

四烷的相对校正因子分别为：一硅：2.542，二硅：1.933，环三：1.332，环四：1.382，三硅：1.744，四硅：1.651，环六：1.209，环七：1.090，环八：1.001。

(三) 玄武岩玻璃中硅聚合状态的研究(4)。

对在不同温度、不同气氛中形成的玄武岩玻璃试样的分析结果表明：玄武岩玻璃中硅的聚合度随温度的降低而增加；氧化气氛中硅的聚合度高于还原气氛。这与由其他研究结果及宏观表现出的地质现象是一致的，也可用来解释溶体的某些性质，如粘度与温度的关系等。

(四) 硅锰渣中硅聚合状态的研究(5)

通过对辉石型和黄长石炉渣的分析表明：在低聚硅部分的分配上有其相似性，反映了硅酸盐玻璃的结构特点。同时，从两者聚合度的差异上看到 $\text{SiO}_2$ 的含量是影响硅酸盐玻璃中硅聚合度的因素之一。 $\text{SiO}_2$ 含量越高，硅的聚合度越大。与玄武岩玻璃中硅的聚合度进行比较，表明了玻璃中铝及其他阳离子的含量对聚合度的影响。

(五) 对沸石钢渣水泥的研究(6)

不但测定了水泥熟料、钢渣和沸石岩的活性硅的多少，而且测定了不同水化期龄的沸石钢渣水泥中硅的聚合态的变化，对弄清沸石水泥的缩聚反应机理提供了依据。经过对石灰烧沸石水泥和石灰天然沸石水泥的研

究表明，在相同的养护条件下，沸石煅烧后可以加速水化反应，实际情况表明其强度提高。

### 参 考 文 献

- (1) C.W. Lentz, *Inorg. Chem.*, 3, 574(1964).
  - (2) 邱希白、吴贤欣、张丽华, *铀矿冶*, 1(1), 47 (1982).
  - (3) G.Garzo et al., *J. Chromatogr.*, 119, 173 (1976).
  - (4) 杨华蕊、邱希白等, *科学通报*, 29,361 (1984).
  - (5) 杨华蕊、叶大年、邱希白, *岩石学研究*, 5, 103 (1985).
  - (6) 杨华蕊、邱希白等, *硅酸盐学报*, 12, 423(1984).
- (收稿日期: 1985年8月30日)

An Improved Method of Trimethylsilylation-Gas Chromatography and the Application of Analysis for the Structure of Silicate Classes Qiu Xibai, Wang Su, Yu Tie, Beijing Research Institute of Uranium Ore Processing; Yang Huarui, Ye Danian, Institute of Geology, Academia Sinica, Beijing

TMS-gas chromatography has been used to determine the mono-, di-, tri-, tetra-, cyclotetra-, dicyclohexa-, tricyclohepta-, tetracyclo-octa-silicate in geological samples. Trimethylsilylated derivatives have been characterized by GC-MS and determined by internal standard method using FID relative response factor.

The method of silylation has been developed. Supersonic wave has been used. The catalytic process has been cut short from one day to 30 minutes.

The state of silicate in various glassy melt has been determined, and the relations with the environment has been obtained. The component and the structure of zeolite cement have been studied. That can be used for production directly.

## 气相色谱—常压氦微波等离子体 发射光谱(GC-MES)操作参数的考察与应用

曾克慰 贾 莉 俞惟乐

(中国科学院兰州化学物理研究所)

我们继减压系统研制成功之后(1), 组装和初评了常压系统(2), 目前经过光路调整和操作参数最佳化, 使系统的性能比文献[2]所列各项性能有明显提高。同时还作了下列

各项分析: 四氯乙烯粗产品中10个组分的经验式和含量, 癸烷萃取液中丁醇的含量及人工汽油中13个组分(包括4个含氧化合物)的经验式的测定。本文只列出四氯乙烯的分

析作为例子。

### 实验部分

为与FID作对照，在过去所用装置上(2)增设FID与MES并联。用色谱柱I [28m × 0.31mmFSOT SE-52 (J&W)]和II [25m × 0.25mmFSOT SE-30(Quadrex)]以及下列分析纯试剂测定各元素通道的灵敏度 ( $M_t$ )，选择性(S)和线性动态范围(L)，试剂：氟代苯( $C_6H_5F$ )，三氟三氯乙烷( $C_2Cl_3F_3$ )，2-溴丁烷、碘丙烷，三氯乙烯，己硫醇( $C_6H_{13}SH$ )，二乙硫醚[( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>S]，二硫化碳，丙酮-d<sub>6</sub>[( $CD_3$ )<sub>2</sub>CO]，二乙基汞[( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>Hg]，乙腈，正庚胺，苯，正辛烷以及C<sub>3</sub>—C<sub>9</sub>七个醇和空气。

