

热重-流动载气液滴微吸附体系的建立及其 应用于卷烟纸的热解产物分析

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

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

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 将液相微萃取技术用于流动载气条件下热重逸出组分的吸附,自行设计和建立了热重-流动载气液滴微吸附(TG-GFSDMA)联用装置,并结合气相色谱-质谱(GC-MS),建立了可以进行热重逸出组分分析的检测系统。使用该系统并结合划分温度段连续取样法,研究了卷烟纸在主失重区的热失重行为及其热解逸出产物,并考察了热重载气流量对液滴微吸附(SDMA)富集效果的影响。此外,以热解逸出产物中各化合物的相对含量差异,验证了检测系统的可靠性及其应用于热解逸出产物分析的可行性。结果表明:此检测系统在复杂逸出组分分析方面具有明显优势;320~340℃范围内共检测到18种主要热解逸出产物,根据其相对含量计算所得的相对标准偏差($n=5$)均小于5%;在100~400 mL/min载气流量范围内,随着载气流量的提高,液滴微吸附可获得更好的吸附效果。

关键词 热重逸出组分分析;流动载气-液滴微吸附;热解;液相微萃取;卷烟纸

1 引言

热重分析(TG)是应用热天平在程序控制温度下测量样品质量与温度变化关系的一种热分析技术,主要用于研究材料的热稳定性及其组分。热重分析与其它分析仪器联用可进行热重逸出组分分析,如热重-傅立叶变换红外(TG-FTIR)和热重-质谱(TG-MS)等,推进了热重分析在燃料化学、材料、聚合物、含能材料、烟草化学等领域的应用^[1~5]。TG-FTIR和TG-MS可在线监测逸出组分,但对于产物相对复杂的热解反应,由于其逸出组分未经色谱分离而以混合物的形式直接进入后续检测系统,其热解产物的定性和半定量分析相对困难。因此,有必要设计一种可分离并检测复杂热重逸出组分的联用技术。

液相微萃取(Liquid phase microextraction, LPME)^[6,7]集采样、萃取和浓缩于一体,具有灵敏度高、操作简单、快捷廉价等优点,作为一种新型样品前处理技术,现已得到广泛应用^[8~11]。其中,微滴液相微萃取在萃取完成后可直接进样到GC-MS分析,可将LPME技术拓展并应用于热重逸出组分的吸附。

在LPME技术的基础上,本研究设计了流动载气液滴微吸附(Gas flow-single drop micro-adsorption, GF-SDMA)的挥发性有机物富集技术,并建立了热重-流动载气液滴微吸附-气相色谱-质谱(TG-GFSDMA-GC-MS)检测系统。按照划分温度段的连续取样方式,利用SDMA装置在热重出口处吸附各温度段的热解逸出产物,然后通过GC-MS对其进行定性和半定量分析。研究了麻浆卷烟纸在主失重区的热失重行为及其热解逸出产物,对比了各温度段热解产物总峰面积的变化情况。考察了热重载气流量对SDMA吸附效果的影响,并进一步研究了在流动载气条件下SDMA吸附的动态平衡过程。通过对比5次实验中320~340℃范围内热解逸出产物的相对含量差异,验证了检测系统的可靠性及其应用于热解逸出产物分析的可行性。此检测系统的建立将为热重逸出组分分析提供新的研究手段和方法,而GF-SDMA的设计将为气相中挥发性有机物的检测提供新的富集技术。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

Pyris Diamond TG/DTA型热重/差热综合热分析仪(美国PerkinElmer公司);AutoSystem XL型气相

2010-04-11 收稿;2010-06-12 接受

本文系云南中烟工业公司科技开发项目(No. 2008JC02)资助

* E-mail: liuyang929@126.com

色谱-TurboMass Gold MS 型质谱联用仪(美国 PerkinElmer 公司);浓缩进样瓶(美国 Waters 公司)。乙醇(色谱纯美国 Fisher 公司);麻浆卷烟纸(云南红塔蓝鹰卷烟纸厂)。

2.2 联用装置

自行设计的 TG-SDMA 装置如图 1 所示。TG 炉体出口通过转接头与玻璃管连接。在炉体出口附近安置铁架台用来固定注射器,透过玻璃管观察并调整注射器针头的位置,确保针头处悬挂的液滴不碰到管壁。注射器的固定位可以沿着铁架台的垂直支架上下移动,便于 SDMA 的吸附和液滴的收集。在 SDMA 吸附了解产物后,将液滴转移到浓缩进样瓶中,利用 GC-MS 分析热解产物。

