

# 不同氛围下绿原酸的热解行为及其裂解产物 中苯酚含量分布规律研究

卢岚<sup>1,2</sup>, 杨柳<sup>1\*</sup>, 吴亿勤<sup>1</sup>, 杨继<sup>1,3</sup>, 李劲峰<sup>1,2</sup>, 孟昭宇<sup>1</sup>, 牟定荣<sup>1</sup>

(1. 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南 玉溪 653100; 2. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224; 3. 云南大学 化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

**摘要:** 采用热重分析法(TGA)及在线裂解气相色谱-质谱联用仪(Py/GC-MS)研究了烟草中绿原酸在不同氛围下的热解行为及其含量分布规律。先用TGA确定了绿原酸在氮气氛围中的主要热失重区间, 选取4个典型的温度点, 再结合卷烟在高温燃烧区的3个温度点, 分别在惰性(氦气)和有氧(含9%氧气的氮氧混合气)氛围中进行热裂解实验, 对裂解产物进行定性和半定量分析。结果表明, 裂解氛围对各温度段生成的裂解产物种类影响不明显, 随着裂解温度的升高, 有氧氛围下的裂解产物种类略有增加, 但不同氛围下主要裂解产物的相对含量变化不大。除在300℃有氧氛围下, 裂解产物中苯酚的含量仅次于乙酸外, 其它温度下苯酚的含量均为最高。为研究苯酚在各温度段的含量分布规律, 将绿原酸的主失重区间(180~610℃)按每隔100℃划分为5个温度段, 用10 mL 1%的醋酸水溶液吸收热重逸出气体中的苯酚, 并用高效液相色谱(HPLC)进行检测。结果表明, 苯酚的生成量在350~450℃达最大值。实验证实了绿原酸的主要裂解产物为苯酚, 且苯酚的生成量随温度的变化而有所不同, 可为分析卷烟燃烧过程中烟草成分的热解行为提供参考。

**关键词:** 绿原酸; 热裂解/气相色谱-质谱法; 热重; 苯酚

中图分类号: O657.63; S482.84 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)09-0983-07

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.09.006

## Investigation on Thermal Decomposition Behaviors of Chlorogenic Acid at Different Atmospheres and Content Distribution of Phenol in Its Pyrolysis Products

LU Lan<sup>1,2</sup>, YANG Liu<sup>1\*</sup>, WU Yi-qin<sup>1</sup>, YANG Ji<sup>1,3</sup>, LI Jin-feng<sup>1,2</sup>, MENG Zhao-yu<sup>1</sup>, MOU Ding-rong<sup>1</sup>

(1. Technology Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi 653100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China; 3. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** The thermal decomposition behaviors of chlorogenic acid at different atmospheres and the content distribution of phenol in its pyrolysis products were investigated by thermogravimetry (TGA) and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py/GC-MS). The major mass loss temperature zone was obtained by thermal gravimetric analysis at nitrogen atmosphere, and the pyrolysis reaction of chlorogenic acid was investigated under inert (helium) and aerobic atmospheres (the nitrogen-oxygen mixture containing 9% oxygen), respectively, at four typical temperature points selected from the major mass loss temperature zone, together with the other three points chosen from the high temperature combustion zone when a cigarette was ignited. The results indicated that the pyrolysis product in the presence of helium or nitrogen-oxygen mixture did not show any significant difference, but the product sorts in nitrogen-oxygen mixture were a few more than those in helium with the increase of temperature. The relative content of the main pyrolysis product, phenol did not change specially except at 300℃ and aerobic atmosphere. The major mass loss temperature zone was divided into five temperature ranges by an interval of 100℃. In each temperature range, the evolved gas was absorbed by 10 mL 1% acetic acid solution and then analyzed by HPLC. The results indicated that the main pyrolysis product of chlorogenic acid was phenol. Furthermore, the pyrolysis content of

收稿日期: 2011-04-11; 修回日期: 2011-05-08

\* 通讯作者: 杨柳, 博士, 高级工程师, 研究方向: 烟草化学, Tel: 0877-2965142, E-mail: liuyang929@126.com

phenol changed with the variation of the temperature. This study provided a reference for the analysis of pyrolysis of tobacco ingredients in cigarette burning.

