

文章编号: 1004-1656(2011)02-0152-07

TGA 和 Py-GC/MS 研究不同氛围下烟草的热失重和热裂解行为

陈翠玲¹, 周海云^{2*}, 孔浩辉¹, 鲁虹², 欧阳群香²

(1. 广东中烟工业有限责任公司技术中心, 广东 广州 510145;

2. 广州中山大学分析测试中心, 广东 广州 510275)

摘要: 应用热重红外联用技术(TG-FTIR)和热裂解气相色谱-质谱联用技术(Py-GC/MS)对卷烟烟丝的热失重和热裂解行为及其裂解产物进行研究。采用热重分析法测定不同气氛下卷烟样品的热失重(TG)、微商热重(DTG)曲线,以及热裂解过程中 H₂O、CO₂、CO、NH₃ 和 CH₄ 等气体物质的释放量。结果表明,裂解气氛不同可以显著地影响样品的热裂解过程,在氮气和空气的氛围下,样品的热分解均主要发生在 200-500℃,700℃以后热失重很缓慢。在氮气氛围下固体残留物的量约为 25%,而在空气氛围下约 7-9%。通过热裂解气-质联用技术,在 600、700、800、900 和 1000℃ 温度下将样品进行热裂解,然后对裂解产物进行了定性和半定量分析,针对烟气中的一些裂解特征物质,探讨裂解温度以及裂解气氛对裂解行为的影响。

关键词: 热失重; 热裂解; 热重-傅立叶红外; 裂解气质; 卷烟

中图分类号: O642.3 **文献标识码:** A

Investigation of thermogravimetry and pyrolysis behavior of cigarettes by TGA and Py-GC/MS under different atmospheres

CHEN Cui-ling¹, ZHOU Haiyun^{2*}, KONG Hao-hui¹, LU Hong², OUYANG Qun-xiang²

(1. China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd. Guangzhou, 510145;

2. Instrumental and Analysis Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275)

Abstract: The thermogravimetry and pyrolysis behavior of cigarettes were investigated by thermo-gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The curves of TG and derivative thermogravimetry (DTG) of cigarettes were determined, and the releasing amounts of H₂O, CO₂, CO, NH₃ and CH₄ produced by pyrolysis under different atmospheres were also compared. The results showed that the atmosphere had an obvious effect on the pyrolysis of cigarettes. The thermal decomposition of cigarettes were mainly taken place between 200-500℃ and became slowly after 700℃ under nitrogen and air atmosphere. The solid residue in nitrogen at final was about 25%, while in air was approximately 7-9%. The qualitative and semi-quantitative analyses of the pyrolysis products of cigarettes were performed by Py-GC/MS at 600, 700, 800, 900, 1000℃ respectively. The effects of pyrolysis temperature and atmosphere on the pyrolysis behavior for the selected pyrolysates in smoke were discussed.

Key words: thermogravimetry; pyrolysis; TG-FTIR; Py-GC/MS; cigarettes

收稿日期: 2010-06-08; 修回日期: 2010-10-27

基金项目: 广东中烟科技计划项目资助; 教育部 CERS 项目资助

联系人简介: 周海云(1968-), 女, 高级工程师, 从事仪器分析应用研究。E-mail: zhouhy@mail.sysu.edu.cn

热裂解是烟支燃烧的一个重要过程,烟气中有相当一部份化合物是在燃烧过程中产生的。利用剑桥滤片捕集烟气来研究烟气化学组成是常用的方法^[1],近年来,热裂解与气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)的应用使得卷烟燃烧时产生的烟气能够直接进行在线分析,这种技术是研究卷烟燃烧条件与烟气的组成变化相当有效的一种手段^[2-4],该技术不但减少了捕集、萃取等程序,且简化分析步骤,还有利于微量组分的检测。

裂解参数中,除了裂解温度、裂解时间两个参数以外,裂解的气氛即无氧条件及有氧条件也是影响检测结果的一个重要影响因素,深入了解烟草的热裂解过程有利于裂解参数的选择。热重与红外光谱仪联用分析技术(TG-FTIR)一直广泛地应用于物质的热解特性分析^[5-11],但是到目前为止,烟草在不同氛围下的热失重行为鲜有报道。