### 结果与讨论

#### (一) 最佳操作参数考察

1. 清洗气氮在等离子气体中的浓度的影响。表1示出卤素和硫通道的性能随氮浓度增加而显著降低，氢通道也有此趋势；氧、碳和氘通道则在加入适量氮之后可使性

表1 氮浓度对性能的影响

通道	无		氮		N <sub>2</sub> 为0.3%		N <sub>2</sub> 为1.0%	
	M <sub>t</sub> (pg/s)	S	M <sub>t</sub> (pg/s)	S	M <sub>t</sub> (pg/s)	S	M <sub>t</sub> (pg/s)	S
F	52	26 × 10 <sup>2</sup>	45	2.9 × 10 <sup>2</sup>	7.3 × 10 <sup>2</sup>	4		
Cl	37	11 × 10 <sup>2</sup>	32	2.8 × 10 <sup>2</sup>	6.9 × 10 <sup>2</sup>	11		
Br	30	3 × 10 <sup>2</sup>	56	54	2.5 × 10 <sup>2</sup>	6		
I	1	78	22	8	2.7 × 10 <sup>2</sup>	4		
S	170	2 × 10 <sup>2</sup>	2 × 10 <sup>2</sup>	50	6 × 10 <sup>2</sup>	23		
C	17		6		6.7			
H			30		2 × 10 <sup>2</sup>			
D	3.8	2.7 × 10 <sup>2</sup>			5.7	8 × 10 <sup>2</sup>		
O	负峰		负峰		2 × 10 <sup>2</sup>			

能改善。表2给出氧通道的最佳清洗气浓度为0.6—1.0% (对含氧化合物)，测定空气中氧则以不加氮清洗气为宜。可见氮的作用是抑制碳与元素间的结合。当元素与碳之间有强的结合能时，在测定该元素的灵敏度时(元素与碳成化合物)，加入适量的氮就会使该元素通道的灵敏度提高，而在其它情况

表2 N<sub>2</sub>浓度对氧通道的影响

样品	N <sub>2</sub> %					
	M <sub>t</sub> (ng/s)	0	0.3	0.6	1.0	1.4
含氧化物		负峰	负峰	0.18	0.20	0.66
空气		0.53	0.96	2.6	3.7	

下氮的加入反而不利。

2. 谐振腔调谐的影响。氮微波等离子体发射光谱对元素的响应应与化合物结构无关，但当谐振腔不是处于最佳的匹配状态时，因微波功率不能高度集中而影响等离子体的激发能，故不能使不同类型的化合物全部成为碎片，也不能阻止原子之间的再结合。表3示出调谐前化合物结构和碳数对元

表3 调谐的影响

通道	样品	调谐前			调谐后	
		M <sub>t</sub> (pg/s)	丙酮	己醇	辛醇	丙酮
C		24	120	310	6.3	4.3
H		47	220	610	110	93
O		210	940	42 × 10 <sup>2</sup>	370	330

素的灵敏度影响很大，且影响程度因元素而异；调谐好以后各元素的响应因子基本为常数。由等离子区的亮度和反射功率来判断调谐程度。

3. 放电管内径的影响。我们只用已有的两种石英管作比较，发现不同内径的石英放电管其最佳操作参数不同。表4示出细内径的性能略优，但国产粗内径石英管亦可用。

表4 放电管内径与最佳参数

管内径(mm)	产地	氮最佳量(ml/min)	氮最佳浓度(%)	M <sub>t</sub> (ng氧/s)
0.6	美国	50~80	0.5~1.0	0.19
1.4	本国	110	0.7~1.3	0.58

