

热裂解气相色谱-质谱联用技术在材料检测中的应用

董海峰¹, 刘伟丽^{1,2}, 高 峡^{1,2}, 周明强^{1,2}, 胡光辉^{1,2*}

- (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: 热裂解气相色谱-质谱联用(pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, Py-GC-MS)技术是将热裂解技术与气相色谱-质谱联用技术相结合。Py-GC-MS 不仅适用于常规聚合物的定性检测, 还适用于分析难溶以及复杂的有机物质, 尤其适用于分析复杂高分子物质。通过改变 Py-GC-MS 的裂解条件以及结合红外光谱等技术可以对复杂样品进行准确的定性分析。本文介绍了 Py-GC-MS 的发展过程、基本原理、特点、裂解装置的类型及其应用范围, 并介绍了该技术在微量物质、食品包装材料和未知物分析中的应用。

关键词: 热裂解气相色谱-质谱联用技术; 微量物质; 食品包装材料

Application of pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry technology in material analysis

DONG Hai-Feng¹, LIU Wei-Li^{1,2}, GAO Xia^{1,2}, ZHOU Ming-Qiang^{1,2}, HU Guang-Hui^{1,2*}

(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: Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) technology is a kind of pyrolysis technology combined with gas chromatography-mass spectrometry. Py-GC-MS is not only suitable for the qualitative detection of conventional polymers, but also suitable for the analysis of refractory and complex of organic matters, especially for the analysis of complex polymer materials. This technology can be used for accurate qualitative analysis of complex samples by changing the pyrolysis conditions of Py-GC-MS and combining with infrared spectroscopy technology and *etc.* This paper introduced the development process, basic principles, characteristics, pyrolysis unit types and application scopes of Py-GC-MS and its applications in the analysis of trace substances, food packaging materials and unknown materials.

KEY WORDS: pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry technology; trace substances; food packaging materials

1 引言

热裂解气相色谱-质谱联用(pyrolysis gas

chromatography-mass spectrometry, Py-GC-MS)技术是将热裂解技术与 GC-MS 相结合, 这可以将 GC-MS 的应用扩展到非挥发性的有机固体材料, 通过对目标物裂解后产生的

*通讯作者: 胡光辉, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为色谱质谱分析与检测。E-mail: guanghai_9@163.com

*Corresponding author: HU Guang-Hui, Master, Research Assistant, Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing 100089, China. E-mail: guanghai_9@163.com

特征裂解产物进行质谱鉴定进而推断出原始样品的组成和结构。该技术的迅速发展,为材料分析检测提供了更为可靠有效的技术与数据支持。

2 热裂解气相色谱-质谱联用技术的特点

一般 Py-GC-MS 系统流程示意图如图 1 所示,主要部分包括气相色谱-质谱联用仪和可控温的裂解装置,后者与 GC-MS 的进样口直接连接。高分子样品在氦气、氮气等惰性气体或者空气、氧气等载气流中在一定温度下气化或热裂解,气化或裂解的混合物直接导入气相色谱柱进行分离,随后进行质谱检测,鉴定混合物中各组分的组成。

目前常用的代表性裂解装置有热丝式、居里点式和管炉式^[1](示意图见图 2)。热丝式裂解器^[1]:以很小的电阻发热线圈作为发热元件,将样品附着在线圈上。通过调节外接电源,热丝被加热至所需温度,样品立即被分解并随着载气进入气相色谱系统。热丝式裂解器升温速度快,可程序升温,但它对样品形态和样品量受一定的限制。居里点式裂解器^[2]:用铁磁感应材料包裹或附着样品,其可达到的平衡温度决定于合金组成,这就是居里点温度。从原理上讲该方式具有最为准确的加热温度。居里点式裂解器升温速度快,温度精确,但不可以程序升温。管炉式裂解器^[2]:该裂解器使用外部加热管状裂解室来获得裂解环境。当裂解管被加热至平衡温度后,将样品放在样品舟内迅速推入裂解室固定位置上进行裂解。管炉式裂解器对样品形态不

