

热分析-傅里叶红外光谱-气相色谱-质谱联用技术 分析果胶的热分解产物

刘春波^a 曾晓鹰^b 王昆森^a 赵伟^a 韩敬美^a 何沛^a 陈永宽^a 缪明明^a 刘志华^{a*}

(^a云南烟草科学研究院, 云南省烟草化学重点实验室 昆明 650106;

^b红云红河烟草(集团)有限责任公司技术中心 昆明 650202)

摘要 将热分析-傅里叶红外光谱-气相色谱-质谱组成同步联用检测系统,对果胶在 N_2 气和 N_2/O_2 氛围中, 243、270 和 335 $^{\circ}C$ 3 个温度点的热解产物经傅里叶红外光谱和 GC-MS 进行同步分析,在 2 种氛围下共检测鉴别了 26 种热分解产物。

关键词 同步热分析,傅里叶红外光谱,气相色谱-质谱,果胶热分解

中图分类号: O652

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)10-1218-03

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00572

果胶(Pectin)是一种亲水性植物胶,是一种甲酯化的多半乳糖醛酸,广泛存在于高等植物根、茎和叶的细胞壁中^[1]。果胶具有良好的乳化、增稠、稳定和胶凝作用,已广泛应用于食品、纺织、印染、烟草和冶金等领域^[2-3]。果胶在烟叶中的质量分数为 6% ~ 13%^[4],对烟叶结构的稳定性及其热解产物均有重要影响。烟梗约占烟叶总质量的 25% ~ 30%^[5],是制造烟草薄片的重要原料^[6],但烟梗中果胶含量较高。果胶不但影响烟草完全燃烧和烟气吸味,而且还可热解生成甲醇等有害物质^[7],因此研究果胶热解产物有实际意义。本文将热分析、傅里叶红外光谱和气相色谱-质谱(STA-FT-IR-GC/MS)组成同步检测系统^[8-10],分析了不同氛围中果胶的热解产物,希望为降低果胶对吸食烟草的影响提供有用数据。

图 1 为果胶在 N_2 和 N_2/O_2 氛围中的 TG、DTG 和 Delta T 曲线。从图 1 可以看出,200 $^{\circ}C$ 以下,2 种气

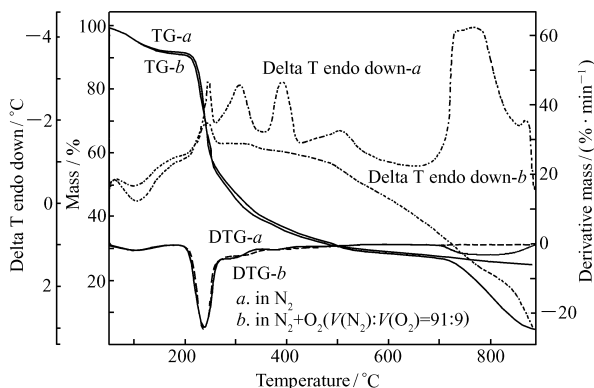


图 1 果胶的 TG、DTG 和 Delta T 曲线

Fig. 1 TG, DTG and Delta T Endo down curves of the pyrolysis reaction of pectin

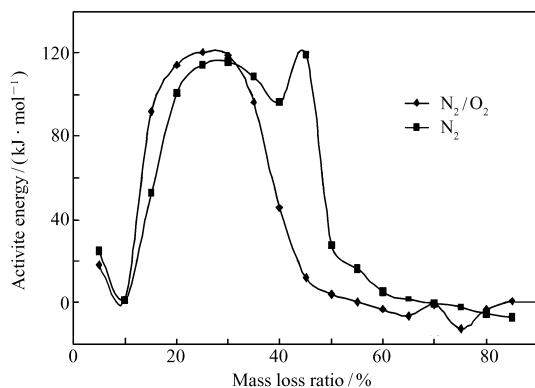


图 2 果胶的热解活化能随失重率的变化图

Fig. 2 Thermal decomposition active energy change with mass loss ratio of pectin

氛中果胶的热重曲线区别不大,700 $^{\circ}C$ 以上,在 N_2/O_2 氛围中果胶失重率加大。不同氛围中的 Delta T 曲线有明显区别。2 种氛围中,由 Coats-Redfern 热分解动力学公式(式(1))计算的分解反应活化能随失重率的变化曲线见图 2。可见分解反应活化能在失重率为 40% 以后变化较明显(图 2)。

2011-12-27 收稿,2012-02-07 修回

中国烟草总公司科技重大专项项目(110201001001);云南中烟工业公司科技开发计划(2010JC04);云南省创新团队建设项目(2009CI014)

通讯联系人:刘志华,副研究员; Tel:0871-8312736; Fax:0871-8315280; E-mail:lzh@cyats.com; 研究方向:烟草化学

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E/RT)f(\alpha) = (A/\beta)\exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \tag{1}$$