本试验首先利用 TG-FTIR 技术对卷烟烟丝的热失重行为进行研究,数据显示,在惰性和有氧氛围下的 TG 曲线、微商热重(DTG)曲线和 FTIR 图谱表现出明显的不同;然后,利用 Py-GC/MS 技术分别在惰性和有氧氛围中一系列温度下对烟丝进行热裂解,分析其热裂解产物类型和相对含量的变化在两种氛围下的差异性。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

TG209 热重分析仪(Netzsch, Germany); Vector22 红外光谱仪(Bruker, Germany); CDS5200 热裂解仪(CDS, USA); 6890N/5975B 气相色谱/质谱联用仪(Agilent, USA),配置 Ultra 2 毛细管柱(50 m × 0.32 mm × 0.53 μm, Agilent, USA); CP225D 型十万分之一天平(Sartorius, Germany); ADM2000 流速仪(Agilent, USA)。

实验样品采用在广州市场上购买到的三种烤烟型卷烟。每种烤烟样品各抽取 20 支卷烟切开,取出烟丝。烟丝置于烘箱内 40(±1)℃ 干燥平衡 2 h,而后粉碎并过 80 目筛。所制的烟末试样供热失重和热裂解实验使用。

1.2 TG-FTIR 分析条件

在专用的铂金坩锅中称取 35 mg(精确至 ± 0.1 mg)左右的卷烟样品,程序升温条件:起始温度 18℃,以 20℃/min 速率升温至 900℃;氧化铝

为参比物;试验分别在 N₂和空气氛围下进行,载气流速:40 mL/min;接口传输线温度:210℃;气体池温度:210℃。热解过程中产生的气体产物全部导入红外光谱仪进行在线检测。实验中,热天平自动记录重量的变化信号。对热重分解产生的气体进行红外光谱分析,红外光谱频率范围为 600–4500 cm⁻¹。

1.3 Py-GC/MS 分析

称取 2.0(±0.1) mg 烟末样品于热裂解仪的石英管中,用石英棉堵塞管子的两端,然后将石英管装入热裂解仪。

热裂解条件:裂解器附件初始温度 50℃,保持 0s;终温 250℃,保持 4 min。裂解丝初始温度 50℃,保持 20s;而后分别升至 600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃,并保持 20s。吸附阱条件:吸附温度 35℃,脱附温度 280℃,脱附及进样时间 4 min。裂解辅助气: N₂和空气,流速 20 mL/min。

GC/MS 工作条件: Ultra 2(50 m × 0.32 mm × 0.53 μm)毛细管柱。分流比进样:10:1;进样口温度:250℃;氦气流速:1 mL/min;程序升温为:50℃(10 min) → 2℃/min → 150℃(15 min) → 2℃/min → 270℃(10 min)(总运行时间为 145 min)。接口(AUX)温度:280℃;电子轰击离子源(EI)温度:230℃;四极杆温度:150℃;电离能:70 eV;质量扫描范围:35–350 amu。采用 Nist 05.d 标准谱库检索定性。

2 结果与讨论

2.1 烟草在有氧和惰性气氛下的热重分析结果

本实验将 3 个样品分别在空气和 N₂气氛下进行热失重分析。样品在 N₂氛围下热解得到的固体残留物的量均比在空气氛围下得到的多。从 DTG 曲线也可以看出,空气氛围下样品最大失重温度较 N₂下提前,样品在 N₂下热失重过程与空气氛围下明显有差异(见图 1,2)。

为方便进行数据讨论,我们选取样品 1 的数据进行讨论。由 TG 曲线可知,在 200–500℃ 范围内, N₂和空气氛围下的热裂解均有明显的失重现象, N₂气氛下的最大失重温度约在 350℃,空气氛围下最大失重温度则提前至 300℃,在 600℃ 以后,裂解缓慢。空气氛围下样品热裂解更完全,固