受限制,升温速率稍慢,并且可以程序升温。

热裂解气相色谱-质谱联用技术发展速度迅猛,目前被认为是最具前景和实用性的技术之一。它的快速发展离不开其独具特色的特点。气相色谱-质谱联用具有快速、极高检测灵敏度以及可有效地分析复杂混合物和结果相似组分的特点^[3,4]。热裂解技术与气相色谱-质谱联用技术相结合,使其对于鉴别样品和混合物中相似的组分、同类样品之间的细微差异以及样品中的少量组分都有较高的灵敏度,并且实验所需样品量较少^[5]。热裂解气相色谱-质谱联用对样品的物理状态限制比较小。对于黏液、粉末、薄膜、纤维或者弹性体等多种状态的样品,一般无需任何前处理操作均可以直接取样进行分析。裂解反应和气相色谱-质谱的操作条件容易调节,可以根据样品和检测目的,对检测条件进行调整,从而可以从不同角度得到样品信息,同时还可以模拟一些反应条件下,样品所得到的产物信息。但热裂解气相色谱-质谱联用技术也存在一些不足之处。由于 Py-GC-MS 进样量较小^[6],为了确保检测结果的准确性,这就对样品的均一性提出了较高的要求。样品的不均一性,对样品检测结果造成很大的影响。由于热裂解过程比较复杂,影响裂解反应的因素又很多,要精准地按设定条件进行裂解反应,在技术上还存在一定的困难。样品通过裂解器对其进行高温裂解后,样品与裂解产物之间的关系较为复杂,两者没有较为明显的对应性,这给其解析带来了困难。

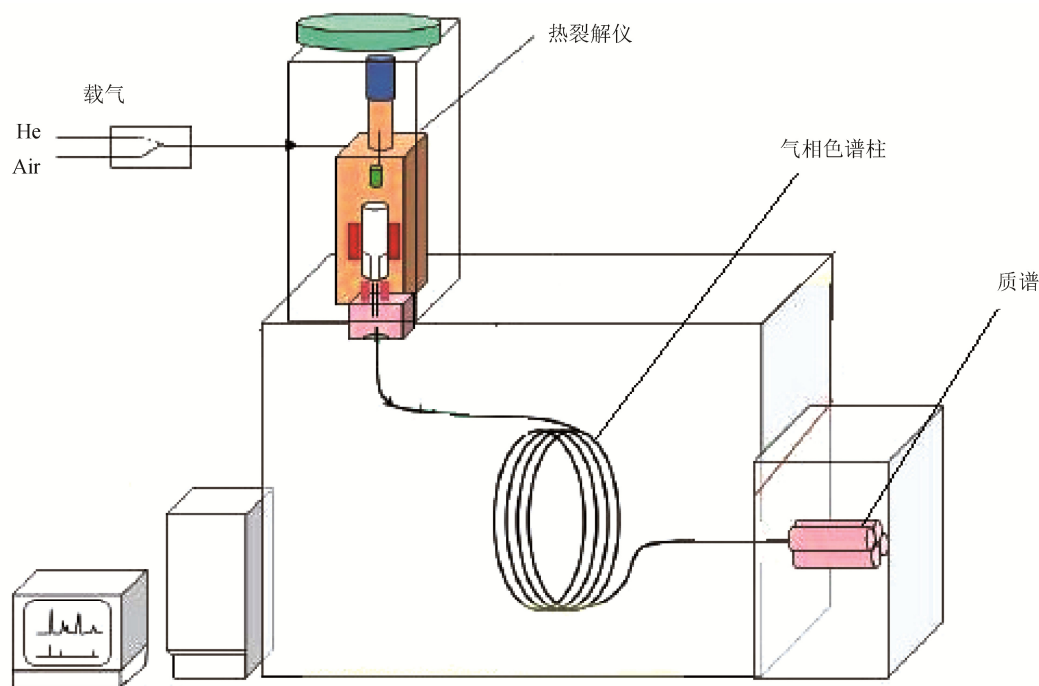
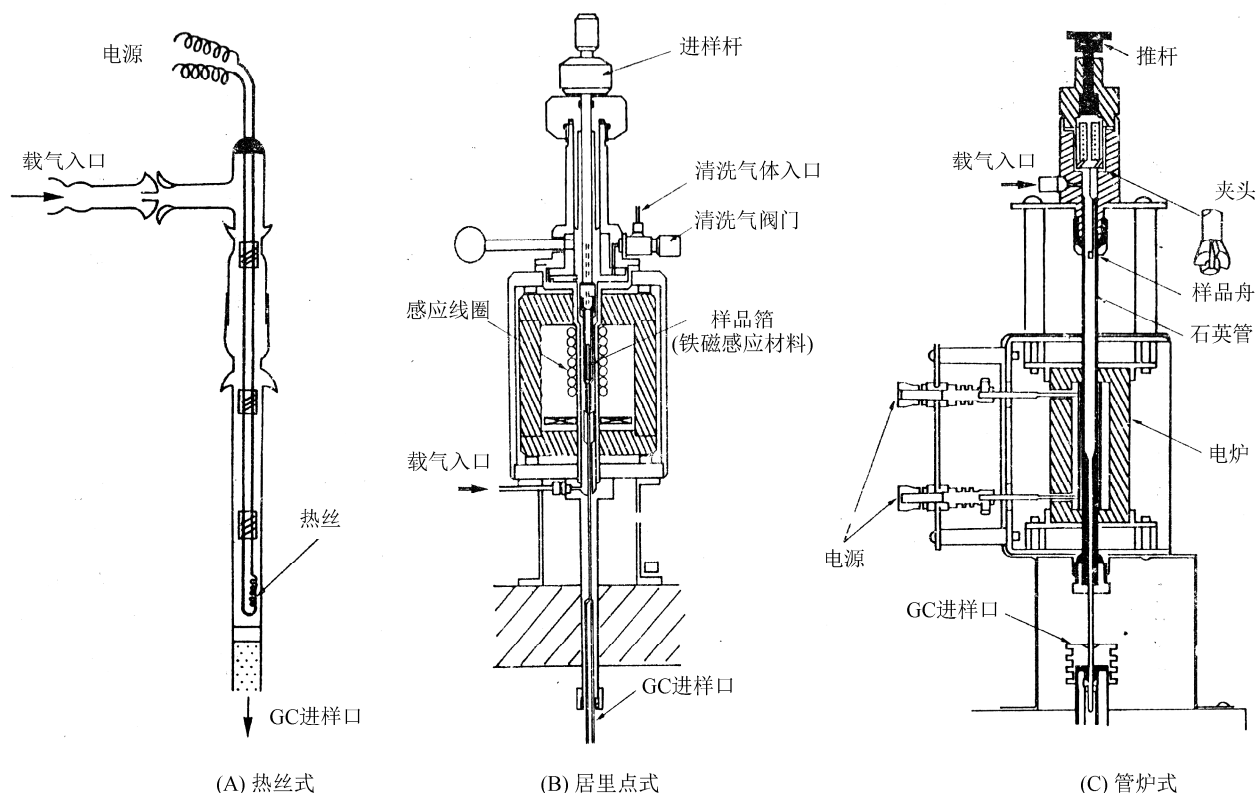