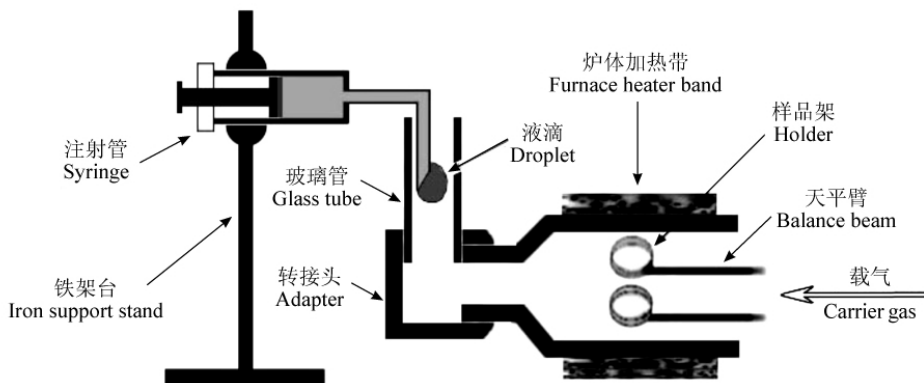


图 1 热重与液滴微吸附的联结装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of device coupling thermogravimetry with single drop micro-adsorption

2.3 实验条件

TG 条件:热天平灵敏度 $1 \mu\text{g}$,炉体温度控制范围为室温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$,载气为高纯氮气,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,载气流量控制范围为 $50 \sim 500 \text{ mL/min}$,TG 炉体中从铂坩埚到液滴处的死体积约为 25 mL 。

SDMA 条件:液滴体积约为 $15 \mu\text{L}$,吸附时间约 2 min 。

GC 条件:Elite-WAX 毛细管色谱柱($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。进样口温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,载气 He(纯度为 99.999%) ,载气流量 1.0 mL/min 。柱箱升温程序 $80 \text{ }^\circ\text{C} (3 \text{ min}) \xrightarrow{8 \text{ }^\circ\text{C/min}} 200 \text{ }^\circ\text{C} (10 \text{ min})$;不分流进样。

MS 条件:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV ,扫描范围 m/z $35 \sim 400$,传输线温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$,离子源温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$,Nist 2005 和 Wiley7 质谱库。

2.4 实验过程

2.4.1 样品前处理、加样与升温 将粉碎的麻浆卷烟纸作为实验样品。每次在 TG 铂坩埚内准确称取 $(3.00 \pm 0.05) \text{ mg}$ 样品。升温程序为 $50 \text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{10 \text{ }^\circ\text{C/min}} 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 15 min)。

2.4.2 划分温度段连续取样法 样品热解时,其逸出产物的组成和相对含量随温度的升高而不断变化。为了获得某个温度时期最真实的产物组分信息,需尽量缩短吸附时间,但同时须保证 SDMA 能够获得较好的吸附效果和较高的富集效率。在 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率下,最终选取 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间(时间约 2 min) 作为 SDMA 的吸附过程。首先在 TG 未加样品的情况下,将 SDMA 的液滴在 TG 出口吸附 2 min 后收集于浓缩瓶中,利用 GC-MS 分析并获得空白对照实验结果。然后,样品在 TG 程序升温条件下发生热解,将其热解过程按照 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间划分为若干个连续的温度段,利用 SDMA 依次吸附每个温度段初始 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间的产物,在空闲的 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温时间内将 SDMA 的液滴收集到浓缩进样瓶中,并进行针头的清洗。

2.4.3 热解逸出产物分析 待各温度段热解产物吸附完成后,将浓缩进样瓶中的液体全部定容至约 $40 \mu\text{L}$,随后利用 GC-MS 分析吸附到的热解产物。得到的 GC-MS 总离子流色谱图用 NIST 2005 和 Wiley 7 谱库进行化合物检索和定性分析,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,实际样品的色谱图均已在积分前扣除了相应空白样品的结果。

3 结果与讨论

3.1 热解行为分析

如图2所示, 麻浆卷烟纸以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温、载气流量 $400\text{ mL}/\text{min}$ 的条件下发生热解, 曲线 TG 和 DTG 是由此热解反应得到的热重(TG)和微商热重(DTG)曲线; 曲线 A 是6个温度区间热解产物色谱峰面积的变化情况, 是对检测系统获得的热解产物总离子色谱图进行面积积分而得到的, 曲线 A 所对应的温度值代表了相应的温度区间, 如 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 表示 $200\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间。