体残留量更少,在试验结束时, N_2 气氛下得到的固体残余量约为 25.4%,而空气氛围下得到的固体残留量约为 9.3%。

空气和 N_2 氛围下得到的 DTG 曲线均有 4 个失重区。在有氧气氛中,DTG 曲线有一个峰顶位于 300°C 附近的很尖锐的峰,对应其 TG 曲线上的最大失重阶段,这个峰表明样品在此阶段发生剧

烈氧化,甚至可能燃烧的现象;而在 N_2 气氛中得到的 DTG 曲线 4 个失重区里,每个失重阶段得到峰强度没有非常明显的差异,说明发生在惰性环境中的热解反应相对比较缓和。对比氧化性气氛和惰性气氛下样品的 TG 和 DTG 曲线可以看出,氧气的存在可以加速样品的分解,样品的失重温度发生得要低以及失重率更大。

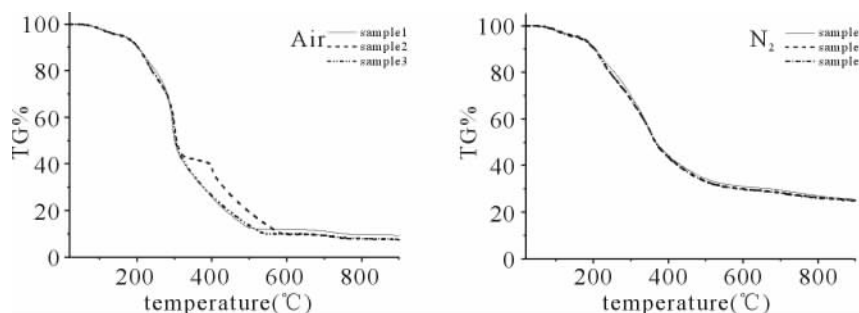


图 1 卷烟样品分别在空气和 N_2 氛围下的热失重曲线

Fig. 1 TG curves of samples during pyrolyzing at different heating temperatures under air and N_2

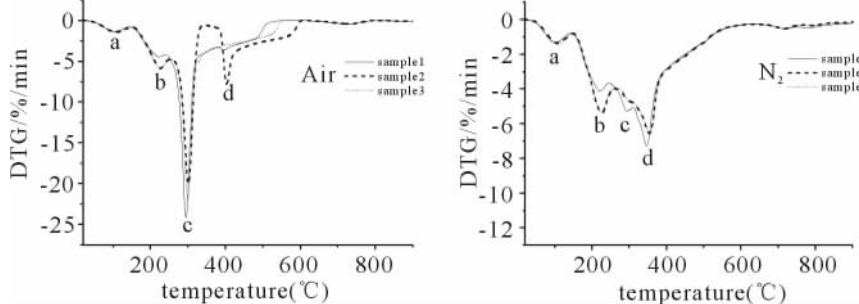


图 2 卷烟样品分别在空气和 N_2 氛围下的 DTG 曲线

Fig. 2 DTG curves of samples during pyrolyzing at different heating temperatures under air and N_2

2.2 热裂解产物的红外光谱分析

2.2.1 三维红外波纹图谱 图 3 为实验过程中产生的气体产物实时 FTIR 检测得到的三维红外波纹图。三维波纹图中吸收带的波长位置以及对应的谱带强度可以定性地反映热解过程所产生的气体物质及其释放量随时间或温度的变化趋势。

有机物热分解的一个主要产物是 CO_2 , 它对应的特征波长为 $2359, 669\text{ cm}^{-1}$ 。从三维图可以清楚地看到,在有氧环境下, CO_2 为主要的物质,释放量明显比在惰性气氛下大得多,而且释放的时间相对较集中。

样品热分解产生的气体物质还包括 H_2O 、 CO 、 CH_4 、 NH_3 等。在有氧的条件下,除了主要释放气体物质 CO_2 以外,在 $250 - 350^\circ\text{C}$ 附近,表征 CH_4 、