图 1 Py-GC/MS 系统流程示意图

Fig. 1 The flow diagram of Py-GC-MS

图 2 典型的裂解气相色谱用裂解装置^[7]Fig. 2 The tapes of pyrolysis unit^[7]

3 应用领域

热裂解技术与气相色谱-质谱联用技术的结合, 大大拓展了气相色谱-质谱联用的应用范围, 使其应用范围可扩展到全部有机物, 如果它们可以由热能形成碎片或者热化学降解。目前 Py-GC-MS 主要的应用范围为: ①聚合物分析: 成分分析、分子结构、热稳定性的分析等; ②工厂质量控制: 在自动化和飞机制造工业中的各类型聚合物材料的质量检验等; ③生物学、微生物学、病理学分析: 鉴定蛋白质和多聚糖分子结构, 鉴别细菌和癌细胞等; ④法医分析: 识别塑料、橡胶、纤维、油漆、粘合剂、头发和纸张等; ⑤与能源有关的研究分析: 煤炭液化、利用生物质能、聚合物分析循环的基本研究等; ⑥环境科学: 市政废物的燃烧过程、自动喷涂、油漆等; ⑦食品科学和烟雾污染: 食品包装、熏制食品中的致癌物质等; ⑧地球、水圈、有机地质学: 分析土壤或水圈中的沉积物, 自然界循环中的各种材料, 勘探石油等; ⑨考古学: 颜料、粘合剂等; ⑩烟草科学: 烟卷成分、卷烟纸、香精香料等^[8,9]。