由 TG 和 DTG 曲线可以看出, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温条件下, 卷烟纸在该失重区的热解自 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 附近开始, 在 $327\text{ }^\circ\text{C}$ 温度处其质量损失速率达到最大值, 而从 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 开始进入了下一个热解阶段。在 $200\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间, 曲线 A 中热解产物在6个温度段分别产生的总峰面积也表现出了和 DTG 曲线相似的变化趋势。由此可见, 该检测系统及其取样方法能够及时反映热解逸出产物总量的变化情况。

3.2 TG 载气流量对 SDMA 吸附效果的影响

选取图2中热解产物释放量最大的温度区间(即 $320\sim 340\text{ }^\circ\text{C}$), 通过对比不同载气流量条件下该温度段热解产物总峰面积的变化情况(图3A), 考察4种载气流量对 SDMA 吸附效果的影响。但由于载气传输过程中样品坩埚与 SDMA 液滴间存在一定的死体积(约 25 mL), 这将在4种载气流量条件下热解产物被最初送达 SDMA 液滴处所需的时间有所差异, 即造成划分温度段的取样方法不能正确反映热解产物的逸出温度, 而使该温度点产生不同程度的提前, 进而将导致不同载气流量条件下同一温度段获得的吸附效果不具有可比性。因此, 为了正确反映载气流量对吸附效果的影响, 有必要在划分温度区间连续取样法的基础上进行取样滞后时间的修正, 以保证同一温度区间可以获得相同的热解产物。在 $100, 200, 300$ 和 $400\text{ mL}/\text{min}$ 载气流量下, SDMA 取样将分别在样品到达 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 之后的 $15, 8, 5$ 和 4 s 开始进行, 取样终止的延后时间与此相同。如图3A所示, 当载气流量由 $100\text{ mL}/\text{min}$ 增加到 $400\text{ mL}/\text{min}$, 其热解产物总峰面积也由最初的 1.2×10^8 增加到 2.2×10^8 , 丰度提高了 80% 。由此说明, 在一定范围内, 提高载气流量有利于 SDMA 获得更好的吸附效果。

由于 SDMA 是在动态环境中进行吸附, 其自身有机溶剂的挥发也是至关重要的影响因素。每次吸附过程中, 当溶剂液滴的体积小于饱满状态 ($15\text{ }\mu\text{L}$) 的 $1/3$ 时, 注射器推杆将被轻轻推动而使液滴重新达到饱满状态, 过程中溶剂被推出的速度尽量保持一致。因此, 实验还记录了4种载气流量条件下 SDMA 吸附过程中液滴被重新推出的次数, 如图3中曲线 T 所示。由此可见, 在载气流动所形成的动态环境中, 溶剂不断挥发并被载气带走, 提高载气流量导致液滴推出的次数不断增加。

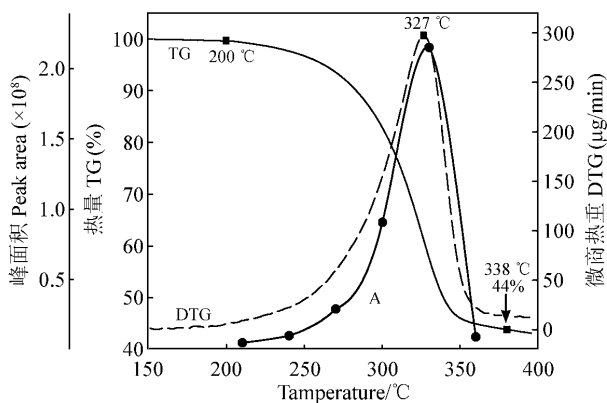


图2 卷烟纸热重(TG)、微商热重(DTG)曲线及其各温度段热解产物总峰面积变化的趋势线(A)

Fig. 2 Thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves of cigarette paper, trend curve of peak area (A) in total ion current chromatogram (TIC) of pyrolysis products in different temperature ranges

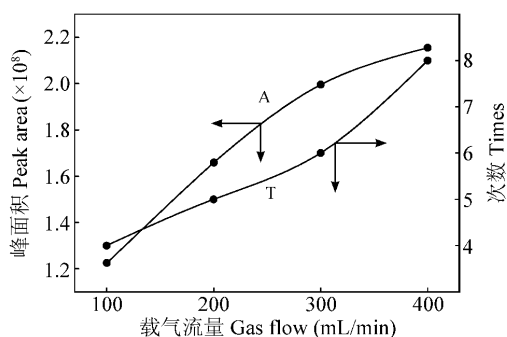


图3 载气流量对热解产物总峰面积和液滴被推出次数的影响

Fig. 3 Trend curve of peak area (A) of pyrolysis products in a same temperature range with different gas flow and trend curve of times (T) of pushed out droplet

