

参 考 文 献

- (1) 吴有光、南国华、熊丽萍, 遗传与疾病, 1, 26 (1986).
 (2) 吴有光、南国华、李金生等, 江西医学院学报, 4, 1 (1984).
 (3) 吴有光、南国华, 色谱1(2), 138 (1984).
 (4) U.B. Hezel, "High Performance Thin-layer Chromatography", (A. Zlatkis and R. E. Kaiser eds), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—Oxford—New York, p178, 1977.
 (5) T. Peters, Jr. and C. Hawn, J. Biol. Chem., 242, 1566 (1967).
 (6) D. M. Kirschenbaum, Anal Biochem., 44, 159 (1971).

(收稿日期: 1986年7月25日)

Quantitative Determination of Amino Acids by Two-dimensional Thin-Layer Chromatography and in Situ Scanning *Wu Youguang, Xiong Liping and Nan Guohua, The Research Laboratory of Medical Genetics, Jiangxi Medical College*

A two-dimensional thin-layer chromatographic method was applied in quantitative determination of amino acids by using external calibration standards. The sensitivity of the method was 10^{-8} g. The results for the analysis of hydrolysate of bovine serum albumin obtained from this method was in agreement with those reported in literature.

The concentration of phenylalanine in plasma of a PKU patient (19mg/100ml) has also been determined.

脉冲色谱 H_2-O_2 滴定法测定Pd/C催化剂中Pd的分散度

陈继东 张曼征

(湖北省化学研究所, 武昌)

近来脉冲色谱 H_2-O_2 滴定法已用于负载型Pd催化剂分散度的测定⁽¹⁾。但对于Pd/C催化剂, 由于同时存在溶解氢和溢出(Spillover)氢而使问题复杂化, 至今未见该法用于Pd/C中Pd的分散度测定的报道。本文寻找出克服上述困难的方法, 取得与X射线谱线宽化法基本吻合的结果。

实 验 部 分

(一) 装置: 滴定装置由103气相色谱仪(上海分析仪器厂产)改装, 测得金属六通阀死体积为0.09ml, X射线谱线宽化法的测定采用日本理学3015 X射线衍射萤光仪。

(二) 操作方法: 取约0.5g Pd/C(40—80目)于110℃下真空烘干后, 装于U型管。100℃下用Ar(30ml/min)吹扫30min, 然后在150℃下用 H_2 (30ml/min)还原1hr。升温速率为10℃/min。还原后在 H_2 气流中降温至100℃, 改通Ar吹扫30min, 即可将物理吸附氢和氢、氧反应生成的水吹

除干净。吹扫温度过高会导致Pd晶粒长大及已被吸附的氢的脱附, 故采用100℃较为适宜。然后, 进行 H_2-O_2 滴定操作: 在100℃下反复脉冲进 O_2 至峰高恒定后用Ar(30ml/min)吹扫20min, 再反复脉冲进氢至峰高恒定, 即一次滴定操作结束。每周期间隙用Ar吹扫20min。

(三) 定量方法: 由分散度、活性比表面和平均晶粒度的定义可分别导出各计算式:

$$D_{Pd} = \frac{2/3 \times V_T(H_2) \times M_{Pd}}{22.4 \times W_{cat.} \times Pd\%} \times 10^{-3}$$

$$S_{Pd} = \frac{2/3 \times V_T(H_2) + N_0 \times \sigma \times 10^{-3}}{22.4 \times W_{cat.} \times Pd\%}$$

(m^2/gPd)

$$\bar{d}_{Pd} = 5 \times 10^4 / S_{Pd} \times \rho_{Pd} \quad (10^{-10}m)$$

式中: $V_T(H_2)$ 为滴定 H_2 量($ml \cdot$ 标准状态); M_{Pd} 为Pd的原子量; $W_{cat.}$ 为催化剂重(g); N_0 为阿佛加德罗常数; σ 为Pd的截面积($8.33 \times 10^{-10}m^2$); ρ_{Pd} 为Pd的比重($11.4g/cm^3$)。