4 国标及现有方法

由于聚合物裂解后的谱图较为复杂, 谱图解析较为

困难, 目前涉及到热裂解技术的国标只有 3 个, 分别为 GB/T 7131-1986 裂解气相色谱法鉴定聚合物^[10]; GB/T 29613.1-2013 橡胶裂解气相色谱分析法 第 1 部分: 聚合物(单一及并用)的鉴定^[11]; GB/T 29613.2-2014 橡胶裂解气相色谱分析法 第 2 部分: 苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定^[12]。

5 目前的工作

热裂解气相色谱-质谱联用仪在日常检测中广泛应用主要包括以下几个方面。

5.1 微量物质分析

样品为白色棉絮状物质, 属故障机器中的微量异物。经能谱分析, 可知该异物主要由有机物组成。由于异物非常小且量少, 故采用热裂解气相色谱-质谱联用仪对该样品进行检测。热裂解温度设定为两个温度点 250 °C 和 500 °C。低温主要对样品中的小分子成分进行定性分析, 高温主要对样品中高分子成分进行定性分析。

热裂解仪温度设定为 250 °C, 此温度下主要检测微量异物中的小分子挥发性成分。质谱结果通过与 NIST 谱库进行对比列出相似度最高的物质。结果显示, 样品中含有少量挥发性物质, 主要有十六烷醇、棕榈酸、十七醇等, 详

见表 1。

热裂解仪温度设定为 500 °C，此温度下主要检测微量异物中的高分子成分。使用 Frontier Lab 公司提供的 F-search 谱库对微量异物样品裂解产物质谱碎片进行拟合检索，检索结果见表 2。图 3(a)为 F-search 未知样品的拟合质谱图，图 3(b)为 F-search 谱库中聚丙烯样品的质谱图。

结合裂解碎片分析，确认样品中高分子主成分为聚丙烯。

通过采用一次进样两个温度点裂解的方式完成了微量异物中高分子主成分及其中小分子成分的定性分析，高分子主成分为聚丙烯，小分子成分主要为脂肪酸或醇类物质。对微量异物的成分分析为异物来源查找提供了依据。

表 1 微量异物样品 250 °C 热裂解气相色谱质谱联用检测分析结果
Table 1 Analysis results of microscale foreign matters by Py-GC-MS detection at 250 °C

序号	保留时间/min	峰面积百分比/%	相似度/%	CAS 号码	名称
1	12.602	2.14	90	646-30-0	十九酸
2	13.437	7.17	94	1454-85-9	十七醇
3	13.889	2.60	93	112-80-1	油酸
4	14.025	10.72	93	57-10-3	棕榈酸
5	14.801	64.21	96	36653-82-4	十六烷醇
6	16.521	2.72	87	301-02-0	油酸酰胺
7	19.092	5.35	92	7683-64-9	角鲨烯

表 2 F-Search 检索结果
Table 2 Results of F-Scherch

序号	高分子聚合物名称	谱库 ID	相似度%
1	polypropylene (atactic); at-PP (C1-C20)	FLT-011	86
2	polypropylene (atactic); at-PP (C1-C40)	FLT-011	86
3	polypropylene (isotactic); iso-PP (C1-C20)	FLT-010	85