CO 、 NH_3 、 H_2O 吸收波长的吸光度达到峰值,这些气体物质几乎是在同一时间段释放。

但是在 N_2 氛围下,情况则复杂得多,以波数 $3964-3038\text{ cm}^{-1}$ 、 $1300-1800\text{ cm}^{-1}$ 为代表峰的水峰,主要有两个形成阶段。首先是在实验初始阶段即室温到 150°C 的低温段,此处产生的水份可能是样品中的结合水。在本试验条件下,样品中物理吸附水份在进入系统检测前基本已经驱赶出尽,因此在这个阶段失重主要是失去结合水所致。当结合水基本驱赶完毕后,水峰的吸收率呈现下降的趋势并在一定时间内达到平衡。随着温度逐渐升高,即在主要的裂解阶段,又观察到水峰的出现,此时的水份应该是由裂解反应而产生。总体而言, CO 、 NH_3 和 CH_4 在加热后 13 - 17 min 的时间段

内释放;而 CO_2 的释放量随着温度的逐渐上升,呈现了达到最大强度后开始减弱这样一个相同的趋

势。在 N_2 氛围下, CH_4 、 CO 、 NH_3 、 H_2O 的释放量相对于 CO_2 明显比在空气下多。

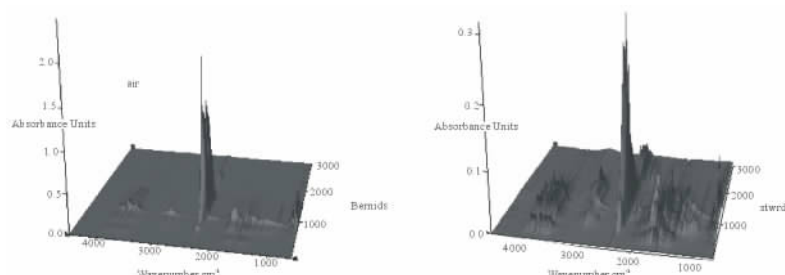


图3 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,样品1在空气和 N_2 氛围下热解的三维红外波纹图谱

Fig. 3 3D FTIR spectrum of pyrolysis for sample 1 under air and N_2 atmosphere with the heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$

2.2.2 不同时间段的红外图谱 初始阶段:在热解的初始阶段约 120°C 得到的红外谱图是非常典型的汽态水的红外谱图(图4),没有观察到有其它气体物质的释放, 2359cm^{-1} 处对应的 CO_2 特征吸收波长为系统内微量的 CO_2 所造成。汽态水吸收峰的强度在两种热解气体氛围下基本相同,说明此时析出的是样品中的结合水,而且水的释放量基本相同。这个阶段,在 TG、DTG 曲线表现一定的失重,但变化率很小,样品的失重率在空气氛围条件下为 2.25%, N_2 下为 2.16%。在此阶段 ($<120^\circ\text{C}$) 样品中的水份基本汽化完毕。

热解阶段(I):DTG 曲线的第二个失重阶段,其热解温度约 $210-230^\circ\text{C}$ 。红外谱图显示 CO_2 对应的 2359cm^{-1} 特征波长处的吸光度明显增强,同时在 $2790-3000\text{cm}^{-1}$ 、 $1600-1900\text{cm}^{-1}$ 、 $1000-1200\text{cm}^{-1}$ 处出现了较强大吸收峰,其分别对应 C-H 伸缩振动、羰基 C=O 伸缩振动和 C-H 面内弯曲振动。此阶段对应的 TG 曲线变化较小, N_2 和空气两种热裂解氛围下样品的热失重率基本相同, N_2 下为 18.18%, 空气下为 17.83%。该温度段应该是易挥发的烷烃类、酯类化合物从样品中挥发出来同时受热释放出 CO_2 。

热解阶段(II):图5为在空气和 N_2 热解氛围下热解温度约为 300°C 时截取的红外谱图,此时对应于 DTG 曲线的第三个失重阶段(热解温度约 $230-350^\circ\text{C}$)。空气氛围下,随着温度的逐渐升高,除了有大量 CO_2 生成外,还先后观察到气体物质 CO (2186cm^{-1} , 2115cm^{-1}) 和 NH_3 ($930, 965\text{cm}^{-1}$) 的释放。此阶段,样品挥发出来的有机物受热分解释放出 CO_2 , 烷烃胺、芳烃胺、酰胺等含氮

