

# 热分析-红外-质谱联用系统在食品包装材料领域的应用

李琴梅<sup>1</sup>, 魏晓晓<sup>1</sup>, 胡光辉<sup>1,2</sup>, 池海涛<sup>1</sup>, 张梅<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京市理化分析测试中心, 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京 100089;

2. 北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室, 北京 100089)

**摘要:** 热分析-红外-质谱联用系统结合了同步热分析仪与傅立叶变换红外光谱仪和质谱仪的优点, 不需对样品进行前处理而直接进行样品分析。该联用系统能实时、直观地了解样品在整个温度平台中的热重、热效应和红外数据变化, 监测不同时刻、不同温度下样品所释放物质的种类与含量, 适用于对复杂及混合样品化学组成及热分解过程进行详细分析。本文对近年来热分析-红外-质谱联用系统在食品包装材料领域的应用进行了综述。

**关键词:** 热分析-红外-质谱联用; 化学组成; 释放物质; 食品包装材料

## Application of simultaneous thermal analyzer-Fourier transform infrared spectroscopy-mass spectrometer in food packaging materials

LI Qin-Mei<sup>1</sup>, WEI Xiao-Xiao<sup>1</sup>, HU Guang-Hui<sup>1,2</sup>, CHI Hai-Tao<sup>1</sup>, ZHANG Mei<sup>1,2\*</sup>

(1. *Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology & Quality Evaluation, Beijing 100089, China*; 2. *Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing 100089, China*)

**ABSTRACT:** Simultaneous thermal analyzer-Fourier transform infrared spectroscopy-mass spectrometer (STA-FTIR-MS) combines the advantages of simultaneous thermal analyzer (STA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and mass spectrometer (MS), and the coupling system can analyze samples without pretreatment. STA-FTIR-MS can record the changes of the mass, heat effect and FTIR of the samples on-line and in time. The detection mode of monitoring the types and contents of the evolved gases under different temperatures and time conditions is suitable to analyze the chemical components and thermal decomposition process of complex samples and mixed systems. This paper summarized the applications of STA-FTIR-MS in food packaging materials in recent years.

**KEY WORDS:** simultaneous thermal analyzer-Fourier transform infrared spectroscopy-mass spectrometer; chemical components; evolved gas; food packaging materials

## 1 引言

食品安全是影响人体健康和国计民生的重大问题。食品包装材料作为食品接触材料的重要部分, 其安全性也引起人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。食品包装材料作为食物链中的重要

角色, 用于食品生产中的各个环节, 如包装、储存、运输等。食品包装材料对于食品安全有两方面的意义: (1)保护作用。为食品选择合适的包装材料可有效保护食品免受外界环境, 如微生物、化学物质等因素的污染, 从而防止食品的营养、风味等受到破坏; 同时随着材料科学的发展, 高阻

\*通讯作者: 张梅, 副研究员, 主要研究方向为分析化学。E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

\*Corresponding author: ZHANG Mei, Associate Researcher, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China. E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

隔性包装材料的使用延长了食品的保质期和货架期; (2)潜在在危害。包装材料自身含有的有毒有害化学成分可能会发生迁移而进入食品, 危害人体健康而导致安全风险<sup>[2]</sup>。因此, 世界各国都十分重视食品包装材料的质量安全, 并通过建立和完善相应的法规、制定标准和开发检测技术等措施来保障食品包装材料的质量安全, 进而确保食品安全。

聚合物是以单体为原料, 通过加聚或缩聚反应聚合而成的高分子化合物, 俗称塑料或树脂。随着科学技术的进步与经济的发展和, 塑料及其复合材料由于价廉、质轻、耐用等优点, 广泛应用于食品包装领域。在塑料生产过程中, 为了改善其加工及使用性能往往会加入一些生产助剂, 主要包括增塑剂、抗氧化剂、稳定剂等。塑料助剂在提升塑料性能的同时, 其中可能含有的有毒有害小分子物质在与食品接触的过程中可能会发生迁移进入食品, 进而对人体健康产生潜在的危害。例如邻苯二甲酸酯类(phthalates, PAEs)增塑剂具有发育、生殖毒性和致癌作用; 双酚 A 会引发人体的激素反应等<sup>[3,4]</sup>。塑料与塑料助剂的多样性使得食品包装材料的安全性保障工作尤为复杂。为此, 针对食品包装材料的化学成分鉴定与限量成分的检测以及废弃包装材料的回收利用, 一直是食品包装材料研究工作者和检测机构关注的焦点。

