

聚合物样品在Py-GC/MS分析中载气为氢气时的影响

Part 1: HDPE热裂解时的氢化

[背景] 氢气为载气的大气下分析聚合物的热裂解(Py)-GC/MS中，热裂解过程和分离柱洗脱后的MS离子源的电离过程中存在氢化问题。因此，得到的热解图和质谱图与通常在氦气下测定的结果可能有差异，因此在数据库检索时可能会影响结果。在本报告(Part 1)中讨论,使用通过催化剂制造的高密度聚乙烯(HDPE)样品，在氢气为载气大气下通过Py-GC/MS分析得到的热解图的氢化影响。

[方法] 冷冻粉碎的HDPE粉末作为样品称取100 μg，采取到去活化处理的不锈钢样品杯。Py-GC/MS测定是使用，四极杆型MS为检测器，GC进样口结多功能热裂解器(EGA/PY-3030D)的分析系统。超合金毛细管柱(Ultra ALLOY+-5)为分离柱使用。柱流量为1 mL/min，载气为He和H₂。样品杯导入到设定为600 °C的热裂解器加热炉内进行热裂解，裂解产物通过GC/MS进行分析。

[结果] 深入观察He和H₂为载气的HDPE样品的热解图(Fig. 1)，可发现二烯烃(C_n'')和烷烃(C_n)的峰强度比的变化。观察包含14个碳的热裂解产物，在He大气下二烯烃(C₁₄'')的峰比烷烃(C₁₄)大一些，在H₂大气下两者的大小关系逆转(Fig.1)。如Fig. 2所示，这可认为，在H₂大气下通过氢化由C₁₄''转为单烯烃(C₁₄')，再由C₁₄'转为C₁₄为原因。由聚合物中的残留金属的分析结果(Table 1)，不使用金属催化剂，高压法制造的低密度聚乙烯(LDPE)中无残留金属，加热炉内热裂解时也没有观测到氢化¹⁾。由此可知，在H₂为载气时，HDPE热裂解过程中限定的氢化步骤，这也可以认为由于HDPE内残留的金属所致。

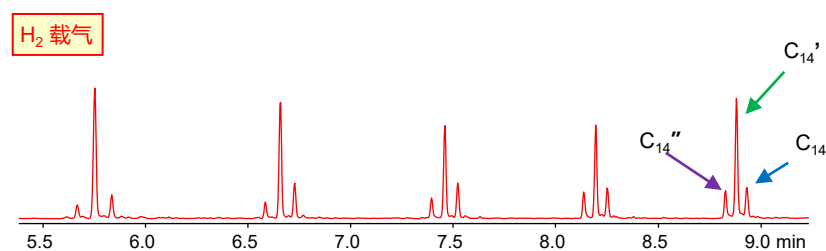
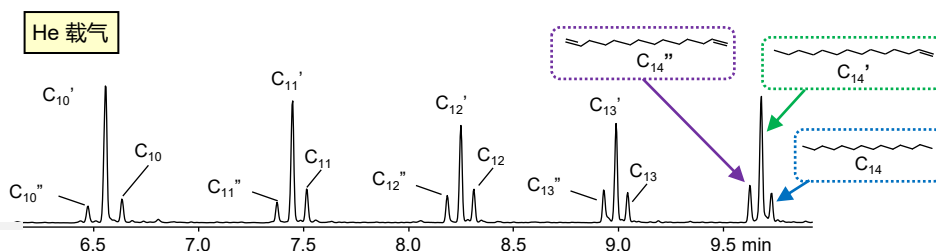


Fig. 1 He以及H₂为载气的HDPE样品的热解图

热裂解温度: 600°C, GC柱箱温度: 40 (2 min) – 320 °C (20 °C/min, 3 min 保持)
 分离柱: Ultra ALLOY+-5 (5 % 联苯 95 % 二甲基聚硅氧烷),
 L=30 m, i.d.=0.25 mm, d.f.=0.25 μm
 柱流量: 1 mL/min, 分流比: 1/100, 样品: HDPE (0.1 mg)

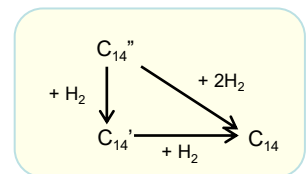


Fig. 2 二烯烃、单烯烃氢化后烷烃的产生

Table 1. HDPE和LDPE中的残留的金属 (ppm, XRF分析) ¹⁾

Polymer	Mg	Ti	Cr	Zr	Al
HDPE	10	11	3	2	38
LDPE	0	0	0	0	0

1) A. Watanabe, et al., *Anal. Chem.*, 88 (2016) 5462–5468

Keywords : H₂载气, 氢化, 热裂解, Py-GC/MS, 热解图, 高密度聚乙烯, HDPE, 饱和, 不饱和烷烃

使用产品 : 多功能热裂解器, UA+-5

应用领域 : 高分子分析

关联的技术笔记 : PYA4-008C, PYA4-009C

如有任何查询，请通过传真或官网上的查询栏来进行查询。

研究开发 · 制造 **Frontier Laboratories Ltd.**
 Tel: +81-24-935-5100 Fax: +81-24-935-5102
www.frontier-lab.com/cn