

热重/差热分析-固相微萃取-气相色谱- 质谱联用系统的建立与应用

朱文辉² 杨柳^{* 2} 杨红燕^{2 3} 吴亿勤² 董学畅¹ 缪明明⁴

¹(云南民族大学化学与生物技术学院,昆明 650031) ²(红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心,玉溪 653100)

³(云南大学化学科学与工程学院,昆明 650091) ⁴(云南烟草科学研究院,昆明 650106)

摘 要 根据非平衡态固相微萃取理论,建立了热重/差热分析-固相微萃取-气相色谱-质谱联用系统,并按照划分温度段取样的方法,将其应用于原儿茶醛热解行为的研究,以验证联用系统的可靠性和分析方法的可行性。采用此系统,在 10 °C/min 升温速率、200 mL/min 氦气流速条件下,在 140 ~ 380 °C 温度范围内监测并分析了原儿茶醛的 10 种热解逸出产物的含量变化和原儿茶醛本体的迁移情况。结果表明,此联用系统在分析复杂组分逸出行为方面有明显优势;根据热解产物色谱峰面积计算得到的联用系统相对标准偏差($n=5$)小于 10%,证明此联用系统具有较高的可靠性,能够用于热解行为的研究。

关键词 热重/差热分析;固相微萃取;气相色谱-质谱;热解行为;原儿茶醛

1 引言

热重/差热分析法(TG/DTA)是应用热天平在程序控制温度下,测量物质质量与温度关系的热分析技术,已广泛应用于诸多领域。将热分析仪与其它检测系统联用,结合各自的特点和功能,扩大分析内容,是热分析仪器的发展趋势。目前普遍使用热重-傅立叶变换红外联用(TG-FTIR)和热重-质谱联用(TG-MS),主要用于热分析仪的逸出组分分析。但 TG-FTIR 不适用于鉴定具有相同官能团特征的复杂有机物^[1~3];而 TG-MS 尚未完全解决样品在热分解过程中同时逸出复杂组分的重叠质谱峰解析^[4~7]。上述问题制约了热分析联用技术的发展与应用,需组建建立一种能够分析复杂逸出组分的联用装置,以弥补现有热分析技术的不足。

固相微萃取(SPME)是一种集萃取、浓缩、解吸、进样于一体的样品前处理技术,已在环保、医药、食品、香料等领域得到广泛应用^[8~10]。将 SPME 应用于热分析仪逸出组分分析的研究尚未见报道。本研究基于 SPME 非平衡态吸附理论^[11~13],设计了可吸附热分析仪逸出组分的联结装置,结合气相色谱-质谱法,建立了热重/差热分析-固相微萃取-气相色谱-质谱(TG/DTA-SPME-GC-MS)联用系统。采用划分温度段取样的方法,分析原儿茶醛(丹参等中草药中的活性成分)的热解行为,以验证此联用系统的可靠性和分析方法的可行性,为热分析仪逸出组分分析提供了新的研究手段和方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Pyris Diamond TG/DTA 型热重/差热综合热分析仪,外部温度控制单元(日本 SII 公司);AutoSystem XL 型气相色谱-TurboMass Gold MS 型质谱联用仪(美国 Perkin Elmer 公司);100 μ m 聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane,PDMS)商用萃取头,固相微萃取手柄(美国 Supelco 公司)。原儿茶醛(Protocatechuic aldehyde,纯度 $\geq 99.5\%$,华宝公司)。

2.2 TG/DTA-SPME-GC-MS 联用系统的建立

SPME-GC-MS 联用技术发展至今已经比较成熟,而建立 TG/DTA-SPME-GC-MS 联用系统的关键在于热分析仪与固相微萃取装置的联结。

2009-07-21 收稿;2009-11-12 接受

* E-mail: liuyang929@126.com

自行设计的联结装置如图 1 所示,出口加热带温度由热分析仪自带的外部温度控制单元调节,温度控在室温至 300 °C 范围内;将炉体出口通过金属转接头与内径 3 mm 的不锈钢管连接;不锈钢管外部加套保温层,其上端出口带有螺纹并能与手动固相微萃取装置紧密契合。在靠近不锈钢管末端位置设有排气孔;调节固相微萃取装置的高度,使其萃取头伸出后全部位于不锈钢管保温层中,不与管壁接触。