化合物受热生成 NH_3 , 部分含羰基化合物受热生成 CO 。 N_2 氛围下 NH_3 对应的吸收波长处没有明显的吸收峰。

图6为在空气和 N_2 热解氛围下热解温度分别为 320°C 和 410°C 时截取的红外谱图。可以明显地看到,空气氛围下, $2790-3000\text{cm}^{-1}$ 、 $1600-1900\text{cm}^{-1}$ 、 $1000-1200\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰随着温度的升高减弱。而 N_2 氛围下,在热解阶段(I)的时候,已经在 $2790-3000\text{cm}^{-1}$ 、 $1600-1900\text{cm}^{-1}$ 、 $1000-1200\text{cm}^{-1}$ 处观察到有较强的吸收峰,但是这些吸收峰随着温度的升高减弱一段时间后又呈现加强的现象,说明在此阶段又有一些新的烷烃类、酯类化合物生成,形成的机理应该不同上阶段。

样品在空气氛围下的失重率比在 N_2 氛围下快得多,至此阶段,样品的失重率在空气氛围条件下为 43.2%, N_2 下为 28.6%。

缓慢分解阶段:当温度达到 700°C 时,样品在空气和 N_2 热解气氛下分别失去了 90% 和 70% 的重量,此时样品的热解进入了缓慢分解的阶段。在该过程中,空气氛围下观察到少量的 CO_2 的释放,水的吸收峰已经比较弱并且从红外谱图上观察不到其它气体物质的信号;而在 N_2 热解气氛下, CH_4 的析出信号非常明显,当温度维持在 900°C 时, CO 作为主要气体析出。从三维红外波纹图上可以看出, N_2 氛围下 CO 的生成有两个主要阶段,一个是在热解阶段,在此阶段,和 CO 同时析出的还有其它气体物质,而在最后的缓慢分解阶段,则没有观察到有其它的气体物质,说明 CO 的形成机理不相同。烟叶中含有大量的纤维素,王树荣等^[8]在研究纤维素热裂解机理时认为,纤维素中大量羟基的存在和热裂解过程中普遍发生的脱水反应是形成羰基的基础, CO 通过挥发成份中不稳

定羰基的断裂生成。可见 CO 既从一次反应中产生,又可由一次挥发成份通过二次反应形成。

综合不同温度下样品热解得到的红外谱图,表明当烟草在 N_2 和空气中进行热裂解时,气体产

物的量有较大差异。在 N_2 中,有机物热解更容易生成 CH_4 、CO、 NH_3 等气体物质;而在空气中,有机物热解主要生成 CO_2 释放出来。

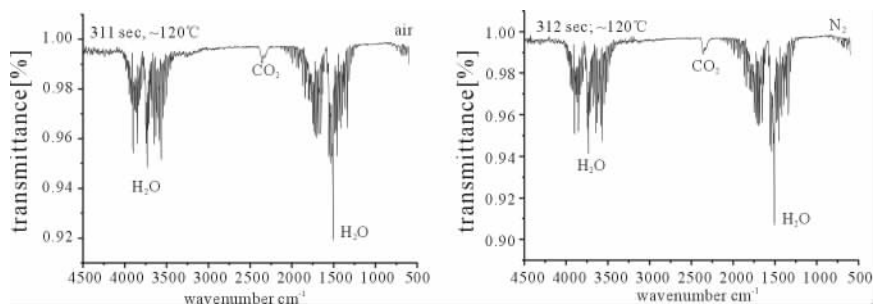


图 4 约 120℃ 时空气和 N_2 气氛下样品 1 的热解气相 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectrum from sample 1 at 120 °C under air and N_2 atmosphere