#### (二) 系统的性能评价结果

各通道由于进行了上述操作参数最佳化和调整了光路系统，使灵敏度和选择性都有

表5 本系统的性能

通道	波 长 (nm)	本工作 (常压)			减压系统(1)			Caruso(常压)(3)	
		Mt (pg/s)	S	L	Mt (pg/s)	S	L	Mt (pg/s)	S
C	247.9×2	6.7 (27)**		4	2×10 <sup>2</sup>		3		
H	486.1	30 (610)		3	2×10 <sup>2</sup>		3.5		
F*	685.6	52 (590)	26×10 <sup>2</sup> (1×10 <sup>2</sup> )	2.5	2×10 <sup>2</sup>	2×10 <sup>2</sup>	3.5		
Cl*	479.4	37 (25×10 <sup>2</sup> )	11×10 <sup>2</sup> (70)	4	1×10 <sup>2</sup>	1×10 <sup>2</sup>	3.2	76	145
Br*	470.5	30 (280)	5.1×10 <sup>2</sup>	4.5	3×10 <sup>2</sup>	1.4×10 <sup>2</sup>	3.5	86	54
I*	516.1	1 (110)	78	5.5	1×10 <sup>2</sup>	1×10 <sup>2</sup>	4		
S*	545.4	170 (10×10 <sup>3</sup> )	2×10 <sup>2</sup> (1×10 <sup>2</sup> )	2.5	2×10 <sup>2</sup>	50	3.5		
O	777.2	3×10 <sup>2</sup> (41×10 <sup>2</sup> )			30×10 <sup>2</sup>		3		
D	656.1	5.7 (90)	8×10 <sup>2</sup>	4	10	3×10 <sup>2</sup>	4.5		
Hg	365×2	50	2.8×10 <sup>2</sup>	4	50	1.5×10 <sup>2</sup>	3.5		
N	746.9	10×10 <sup>2</sup>			40×10 <sup>2</sup>		3		

\* 无清洗气N<sub>2</sub>的条件下评价

\*\* 括弧的数据为参考文献(2)所列出的评价结果

显著提高,表5列出全部结果与其它系统作比较,所列Caruso的结果是在与我们类似的装置上获得的(3)。图1示出检测限及线性动态范围。国外目前多采用全息光栅或中阶梯光栅光谱仪,并设扣除本底的波长调制器,使系统性能提高1至2个数量级(3-5)。

用内标氯代苯分别配成1.51%(w/w)和8.26%(w/w)以测定低含量组分和高含量组分。四氯乙烯的GC-MES谱图和分析结果分别见图2及表6。

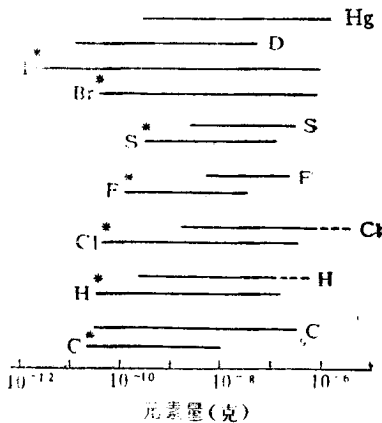


图1 各元素的线性范围 (\*为不加清洗气时测得的)

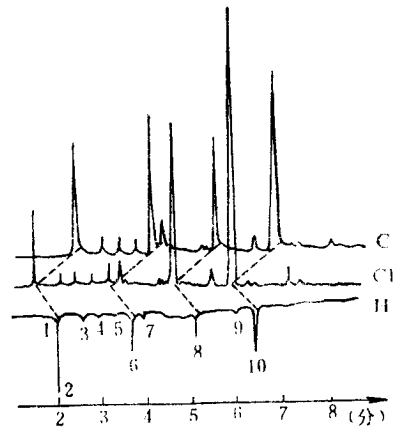


图2 四氯乙烯GC-MES谱图(H通道)  
色谱柱Ⅰ: T<sub>0</sub>:74℃停4分后以25℃/min升至180℃  
峰号见表6。

### 讨 论

以国产光谱仪、色谱仪组装的多通道常压GC-MES原理机,经调整后性能全面达到国外同类系统和本实验室的SG-1型减压系统的水平,灵敏度为10<sup>-9</sup>~10<sup>-12</sup>克/秒,线性动态范围一般为3~4,选择性为80~20×10<sup>2</sup>。这个系统是复杂混合物中微量和常量组分直接定性定量的有效方法。

### (三) 应 用

#### 四氯乙烯粗产品的定性定量分析

四氯乙烯是合成燕麦畏的原料之一(本所702组送样),其杂质含量影响农药的产率,且其中有些毒性较大,故需根据分析结果来探讨反应机理,改进生产流程。经验式及定量计算曾讨论过(6,7),这里均用内标法,

表 6 四氯丙烯粗产品分析结果

峰号	定性结果		定量结果		
	经验式	推测名称	含量% (w/w)	$\sigma(6-1)$	CV (%)
1	C <sub>3</sub> H <sub>4.07</sub> Cl <sub>1.86</sub>	二氯丙烯	0.377	0.04	9.3
2	C <sub>3</sub> H <sub>5.84</sub> Cl <sub>1.85</sub>	二氯丙烷	8.77	0.51	5.9
3	C <sub>3</sub> H <sub>5.84</sub> Cl <sub>1.78</sub>	二氯丙烷	1.44	0.14	9.5
4	C <sub>3</sub> H <sub>4.72</sub> Cl <sub>2.59</sub>	三氯丙烷	1.42	0.11	7.9
5	C <sub>3</sub> H <sub>3.13</sub> Cl <sub>2.63</sub>	三氯丙烯	1.28	0.06	4.8
6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClC	内标			
7	C <sub>3</sub> H <sub>5.02</sub> Cl <sub>2.93</sub>	三氯丙烷	0.525	0.03	6.4
8	C <sub>3</sub> H <sub>2.33</sub> Cl <sub>3.95</sub>	四氯丙烯	22.0	0.59	2.7
9	C <sub>3</sub> H <sub>3.72</sub> Cl <sub>4.13</sub>	四氯丙烷	2.00	0.13	6.6
10	C <sub>3</sub> H <sub>2.39</sub> Cl <sub>3.80</sub>	四氯丙烯	35.8	1.7	4.7