**Key words:** chlorogenic acid; pyrolysis/GC-MS; thermogravimetry; phenol

绿原酸(Chlorogenic acid, CGA)广泛存在于植物界中,具有利胆、抗菌、抗病毒、降血压、增高白细胞及兴奋中枢神经系统等药理作用,是保健品、食品、药品及化妆品等工业的重要原料<sup>[1-2]</sup>。绿原酸作为烟草中含量最高的单宁类多酚化合物,对烟草的生理生化代谢及烟叶色泽、烟气香味和烟气生理强度等有重要影响,是烟叶产品中的重要香气前体物,其降解物可增加烟草的香气量,对改善烟草制品的品质具有重要作用<sup>[3]</sup>。目前关于绿原酸的研究,主要集中于其在废烟叶中的提取、分离与检测<sup>[4-6]</sup>以及裂解条件对裂解产物分布的影响<sup>[7]</sup>、单个温度点下的裂解产物分析<sup>[8]</sup>,但未见热重分析法(TGA)结合在线裂解/气相色谱-质谱联用技术(Py/GC-MS)对绿原酸在不同温度点的热解研究。Torikai等<sup>[9]</sup>在研究烟气中裂解产物的形成规律时发现,某些产物的生成与裂解氛围有关。近年来已有在有氧条件下进行烟草组分裂解研究的报道<sup>[10-12]</sup>。

Py/GC-MS已广泛应用于单体添加剂、烟草中主要化学组分的裂解机理<sup>[13]</sup>、转移规律的研究<sup>[14]</sup>,是一种有效的卷烟燃烧模拟技术。但Py/GC-MS仅提供样品在特定温度的裂解信息,难以反映整个升温过程中样品的热解行为及其逸出产物的连续变化情况。而热重分析法通过程序升温可提供温度连续变化的热解条件<sup>[15-16]</sup>,结合化学反应动力学,适用于烟草热解条件的模拟。本文有效结合这两种技术,将绿原酸分别于惰性(氮气)和有氧(含9%氧气的氮氧混合气)氛围中进行不同温度下的裂解实验,探讨了不同氛围下绿原酸的热解行为及其裂解产物中苯酚含量的分布规律。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Clarus 500 气相色谱-质谱联用仪(美国 Perkin-Elmer 公司); CDS5200 热裂解仪(美国 CDS 公司); Pyris Diamond TG/DTA 型热重/差热综合热分析仪; Agilent 1100 高效液相色谱仪(HPLC); 绿原酸(纯度不低于95%,美国 Sigma-Aldrich 公司)。

### 1.2 热重实验吸收装置

自行设计的热重与吸收瓶联用装置见图1,在热重炉体出口处接1根约10 cm长的不锈钢管,以避免吸收瓶上的橡皮管与炉体出口处高温铜管直接相连而使橡皮管熔化。热解逸出气体在载气的带动下通过不锈钢管进入吸收瓶。

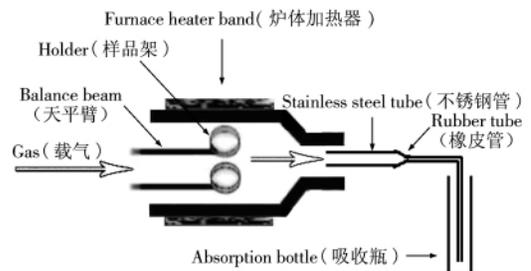


图1 热重与吸收瓶联用装置

Fig. 1 Schematic diagram of the device coupling thermogravimetry with absorption bottle

### 1.3 实验条件

**1.3.1 热裂解条件** 裂解器附件初始温度 50 °C, 终温 250 °C, 保持 4 min。裂解丝初始温度 300 °C, 保持 5 s, 并以 30 °C/s 分别升至 400、500、600、700、800、900 °C, 各保持 5 s。吸附条件: 吸附温度 50 °C, 脱附温度 275 °C。脱附时间为 4 min, 传输线和炉温均为 275 °C, 裂解氛围为惰性或有氧氛围。

