

# 聚乙烯尼龙共混物的 PGC- MS 和 FT- IR 联用鉴别

王忠友, 刘莹峰, 周明辉, 肖前, 郑建国

(广州出入境检验检疫局 化矿金中心, 广东 广州 510623)

**摘要:** 采用裂解气相色谱-质谱法和红外光谱法研究聚乙烯和尼龙共混物的组成; 据此建立鉴别聚乙烯共混物组分的方法; 红外光谱法可以准确鉴别出尼龙组分, 裂解气相色谱-质谱法可以准确鉴别出聚乙烯组分以及尼龙的具体结构; 二种方法结合使用, 可以准确鉴别聚乙烯和尼龙共混物的组分。

**关键词:** 裂解气相色谱-质谱法; 红外光谱法; 聚乙烯尼龙共混物

中图分类号: O657. 63; O657. 33; O632. 12 文献标识码: A 文章编号: 1004- 4957(2004)02- 0092- 03

## Analysis of Polyethylene and Nylon in Polymeric Blends by PGC- MS and FT- IR

WANG Zhong-you, LIU Yin-feng, ZHOU Ming-hui, XIAO Qian, ZHENG Jian-guo

(Analytical Center for Chemicals, Minerals and Metals, Guangzhou Entry- Exit Inspection & Quarantine Bureau,  
Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** Blends of polyethylene and nylon were analyzed by pyrolytic GC- MS and FT- IR. The nylon constituent can be identified by FT- IR, whereas the polyethylene constituent can be identified by pyrolytic GC- MS. Combination of the pyrolytic GC- MS and FT- IR methods provides an effective and precise way for the identification of polyethylene and nylon in polymer blends.

**Key words:** Pyrolytic GC- MS; FT- IR; Blend; Polyethylene; Nylon

随着高分子材料技术的发展, 共混高分子材料的应用越来越广泛, 其中以聚乙烯为主体的共混材料尤为常见。聚乙烯由于价格低廉, 用途广泛, 是目前使用最多的聚合物。用聚乙烯和其他聚合物共混改性, 可以获得成本低廉性能优越的高分子材料。在高分子材料的鉴别方法中, 傅立叶变换红外光谱法(FT- IR)是最常用也是最有效的手段<sup>[1~3]</sup>。采用红外光谱法鉴别聚乙烯共混材料的难点在于聚乙烯的红外谱图比较简单, 特征吸收峰在聚乙烯共混物中往往被其它聚合物的吸收峰掩盖, 使聚乙烯不容易被鉴别。裂解气相色谱-质谱法(PGC- MS)是常用于高分子材料鉴别的另一种有效方法<sup>[4,5]</sup>, 可以通过鉴别聚合物的热裂解产物来推测聚合物结构, 但是当参与共混的聚合物裂解产物较少, 在总裂解产物中所占比例不高时, 就很难确认该聚合物结构。为此, 本研究将 PGC- MS 和 FT- IR 法结合起来鉴别聚乙烯共混物的组成, 对聚乙烯尼龙共混物进行鉴别的效果令人满意。

## 1 实验部分

### 1. 1 仪 器

HP6890GC/HP5973MSD 气相色谱-质谱联用仪, 北京捷思达仪分析仪器公司 CZ\_100 型裂解进样器; Nicolet 550 II型傅立叶变换红外光谱仪。

### 1. 2 实验条件

**红外光谱仪:** 检测器 DTGS KBr, 背景采集次数 32 次, 样品采集次数 32 次; 制样方法热压成膜法。

**裂解进样器:** 裂解温度 650 °C, 裂解时间 5 s, 样品用量 0.1 mg。

**气相色谱:** 色谱柱 HP\_5MS, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 柱初温 50 °C, 保留 5 min; 以 6 °C/min 程序升温至 280 °C, 保持 15 min; 进样口温度 280 °C; 载气 He; 柱前压 52.3 kPa; 分流比 50: 1。

**质谱:** EI 离子源, 电子能量 70 eV; 扫描范围 15~ 550 u; 四极杆温度 150 °C; 离子源温度 230 °C;

收稿日期: 2003- 04- 25; 修回日期: 2004- 01- 05

作者简介: 王忠友(1970-), 男, 江苏南通人, 工程师, 硕士。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

倍增器电压 1500 V; GC-MS 接口温度 280 °C; 谱库 NIST98。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 光谱解析