3.3 流动载气条件下 SDMA 的吸附和富集过程

当样品在 TG 炉体内发生热解时,其热解产物经载气吹扫而不断逸出炉体;经过 TG 出口的玻璃管时,部分热解产物会被吸附在 SDMA 的溶剂液滴中,而流动的载气同时也会将部分溶剂一起带走,这便形成了 SDMA 吸附的流动载气条件。而吸附过程则是热解产物在载气和液滴两相间的动态平衡过程,其间还伴随着液滴体积和液滴中溶质浓度的连续变化。

针对上述动态平衡过程,以模拟 TG 载气的流动及 SDMA 液滴和针头内溶剂的微循环(见图 4)。当载气掠过液滴表面时,由于液滴位于注射器针头的一侧,连续流动的载气将从另一侧带动液滴内溶剂沿着同一方向循环流动,如此便能在气液两相间不断产生新的界面。与静态顶空-液相微萃取(Static headspace-LPME)相比^[12],加快了热解逸出产物在两相间的动态平衡过程,有利于热解产物在液滴内的吸附。当载气流量增加后,掠过液滴表面的载气流速也将随之提高,加快了液滴内溶剂的微循环,促使新的两相界面更快地形成。进一步推论可知,在一定范围内载气流量的提高将有利于 SDMA 获得更好的吸附效果。图 3A 也印证了此观点。

SDMA 吸附过程中,在溶剂液滴进行微循环的同时,热解产物在液滴内的浓度也随之升高;液滴处的溶剂循环还带动了针头内溶剂的流通,部分热解产物将通过溶剂流通或两处的浓度差而发生扩散并进入针头内。随着载气的吹扫,经过数次的液滴体积变化,热解产物将被富集在液滴和针头处的溶剂中。整个富集过程中,热解产物由液滴向针头内的扩散将直接影响富集的效果。实验证实,划分温度区间的连续取样方法适合选用内径小、尺寸长的针头,可以提高 SDMA 的富集效果,并且避免吸附到的热解产物扩散进入注射器针筒内而干扰后面温度区间的取样。

3.4 热解逸出产物分析

在先前的研究^[13]中,已经利用热重-质谱(TG-MS)联用系统证明了卷烟纸主失重区(340 °C 附近)热解产物的复杂性。但所使用的四级杆质谱仪不能进行重叠质谱峰的解析,无法对热解产物进行定性分析。利用 TG-GFSDMA-GC-MS 检测系统,通过划分温度区间的连续取样方法,选取接近最大失重速率点的温度区间(320 ~ 340 °C)进行热解产物的定性分析。图 5 是 400 mL/min 载气流量条件下卷烟纸热解过程中,在 320 ~ 340 °C 得到的热解逸出产物 TIC 图,其中相对含量达到 1% 的色谱峰均以序号标注,对应的定性分析结果如表 1 所示。除 2 和 6 号化合物的谱库检索匹配度小于 90%,其余化合物的检索匹配度均大于 90%。

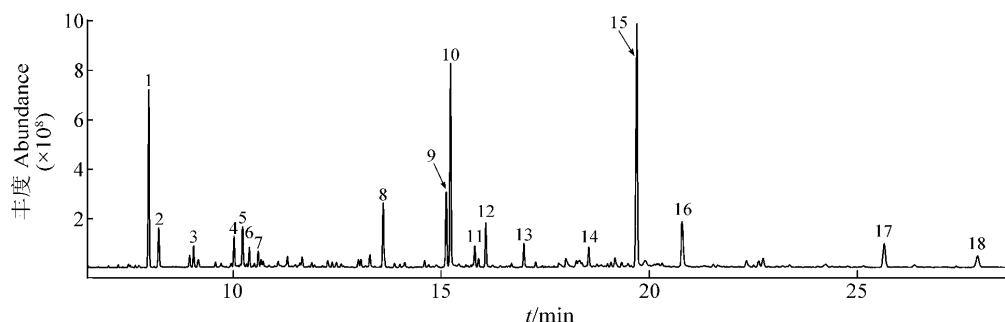


图 5 320 ~ 340 °C 温度段逸出组分的总离子流色谱图

Fig. 5 TIC of evolved species in 320 ~ 340 °C

峰号同表 1 (The peak numbers are the same as in Table 1)。

3.5 检测系统的评估

设计和建立 TG-GFSDMA-GC-MS 检测系统,获取样品在程序升温条件下不同温度区间热解产物的释放情况及其组分差异。各温度区间的热解产物相对含量是评估取样方法可行性和检测系统可靠性的