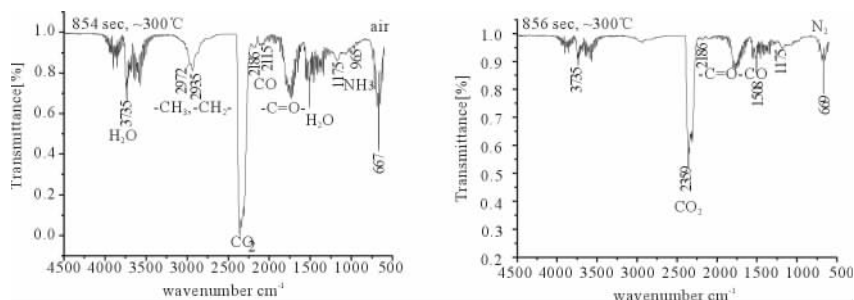


图 5 约 300℃ 时空气和 N_2 气氛下样品 1 的热解气相 FTIR 图

Fig. 5 FTIR spectrum from sample 1 at 300 °C under air and N_2

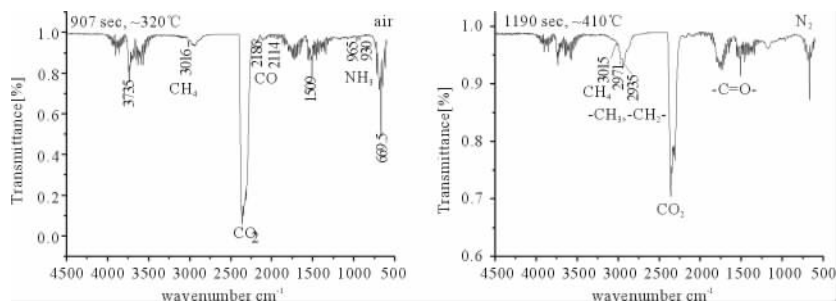


图 6 约 320℃ 和 410℃ 时空气和 N_2 气氛下样品 1 的热解气相 FTIR 图

Fig. 6 FTIR spectrum from sample 1 at 320 °C and 410 °C under air and N_2 atmosphere respectively

2.3 Py-GC/MS 分析

烟气成分是卷烟在燃烧的过程中通过蒸馏、燃烧、裂解、聚合、缩合等复杂过程形成,当卷烟抽吸端温度低于 400℃ 时,主要是烟草中一些挥发性物质通过蒸馏作用从烟丝中挥发出来进入烟气从而组成烟气的一部分。从目前的文献报道当中可以看出,裂解温度在 500℃ 以下时,裂解产物较少,

主要是尼古丁和一些轻烯烃类化合物^[2],在 500℃ 以上时,无论是烟丝还是单一化合物,裂解程度变得激烈,裂解产物开始变得复杂^[3,14]。本文选取 600、700、800、900 和 1000℃ 这 5 个温度作为裂解器设置温度,分别代表烟草开始燃烧至燃烧最高温度各阶段,研究烟气中几类典型的化学物质在惰性和有氧氛围中随温度的变化规律。各

温度下得到的裂解产物在线导入 GC/MS 联用仪, 用优化后相同的 GC/MS 条件进行分离分析, 利用标准质谱库检索的信息对裂解产物进行定性和半定量分析。样品在所用设置的裂解温度下都进行了 3 次平行裂解试验, 当其中某次的检测结果与平均值的相对标准偏差(RSD) 大于 6% 时, 则增加两次检测后, 再次进行数据处理, 图 7 给出的数据为三次裂解检测结果的平均值。

试验数据表明, 在 600–1000℃ 裂解温度范围内, 烟丝在惰性氛围下裂解, 共检测到了 83 种裂解产物; 在空气氛围下裂解, 共检出了 110 种裂解产物。烟丝在空气氛围下进行热裂解时得到的裂解产物种类明显多于在惰性气氛中得到的, 表明

氧气的存在影响热裂解反应。其中, 在惰性或空气氛围下裂解共有的裂解产物有 59 种; 在惰性氛围下裂解得到的而未在空气氛围下裂解得到的裂解产物有 24 种, 这些产物大都是碳氢化合物, 以烯烃、苯、苯系物及多环芳烃最多; 在空气下裂解得到的而未在惰性氛围下裂解得到的裂解产物有 51 种, 这些裂解产物包括羰基化合物、胺、腈、呋喃及呋喃酮类。数据同时表明, 随着裂解温度的升高, 裂解越来越复杂, 裂解产物种类也越来越多。