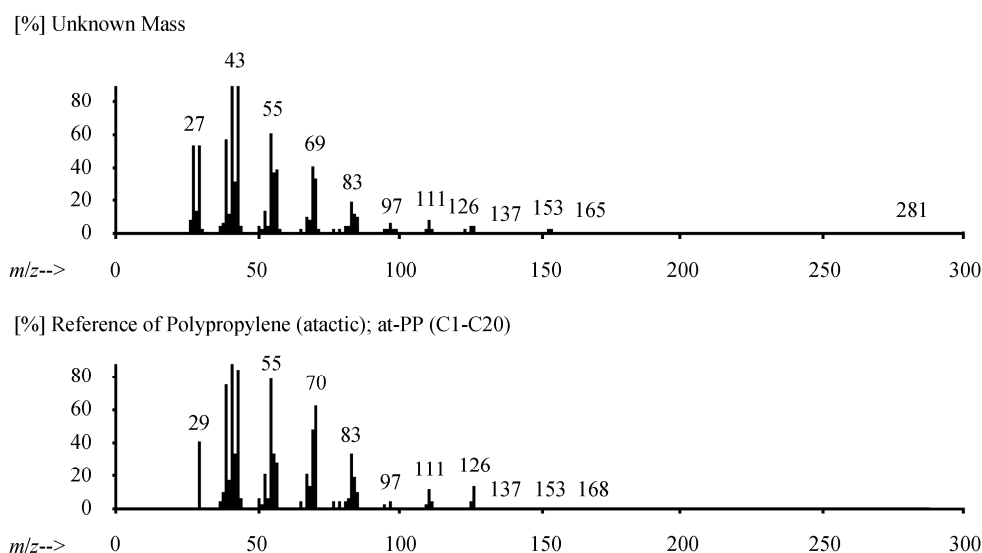


图 3 F-Search 拟合微量异物质谱图及聚丙烯质谱图
Fig. 3 F-Search fitting microscale foreign matter and polypropylene mass spectrums

5.2 食品包装材料分析

样品为食品包装材料, 该材料为高分子聚合物, 对其进行红外光谱(IR)检测(见图 4)。样品在 1600、1494、1454、1140、753、700 cm^{-1} 有吸收峰, 说明样品中存在单取代苯。在 1726 cm^{-1} 的吸收是羰基伸缩振动, 说明样品中存在羰基。在 1239 cm^{-1} 和 1140 cm^{-1} 有吸收峰说明样品中有醚键。在 2951 cm^{-1} 的吸收是甲基的特征吸收峰。IR 结果表明该未知树脂可以是苯乙烯和丙烯酸甲酯

的共聚物。

对样品进行 Py-GC-MS 检测, 热裂解温度设定在 500 $^{\circ}\text{C}$ 。图 5 为样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 热裂解下得到的总离子流色谱(TIC)图。表 2 中为主要产物的质谱检测结果。样品的裂解产物主要为甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯, 这是苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯交替共聚物的特性热解产物。结合 IR 结果与 Py-GC-MS 结果, 该高分子聚合物为苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯交替共聚物。