在炉体未加热、出口加热带保持 300 °C,测得萃取头位置的温度为 31 °C,炉内样品架的温度为 45 °C(室温由空调控制,恒定 23 °C);在炉体出口未加热、炉体于 1000 °C 保持 1 h 的条件下,测得萃取头位置的温度为室温。在出口加热带保持 300 °C 的条件下,萃取温度恒定为 31 °C,而不会受到炉体升温的影响,保证了萃取条件的稳定性。

2.3 仪器分析条件

2.3.1 热分析仪(TG/DTA)条件 热天平灵敏度 1 μg;炉体温度控制范围为室温至 1000 °C;载气为高纯氦气;参比物 α-氧化铝 6.054 mg;载气流速 200 mL/min;出口加热带温度控制范围为室温至 300 °C。

2.3.2 固相微萃取(SPME)条件 100 μm 聚二甲基硅氧烷萃取头;吸附温度 31 °C;吸附时间 2 min。

2.3.3 气相色谱(GC)条件 HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度 250 °C;载气 He(纯度为 99.999%) 载气流速 1 mL/min;升温程序 50 °C $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 °C,保持 5 min;不分流进样。

2.3.4 质谱(MS)条件 电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,质量扫描范围 m/z 35 ~ 400,传输线温度 220 °C,离子源温度 210 °C, Nist 2005 和 Wiley7 质谱库。

2.4 实验方法

2.4.1 加样与升温 准确称取(6.00 ± 0.05) mg 原儿茶醛粉末于 TG/DTA 的 50 μL 铂坩锅内,升温程序为 50 °C (5 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 1000 °C,保持 10 min;出口加热带的温度设定为 300 °C。

2.4.2 划分温度段取样 经过实验优化,选取 2 min(即 20 °C 的温度段)作为 SPME 的吸附时间。原儿茶醛自 139 °C 开始发生质量损失,选择 140 °C 开始对热分析仪逸出组分进行吸附。以 140 ~ 160 °C 的吸附过程为例:将 SPME 萃取头插入 250 °C 的 GC 进样口活化 2 min,待用;当热分析仪中样品温度达到 135 °C 时将 SPME 装置在不锈钢管末端安装到位,140 °C 时推出萃取头,160 °C 时取回萃取头,取下 SPME 装置;用蘸有乙醇的脱脂棉擦拭萃取头的外套管,待其自然晾干(1 min)后卸下萃取头放入盒中,另取一萃取头装入 SPME 装置;重复先前的操作吸附其它温度段的逸出组分。

2.4.3 热解逸出产物分析 吸附完成后,将 SPME 萃取头插入 GC 进样口解吸 5 min,以同一萃取头进样获得空白对照实验。得到的 GC-MS 总离子流色谱图,用 Nist 2005 和 Wiley7 谱库进行检索和定性分析;单个化合物的相对百分含量在总峰面积归一化后用其峰面积的相对百分比表示。每次实验只进行 3 个温度段的逸出组分吸附。

3 结果与讨论

3.1 原儿茶醛热解的 TG/DTA 表征

根据文献[11 ~ 13]的非平衡态固相微萃取理论:对于非平衡态的固相微萃取,在涂层类型、萃取时间、萃取温度等操作条件固定的前提下,无论是否达到萃取平衡,分析物在萃取涂层中的萃取量都与其初始浓度成正比。

在保证操作条件和萃取环境相同的前提下,假设热分析仪逸出组分中各热解产物含量(以有机物为准)在取样的时间段内恒定不变,则某产物在萃取头中的吸附量正比于该时间段内其在逸出组分中