我们选取烯烃类、芳烃、酚类和醛酮类化合物这四种化合物, 以其各组分的相对峰高响应值的和为半定量依据, 进一步探讨不同氛围和温度对裂解行为的影响, 结果见图 7。

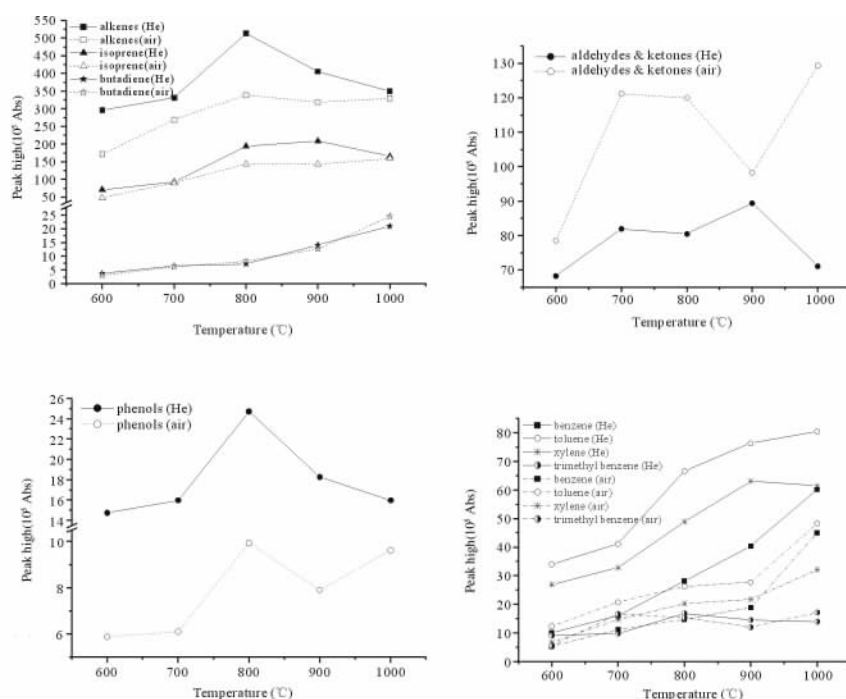


图7 不同氛围和裂解温度下裂解产物释放量的对比结果

Fig. 7 Relative amount of pyrolysates under different pyrolysis temperatures and atmosphere

烯烃类: 烯烃类化合物在有氧氛围下的释放量比在惰性气氛下的总释放量大; 在相同的温度下, 惰性氛围下裂解得到的烯烃类化合物种类比在有氧条件下多, 某些化合物例如: 取代环戊二烯、辛二烯、辛三烯、月桂烯等仅存在于惰性氛围下得到的裂解产物中。

烯烃类化合物随着裂解温度上升, 其释放规律在惰性和有氧氛围下也不一样: 惰性氛围下, 当裂解温度从 600℃ 上升到 800℃, 烯烃类总释放量

明显增加, 随后随着裂解温度继续上升反而减少; 但在空气氛围下发生的裂解, 烯烃类化合物生成量在 800℃ 以后, 基本维持稳定。

芳烃: 很明显地看出, 惰性氛围下此类物质的生成量明显比在有氧的状态下多, 而且随着温度的升高, 芳香烃生成释放量逐渐增加。

苯酚类: 在惰性氛围中的含量明显高于有氧氛围下的含量, 表明裂解氛围中氧气的存在在一定程度上抑制了苯酚类化合物的生成。

醛酮类化合物: 总体而言, 不管是在哪个裂解温度下, 样品在有氧氛围下进行热裂解所产生的醛酮类化合物的量明显比在惰性氛围下裂解高很多。

3 结论

本文用 TG-FTIR 与 Py-GC/MS 法研究了不同氛围下, 卷烟烟丝的热失重和热裂解行为。其 TG 曲线、FTIR 图谱和 Py-GC/MS 的结果表明, 在不同裂解氛围和温度下, 裂解产物的类型和相对含量有明显差异。