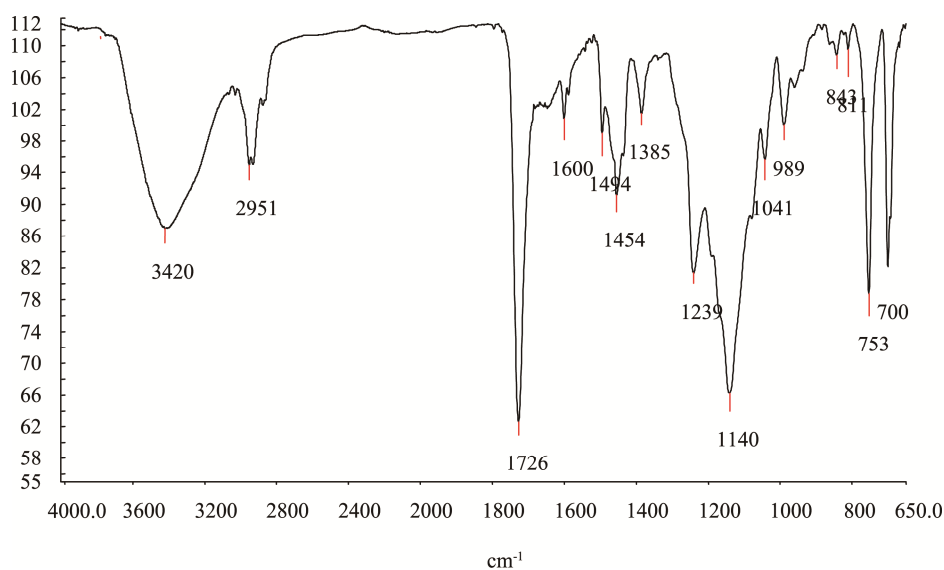


图 4 样品的红外光谱图

Fig. 4 The infrared spectrum of samples

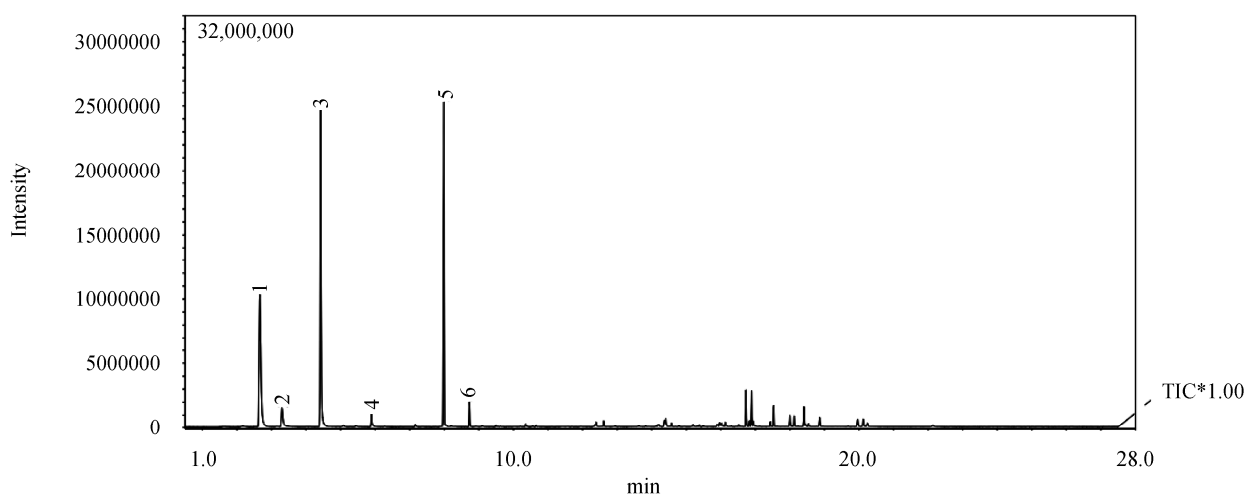


图 5 样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 热裂解下的 TIC 图

Fig. 5 The TIC of samples by Py-GC-MS at 500 $^{\circ}\text{C}$

5.3 未知物分析

样品为乳白色胶状物质。经傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析, 发现样品中含有大量水分。随后对样品进行 80 °C 烘干后对其进行 FTIR 分析, 可知该物质主要成分可能为丙烯酸酯及苯乙烯的共聚物。随后对其进行 Py-GC-MS 分析, 对未知物的成分进行准确性分析。热裂解温度设定为两个温度点 300 °C 和 600 °C。低温主要对样品中的小分子成分进行定性分析, 高温主要对样品中高分子成分进行定性分析。

对未经过烘干处理的样品进行 Py-GC-MS 检测。热裂解仪温度设定为 300 °C, 此温度下主要检测微量异物中的

小分子挥发性成分。图 6 为不同温度下样品的 TIC 图。结果发现, 样品中含有较多的小分子物质, 不易于对样品剖析。故对样品再次进行 Py-GC-MS 分析, 采用单个样品多次进样的方式, 裂解温度分别为 200、250、300 °C。结果发现, 样品中的有机溶剂主要是异丙醇(热裂解温度: 200 °C); 香料主要是长叶烯、异长叶烯、石竹烯(热裂解温度: 250 °C); 抗菌剂为穿心莲内酯(热裂解温度: 250 °C); 增塑剂主要为马来酸二(2-乙基己)酯、马来酸二乙基己酯(热裂解温度: 300 °C)。

对经过 300 °C 热裂解后产物继续进行 Py-GC-MS 检测, 裂解温度设定在 600 °C。此温度下主要检测样品中的高分子成分。图 7 为样品在裂解温度为 600 °C 下的 TIC 图。使

表 3 样品在 500 °C 热裂解主要产物的质谱检测结果
Table 3 Results of samples by Py-GC-MS at 500 °C

序号	保留时间/min	峰面积/%	相似度/%	CAS 号码	名称
1	2.663	23.77	96	80-62-6	methyl methacrylate
2	3.303	2.23	96	1632-16-2	2-Ethylhexene
3	4.424	32.74	97	100-42-5	styrene
4	5.889	1.09	97	104-76-7	Ethylhexanol
5	7.989	25.61	97	103-11-7	Acrylic acid, 2-ethylhexyl ester
6	8.727	1.50	95	688-84-6	2-Ethylhexyl methacrylate