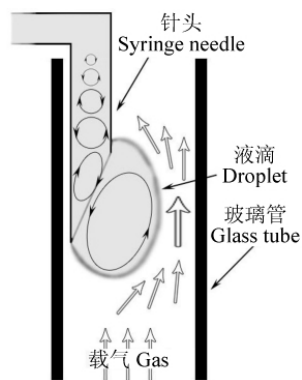


图 4 流动载气-液滴微吸附的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of gas flow-single drop micro-adsorption

表 1 热解产物分析结果

Table 1 Analytical result of pyrolysis products

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化合物 Compound	相似度 Similarity (%)	相对含量 Relative content (%)	相对标准偏差 RSD(%, $n=5$)
1	8.0	羟基丙酮 1-Hydroxypropan-2-one	99	10.7	1.1
2	8.2	异戊酸 Isovaleric acid	72	2.6	2.7
3	9.0	乙酸甲酯 Methyl acetate	98	1.2	3.3
4	10.0	乙烯基甲醚 Methoxyethene	96	1.8	3.8
5	10.2	乙酸 Acetic acid	98	2.5	2.2
6	10.4	乙酸乙烯酯 Vinyl acetate	86	1.1	4.7
7	10.6	糠醛 Furan-2-carbaldehyde	94	1.0	3.9
8	13.6	糠醇 Furan-2-ylmethanol	96	4.4	1.7
9	15.1	呋喃-2-酮 Furan-2-one	98	5.1	2.4
10	15.2	1,2-环戊二酮 Cyclopentane-1,2-dione	98	13.2	1.3
11	15.8	2-环己烯醇 Cyclohex-2-enol	93	1.3	3.9
12	16.1	2-羟基-3-甲基环戊烯酮 2-Hydroxy-3-methylcyclopent-2-enone	96	3.0	2.5
13	17.0	2-羟基-3-乙基环戊烯酮 2-Hydroxy-3-ethylcyclopent-2-enone	94	1.6	3.5
14	18.5	2-糠酸甲酯 Methyl 2-furoate	96	1.5	2.9
15	19.7	戊醛 Pentanal	97	20.0	0.9
16	20.8	丁酸烯丙酯 Allyl butyrate	95	4.9	1.2
17	25.6	1,4:3,6-二脱水-D-吡喃葡萄糖 1,4:3,6-Dianhydro-D-glucopyranose	97	3.2	1.6
18	27.9	5-羟甲基呋喃-2-酮 5-(Hydroxymethyl) dihydrofuran-2-one	93	1.8	3.1

关键因素。由表 1 可知,在 320 ~ 340 °C 共分析了 18 种主要热解逸出产物,根据其相对含量计算得到的相对标准偏差 ($n=5$) 均小于 5%。由此说明, TG-GFSDMA-GC-MS 检测系统具有较高的可靠性,利用划分温度区间的连续取样方法可以进行热解逸出产物的分析。同时,对于 SDMA 液滴在 TG 出口吸附热解产物的动态平衡过程,虽然取样过程完全依靠手动,但只要保证了相同的实验条件(如 TG 升温速率, SDMA 溶剂等),手动操作中的细节部分(如溶剂被推出的速度、新产生的液滴是否完全一致地达到饱满状态等)并不会对结果的重现性产生较大影响。