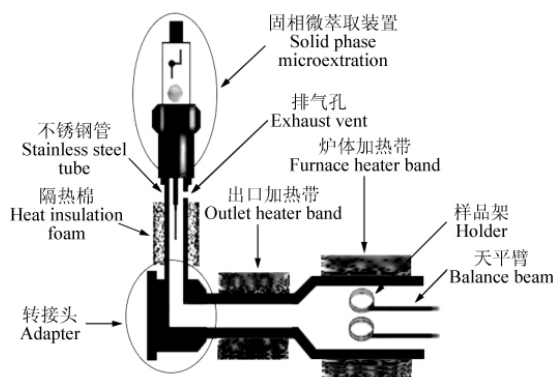


图 1 热分析仪与固相微萃取的联结装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of device coupling thermal analyzer with solid phase microextraction (SPME)

的含量。在假定温度与时间呈线性的前提下,固定的温度区段对应相同的时间间隔,因此可以将程序升温过程划分为多个相同的温度段,每个温度段单独取样。通过分析某一产物在系列温度段下获得的色谱峰面积,可以纵向比较温度对其产量的影响;而通过分析一系列产物在相同温度段下获得的峰面积,可以横向比较该温度段各产物间产量的差异。图2为原儿茶醛热解的热重(TG)、微商热重(DTG)、差热(DTA)曲线,分别代表了原儿茶醛在程序升温条件下发生的质量损失、质量损失速率和热量变化过程。

由图2可知,随着温度的增加,TG曲线发生变化的起始点在139℃,在153℃附近有一个微小但峰形陡峭的曲线下降段,在DTG曲线中可以看到对应质量损失速率的变化,DTA曲线在此处则表现出尖锐的吸热峰,对应了原儿茶醛的熔点(153℃);之后TG曲线经过一较大的质量损失段,DTG曲线同样在217℃呈现出最大的质量损失速率,而此时DTA曲线上吸热峰的强度却明显弱于153℃处;TG曲线自300℃开始进入了平缓的质量损失阶段;至800℃时样品的总失重率达68.1%。

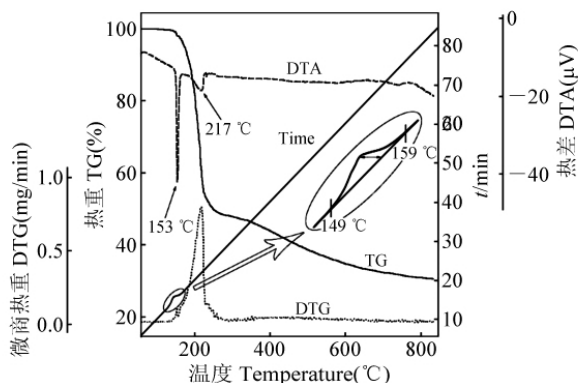


图2 原儿茶醛热解的热重、微商热重、差热曲线

Fig. 2 Thermogravimetric, derivative thermogravimetric and differential thermal curves of pyrolysis reaction of protocatechuic aldehyde

由时间曲线可知,在100~800℃范围内,时间值与温度值呈线性关系,但在149~159℃有一个小凸起,时间曲线与其切线的最大偏差为3℃。此时样品熔化吸收热量使整个体系温度降低而导致了部分时间曲线的漂移,但这并不影响140~160℃温度段的取样。

3.2 热解逸出组分分析

图3为原儿茶醛热解得到的140~380℃各温度段逸出组分的总离子流色谱图(均已扣除空白对照样)。为了便于分析,将谱图按照保留时间切分为3部分,并在6.7~7.4 min处扣除了6.8~7.3 min的色谱图,图3中未显示的时间段均没有色谱峰出现。各个峰的谱库检索结果列于表1。而380~800℃各温度段几乎检测不到任何产物,此时的热解产物可能是SPME萃取头不易吸附的小分子无机物。