**1.3.2 热重条件** 热天平灵敏度 1 μg, 炉体温度控制在室温 ~ 1 000 °C, 载气为氮气, 空坩埚作为参比物。

**1.3.3 气相色谱条件** PE1701 中等极性毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度 250 °C, 载气 He(纯度 99.999%), 流速 1 mL/min, 分流比 100:1。升温程序: 40 °C 保持 3 min, 以 10 °C/min 升至 240 °C 后, 再以 20 °C/min 升至 280 °C, 保持 5 min。

**1.3.4 质谱条件** 传输线温度 280 °C; 电子轰击离子源(EI), 温度 200 °C; 电子能量 70 eV; 扫描范围 40~400 u。

**1.3.5 高效液相色谱条件** 根据 YC/T 255-2008 中的高效液相色谱条件测定<sup>[17]</sup>。

## 1.4 实验方法

1.4.1 Py/GC-MS 分析 称取 0.2 mg 绿原酸于热裂解石英玻璃管中部, 两端用少许石英棉堵塞以防止样品被载气带出, 然后将石英玻璃管装入热裂解仪中。裂解产物经传输线进入 GC-MS 进样口进行在线分析。

1.4.2 热重分析 准确称取  $(5.00 \pm 0.05)$  mg 绿原酸样品于热重铂坩埚内, 初始温度 50 °C, 以 10 °C/min 升至 800 °C, 裂解氛围为氮气, 载气流速  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4.3 逸出组分吸收 热重程序升温过程中, 绿原酸热解的逸出组分含量随温度的升高而不断变化, 为获得逸出组分苯酚在各温度段的连续变化信息, 设计了划分稳定段连续吸收法, 即将整个热解过程按温度划分为若干连续的温度段, 利用联用装置逐段吸收热解产物中的苯酚。

1.4.4 逸出组分检测 各温度段的热解产物吸收完成后, 用 HPLC 进行检测, 并在相同条件下用苯酚标准品对其定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热失重分析

温度是影响热解产物的重要因素之一。通过对绿原酸进行热分析实验, 得出了绿原酸的主要热失重区间。在 10 °C/min 升温速率下, 氮气氛围中绿原酸的热失重 (TG) 和微商热重 (DTG) 曲线图见图 2。结合图 2 中两条曲线可以得出, 随着温度的升高, 绿原酸热裂解经历了 3 个不同阶段。第 1 阶段为 50 ~ 127 °C, 发生了微量的热失重, 该阶段是绿原酸所含自由水损失的过程, 此质量损失称为样品的含水率。第 2 阶段为 180 ~ 610 °C, 此区域为绿原酸热失重的主要阶段, 绿原酸受热后分解生成小分子气体和大分子的可冷凝挥发性成分而造成明显热失重, 且在 314 °C 时失重速率达最大。第 3 阶段为 610 °C 之后, 此区域绿原酸的分解非常缓慢, 质量损失较小。

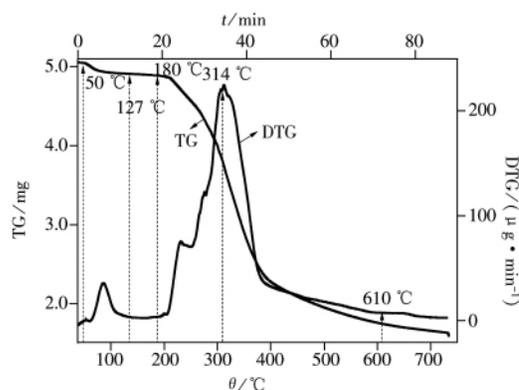


图 2 绿原酸的热重和微商热重曲线图  
Fig. 2 Thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves of chlorogenic acid

### 2.2 热裂解温度的选取

在典型的卷烟燃烧过程中, 其燃烧中心处于无氧的裂解状态, 温度通常为 700 ~ 900 °C, 裂解区温度为 400 ~ 700 °C, 靠近抽吸端的蒸馏区温度一般低于 400 °C<sup>[18]</sup>, 结合热重分析得出的绿原酸主要失重区间为 180 ~ 610 °C, 最终选取 300、400、500、600、700、800、900 °C 7 个温度点对绿原酸进行热裂解研究。

