钢柱作参比柱。样品室内温度由置于套管中的热电偶检测, 其响应信号由双笔记录仪的一笔记录。整个装置如图 2 所示。

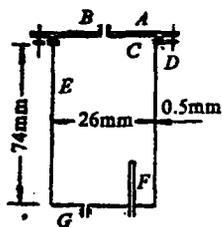


图 1 EGD样品室

A. 盖, B. 载气进口, C. 紫铜垫;  
D. 螺栓, E. 室体, F. 热电偶套管;  
G. 载气出口

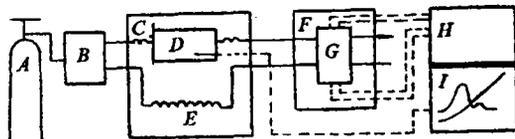


图 2 EGD整体装置

A. He气瓶, B. 气流控制系统, C. 柱箱;  
D. 样品室, E. 参比柱, F. 检测室;  
G. TCD, H. 电桥, I. 记录仪

### 1.2 样品制备

**粉末与纤维样品**——取研细的分析纯  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (北京化工厂) 或剪成小段的表面无涂层碳纤维 (上海碳素厂) 和在  $2000^\circ\text{C}$  下预烧过的碳化硅纤维 (本系提供), 装在预烧过的短玻璃管中, 两端用热洁净玻璃棉轻轻塞住, 置于样品室。

**薄膜样品**——用高压喷雾法将 DBP (上海试剂厂) 喷涂在  $60 \times 5.5\text{cm}$  的铝箔上, 粘稠的 HTPB (抚顺化工厂) 用刮片涂在同样铝箔上, 由差减法获得精确试样量。用 2M 硼酸槽液, 在液温  $90^\circ\text{C}$ 、电流密度  $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 对  $300^\circ\text{C}$  下烘烤过的洁净铝箔作阳极氧化, 处理后漂洗、冷风吹干, 并用卷夹卷成螺旋状。螺旋间留有空隙, 以利气流通过。

### 1.3 实验条件与方法

氮作载气, 流速为  $50\text{ml}/\text{min}$ , 柱箱起始温度为  $40^\circ\text{C}$ , TCD 池体温度  $240 \sim 300^\circ\text{C}$ 。待基线平直后, 按所需升温速率进行程序升温, 作温度扫描, 以获得 EGD 曲线。

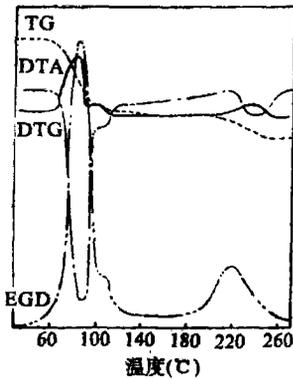
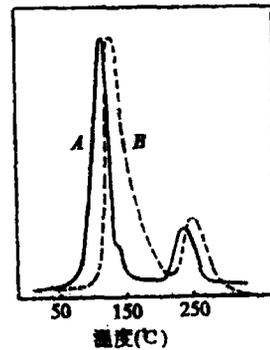
## 2 结果与讨论

### 2.1 粉末样品

图 3 是粉末状  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 EGD 曲线, 与 TG-DTG-DTA 联用技术所得结果比较, 两者有良好对应关系, 各峰点温度也吻合得较好 (表 1)。因样品在逸出水蒸气时, 仅伴随失水的吸热变化, 故 EGD 曲线也与 DTA 曲线相对应<sup>[6]</sup>。表 2 是不同升温速率与不同样品量的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 EGD 数据。升温速率过低, 响应线性较差, 精密度较低; 升温速率适中 ( $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ), 线性与精密度均较好。但在同样 TCD 与载气流速条件下, 再提高升温速率, 将使分辨率下降 (图 4), 不利于准确定量。

表 1  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 EGD 与 TG-DTG-DTA 和文献值之比较

检测方法	各峰点温度 (°C)		
	峰 1	峰 2	峰 3
EGD	85	105	220
TG-DTG-DTA	82	103	230
文献值	85	115	230