图 1 为聚乙烯尼龙共混物的红外光谱图。谱带归属解析如下: 3 302  $\nu$ (NH), 3 082( $\nu$ (CN) 倍频), 2 924  $\nu_{as}$ (—CH<sub>2</sub>—)、2 848  $\nu_s$ (—CH<sub>2</sub>—)、1 641  $\nu$ (C || O), 1 547( $\nu$ (CN) +  $\delta$ (NH)), 1 466  $\delta$ (CH<sub>2</sub>), 1 371  $\delta$ (CH<sub>2</sub>), 1 242  $\nu$ (CN), 723( $\delta$ (NH) 或  $\nu$ (—CH<sub>2</sub>—))。

### 2.2 裂解气相色谱-质谱法结果分析

图 2 为聚乙烯尼龙共混物的裂解气相色谱-质谱总离子色谱图。经计算机谱库检索和人工解析, 共鉴定了 68 个组分, 分别确定了各组分的结构并用面积归一化法测定各组分的相对含量, 结果见表 1。

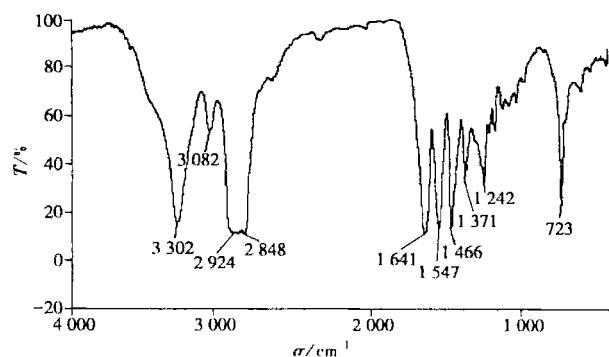


图 1 聚乙烯尼龙共混物红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of blended polyethylene and nylon

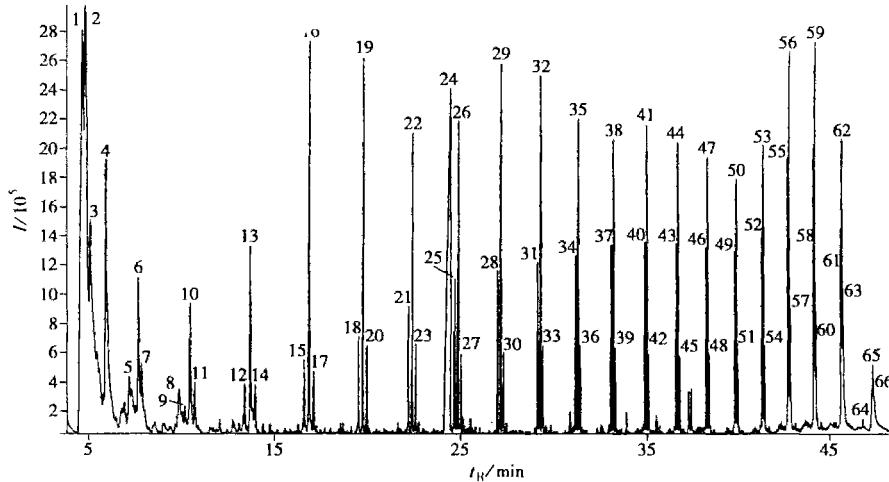


图 2 聚乙烯尼龙共混物裂解色谱-质谱总离子色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of pyrolytic fragments of blended polyethylene and nylon

表 1 聚乙烯尼龙共混物裂解产物的组成及相对含量

Table 1 The composition of pyrolytic products of a blend of polyethylene and nylon

No	Compound	Formula	$M_r$	Relative content/%
1	Ethylene, Propylene(乙烯、丙烯)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	28, 42	8.158
2	Butadiene, 1-Butene(丁二烯、丁烯)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	54, 56	12.390
3	1-Pentene(戊烯)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	6.529
4	1-Hexene(1-己烯)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	5.169
5	Benzene(苯)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	0.777
6	1-Heptene(1-庚烯)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	1.896
7	Heptane(庚烷)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	1.100
8	Tulene(甲苯)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	0.512
9	1, 7-Octadiene(1, 7-辛二烯)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	110	0.161
10	1-Octene(1-辛烯)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1.439
11	Octane(正辛烷)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	0.453
12	1, 8-Nonadiene(1, 8-壬二烯)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	124	0.379
13	1-None(1-壬烯)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	1.548
14	Nonane(正壬烷)	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	0.263
15	1, 9-Decadiene(1, 9-癸二烯)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	0.622
16	1-Decene(1-癸烯)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	2.623
17	Decane(正癸烷)	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	0.352
18	1, 10-Undecadiene(1, 10-十一碳二烯)	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152	0.655