根据各产物的峰高变化,图3中的色谱峰大体上可以分为两类:一类是具有清晰的峰高变化趋势并且能够找到最大峰高位置的,如7.95,9.77和13.14 min处产物在各温度段产量的变化。邻苯二酚(保

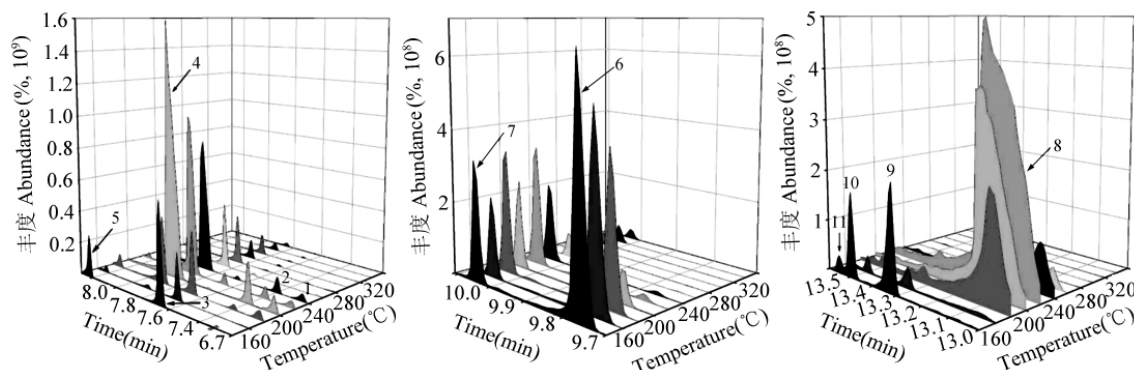


图3 不同温度段逸出组分的总离子流色谱图比较

Fig. 3 Comparison of total ion current chromatograms of the evolved species in different temperature ranges

1. 邻苯二酚碳酸酯(*o*-Phenylene carbonate); 2. 2,3-二羟基苯甲醛(2,3-Dihydroxybenzaldehyde); 3. 1-(2-丁氧基乙氧基)乙醇(1-(2-Butoxyethoxy) ethanol); 4. 邻苯二酚(Pyrocatechol); 5. 橙花醇(nerol); 6. 胡椒醛(Piperonyl aldehyde); 7. 乙酸橙花酯(Neryl acetate); 8. 原儿茶醛(Protocatechuic aldehyde); 9. 二对甲苯基甲烷(di-*p*-Tolylmethane); 10. 1-甲基-3-(4-甲基苯基)甲基苯(1-Methyl-3-(4-methylphenyl) methylbenzene); 11. 1-甲基-2-(3-甲基苯基)甲基苯(1-Methyl-2-(3-methylphenyl) methylbenzene)。

留时间 $t_R = 7.95$ min) 在 $200 \sim 220$ °C 达到最大产量并且也是同温度段所有产物中产量最高的(其峰面积占有峰总面积的 65%) ,而 DTG 曲线同样在 216 °C 呈现出最大的质量损失速率。由此说明,邻苯二酚的生成是造成 $200 \sim 220$ °C 样品失重的主要原因。胡椒醛($t_R = 9.77$ min) 在 $140 \sim 280$ °C 产量逐渐降低, $200 \sim 220$ °C 温度段的峰面积仅为 $140 \sim 160$ °C 的 13% ,说明胡椒醛是热解的初期产物。原儿茶醛($t_R = 13.14$ min) 在 180 °C 附近开始发生迁移, $220 \sim 240$ °C 迁移量最大,至 280 °C 处停止。