将果胶在 STA 中分别在 243、270 和 335 ℃ 的热解产物切换到 GC-MS 中进行分离鉴别,共检测出 26 种物质。其中在 N₂ 气气氛中 243 ℃ 热解产物检测到 15 种, N₂/O₂ 混合气氛中热解物检测到 8 种; 270 ℃ N₂ 气气氛中产物检测到 13 种, N₂/O₂ 混合气氛中检测到 5 种;335 ℃ N₂ 气气氛中检测到 7 种,在 N₂/O₂ 混合气氛中检测到 2 种,结果列于表 1。

表 1 果胶的热解产物 GC-MS 分析结果

Table 1 Analytical result of pectin thermal decomposition products by GC-MS

No	Time/min	Compounds	CAS	243 ℃		270 ℃		335 ℃	
				N ₂ /%	N ₂ /O ₂ /%	N ₂ /%	N ₂ /O ₂ /%	N ₂ /%	N ₂ /O ₂ /%
1	4.6	Acetic acid	64-19-7	13.27	—	11.7	—	—	—
2	4.7	Furan	110-00-9	—	—	—	—	24.82	60.26
3	5.0	Methyl formate	107-31-3	27.22	—	24.4	—	—	—
4	4.8	Acetic acid, methyl ester	79-20-9	—	—	—	49.79	—	—
5	5.1	2-Methyl-furan	534-22-5	—	—	10.6	23.96	41.72	—
6	5.7	2-Methyl-pentanoic acid butyl ester	6297-41-2	1.60	—	3.77	—	—	—
7	6.1	Hydroxy-acetic acid methyl ester	96-35-5	1.50	2.70	—	—	—	—
8	6.1	2,5-Dimethyl-furan	625-86-5	—	—	—	—	3.42	—
9	7.2	Toluene	108-88-3	—	—	—	—	5.30	—
10	8.3	Furfural	98-01-1	24.56	51.60	8.18	18.20	—	39.74
11	8.3	2-Oxo-3-cyclopentene-1-acetaldehyde	51905-39-6	—	—	—	—	7.81	—
12	8.7	2-Furanmethanol	98-00-0	1.27	—	0.51	—	—	—
13	9.0	1-(Acetyloxy)-2-propanone	592-20-1	1.26	—	—	—	—	—
14	9.5	4-Dione-2-cyclopentene-1	930-60-9	0.57	2.48	0.07	—	—	—
15	10.1	1-(2-Furanyl)-ethanone	1192-62-7	—	—	—	—	11.86	—
16	10.2	2(5H)-Furanone	497-23-4	2.26	4.01	1.94	—	—	—
17	10.5	1,2-Cyclopentanedione	3008-40-0	0.69	—	—	—	—	—
18	11.5	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	620-02-0	1.52	4.20	—	2.01	—	—
19	11.8	Phenol	108-95-2	—	—	—	—	5.08	—
20	11.8	Methyl 2-furoate	611-13-2	12.57	27.36	6.25	6.04	—	—
21	13.1	(E)-2-butenedioic acid dimethyl ester	624-49-7	—	0.92	—	—	—	—
22	13.3	Butanedioic acid dimethyl ester	106-65-0	2.66	6.73	0.89	—	—	—
23	16.9	Benzoic acid	65-85-0	6.38	—	18.7	—	—	—
24	18.8	Methyl 4-fluorobenzoate	403-33-8	2.68	—	—	—	—	—
25	19.3	Geranylgeraniol	24034-73-9	—	—	9.89	—	—	—
26	19.6	9-Hexyl-heptadecane	55124-79-3	—	—	3.12	—	—	—

将 STA-FT-IR-GC/MS 分析检测系统联系起来,实现了热分解产物的同步在线分析,果胶在不同热解氛围下共检测到 26 种分解产物,为科学控制烟草中果胶方法开发提供了科学依据。

实验部分

STA-FT-IR-GC/MS 联用分析系统由同步热分析仪 STA6000(美国 PE 公司),傅里叶红外光谱仪 Spectrum 100(美国 PE 公司)和 Clarus 600 /Clarus 600 T 气相色谱/质谱联用仪(美国 PE 公司)连接而成,果胶为 Sigma-aldrich 产品。样品在 STA 中不同气氛下的热解产物进入到 FT-IR 检测后,通过控制单元将热解气和载气通过真空泵把热解产物充满样品环,然后根据所要检测的温度点,经由六通阀进行切换将样品环中的热解产物切入到 GC-MS 的色谱柱分离后进入质谱检测。

热分析的起始温度为 50 ℃,以 20 ℃/min 升至 900 ℃,热解氛围分别为 N₂ 气和 N₂/O₂ 混合气(V/V=91:9),流量为 50 mL/min。同步热分析仪与红外光谱仪间传输管温度为 270 ℃。