### 2.3 不同裂解氛围及温度对裂解产物的影响

Baker 等<sup>[18]</sup>在对挥发性物质单体进行卷烟模拟燃烧时, 选择裂解氛围为含氧 9% 的氮氧混合气, 所得结果与卷烟的真实燃烧过程最接近, 故本文选取氮气和含 9% 氧气的氮氧混合气 2 类气体, 分别代表惰性和有氧两种氛围。图 3 为绿原酸分别在惰性和有氧氛围下 300、600、900 °C 时的总离子流色谱图 (TIC 图)。由图可知, 绿原酸在不同氛围下裂解得到的总离子流色谱图差别不大; 两种氛围下绿原酸的裂解产物总离子流色谱图均随着裂解温度的升高而变得复杂, 从 300 °C 到 600 °C 的变化尤为明显。

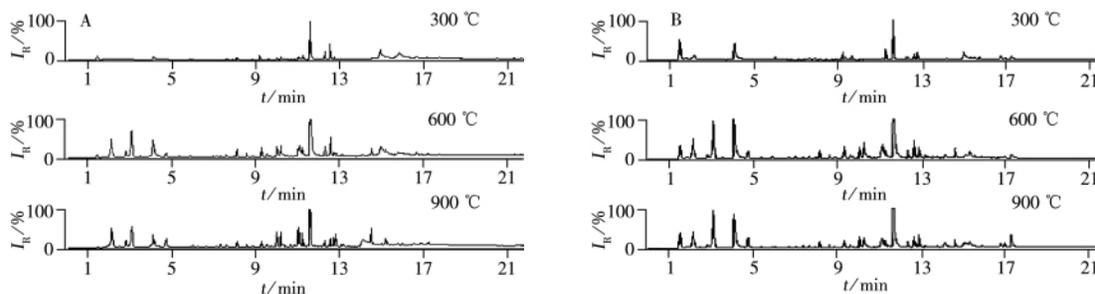


图 3 惰性 (A) 与有氧 (B) 氛围下绿原酸在不同温度下的总离子流色谱图  
Fig. 3 Total ion chromatograms of chlorogenic acid under inert atmosphere (A) and aerobic atmosphere (B) at different temperatures

用 Nist2008 和 Wiley7 标准数据谱库,对绿原酸在两种氛围下 300、400、500、600、700、800、900 °C 的热裂解产物进行定性和半定量分析,各化合物的相对含量用总峰面积归一化后各自峰面积的相对百分比表示(见表 1)。结果表明,绿原酸在不同裂解条件下的主要裂解产物为苯酚、苯二酚、苯、乙酸等化合物,同时也生成了正辛醛、壬醛、1,2-环己酮、甲基丙烯酸乙酯等香味化合物。随温度以及裂解氛围的不同,这些物质的相对含量有所差异,且低温时裂解产物的种类较少,而高温时的种类较多。

表 1 不同氛围和裂解温度下绿原酸裂解产物的相对含量  
Table 1 Relative content of chlorogenic acid pyrolysates under different atmospheres and temperatures *w*/%