第二类色谱峰是峰高变化不规则,并且没有明显的最强峰,典型的代表是乙酸橙花酯($t_R = 10.04$ min) :其在 $160 \sim 180$ °C 和 $200 \sim 220$ °C 温度段的峰高明显低于邻近温度段的,自 220 °C 起峰高呈现下降趋势。同样的现象在 1-(2-丁氧基乙氧基)乙醇($t_R = 7.67$ min) 和橙花醇($t_R = 8.23$ min) 上也有体现,这两种物质是原儿茶醛热解的初期产物,主要生成于 $140 \sim 200$ °C。推测出现上述不规则峰形变化的原因是:在热分析仪炉体程序升温条件下,样品中同时进行着多个反应,不同反应间的相互影响表现为同期反应间的促进或抑制作用,其促进或抑制的程度会随反应进行和温度增加而发生变化。生成乙酸橙花酯的反应在 $160 \sim 180$ °C 和 $200 \sim 220$ °C 温度段受到了同期其它反应的影响而造成产量降低。

表 1 热解产物分析结果

Table 1 Analytical result of pyrolysis products

序号 Number	保留时间(min) Retention time	分子量 Molecule weight	组分 Composition	相似度 Similarity (0 ~ 999)		相对标准偏差* RSD (%) , $n = 5$	
				Nist	Wiley	140 °C	200 °C
1	6.74	136	邻苯二酚碳酸酯 <i>o</i> -Phenylene carbonate	972	980	—	8.7
2	7.40	138	2,3-二羟基苯甲醛 2,3-Dihydroxybenzaldehyde	982	956	—	7.1
3	7.67	162	1-(2-丁氧基乙氧基)乙醇 1-(2-Butoxyethoxy) ethanol	990	990	5.3	—
4	7.95	110	邻苯二酚 Pyrocatechol	988	981	—	3.2
5	8.23	154	橙花醇 Nerol	945	955	7.1	—
6	9.77	150	胡椒醛 Piperonyl aldehyde	991	987	4.8	6.9
7	10.04	196	乙酸橙花酯 Neryl acetate	982	983	6.5	5.2
8	13.14	138	原儿茶醛 Protocatechuic aldehyde	985	984	—	8.8
9	13.32	196	二对甲苯基甲烷 di- <i>p</i> -Tolylmethane	963	973	7.4	—
10	13.49	196	1-甲基-3-(4-甲基苯基)甲基苯 1-Methyl-3-(4-methylphenyl) methylbenzene	947	947	8.3	—
11	13.55	196	1-甲基-2-(3-甲基苯基)甲基苯 1-Methyl-2-(3-methylphenyl) methylbenzene	940	940	9.6	—

* : 热解产物的相对标准偏差由色谱峰面积计算得到 (RSD of every pyrolysis product was calculated from the peak area of related chromatogram)。

3.3 联用系统的评估

TG/DTA-SPME-GC-MS 联用系统不同于常规的分析检测,其获取的信息是样品在程序升温条件下热解产物的逸出情况和含量变化。因此各温度段热解产物的物质组成和含量差异是评估 TG/DTA-SPME-GC-MS 联用系统可靠性的关键因素。

如表 1 所示,在 $140 \sim 380$ °C 范围内单独使用此联用系统可检测到了 11 种热解逸出组分,它们的分子量均大于 100 Da。其中有两组物质(分别为产物 2 和 8,7 和 9,10,11)分子量相同、逸出的温度区间相互交叠,单独使用 TG-MS 很难对此类物质进行定性分析。产物 2 和 8 是同分异构体且具有相同的官能团,单独使用 TG-FTIR 很难分辨这两种产物。由此可见,TG/DTA-SPME-GC-MS 在分析复杂组分逸出行为方面具有明显的优势。

表 1 中还列出了各组分在 Nist 和 Wiley 谱库中检索结果的相似度,同时给出了 $140 \sim 160$ °C 和 $200 \sim 220$ °C 温度段主要产物形成的色谱峰面积的相对标准偏差($n = 5$)。其相似度均大于 900,而且相对标准偏差均小于 10%。由此说明,TG/DTA-SPME-GC-MS 联用系统具有较高的可靠性,能够用于热解逸出组分的测定。