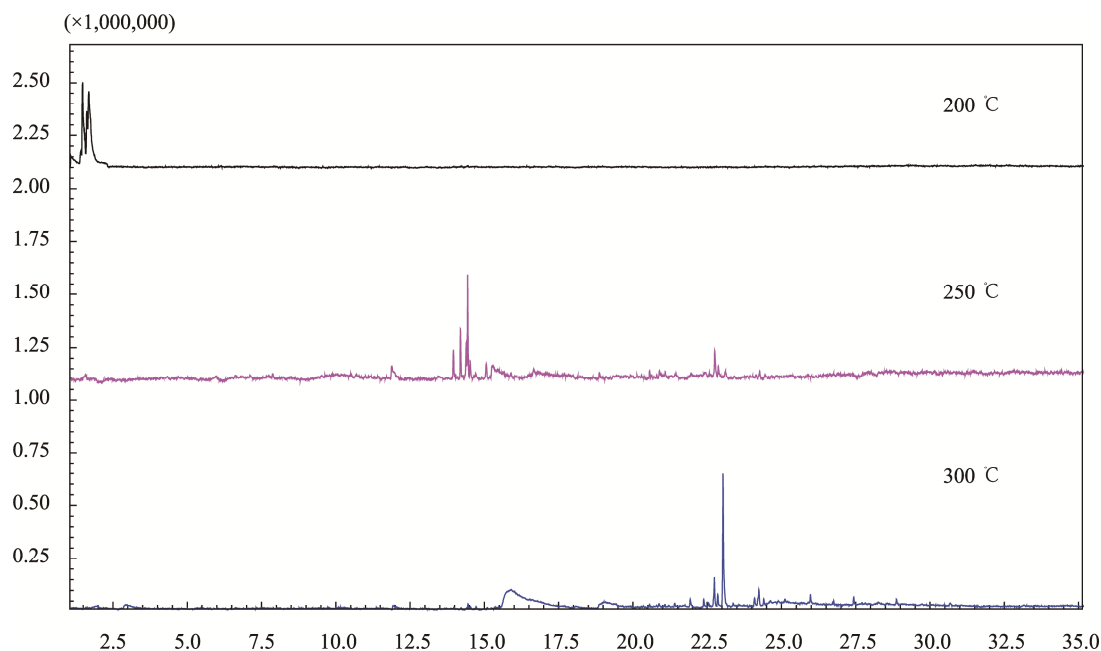


图 6 不同裂解温度下样品 TIC 图

Fig. 6 The TIC of samples at different pyrolysis temperatures

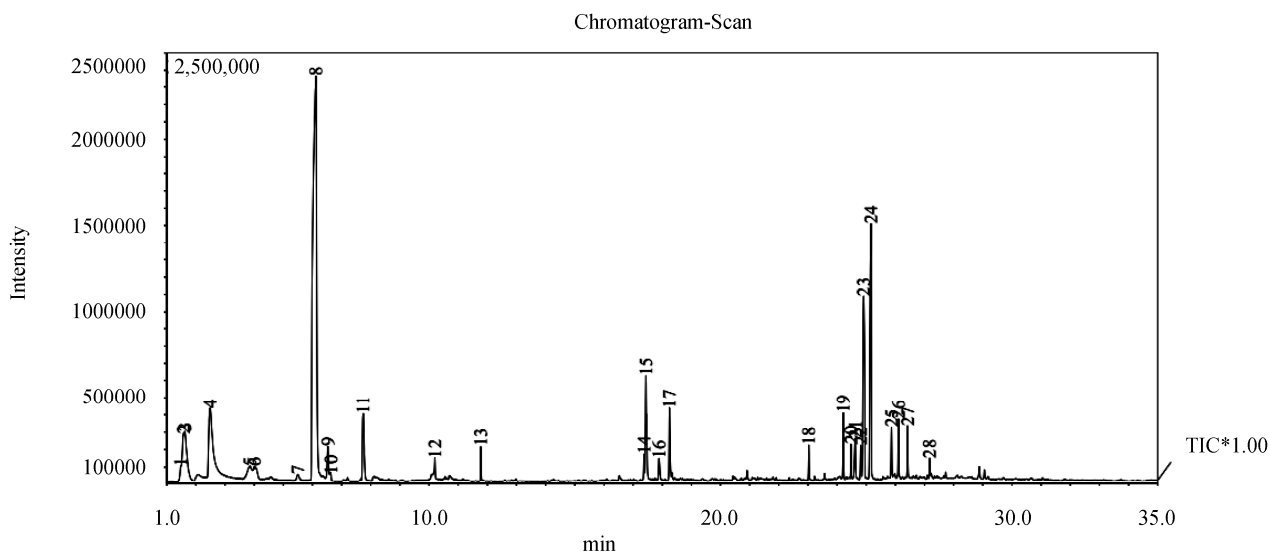


图 7 600 °C 下样品裂解后的 TIC 图
Fig. 7 The TIC of samples by Py-GC-MS at 600 °C

用 Frontier Lab 公司提供的 F-search 谱库对样品裂解产物质谱碎片进行拟合检索, 同时结合相关书籍资料对样品裂解碎片进行分析。结果显示, 样品中高分子聚合物可能为苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

通过采用一次进样多个温度点裂解的方式完成了未知物中高分子主成分及其中小分子成分的定性分析。高分子主成分为苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。小分子成分主要为: 有机溶剂主要是异丙醇; 香料主要是长叶烯、异长叶烯、石竹烯; 抗菌剂为穿心莲内酯; 增塑剂主要为马来酸二(2-乙基己)酯、马来酸二乙基己酯。为未知物成分分析提供了依据。

6 总结与展望

Py-GC-MS 不需要复杂的前处理, 即可以对复杂高分子物质及微量未知物质进行定性分析, 获得样品信息, 与其他检测技术相比具有明显的优势。显而易见, Py-GC-MS 是对复杂高分子物质及微量未知物质行之有效的检测手段之一。但其仍然存在一些不足, 在实际工作当中, 仍需要将 Py-GC-MS 与 IR、NMR 等技术相结合, 使得样品信息结果变得更加准确可靠。

参考文献

- [1] Reid DA. Review essay: African Americans and community building: lifting despite racism and racial separatism [J]. *J Urban Hist*, 2006, 33(1): 156-166.
- [2] 徐正炎. 裂解气相色谱法讲座 II-裂解气[J]. *色谱*, 1989, 33(4): 215-218.

Xu ZY, Pyrolysis gas chromatography lecture I - pyrolysis gas [J]. *Chin J Chromatogr*, 1989, 33(4): 215-218.

- [3] 和玲, 梁国正. 热裂解气相色谱-质谱在文物保护和艺术品研究中的应用[J]. *文物保护与考古科学*, 2003, (1): 55-60.
- He l, Liang Z. Thermal cracking gas phase color a mass spectrometry in the application of the protection of cultural relics and art research [J]. *Sci Conserv Archaeol*, 2003, (1): 55-60