No.	Compound	He							9% O <sub>2</sub> + 91% N <sub>2</sub>						
		300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
1	Acetaldehyde(乙醛)	0.84													
2	1,3-Cyclopentadiene(1,3-环戊二烯)		3.50	4.01	4.64	4.73	6.10	5.65			3.83	4.22	4.39	3.73	4.32
3	Ethyl vinyl ether(乙烯基乙醚)	2.20													
4	3-Methyl-2-butanone(3-甲基-2-丁酮)				1.29	0.84	1.67								
5	Benzene(苯)	1.24	5.99	8.33	6.61	9.89	5.92	5.14	2.96	3.71	7.84	7.64	8.54	7.47	8.88
6	Cyclobutanol(环丁醇)										0.22	0.26	0.26		
7	Acetic acid(乙酸)	5.04	4.56	4.88	5.31	5.32	4.10	3.91	30.14	22.51	9.82	9.96	10.10	7.77	8.61
8	Vinyl formate(甲酸乙烯酯)	0.96													
9	Toluene(甲苯)			0.60	0.93	2.57	2.20	2.16				1.34	2.06	1.92	2.26
10	Malonic acid(丙二酸)														0.04
11	3-Methyl-3-buten-2-one(3-甲基-3-丁烯-2-酮)				0.29	0.22									
12	Isobutyric acid(异丁酸)										0.28	0.29	0.25	0.19	0.20
13	Aldol(3-羟基丁醛)		0.41	0.40	0.29	0.31								0.28	0.34
14	Caproaldehyde(正己醛)						0.16	0.31	1.99	1.21	0.26	0.14	0.13	0.10	0.15
15	Ethylbenzene(乙基苯)					0.11									
16	<i>p</i> -Xylene(对二甲苯)					0.23	0.13	0.09				0.16	0.22	0.20	0.26
17	Vinyl methacrylate(甲基丙烯酸乙酯)		0.18	0.21	0.15	0.23	0.13	0.09			0.26	0.22	0.21	0.15	0.15
18	Styrene(苯乙烯)														0.29
19	Propylmalonic acid(丙基丙二酸)								0.12	0.10					
20	2-Cyclopentenone(2-环戊烯酮)						0.50	0.58							
21	Furfural(糠醛)	0.62	1.57								0.88				
22	Heptaldehyde(庚醛)	0.20							1.09	0.73	0.11	0.10	0.10	0.06	0.11
23	1-Methyl-1-cyclohexene(1-甲基-1-环己烯)			0.11	0.08	0.12	0.07				0.07	0.07	0.07		
24	Cycloheptene(环庚烯)			1.19	1.10	1.18	0.88	0.79			0.94	0.98	0.99	0.91	0.97
25	Tetrahydrofurfuryl alcohol(四氢糠醇)										0.11				
26	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one(甲基环戊烯醇酮)		0.32	0.53	0.67	0.57					0.15	0.45	0.55	0.50	0.45
27	Glutaraldehyde(戊二醛)								0.46	0.17					
28	( <i>E</i> , <i>E</i> )-2,4-hexadienal(( <i>E</i> , <i>E</i> )-2,4-己二烯醛)					0.29	0.17				0.25	0.22	0.21	0.23	0.22
29	1,4-Benzoquinone(苯醌)	2.36	0.41	0.29	0.18	0.15	0.14	0.12	4.24	3.02	0.39	0.26	0.26	0.27	0.23
30	2-Cyclohexen-1-one(2-环己烯-1-酮)		0.33	1.33	1.01	1.12	0.70	0.55			1.39	1.32	1.23	1.10	0.95
31	Maleic anhydride(顺丁烯二酸酐)								1.11	1.19					
32	Benzoquinone(苯甲醌)													0.58	0.56
33	Octanal(正辛醛)	0.29	0.31	0.30	0.35	0.37	0.38	0.44	1.79	1.05	0.41	0.33	0.26	0.28	0.10
34	1-Methyl-2-cyclopenten-1-one(1-甲基-2-环戊烯-1-酮)												0.32	0.33	0.34
35	4-Pentenal(4-戊烯醛)	1.16	3.05	1.59	1.43	1.52	2.29	1.94			1.61	1.27	1.32	1.46	1.48

(续表 1)

w/%

No.	Compound	He								9% O <sub>2</sub> + 91% N <sub>2</sub>							
		300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C		
36	<i>trans</i> -1, 2-Cyclopentanediol (反-1, 2-环戊二醇)								0.60								
37	1, 2-Cyclohexanedione (1, 2-环己酮)		3.00	2.28	1.88	2.51	2.64	2.29	2.94	2.25	2.24	2.13	1.95	1.36	1.63		
38	2-Methylcyclohexanone (2-甲基环己酮)		6.72	5.21	4.12	3.82	2.66	1.94		3.67	4.15	3.89	3.53	3.68	3.04		
39	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one (2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮)						2.14	2.12									
40	1-Nonanal (壬醛)	1.86	1.40	1.43	1.45	0.82	0.62	1.03	7.98	4.63	1.38	1.31	1.11	0.77	1.16		
41	Phenol (苯酚)	35.87	53.12	59.72	57.69	55.05	47.55	49.29	19.58	33.96	52.39	52.03	49.95	51.13	51.42		
42	<i>m</i> -Cresyl acetate (乙酸间甲苯酯)					0.78	1.07	0.71						0.48	0.80		
43	Naphthalene (萘)							0.11									
44	Decanal (葵醛)	0.82	0.65	0.18	0.42	0.51	0.54	0.72		1.53	0.24	0.26	0.24	0.28	0.27		
45	<i>p</i> -Cresol (4-甲基苯酚)					1.54	1.66	1.39				1.73	2.17	1.78	1.56		
46	2-Octene (2-辛烯)						0.49	0.53									
47	<i>trans</i> -2-Decenal (反式-2-葵烯醛)										1.13						
48	Cinnamaldehyde (肉桂醛)												1.07	0.71	1.25		
49	3-Ethylphenol (3-乙基苯酚)					0.49											
50	Benzoic acid (苯甲酸)						3.92	4.65									
51	Undecanal (十一醛)									0.38							
52	2-Coumaranone (2-氯杀鼠灵酮)		1.24	1.45	1.11	1.59	2.25	2.11			1.08	1.45	1.21	1.12	1.11		
53	Biphenyl (联苯)						0.24	0.33									
54	Pyrocatechol (邻苯二酚)	22.20															
55	Phthalic anhydride (苯酐)									0.21							
56	1, 4-Hydroquinone (1, 4-苯二酚)								3.84	2.07	1.38	1.00	1.42	1.00	2.02		