结果与讨论

(一) 实验条件的选择

表 1 可见在 200℃ 下吹扫时间过长和滴定温度低于 60℃, 吸 H₂ 量减小且不稳定。

表 1 低温还原时操作条件的影响

考察项目	还原温度 ℃	还原时间 (hr.)	氢气流速* (ml/min)	吹扫温度 ℃	吹扫时间 (hr.)	载气流速* (ml/min)	滴定温度 ℃	吸氢量* (ml/gPd)
还原条件的影响	20	1	20	100	1	30	60	21.08
	20	1	35	100	1	30	60	21.78
	60	2	20	100	1	30	60	21.26
载气吹扫的影响	20	1	20	200	1	30	60	21.43
	20	1	20	200	3	30	60	18.67
滴定温度的影响	20	1	20	100	1	30	30	12.79
	20	1	20	100	1	30	19	14.86

* 均为标准状态, 后同。条件: 催化剂(B9)用量(40—80目): 0.5786g, 升温速率 10℃/min, 一次脉冲体积 0.4148 ml。

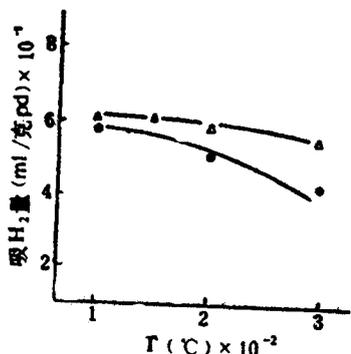


图 1 还原温度对吸 H₂ 量的影响
△: A1, ○: B1

图 2 滴定温度对吸氢量的影响

滴定温度(℃)	120	100	80	60
吸 H ₂ 量(ml/gPd)				
催化剂				
B9	155	138	126	107
A1	60.3	58.4	—	54.1
A6	55.5	53.6	50.8	48.3
A9	—	17.9	—	16.1

氢没完全排除, 应使吸 H₂ 量增加, 但在脉冲的短时间内化学吸附氢较难完全取代化学吸附的氧⁽²⁾, 且滴定时生成的水也使吸 H₂ 量减少, 故总的效果是吸 H₂ 量降低。

(二) 溢出氢对 H₂—O₂ 滴定的影响

还原温度在 100—150℃ 时吸 H₂ 量较稳定(图 1); 温度过高则吸 H₂ 量降低, 可能是由于晶粒长大。表 2 表明滴定温度升高吸 H₂ 量增加。Pd 含量小、分散度高的 B3 样变化最明显。温度高时氢易溢出; 而温度过低溶解

如滴定过程严格按化学计量关系在 Pd 表面上瞬时、可逆地进行而不被溶解、溢出等干扰, 则每周周期滴定 H₂ 量应为滴定 O₂ 量的两倍。H₂/O₂ 滴定比的结果(图 2)表明, 在 100℃ 下滴定化学计量关系吻合较好。Paryjczak 等⁽¹⁾ 已证实滴定温度达 130℃ 时 Pd 中溶解的氢可消除。但对 Pd/C, 120℃ 下滴定氢、氧吸附量同时增大, 氧量增大得更迅速(H₂/O₂ < 2), 可能是高温下 Pd 促进了部分炭表面的氧化还原, 氧被加速迁移到炭上⁽³⁾。

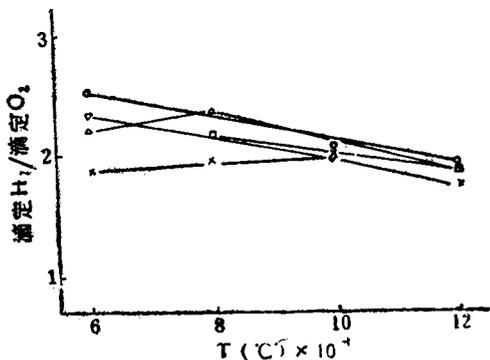


图 2 滴定温度与吸附计量数的关系
○: A1, △: A6, ▽: A9, □: B1, ×: B3。

氢从 Pt, Pd 上溢出(或迁移)到载体上的现象得到许多证实⁽²⁾。以活性炭为载体时溢出现象更显著。我们发现只要在还原温度

高于滴定温度下还原充分, 溢出 H_2 就不会干扰滴定过程。图3中预处理前的吸 H_2 量为预处理后吸 H_2 的2—3倍。在 $150^\circ C$ 下预还原一小时后, H_2-O_2 循环滴定吸 H_2 量稳定, H_2/O_2 比在2左右。无Pd的炭吸 H_2 量为Pd化学吸附 H_2 的几百分之一, 可忽略。预处理前的吸 H_2 量较高似非溶解氢所致。如A9样的Pd含量及晶粒度最大, 溶解氢应最大, 而B1样则应小一些, 但实际上正相反。也未发现溶解氢在Ar气流中脱附使循环滴定的吸 H_2 量不稳定的情况。将滴定过的样品迅速升温至 $280^\circ C$, 出现一个大而宽且拖尾严重