参 考 文 献

[ 1 ] Yu Weilu, Ou Qingyu, Zeng Kewei, Wang Guochuen, "Proc. Fourth Int. Symp. on Capillary Chromatography", Hindelang/Allgau, FRG, May 3-7, 1981, Ed. R.E. Kaiser, P.445, Hüthig, Heidelberg (1981).  
 [ 2 ] 曾克慰、贾莉、俞惟乐, 色谱, 3卷, 261(1985).  
 [ 3 ] Michael A. Eckhoff, Thomas H. Ridgway & Joseph A. Caruso, Anal. Chem., 55, 1004 (1983).  
 [ 4 ] Bruce D. Quimby, Peter C. Uden & Ramon

M. Barnes, Anal. Chem., 50, 2112(1978).  
 [ 5 ] Scott A. Estes, Peter C. Uden & Ramon M. Barnes, Anal. Chem., 53, 1829(1981).  
 [ 6 ] 曾克慰、俞惟乐, 化物报导, 3(1), 27(1983).  
 [ 7 ] Ou Qingyu, Wang Guochuen, Zeng kewei & Yu Weilu, Spectrochim. Acta, 38B, Nos 1/2, 419(1983).

(收稿日期: 1986年1月25日)

Investigation of the Operating Parameters and Application of Gas Chromatography Atmospheric Pressure Helium Microwave Plasma Emission Spectrometry (GC-MES) Zeng Kewei, Jia Li and Yu Weilu, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou

An atmospheric pressure system of GC-MES was developed for simultaneous multielement detection. The optimization of operating conditions for eleven elements (C,H,F,Cl,Br, I,S,O,D,Hg and N) was investigated, and the performance of this system was evaluated. The performance was much more improved than that of the previous one, i.e., detectable limits: 10<sup>-9</sup>—10<sup>-12</sup>g/s, selectivity: 80—20×10<sup>3</sup> and linear dynamic range: 2.5—5.5.

The GC-MES system described here was used for the analysis of a crude tetrachloropropene product, The empirical formulas and the contents of ten components were determined. The coefficients of variation were 5—9.5% and 3—6% for the contents of 0.3—2% and 8—36%, respectively.

## 反相气相色谱法研究氯化聚乙烯—溶剂的相互作用

田炳寿 程叔耀 余 蕙\* 袁江洋

(武汉大学化学系)

用反相色谱法测定了含氯量在 40.5—51.2% 的四个氯化聚乙烯试样于不同温度 (50—120℃) 下, 对苯、甲苯、四氢呋喃的比保留值 V<sub>g</sub><sup>0</sup>, 由 V<sub>g</sub><sup>0</sup> 得到试样与溶剂分子的相互作用参数 X<sub>1</sub> 和 X<sub>1</sub> 随温度的变化情况。

实验所得 X<sub>1</sub>—T 的曲线均为凹形曲线, 给出 X<sub>1</sub> 的极小值, 它所对应的温度均随试样的含氯量的增加而向高温移动。

反相气相色谱法在分子科学中已成为一种有用的测试工具<sup>(1-4)</sup>, 它是以聚合物为固定相惰性气相为流动相, 测定已知挥发性低分子 (称探针分子) 在两相中的分配情况, 由比保留体积 V<sub>g</sub><sup>0</sup> 与活度的关系, 可以

求得高分子—溶剂之间的相互作用参数<sup>(5)</sup>, 特别是研究高分子与不良溶剂的相互作用 (在这方面溶液法是无能为力的)。由于反相色谱法简单而精确, 所以目前已得到广泛使用。

比保留体积 V<sub>g</sub><sup>0</sup> 与相互作用参数 X<sub>1</sub> 的关系式如下

$$X_1 = \ln \frac{RTV_g^0}{V_g^0 P_1^0 V_1} - \left( 1 - \frac{V_1}{\bar{M}_{nv_2}} \right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (1)$$

\* 化工部北京化工研究院