红外扫描范围为 4000~600 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,红外光谱仪与 GC-MS 间的传输线温度和吸收池温度均设定在 270 ℃。GC-MS 分析仪用 HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm),进样口温度 250 ℃,载气为 He(纯度为 99.999%,流速 1 mL/min),GC 升温程序为:80 ℃(1 min) $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 ℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 ℃(10 min);质谱以电子为离子源(EI),电子能量 70 eV,质量扫描范围 m/z 50~400,传输线温度 220 ℃,离子源温度 210 ℃。检测 243、270 和 335 ℃ 3 个温度热解产物。由 Nist 和 Wiley 质谱库对照检索对产物进行归属。

参 考 文 献

- [1] O'Neill M A, Albersheim P, Darvill A. The Pectin Polysaccharides of Primary Cell Walls[J]. *Methods Plant Biochem*, 1990, (2):415-441.
- [2] YU Huisheng. Pectin in the Food Industry Application[J]. *Food Sci*, 1983, (11):29-32 (in Chinese).
于惠生. 果胶在食品工业中的应用[J]. *食品科学*, 1983, (11):29-32.
- [3] TIAN Sande, REN Hongtao. The Present Situation of Pectin Producing Technology and Its Prospect[J]. *Food Sci Technol*, 2003, (1):53-55 (in Chinese).
田三德, 任红涛. 果胶生产技术工艺现状及发展前景[J]. *食品科技*, 2003, (1):53-55.
- [4] ZHANG Huailiang, GE Cuiying, MU Huaijing. Tobacco Analysis and Detection[M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1994:67-68 (in Chinese).
张槐苓, 葛翠英, 穆怀静. 烟草分析与检测[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1994:67-68.
- [5] LU Lei, FU Min, GUO Baoxing. Extraction Technologies of Tobacco Stem Pectin[J]. *Southwest China J Agric Sci*, 2004, 17(3):374-377 (in Chinese).
鲁蕾, 付敏, 郭宝星. 烟梗果胶浸提工艺的研究[J]. *西南农业学报*, 2004, 17(3):374-377.
- [6] XU Ripeng, SU Wenqiang, DUAN Jisheng. Development and Application of Tobacco Sheet[J]. *Shanghai Paper Making*, 2008, 39(6):46-49 (in Chinese).
许日鹏, 苏文强, 段继生. 烟草薄片的开发与应用[J]. *上海造纸*, 2008, 39(6):46-49.
- [7] XU Zhiqiang, CHEN Kaibo, CAI Bing, et al. Determination of Pectin in Tobacco with Enzymolysis-Autoanalyzer[J]. *Tobacco Sci Technol*, 2005, (9):26-28 (in Chinese).
徐志强, 陈开波, 蔡兵, 等. 酶解-流动分析法测定烟草中的果胶含量[J]. *烟草科技*, 2005, (9):26-28.
- [8] WANG Xuejie, YOU Jinzong. Thermal Decomposition Mechanism and Kinetics of Stavudine[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2006, 28(6):710-714 (in Chinese).
王学杰, 游金宗. 司他夫定的热分解机理及动力学[J]. *应用化学*, 2006, 28(6):710-714.
- [9] ZHOU Hongping, HAO Fuying, ZHANG Juzhou, et al. Synthesis, Characterization and Two-Photon Absorption Properties of a Novel Pyridinium Salt[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2005, 22(6):610-614 (in Chinese).
周虹屏, 郝扶影, 张居舟, 等. 一种具有双光子活性的新型吡啶盐的合成、表征及性质[J]. *应用化学*, 2005, 22(6):610-614.
- [10] SHANG Qingkun, XINAG Qian, ZHU Hong, et al. Determination of Multinuclear Aromatic Hydrocarbons in Coke Oven Smoke[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2001, 18(1):79-80 (in Chinese).
尚庆坤, 向前, 祝红, 等. GC/MS法研究焦炉烟气中多环芳烃类污染物[J]. *应用化学*, 2001, 18(1):79-80.

Simultaneously Determining Thermal Decomposition Products of Pectin by a Combined Use of Simultaneous Thermal Analysis, FT-IR and GC-MS

LIU Chunbo^a, ZENG Xiaoying^b, WANG Kunmiao^a, ZHAO Wei^a,
HAN Jingmei^a, HE Pei^a, CHEN Yongkuan^a, MIAO Mingming^a, LIU Zhihua^{a*}

(^aKey Laboratory of Tobacco Chemistry of Yunnan, Yunnan Academy of
Tobacco Science, Kunming 650106, China;

^bTechnology Centre of Hongyun Honghe Tobacco (Group) Co., Ltd, Kunming 650202, China)

Abstract A combination system of simultaneous thermal analysis(STA), Fourier-transform infrared(FT-IR) spectroscopy and GC-MS was established for simultaneously determination of pyrolysed products of the pectin samples under nitrogen or nitrogen-oxygen atmosphere. According to the pyrolysis behavior of pectin, 26 substances were detected at three temperatures(243 °C, 270 °C and 335 °C) on line with the system.

Keywords simultaneous thermal analysis, FT-IR, GC-MS, pectin pyrolysis