图 3  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 EGD 及 TG-DTG-DTA 曲线  
(升温速率  $6^\circ\text{C}/\text{分}$ ; He 气氛; 流速  $50\text{ml}/\text{分}$ )图 4 不同升温速率下的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 EGD 曲线  
(A.  $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ; B.  $12^\circ\text{C}/\text{分}$ )

## 2.2 纤维样品

图 5 是碳纤维与碳化硅纤维的 EGD 曲线。第一次扫描至  $320^\circ\text{C}$  (曲线 A, C) 后, 打开样品室, 在实验室的温、湿度条件下经 24 小时后, 再次扫描, 获得相应的 EGD 曲线。这

表 2 不同升温速率和样品量对  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的 EGD 数据的影响\*

升温速率 ( $^\circ\text{C}/\text{分}$ )	10				6				3			
样品量 (mg)	4.8	8.6	12.3	14.2	5.2	8.5	11.7	14.6	5.5	10.0	117.7	19.6
失水量** (mg)	1.75	3.01	4.35	5.24	1.83	3.24	3.99	5.33	2.03	3.60	4.47	6.78
与理论值的 偏差*** (%)	+1.2	-2.9	-1.1	+2.3	-2.1	+5.9	-5.5	+1.3	+2.5	-0.3	+5.9	-4.1
线性相关系数	0.9992				0.9952				0.9980			

\* 实验条件: TCD  $240^\circ\text{C}$ , 桥流  $75\text{mA}$ ; 载气 He, 流速  $50\text{ml}/\text{min}$ , \*\* 用蒸馏水对 TCD 作灵敏度校正后, 以峰面积从工作曲线上获得失水量, \*\*\*  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  理论失水量为  $36.05\%$ 。

些结果表明,纤维表面有吸附物存在。实验得到的逸出气(吸附物)含量分别为:未加热过的碳纤维0.8%,加热后放置24小时的碳纤维0.1%;未加热过的碳化硅纤维0.3%,加热后放置24小时的碳化硅纤维0.2%。用常规热分析仪,因无法采用大量蓬松样品,而测不出低至百分之零点几的逸出气含量。

### 2.3 薄膜样品

铝箔上的DBP液膜( $39.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )的EGD曲线与置于 $\phi 5\text{mm}$ 铝皿中DBP液滴的TG-DTG-DTA曲线示于图6。由于两者表面积相差甚远,热挥发速度亦很不相同,所以其特征点温度有着巨大的差异,曲线形状也有所不同。采用液膜量与峰面积的校正曲线定量结果表明,最大测量偏差不超过 $\pm 3\%$ 。

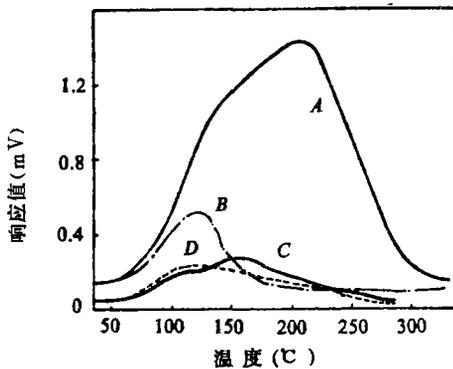


图5 碳纤维(A,B)与碳化硅纤维(C,D)的EGD曲线(实线为第一次扫描,虚点线为24小时后扫描;升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ;气氛 $\text{He}$ ;流速 $50\text{ml}/\text{分}$ )

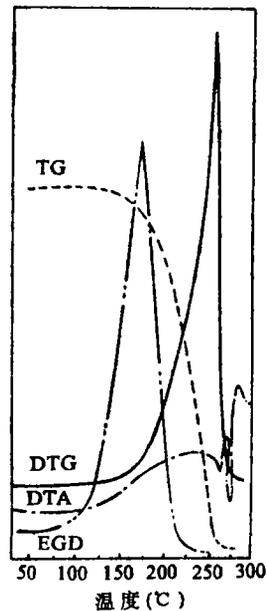


图6 DBP液膜的EGD曲线及其聚集液滴的TG-DTG-DTA曲线(升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ,  $\text{He}$ 气氛;流速 $50\text{ml}/\text{分}$ )