References

- LU Chang-Wei, XI Tong-Geng(陆昌伟,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
- Madarász J, Braileanu A, Crisan M, Pokol G. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2009, 85(1-2): 549 ~ 556
- Kooli F. *Thermochim. Acta*, 2009, 486(1-2): 71 ~ 76
- Zhu H M, Yan J H, Jiang X G, Lai Y E, Cen K F. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 153(1-2): 670 ~ 676
- Ren Q, Zhao C, Wu X, Liang C, Chen X, Shen J, Tang G, Wang Z. *Bioresour. Technol.*, 2009, 100(17): 4054 ~ 4057
- Jeannot M A, Cantwell F F. *Anal. Chem.*, 1996, 68(13): 2236 ~ 2240
- Jeannot M A, Cantwell F F. *Anal. Chem.*, 1997, 69(2): 235 ~ 239
- ZANG Xiao-Huan, WU Qiu-Hua, ZHANG Mei-Yue, XI Guo-Hong, WANG Zhi(臧晓欢,吴秋华,张美月,郗国宏,王志). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)*, 2009, 37(2): 161 ~ 168
- DONG Jie, CAO Peng, SHEN Ying, WANG Wen-Ling, SUN Fu-Sheng(董杰,曹鹏,沈英,王文玲,孙福生). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)*, 2009, 37(3): 417 ~ 420
- Yang C, Qiu J, Ren C, Piao X, Li X, Wu X, Li D. *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216(45): 7694 ~ 7699
- Sarafraz-Yazdi A, Amiri A H, Eshaghi Z. *Chemosphere*, 2008, 71(4): 671 ~ 676
- SUN Shi-Hao, ZONG Yong-Li, XIE Jian-Ping(孙世豪,宗永立,谢剑平). *Tobacco Science & Technology(烟草科技)*, 2006, (5): 41 ~ 46

13 ZHU Wen-Hui, YANG Liu, YANG Hong-Yan, WANG Hai-Li, WU Yi-Qin, DONG Xue-Chang(朱文辉 杨柳 杨红燕, 王海利 吴亿勤 董学畅). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*(质谱学报), 2009, 30(6): 364~368

Establishment of Thermogravimetry-Gas Flow Single Drop Micro-adsorption System and Its Application to Analysis of Pyrolysis Products of Cigarette Paper

ZHU Wen-Hui^{1,2}, YANG Liu^{*1}, YANG Ji^{1,3}, WU Yi-Qin¹, DONG Xue-Chang², MIAO Ming-Ming⁴

¹(Research and Development Center of Hongta Tobacco (Group) Co. Ltd., Yuxi 653100)

²(School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031)

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

⁴(Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106)

Abstract A system of thermogravimetry-gas flow single drop micro-adsorption-gas chromatography-mass spectrometry (TG-GFSDMA-GC-MS) was established for the evolved species analysis on pyrolysis of cigarette paper with a continuous sampling method in different temperature ranges. Using this method, the pyrolysis behavior and evolved species from pyrolysis reaction were studied, and the effect of gas flow to adsorption was also discussed. The results indicated that the system could be used for the qualitative and semi-quantitative analysis of evolved species from thermogravimetry, and RSD ($n=5$) calculated from the relative content of 18 pyrolysis products in 320–340 °C temperature range were all below 5%. TG-GFSDMA-GC-MS shows obvious advantages in analysis of complex pyrolysis products that conclude furan-2-carbaldehyde, methyl furan-2-carboxylate, allyl butyrate, etc.

Keywords Evolved species analysis; Gas flow-single drop micro-adsorption; Pyrolysis; Liquid phase micro-extraction; Cigarette paper

(Received 11 April 2010; accepted 12 June 2010)

关于召开“第十一届全国电分析化学学术会议”的通知 (第一轮通知)

本届会议由中国化学会、国家自然科学基金委员会、中国仪器仪表协会联合主办,山东省化学会协办,定于2011年5月12~15日在山东省聊城市召开。本届大会由聊城大学负责筹备,由汪尔康院士、陈洪渊院士任大会主席。会议邀请国内从事电分析化学研究的著名科学家及中青年学者参加,并在全国范围内征文,欢迎专家学者投稿并到会交流。

一、会议主题

(1) 电分析化学基础理论与发展综述; (2) 生物电分析化学; (3) 电化学传感器与电化学免疫分析; (4) 化学修饰电极与微电极; (5) 电位法、伏安法及其它电分析技术; (6) 电分析化学联用技术; (7) 界面电化学与光谱电化学; (8) 纳米电分析化学; (9) 电分析化学仪器的新发展及其应用; (10) 电化学新技术新工艺及其它相关研究。

二、征文要求

(1) 已在刊物上发表或全国会议上报告过的论文不在应征之列。(2) 会议正文分为中文详细摘要和英文摘要两部分,用WORD软件编辑,中文详细摘要包括题目、作者、单位、主要结果和讨论、主要参考文献;英文摘要包括题目、作者、单位、主要结果和讨论。全文不超过2页。

三、联系方式

(1) 应征论文请发至 11neac.liaocheng@gmail.com 电子信箱,请注明“会议征文”字样,截稿日期2011年2月15日。本次会议网站将开通,随时发布最新会议信息;(2) 会议相关事宜请与大会秘书长刘继锋教授联系,电话0635-8239001,13869562141。

欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品。