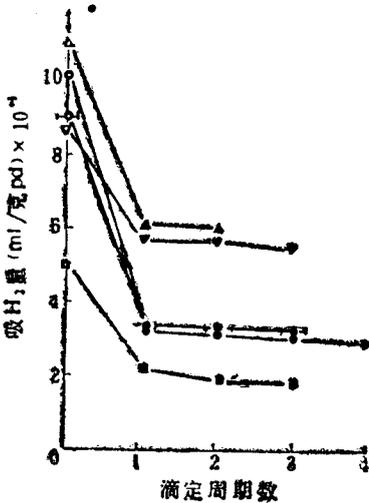


图3 循环滴定吸氢量的变化
 ▲: B1, ▼: A1, |·-|: B6, ·: A3, ■: A9.
 预处理前吸 H_2 : △, ▽, |·-|, ○, □

的脱附峰, 脱附量约为Pd化学吸附的10倍。为了进一步解释这一现象, 我们又做了Pd/C的核磁共振波谱的研究⁽⁴⁾, 结果发现, 在

Pd-H化学位移的高场方向有一个较大的氢峰, 其值约为化学吸附氢量的20倍, 此值是溶解氢的可能性已排除。因此我们认为Pd/C在制备过程中伴随着Pd还原成金属微粒已有大量 H_2 溢出到炭上, 在低于 $280^\circ C$ 下吹扫, 该溢出氢不会脱附。Hunt⁽⁵⁾做Pt/C的热脱附实验时也观察到类似现象。

已制备好的Pd/C若放置时间较长, 溢出 H_2 可能会缓慢地少量逸出或因空气中的 O_2 被迁移到炭上时将其消耗一部分, 所以当我们取已还原过且放置较长时间的催化剂作滴定测定时, 若不经滴定前 H_2 还原的预处理, 就会出现如图3所示的起始高吸 H_2 量的情况, 吹扫温度低于还原温度可避免预处理时已溢出的 H_2 又重新逸出。每次滴定前经过充分预还原, 溢出氢在较低温度下达到相对稳定的状态, 加之脉冲 H_2 、 O_2 时间短促, 滴定过程受溢出 H_2 的影响很小。

(三) 与X射线谱线宽化法结果对照

经 $150^\circ C$ 用 H_2 还原1hr, 在 $100^\circ C$ 下滴定, 结果列于表3。经过几个 H_2-O_2 滴定循环, 使滴定值稳定后, 取其滴定氢量较大同时也是 H_2/O_2 比接近2的滴定数据作为表面Pd的吸 H_2 量, 我们取第二次滴定值。测定结果与X射线谱线宽化法所得结果很吻合。重复测定相对误差 $\leq \pm 5\%$, 循环滴定的相对偏差 $< \pm 3\%$ 。对于用性质相差很大的活性炭作载体或分散度很高(如载Pd量 $< 1\%$)的Pd/C, 用本法是困难的。

表3 H_2-O_2 滴定测定结果

催化剂	载Pd量 (重量%)	滴定 H_2^* (ml/gPd)	滴定 O_2^* (ml/gPd)	H_2/O_2	比表面 (m^2/gPd)	分散度	$\bar{d}(10^{-10}m)$	
							H_2-O_2 滴定	X射线
B3	1.00	132	64.9	2.04	218.2	0.42	20	弥散
B1	4.87	63.1	29.8	2.11	94.2	0.20	47	47
A1	4.64	58.4	27.4	2.13	87.2	0.19	50	57
A6	4.83	53.6	25.1	2.13	80.1	0.17	55	60
B6	5.00	32.5	15.0	2.17	48.5	0.10	90	97
A3	4.49	30.8	17.4	1.77	46.0	0.10	95	109
A9	7.33	17.9	9.3	1.92	26.8	0.06	164	187