热分析-红外-质谱联用系统(simultaneous thermal analyzer-Fourier transform infrared spectroscopy-mass spectrometer, STA-FTIR-MS)为同步热分析仪(simultaneous thermal analyzer, STA)与傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和质谱仪(mass spectrometer, MS)的结合, 该联用系统不需对样品进行前处理而直接进行样品分析, 在热分析过程中样品组分由于受热得以分离; 同时, 样品释放出的气体被输送到傅里叶变换红外光谱仪和质谱仪中进行实时红外数据采集和质谱分析, 能实时、直观地了解样品在整个温度平台中的热重、热效应和红外数据变化, 监测不同时刻、不同温度下样品所释放物质的种类与含量, 适用于对复杂及混合样品化学组成及热分解过程进行详细分析<sup>[5]</sup>。

本文就近年来热分析-红外-质谱联用系统在食品包装材料领域的应用进行综述。

## 2 热分析-红外-质谱联用系统

### 2.1 热分析方法<sup>[6,7]</sup>

热分析技术是在程序控制温度下测量样品的性质随温度或时间变化的一类技术, 该技术在定性/定量研究材料的热性能、物理性能以及稳定性等方面存在广泛应用。热重法(thermal gravimetric method, TG)是在程序温度控制下测量试样的质量在某种特定气氛下随温度或时间变化的一种技术。其中, 热重法主要用于研究在惰性气体(氮气)、空气或氧气中材料的热分解和氧化降解过程; 差热分析法

(differential thermal analysis, DTA)是在程序温度控制下, 测量样品与参比物之间温度差值随温度或时间变化的一种技术; 差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测试原理是在程序控制温度条件下, 将被测样品和参比物置于相同环境下同时加热, 由于被测物发生物理变化产生吸热或放热反应引起两个样品温度有差别时, 通过及时给较低温度的样品加热补偿功率从而使两样品保持相同温度, 从而测得样品的 DSC 曲线为热流率随温度或时间变化的关系曲线。而同步热分析法通过将热重分析与差示扫描量热分析结合为一体, 在一次测量中同步得到材料的热重变化与差热信息, 其综合了 TG 与 DSC 的优点, 能够更准确地辨别材料的热变化过程, 并能准确计算样品在变化过程中的相变热、反应热等。

### 2.2 热分析-红外-质谱联用技术

STA 具有诸多优点, 但其并不能得到塑料类样品化学组成方面的具体信息。结合材料热分析过程中降解产生气体产物的分析结果, 有助于更好地了解包装材料的热化学反应过程、降解机制, 进而得到包装材料化学组成相关信息。因此, 同步热分析仪与傅立叶变换红外光谱仪或质谱仪的联用系统能有效实现对包装材料的化学成分分析。国际热分析和量热学协会定义热分析-红外-质谱联用技术为在程序控温下的特定气氛中, 采用 FTIR 或 MS 对样品热分解产生的逸出气体进行分析, 能实时跟踪样品逸出气体的性质或含量随时间或温度变化的技术。热分析-红外-质谱联用系统综合了热分析-红外联用能对材料化学组成进行官能团鉴定、定量分析和热分析-质谱联用能实现对有机物和复杂化合物等进行定性分析、且检测灵敏度高优点, 并能同步分析材料分解过程中释放的小分子气体的红外光谱和质谱, 提高了对逸出气体的检测能力, 从而在对包装材料的化学成分分析方面具有更广泛的应用<sup>[8-10]</sup>。

## 3 STA-FTIR-MS 联用系统的基本原理

### 3.1 仪器构成

接口技术是 STA-FTIR-MS 联用系统功能实现的关键, 热分析仪和质谱仪通过一根包裹有可加热传输线的石英毛细管连接, 两者之间的压力差使得加热炉中产生的气体分解产物能从热分析仪流向质谱仪进行成分检测。其中从热分析仪中逸出的气体只有约 1% 通过石英毛细管传送到质谱仪的电子碰撞离子源。从热分析仪中出来的剩余气体经过一条加热管传输线输送到傅立叶红外光谱仪气体池中进行光谱扫描。