在惰性氛围中, 300 °C 时的主要裂解产物为苯酚、邻苯二酚、乙酸等; 600 °C 时的主要产物为苯酚、乙酸、2-甲基环己酮等; 900 °C 时的主要产物为苯酚、苯、苯甲酸等。比较各温度点的裂解产物可知, 3 个温度点的主要产物均为苯酚, 其相对含量分别为 35.87%、57.69%、49.29%。另外, 300 °C 时裂解产物中数量相对较多的为醛类、苯系物, 600 °C 时为醛类、苯系物、烯烃类以及酮类物质, 900 °C 时的裂解产物与 600 °C 时的类似, 仅增加了几种苯及其同系物。

有氧氛围中, 300 °C 时的主要裂解产物为乙酸、苯酚以及壬醛等; 600 °C 时, 主要产物为苯酚、乙酸、苯等; 900 °C 时主要产物为苯酚、乙酸、苯等。3 个温度点苯酚的相对含量分别为 19.58%、52.03%、51.42%, 除 300 °C 时苯酚的相对含量仅次于乙酸外, 600 °C 和 900 °C 时均为最大。另外, 300 °C 时的主要裂解产物中数量较多的为醛类、酸类以及苯系物; 600 °C 时为醛类、苯系物、酮类以及酸类; 900 °C 时裂解产物类似于 600 °C, 只是酮类和苯及其同系物略有增加。

上述研究结果表明, 裂解氛围对绿原酸裂解产物的种类影响不明显, 仅在 600 °C 和 900 °C 时, 有氧氛围下的裂解产物略多于惰性氛围, 说明高温下氧气的引入在一定程度上可加剧绿原酸的裂解反应。

#### 2.4 各温度段裂解产物中苯酚含量的分布规律

在绿原酸各温度段的裂解产物中, 除 300 °C 时有氧氛围下裂解产物中相对含量最高的物质为乙酸外, 其余均为苯酚。为获得绿原酸在各温度段的含量分布规律, 同时兼顾 Py/GC-MS 实验时绿原酸主失重区所选取的温度点, 每隔 100 °C 将主失重区间 180~610 °C 划分为 150~250、250~350、350~450、450~550、550~650 °C 5 个温度段, 用 10 mL 1% 的醋酸水溶液进行吸收。并对每个温度段苯酚的生成量进行测定, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 苯酚的生成量按 5 个温度段呈正态曲线分布。在 150~250 °C 区间, 苯酚的含量较低, 绿原酸的裂解不剧烈; 随着温度的升高, 苯酚的生成量逐渐变大, 在 350~450 °C 之间生成量达到

最大,与热失重实验得出的 314 °C 时失重速率最大的结论相符;在随后的 2 个温度段内,苯酚的生成量逐渐降低,且在 550 ~ 650 °C 时出现一平台,说明绿原酸热解已接近完全。该结论与绿原酸的热失重曲线较一致。结合 Py/GC - MS 结果,有效说明了绿原酸的主要裂解产物为苯酚,且苯酚的生成量在 350 ~ 450 °C 时达最大。

## 2.5 裂解产物相对含量的不确定度

在不同氛围下,分别考察了绿原酸在 300、600、900 °C<sup>[17]</sup> 时的裂解反应,做 3 次平行。选取裂解产物中的苯、乙酸、苯醌、苯酚、正辛醛,考察裂解产物相对含量的不确定度。计算公式:

相对含量重复性不确定度:  $u(\%) = s/\sqrt{n}$ ; 相对含量重复性相对不确定度:  $u_{rel}(\%) = u(\%) / \bar{X}$ 。其中:  $s$  为相同条件下独立重复实验的标准偏差;  $n$  为相同条件下独立重复实验的次数;  $\bar{X}$  为相同条件下独立重复实验的平均值。计算结果如表 2 所示。由表可知,上述 5 种裂解产物 3 次裂解所得到的相对含量不确定度最大值为 0.014 0,表明该实验数据比较可靠。

表 2 裂解产物在不同温度不同氛围下的相对不确定度计算

Table 2 Relative uncertainties of pyrolysates under different atmospheres and temperatures ( $n = 3$ )

Pyrolysis compound (热解产物)	He			9% O <sub>2</sub> + 91% N <sub>2</sub>		
	300 °C	600 °C	900 °C	300 °C	600 °C	900 °C
Benzene (苯)	0.006 2	0.007 0	0.005 7	0.014 0	0.008 4	0.006 1
Acetic acid (乙酸)	0.012 3	0.005 1	0.007 6	0.011 2	0.007 7	0.007 6
1, 4-Benzoquinone (苯醌)	0.005 6	0.005 3	0.011 4	0.006 7	0.007 3	0.008 5
Phenol (苯酚)	0.011 1	0.007 8	0.011 7	0.005 7	0.006 3	0.007 4
Octanal (辛醛)	0.006 4	0.009 4	0.010 7	0.005 9	0.001 0	0.008 0

## 3 结 论

本文应用热重分析法(TGA)结合在线 Py/GC - MS 法对绿原酸的热解行为进行了研究,实验结果表明:裂解氛围对裂解产物种类的影响较小,随着裂解温度的升高,有氧氛围下裂解产物的种类略有增加,说明氧气的引入在一定程度上加剧了绿原酸的裂解反应;裂解氛围对各温度段的主要裂解产物影响不明显,除在有氧氛围下 300 °C 时,裂解产物中苯酚的相对含量仅次于乙酸外,其余条件下苯酚的相对含量均最大,表明绿原酸最主要的裂解产物为苯酚。通过用 10 mL 1% 的醋酸水溶液对绿原酸热重逸出气体中的苯酚进行吸收,HPLC 检测发现,苯酚的生成量在 350 ~ 450 °C 达到最大。通过以上 2 种热解分析方法,有效说明了绿原酸为苯酚的热解前体物质。

### 参考文献:

- [1] Hu X Y, Qu B Y. *J. Cellulose. Sci. Technol.* (胡晓燕,曲波音. 纤维素科学与技术), **1998**, 6(4): 55 - 64.
- [2] Ma X, Cha K W, Wang R M, Jia S R. *Amino Acids and Biotic Resources* (马霞,蔡可文,王瑞明,贾世儒. 氨基酸和生物资源), **2004**, 26(4): 27 - 29.
- [3] Li Y J, Liu Y H, Wu Y P, Shi J L, Pang T, Kong G H. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* (李应金,刘彦红,吴玉萍,师君丽,逢涛,孔光辉. 光谱实验室), **2010**, 27(6): 2396 - 2401.
- [4] Wang H Y, Zhang S H, Zhao M M, Li T Q. *Mod. Food Sci. Technol.* (王海燕,张仕华,赵谋明,李同泉. 现代食品科技), **2008**, 24(3): 233 - 236.
- [5] Ai X L, Wang H X, Zhu S. *J. Henan Univ. Technol. : Nat. Sci. Ed.* (艾心灵,王洪新,朱松. 河南工业大学学报:自然科学版), **2006**, 27(6): 39 - 42.
- [6] Peng X H, Yi J H, Zhou Q M, Yang D X. *Acta. Tabacaria. Sin.* (彭新辉,易建华,周清明,杨丁秀. 中国烟草学报), **2006**, 12(4): 52 - 57.
- [7] Sharma R K, Fisher T S, Hajaligol M R. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2002**, 62(2): 281 - 296.
- [8] Zane A, Wender S H. *Tob. Sci.*, **1963**, 7: 21.