References

- 1 Paama L, Pitkanen I, Valkonen J, Parnoja E, Kola H, Peramaki P. *Talanta*, **2005**, 67(5): 897 ~ 902
- 2 Madarasz J, Braileanu A, Crisan M, Pokol G. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, 85(1-2): 549 ~ 556
- 3 Madarasz J, Kaneko S, Okuya M, Pokol G. *Thermochimica Acta*, **2009**, 489(1-2): 37 ~ 44
- 4 LU Chang-Wei(陆昌伟), XI Tong-Geng(奚同庚). *Thermal Analysis-Mass Spectrometry(热分析质谱法)*. Shanghai(上海): Shanghai Scientific and Technical Literature Press(上海科学技术文献出版社), **2002**: 155 ~ 178
- 5 YAN Jin-Ding(闫金定), ZHAO Jiang-Hong(赵江红), YANG Jian-Li(杨建丽), CUI Hong(崔洪), LIU Zhen-Yu(刘振宇). *Chinese J. Anal. Lab. (分析实验室)*, **2002**, 21(5): 20 ~ 22
- 6 Meszaros E, Jakab E, Varhegyi G. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 79(1-2): 61 ~ 70
- 7 Oudia A, Meszaros E, Simoes R, Queiroz J, Jakab E. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 78(2): 233 ~ 242
- 8 SHEN Shu-Chang(申书昌), ZHANG Wei-Bing(张维冰), FU Shuang(付双), LIU Cai-Yun(柳彩云), LI Xiao-Long(李小龙). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, **2007**, 35(6): 865 ~ 868
- 9 ZHENG Min-Yan(郑敏燕), WEI Yong-Sheng(魏永生), GU Yuan-Zi(古元梓). *J. Chinese Mass Spec. Soc. (质谱学报)*, **2009**, 30(2): 88 ~ 93
- 10 FENG Lin(冯琳), DONG Ru-Yuan(董入源), HUANG Yu-Ming(黄玉明). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, **2009**, 37(4): 563 ~ 567
- 11 Ai J. *Anal. Chem.*, **1997**, 69(6): 1230 ~ 1236
- 12 Ai J. *Anal. Chem.*, **1997**, 69(16): 3260 ~ 3266
- 13 Ai J. *Anal. Chem.*, **1998**, 70(22): 4822 ~ 4826

Establishment and Application of Combination System of Thermogravimetry/Differential Thermal Analyzer-Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHU Wen-Hui^{1,2}, YANG Liu^{*2}, YANG Hong-Yan^{2,3}, WU Yi-Qin², DONG Xue-Chang¹, MIAO Ming-Ming⁴

¹(School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031)

²(Research and Development Center of Hongta Tobacco (Group) Co. Ltd., Yuxi 653100)

³(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan University, Kunming 650091)

⁴(Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106)

Abstract A new combination system of thermogravimetry/differential thermal analyzer-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (TG/DTA-SPME-GC-MS) was designed on the basis of the adsorption theory of SPME in nonequilibrium situations. A new sampling method at different temperature ranges for TG/DTA-SPME-GC-MS was established to study the pyrolysis behavior of protocatechuic aldehyde. Identification and monitoring of the evolved behavior of 10 pyrolysis products from the pyrolysis at flowing helium of 200 mL/min and heating rate of 10 °C/min and the migration of protocatechuic aldehyde was carried out between 140 and 380 °C to test the combination system and verify the analytical method. Results show that TG/DTA-SPME-GC-MS has obvious advantages in the analysis of complex pyrolysis products. The combination system has high reliability and can be used for the study of pyrolysis behavior. The relative standard deviations (RSDs) ($n=5$) calculated from the chromatogram peak areas of pyrolytic products are all lower than 10%.

Keywords Thermogravimetry/differential thermal analyzer; Solid phase microextraction; Gas chromatography-mass spectrometry; Pyrolysis behavior; Protocatechuic aldehyde

(Received 21 July 2009; accepted 1 November 2009)