(续表 1)

No	Compound	Formula	$M_r$	Relative content/%
19	1_Undecene(1_十一烯)	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	2.039
20	Undecane(正十一烷)	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	0.446
21	1, 11_Dodecadiene(1, 11_十二碳二烯)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	166	0.674
22	1_Dodecene(1_十二烯)	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168	1.575
23	Dodecane(正十二烷)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	0.538
24	Caprolactam(己内酰胺)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	113	8.629
25	1, 13_Tetradecadiene(1, 13_十四碳二烯)	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	194	0.829
26	1_Tetradecene(1_十四烯)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196	1.578
27	Tetradecane(正十四烷)	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	0.427
28	1, 14_Pentadecadiene(1, 14_十五碳二烯)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	208	0.853
29	1_Pentadecene(1_十五烯)	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210	1.925
30	Pentadecane(正十五烷)	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	0.426
31	1, 15_Hexadecadiene(1, 15_十六碳二烯)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	222	0.863
32	1_Hexadecene(1_十六烯)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224	1.765
33	Hexadecane(正十六碳烷)	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	0.459
34	1, 16_Heptadecadiene(1, 16_十七碳二烯)	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	236	0.958
35	1_Heptadecene(1_十七烯)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	238	1.481
36	Heptadecane(正十七烷)	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	0.452
37	1, 17_Octadecadiene(1, 17_十八碳二烯)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	250	0.889
38	1_Octadecene(1_十八烯)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252	1.370
39	Octadecane(正十八烷)	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.404
40	1, 18_Nonadecadiene(1, 18_十九碳二烯)	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	264	1.084
41	1_Nonadecene(1_十九烯)	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266	1.490
42	Nonadecane(正十九烷)	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	0.450
43	1, 19_Eicosadiene(1, 19_二十碳二烯)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	278	0.922
44	1_Eicosene(1_二十烯)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	280	1.345
45	Eicosane(正二十烷)	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	0.364
46	1, 20_Heneicosadiene(1, 20_二十一碳二烯)	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub>	292	0.893
47	1_Heneicosene(1_二十一烯)	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	294	1.265
48	Heneicosane(正二十一烷)	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	0.392
49	1, 21_Docosadiene(1, 21_二十二碳二烯)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub>	306	0.855
50	1_Docosene(1_二十二烯)	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	308	1.189
51	Docosane(正二十二烷)	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	310	0.454
52	1, 22_Tricosadiene(1, 22_二十三碳二烯)	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub>	320	0.925
53	1_Tricosene(1_二十三烯)	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>	322	1.320
54	Tricosane(正二十三烷)	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	324	0.392
55	1, 23_Tetacosadiene(1, 23_二十四碳二烯)	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub>	334	1.341
56	1_Tetracosene(1_二十四烯)	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	336	1.782
57	Tetracosane(正二十四烷)	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338	0.588
58	1, 24_Pentacosadiene(1, 24_二十五碳二烯)	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub>	348	1.569
59	1_Pentacosene(1_二十五烯)	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	350	1.990
60	Pentacosane(正二十五烷)	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352	0.661
61	1, 25_Hexacosadiene(1, 25_二十六碳二烯)	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub>	362	1.218
62	1_Hexacosene(1_二十六烯)	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>	364	1.703
63	Hexacosane(正二十六烷)	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366	0.469
64	1, 26_Heptacosadiene(1, 26_二十七碳二烯)	C <sub>27</sub> H <sub>52</sub>	376	0.282
65	1_Heptacosene(1_二十七烯)	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub>	378	0.527
66	Heptacosane(正二十七烷)	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380	0.388

## 2.3 讨论

(1) 从红外光谱图分析, 样品的吸收峰基本上表现为聚酰胺的特征吸收峰, 据此可以判断有尼龙组分, 但聚酰胺的具体结构尚不清楚。由于聚乙烯的—CH<sub>2</sub>—吸收峰与聚酰胺中的—CH<sub>2</sub>—吸收峰位置重叠, 不能据此确认聚乙烯的存在。只有 723 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰强度较高, 表明可能存在长链—CH<sub>2</sub>—序列。