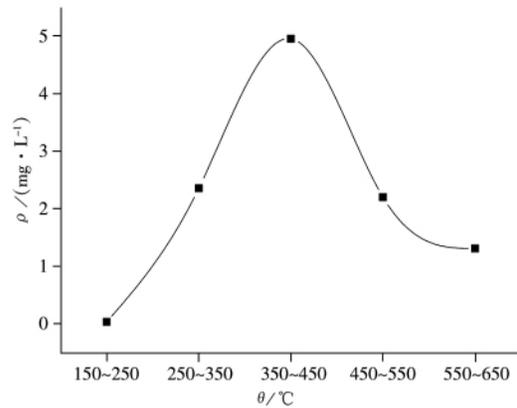


图 4 各温度段收集到的苯酚含量趋势图  
Fig. 4 Content tendency of phenol in each temperature range

- [9] Torikai K, Yishida S, Takahashi H. *Food Chem. Toxicol.*, **2004**, 42(9): 1409 - 1417.
- [10] Yang Z W, Xie G, Wang B X, Hou Y, Yang Y, Xu J C, Yang Y, Wang Y. *Chin. J. Chromatogr.* (杨祖伟, 谢刚, 王保兴, 侯英, 杨勇, 徐济仓, 杨燕, 王玉. 色谱), **2006**, 24(6): 611 - 614.
- [11] Baker R R, Bishop L J. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2005**, 74(1/2): 145 - 170.
- [12] Kong H H, Lu H, Chen C L, Zhou H Y, Zhou R. *J. Instrum. Anal.* (孔浩辉, 鲁虹, 陈翠玲, 周海云, 周榕. 分析测试学报), **2010**, 29(6): 612 - 616.
- [13] Wu Y Q, Yang L, Liu F, Miao M M, Zhu H Y. *Chin. J. Anal. Chem.* (吴亿勤, 杨柳, 刘芳, 缪明明, 朱洪友. 分析化学), **2007**, 35(7): 1035 - 1038.
- [14] Stotesbury S J, Willoughby L J, Willoughby A C. *Beitr. Tabakforsch. Int.*, **2000**, 19(2): 55 - 64.
- [15] Lu C W, Xi T G. *Thermal analysis—mass spectrometry*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Literature Press (陆昌伟, 奚同庚. 热分析质谱法. 上海: 上海科学技术文献出版社), **2002**: 155 - 175.
- [16] Paulik F, Paulik J, Arnold M. *J. Therm. Anal.*, **1983**, 27: 416 - 426.
- [17] YC/T 255 - 2008. Cigarettes - Determination of major phenolic compounds in mainstream cigarette smoke—High performance liquid chromatographic method(卷烟 主流烟气中主要酚类化合物的测定 高效液相色谱法).
- [18] Baker R R, Bishop L J. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2004**, 71: 223 - 311.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

### 《冶金分析》2012 年征订启事

国内统一刊号: CN11 - 2030/TF

国际 CODEN: YEFEET

国外代号: 1579M

国际标准刊号: ISSN1000 - 7571

邮发代号: 82 - 157

京海工商广字第 8024 号

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司(钢铁研究总院)和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自 1981 年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》90 年代初期就为美国工程索引 EI 数据库收录,目前被美国《化学文摘》、美国《化学文摘》2009 年引文频次最高的 1000 种期刊表(即千刊表)、美国《剑桥科学文摘》、《日本科学技术振兴机构数据库》、英国《皇家化学学会系列文摘》之《质谱学通讯(增补)》、荷兰《文摘与引文数据库》、美国《乌利希期刊指南》等国际检索系统收录。同时,《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会(ICASI)的支持下,一批国外知名专家担任本刊编委。本刊将致力于以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

《冶金分析》为月刊,大 16 开,单期页码为 80 页,定价 15.00 元,全年 12 期,180.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

地址: 北京海淀区学院南路 76 号, 邮编: 100081

网址: <http://journal.yejinfenxi.cn>, 电话/传真: 010 - 62182398/8330/1064

E-mail: [yjfx@analysis.org.cn](mailto:yjfx@analysis.org.cn); [yejinfenxi@ncschina.com](mailto:yejinfenxi@ncschina.com)