(1) 热重结果表明在 200–500℃ 范围内, 烟丝在 N_2 和空气氛围下的热裂解均有明显的失重现象, 在 700℃ 以后, 裂解缓慢。空气氛围下样品热裂解更完全, 固体残留量更少, 在 N_2 氛围下固体残留物的约为 25%, 而在空气氛围下约 7–9%, 可

知氧气的存在可以加速样品的分解。

(2) 综合不同温度下样品热解得到的红外谱图, 表明在 N_2 中, 有机物热解更容易生成 CH_4 、 CO 、 NH_3 等气体物质; 而在空气中, 有机物热解主要生成 CO_2 释放出来。

(3) 在惰性和有氧氛围中分别进行热裂解实验, 其裂解产物的差异明显, 在惰性氛围中, 烯烃类和芳烃、稠环芳烃类化合物的生成量高于其在有氧氛围下的生成量, 而醛酮类化合物在前者中的生成量明显低于在后者中的量, 表明在惰性和有氧氛围下, 烟丝发生的反应机理有差异。烟草在富氧状态下主要发生的是氧化反应, 生成的化合物中醛、酮和酯占主要部分; 当氧气的供应不足, 主要发生的是氢化、还原和裂解反应, 生成许多复杂的物质, 其中碳氢化合物趋向于生成烯烃、芳烃、稠环芳烃等。

参考文献:

- [1] 闫克玉. 卷烟烟气化学 [M]. 河南, 郑州大学出版社, 2002, 12-16.
- [2] Oja V, Hajaligol M R, Waymack B E. The vaporization of semi-volatile compounds during tobacco pyrolysis [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006, 76(1-2): 117-123.
- [3] Baker R R, Coburn S, Liu Chuan. The pyrolytic formation of formaldehyde from sugars and tobacco [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006, 77(1): 12-21.
- [4] 杨柳, 缪明明, 吴亿勤, 等. TGA 和 Py-GC/MS 研究琥珀酸单薄荷酯的热失重和热裂解行为 [J]. 中国烟草学报, 2008, 14(4): 1-7.
- [5] 王树荣, 刘倩, 骆仲浚, 等. 基于热重红外联用分析的纤维素热裂解机理研究 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(7): 1154-1158.
- [6] Bassilakis R, Carangelo R M, Wójtowicz M A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis [J]. *Fuel*, 2001, 80(12): 1765-1786.
- [7] Longanezi T, Campos M P A, Mothé C G. Thermal investigation of uncased and cased tobacco [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 392-393: 51-54.
- [8] 姚冬林, 金保升, 陶贺. 稻壳热重-傅立叶红外光谱联用试验研究 [J]. 新能源与新材料, 2008, 3: 11-15.
- [9] 任强强, 赵长遂, 庞克亮. 生物质热解的 TGA-FTIR 分析 [J]. 太阳能学报, 2008, 29(7): 910-914.
- [10] 彭云云, 武书彬. TG-FTIR 联用研究半纤维素的热裂解特性 [J]. 化工进展, 2009, 28(8): 1478-1484.
- [11] 王晔, 姚伟, 王维生, 等. 卷烟纸的热失重与热裂解 [J]. 烟草科技, 2008, 11: 19-22.
- [12] 董宁宁. 不同温度条件下卷烟的热裂解 GC/MS 研究 [J]. 质谱学报, 2003, 24(1): 283-286.
- [13] 杨燕, 曹秋娥, 徐济仓, 等. 烟用香料无花果提取物的热裂解产物研究 [J]. 光谱实验室, 2006, 23(6): 1288-1291.
- [14] 吴亿勤, 杨柳, 刘芳, 等. 在线裂解气相色谱-质谱法研究单琥珀酸薄荷酯的裂解行为 [J]. 分析化学研究简报, 2007, 7(35): 1035-1038.

(责任编辑 童冬梅)