用TG-DTG-DSC联用技术研究HTPB的热分解,在低于 $300^\circ\text{C}$ 时未发现明显失重<sup>[7]</sup>。但用本装置的实验结果(图7中曲线)表明,不同涂敷厚度的试样,在此温度范围内的逸出气含量在 $0.3\sim 2\%$ 以内。涂敷膜越厚,逸出气越少。

阳极氧化铝膜的结构与水化研究是很有意义的<sup>[2,8]</sup>,但要测量约 $0.5\mu\text{m}$ 厚的氧化铝膜的结构水十分困难,尤其要在保持其整体结构完整的前提下,更为不易。利用本装置就能方便地进行测量。图7中曲线B就是硼酸处理的阳极氧化铝箔的EGD曲线。研究表明,加热过程中的逸出物,为该氧化膜的结构水<sup>[2,9]</sup>。以相同条件下 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的失水量与EGD曲线峰面积作工作曲线,测得不同阳极氧化处理时间试样含水量均在 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下,且含水量随氧化时间延长而略有降低。

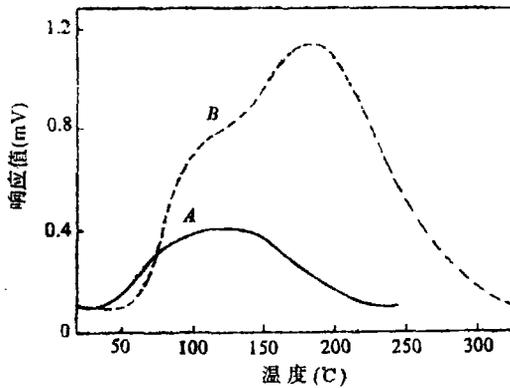


图7 HTPB(A)及铝箔的磷酸阳极氧化膜(B)的EGD曲线  
(升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ; He气氛; 流速 $50\text{ml}/\text{分}$ )

### 参 考 文 献

- [1] Dorsey G A Jr. *Anal Chem*, 1969; 41(2):350
- [2] Dorsey G A Jr. *J Electrochem Soc*, 1968; 115(10):1057
- [3] Lodding W. *Gas Effluent Analysis*. New York: Marces-Dekker, 1967:38~46
- [4] Kenyon A S. *Techniques and Methods of Polymer Evaluation*. New York: Marces-Dekker, 1966: Chap. 5
- [5] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985: 第三篇
- [6] 张仲礼, 黄兆铭, 李远培. 热学式分析仪器. 北京: 机械工业出版社, 1984
- [7] Du Tingfa. *Thermochimica Acta*, 1989; 138:189~197
- [8] Dorsey G A Jr. *J Electrochem Soc*, 1972; 119(9):1227
- [9] Eremenko S P, Sandulov D B, Kolomiets L I, Malinovskaya O N. *Zh Prikl Spektrosk*, 1981; 35(1):122

# Effluent Gas Detection by Programmed Temperature Gas Chromatography

Du Tingfa Wang Jinghua

## Abstract

An effluent gas detection (EGD) system by programmed temperature gas chromatography had been developed for measuring the micro contents of thermovolatile and volatile thermodecomposition components evolved from the liquid and solid thin films, fibers, powders etc, during the heating of cited materials. These micro contents were difficult to measure by the conventional methods of thermal analysis (Such as TG, DTG and DTA). The EGD data of evolved gases from the powdered sample of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and the film samples of hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) and dibutyl phthalate (DBP), measured by EGD system were compared with the correspondent data obtained from TG-DTG-DTA technique. The anodic oxidation aluminum foil in boric acid bath, carbon fibre and silicon carbide fibre were also measured by cited EGD system. The advantages and procedure were described.

**Key words:** analytical chemistry, gas analysis, gas chromatography, effluent gas detection (EGD), gas chromatograph, volatile thermodecomposition component, thermovolatile component, thermal analysis