### 3.2 测试原理

热分析仪中的逸出气体通过石英毛细管进入离子源, 气体分子经高能电子束轰击得到正电荷分子离子, 形成带有正电荷的不同碎片离子, 质谱仪根据质荷比不同将碎片

离子进行分离并通过检测器对系统传送的离子进行记录。

FTIR 光谱仪的主要部件是干涉仪, 最重要的光学部件是分光镜, 分光镜将入射光分成两束, 反射后的两束光在分光镜上结合从而获得干涉图, 经傅立叶变换计算可得到强度对波数的透射光谱。通过逸出气体的红外光谱图可确定逸出气体分子的化学结构, 结合 FTIR 与 MS 得到的信息可实现对逸出气体的准确鉴别。

### 3.3 测试模式

在 STA-FTIR-MS 联用系统中, 通过质谱扫描可由强度和碎片离子的质量分析得到逸出气体的分子信息。从热分析仪中流出的气体进入红外光谱仪的气体池中, 通过连续扫描可以得到不同时刻的红外谱图。通过联用系统可以直观地判断出在某一时刻存在逸出气体, 并通过将获得的光谱与红外光谱库中的谱图进行检索对比可得出逸出气体的具体组成和结构信息。

## 4 STA-FTIR/MS 联用系统在食品包装材料领域的应用

通过 STA-FTIR/MS 联用技术可以得到塑料类样品热分解过程中的气体产物及气体量的信息, 也可以对塑料助剂进行分析。因此, 热分析-红外-质谱联用系统用于食品包装领域的高分子材料的化学组成及热分解产物的分析, 可得到材料更全面、更准确可靠的安全性信息。

Herrera 等<sup>[11]</sup>采用 STA-FTIR-MS 联用技术分别在空气和氮气氛围中对脂肪族尼龙 6 和 66 进行了分析。结果表明尼龙 6 最重要的分析产物为己内酰胺, 尼龙 66 为环戊酮, 并对其逸出气体的成分进行了在线分析。

Tudorachi 等<sup>[12]</sup>采用 STA-FTIR-MS 联用技术对聚合物聚天冬氨酸钠与其前驱体聚琥珀酰亚胺的热分解过程进行了研究。结果表明这两种物质的热分解过程存在 2~5 个阶段的化学变化, 其中聚天冬氨酸钠的热稳定性优于聚琥珀酰亚胺。该在线联用系统在同时获得聚合物的热分解过程和逸出气体信息从而研究其热分解机制方面非常实用。

Rafila 等<sup>[13]</sup>采用 STA-FTIR-MS 联用技术对聚苯乙烯废弃物的热催化降解产生的液体产物进行了研究。结果表明在不同的催化剂条件下聚苯乙烯废弃物的热分解温度居于 380~430 °C 之间。分解产生的主要液体产物为丙酮、乙苯、苯乙烯单体和甲基苯乙烯。该结果有助于选择最有效的聚苯乙烯废弃物热降解过程的催化条件。

Pielichowski 等<sup>[14]</sup>利用 STA-FTIR-MS 联用系统研究了聚氧乙烯分别在等热和差热条件下, 非氧化热分解过程。对热分解过程中逸出气体的分析结果表明聚氧乙烯的主要分解产物为乙二醇、甲醇、烷基、非环结构醚类、甲醛、乙酸、水、CO 和 CO<sub>2</sub>。红外光谱结果表明聚氧乙烯的热分解过程并未产生稳定的官能化基团或化学结构, 这说明聚氧乙烯的热分解过程主要为相控反应。低分子量的

逸出气体产物在温度高于 300 °C 时反应速率与表面积/扩散系数成正比时在表面经过最后一个快速蒸发过程形成。

Beneš 等<sup>[15]</sup>将 STA-FTIR-MS 联用技术应用于研究 PVC 绝缘材料分别在空气和氮气氛围下、20~800 °C 温度范围内的热行为。该联用系统的研究结果用于阐明引起该高分子材料热降解的化学过程。研究结果表明 PVC 样品的热分解发生在 3 个温度范围, 分别为 200~340 °C、360~530 °C 和 530~770 °C。PVC 分子主链的降解发生在 200~340 °C 温度范围, 并伴随着释放 HCl、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和苯。

## 5 结论

STA-FTIR-MS 联用系统不对样品进行前处理而直接进样, 在热重分析过程中, 包装材料中塑料组分由于受热得以分离, 同时, 样品释放出的气体被输送到傅里叶变换红外光谱仪和质谱仪中进行实时红外数据采集和质谱分析, 从而直观地了解包装在整个温度平台中的热重、红外数据变化情况, 监测不同时刻、不同温度下材料所释放物质的种类与含量。通过对红外数据和质谱分析结果的综合分析, 可以了解不同包装材料中组分的种类与助剂含量的差异, 根据其特征组分的种类及含量判断食品包装材料的品质与安全性。