* 第二次滴定值

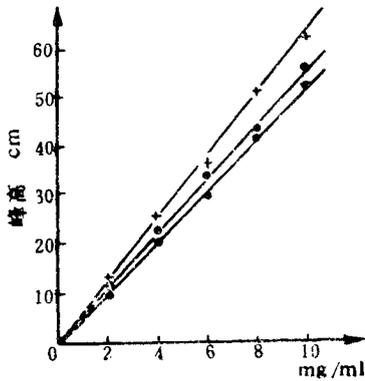


图 8 固定相定量测定曲线
Chromosorb W AW DMCS载体
条件: 柱温200℃, 氢焰检测器, 其他条件同图 1。

—×— 硼硅氧烷固定相
—●— 钛三元聚合物固定相
—○— 钛二元聚合物固定相

结 论

在硅氧烷链节中引入不同杂原子对聚硅氧烷固定相的色谱性能和热稳定性都有重要影响, 硼原子的引入显著的提高了固定相的热稳定性。所以这是一种简单的可行的制备弱极性固定相的方法。

在硅氧烷链节中引入适量金属元素钛不

仅有助于提高热稳定性, 而且使固定相的极性提高, 对多种有机混合物都能得到良好分离。

载气氮中微量氧对固定相的热稳定性和分离性能是有影响的。

参 考 文 献

- (1) W. Wasiak and W. Szczepaniak, *J. Chromatogr.*, 257, 13 (1983).
- (2) 阎长泰、陆懋芬、唐鸿茂, 高等学校化学学报, 4, 428 (1983).
- (3) 阎长泰、陆懋芬、唐鸿茂、杨小玲, 高等学校化学学报, 4, 643 (1983).
- (4) 杜作栋、陈剑华、史保川、王浩、李亚明、宫淑珍、李永明, 高分子通讯, 3, 174 (1983).
- (5) 黄慕斌、司志坤、阎长泰, 色谱, 5(3), 139 (1987).

(收稿日期: 1986年5月18日)

Heteroatom Containing Organosilicone Macromolecules as Gas Chromatographic Stationary Phases Huang Mubin, Si Zhiyun and Yan Changtai, Department of Chemistry, Shandong University

A boron-containing and two titanium-containing organosilicone polymers were developed for the separations of n-alkanes, halogenated alkanes or ketones and alcohols. The new stationary phases have good thermal stability and plate numbers of ca. 500 to 700. Some related parameters have been discussed.

(上接 261 页)

致谢: 武汉大学吴采樱副教授对本工作给予指导, 深表谢意。

参 考 文 献

- (1) T. Paryjczak & K. Jozwiak, *J. Chromatog.*, 111, 443 (1975).
- (2) Z. Paal & P.G. Menon, *Catal. Rev.*, 25(2), 229(1983).
- (3) 杨学仁等, 催化学报, 1(2), 86(1980).
- (4) 杜有如等, 波谱学杂志, 4(2), 137(1987).
- (5) C.E.Hunt, *J. Catal.*, 23, 93 (1971).

(收稿日期: 1986年7月30日)

Pulse Chromatographic H₂-O₂ Titration Method for Measurement of the Dispersion of Pd/C Catalysts
Chen Jidong and Zhang Manzheng, Hubei Research Institute of Chemistry, Wuchang

The dispersion of Pd/C catalysts could be

rapidly estimated from the chromatographic peak area by pulsing hydrogen and oxygen in argon stream.

After the catalysts were reduced by hydrogen at 150℃ for an hour, the catalysts were titrated at 100℃. It was found that the interferences caused by dissolution hydrogen and spillover hydrogen are minimized under such conditions, i. e., H₂/O₂ titrated ratios approach two, and the amounts of the titration hydrogen keep constant during titration cycles. Repeated determinations on the same sample were consistent within ±3% and reproducibility of measurement on different samples from the same catalyst lot was less than or equal to ±5%. The loading Pd contents in these catalysts were greater than or equal to 1% (wt.). The average particle size measured by this method was in good agreement with the results obtained by X-ray line broadening.