(2) 从 PGC-MS 分析结果来看, 样品裂解后主要体现为聚乙烯的特征裂解碎片, 可以判断样品基体中存在聚乙烯。另有一个裂解产物为己内酰胺, 且强度较高。己内酰胺是尼龙 6 的单体组分, 且尼龙 6 的裂解产物主要为己内酰胺, 其它裂解碎片很少, 表明红外光谱分析中出现的聚酰胺为尼龙 6。

(下转第 97 页)

## 2.3 样品测定结果与分析

取不同产地花粉, 每个样品平行3次测定, 结果见表2。

表2 蜂花粉样品测定结果  
Table 2 Results of the determination of flavonoids in bee-pollen ( $n=3$ )

Producing area 产地	Quercetin $m_q / \%$	Kaempferol $m_k / \%$	Isohamnetin $m_i / \%$	Total flavonoids $m_T / \%$	RSD $s / \%$
Huangzhong(湟中)	0.918	0.295	0.081 3	3.25	1.58
Qilian(祁连)	0.949	0.302	0.091 1	3.37	2.89
Qinghai lake(青海湖)	0.917	0.288	0.077 9	3.22	2.54
Average	0.928	0.295	0.083 4	3.28	

测定结果显示, 油菜蜂花粉中的黄酮类化合物经水解后, 主要以槲皮素的形式存在, 约占70%。青海不同地区油菜蜂花粉中总黄酮的含量差异不大, HPLC法测定总黄酮平均含量为3.28%; 将黄酮提取物酸水解后, 测得槲皮素、山柰酚、异鼠李素的平均含量分别为0.928%、0.295%、0.0834%。

参考文献:

- [1] 毛礼米, 王开发. 我国花粉资源应用及其研究进展[J]. 自然杂志, 1998, 20(5): 271- 275.
- [2] 刘凤云, 张 坚, 许子俊, 等. 青海油菜蜂花粉营养成分分析测定[J]. 蜜蜂杂志, 1994, (10): 3- 6.
- [3] 潘建国, 段 怡, 吴惠勤, 等. 油菜蜂花粉中脂肪酸的GC-MS分析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1): 73- 75.
- [4] 彭永芳, 杨昌红. 油菜花粉的化学成分分析[J]. 分析测试学报, 1998, 17(4): 34- 36.
- [5] 王 玮, 王 琳. 黄酮类化合物的研究进展[J]. 沈阳医学院学报, 2002, 4(2): 115- 119.
- [6] 吴惠勤, 程 青, 张桂英, 等. 南雄银杏叶中银杏黄酮含量的HPLC测定[J]. 分析测试学报, 2001, 20(6): 53- 54.
- [7] 王 帆, 胡小钟, 匡建军, 等. 高效液相色谱法检测保健食品中大豆异黄酮含量[J]. 分析测试学报, 2003, 22(6): 66- 69.
- [8] 陈 钧, 猪股宏, 新井邦夫. 定量分析银杏黄酮甙的水解反应条件[J]. 分析化学, 2001, 29(4): 450- 452.
- [9] 吴晓明, 殷斌志. 黄酮类化合物的测定方法[J]. 药物分析杂志, 2001, 21(2): 138- 141.

(上接第94页)

(3) 结合红外光谱和裂解气相色谱-质谱的信息进行判断, 样品应为聚乙烯和尼龙6的混合物。

## 3 结 论

PGC-MS和FT-IR法鉴定聚乙烯共混物各有所长, 将PGC-MS和FT-IR法结合起来, 信息相互补充, 互为佐证, 可以避免出现共混物组分漏检的情况, 得到准确的结果。

参考文献:

- [1] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社, 1989. 178- 180.
- [2] 薛 奇. 高分子结构研究中的光谱方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984. 36- 58.
- [3] 汪昆华, 罗穿秋, 周 哟. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991. 31- 48.
- [4] 拓殖新, 大谷肇. 高分子裂解色谱原理与高分子裂解谱图集[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 210- 222.
- [5] 吴惠勤, 黄 芳, 林晓珊. 鉴别聚乙烯和乙烯-辛烯共聚物的PGC-MS法[J]. 分析测试学报, 2002, 21: 39- 41.