热分析-红外-质谱联用技术在分析复杂样品或混合体系具有独特的优势, 其在食品包装材料领域的研究还有待进一步深入开展。

### 参考文献

- [1] 王菁, 刘文. 国内外食品包装材料与容器标准对比分析研究[J]. 食品科技, 2001, 23(3): 226-229.  
Wang J, Liu W. Contrast and analysis of indexes in standards of packing containers and materials for both China and abroad [J]. Food Sci Tech, 2001, 23(3): 226-229.
- [2] 马爱进. 国内外食品接触材料标准体系状况及对策建议[J]. 中国食物与营养, 2008, (10): 32-33.  
Ma AJ. Status and countermeasures of food contact material standard system for both China and abroad [J]. Food Nutr China, 2008, (10): 32-33.
- [3] 杨悠悠, 谢云峰. 常见食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 色谱, 2013, 31(7): 674-678.  
Yang YY, Xie YF. Determination of phthalate plasticizers in daily foods and their migration from food packages [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(7): 674-678.
- [4] 庄甦, 王燕冬, 吕亚洲, 等. 塑料在我国国民经济建设中的作用[J]. 塑料, 2013, 42(6): 33-37.  
Zhang S, Wang YD, Lv YZ, et al. Effects of plastic on economic development of China [J]. Plastics, 2013, 42(6): 33-37.
- [5] 王晓红, 张皋. DSC/TG-FTIR-MS 联用技术研究 ADN 热分解动力学和机理[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 554-557.  
Wang XH, Zhang G. Research on the kinetics and mechanism of the

- thermal decomposition of AND via DSC/TG-MS-FTIR [J]. *J Solid Rocket Tech*, 2010, 33(5): 554–557.
- [6] 王永霞. 热分析-红外/质谱联用技术分析化学品混合物危险性的方法研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.  
Wang YX. Hazard assessment of chemical mixture based on TA-FTIR/MS coupling techniques [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [7] 陈玲红, 陈祥, 吴建, 等. 基于热重-红外-质谱联用技术定量分析燃煤气体产物 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2016, 50(5): 961–965.  
Chen LH, Chen X, Wu J, et al. Quantitative analysis of gaseous products evolved by coal combustion using TG-FTIR-MS technique [J]. *J Zhejiang Univ (Eng Sci Ed)*, 2016, 50(5): 961–965.
- [8] Nianhua H. A TGA-FTIR study on the effect of CaCO<sub>3</sub> on the thermal degradation of EBA copolymer [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2009, (84): 124–130.
- [9] Rugan C. An investigation on the reaction pathway between LiAlH<sub>4</sub> and LiNH<sub>2</sub> via gaseous ammonia [J]. *J Alloys Comp*, 2010, (495): 17–22.
- [10] Huo L. Electrorheological properties of chitosan nitrate suspension [J]. *Coll Surf A: Physicochem Eng Aspect*, 2008, (316): 125–130.
- [11] Herrera M. Thermal degradation studies of some aliphatic polyamides using hyphenated techniques (TG-MS, TG-FTIR) [J]. *J Thermal Anal Calor*, 2000, 59(1): 385–394.
- [12] Tudorachi N. TGA/FTIR/MS study on thermal decomposition of poly (succinimide) and sodium poly (aspartate) [J]. *Polymer Test*, 2011, 30(4): 397–407.
- [13] Miuta R. GS-MS and FTIR studies of the liquid products obtained by thermal and catalytic degradation of polystyrene waste [J]. *Stud Univ Babes-Boly Chem*, 2011, (4): 27–40.
- [14] Pielichowski K, Flejtuch K. Non-oxidative thermal degradation of poly (ethylene oxide): kinetic and thermal analytical study [J]. *Anal Appl Pyrol*, 2005, 73(1): 131–138.
- [15] Beneš M, Milanov N, Matusšek G. Thermal degradation of PVC Cable Insulation Studied by Simultaneous TG-FTIR and TG-EGA methods [J]. *Thermal Anal Calor*, 2004, 78(2): 621–630.

(责任编辑: 杨翠娜)

### 作者简介



李琴梅, 博士, 助理研究员, 主要从事  
高分子材料的结构与性能研究工作。  
E-mail: qinmeili@iccas.ac.cn



张梅, 副研究员, 主要研究方向为  
分析化学。  
E-mail: zhmei@scbg.ac.cn