- [4] Zi`eba-Palus J, Zadora G, Jkaub M. Dieffrentiation and evaluation of evidence value of styrene acrylic urethane topcoat car paints analyzed by pyrolysis-gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1179: 47-58.
- [5] 柘植新, 大谷肇. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解图谱集[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- Zhe ZX, Da GZ. High resolution pyrolysis principle and polymer pyrolysis chromatogram map set [M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 1992.
- [6] 刘伟丽, 高峡, 张巍, 等. 热裂解气相色谱-质谱在材料剖析中的应用 [J]. *现代仪器*, 2011, 1(17): 4-6.
- Liu WL, Gao X, Zhang W, *et al.* Py-GC/MS applied for polymer and organic molecules characterization [J]. *Mod Instrum*, 2011, 1(17): 4-6.
- [7] 徐正炎. 裂解气相色谱法讲座 I-裂解气相色谱法概述[J]. *色谱*, 1989, 33(3): 142-145.
- Xu ZY, Pyrolysis gas chromatography lecture I - summary of pyrolysis gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 1989, 33(3): 142-145.
- [8] 曾荣幸, 吴振耀, 侯有军, 等. 高分子近代测试分析技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2007.
- Zeng RX, Wu ZY, Hou YJ, *et al.* Polymer modern test and analysis technology [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press,

- 2007.
- [9] Rial-Otero R, Galesio M, Capelo JL, *et al.* A review of synthetic polymer characterization by pyrolysis- GCMS [J]. *Chromatogr Phia*, 2009(70): 339-348
- [10] GB/T 7131-1986 裂解气相色谱法鉴定聚合物.
GB/T 7131-1986 Identification of polymers by pyrolysis gas chromatography [S].
- [11] GB/T 29613.1-2013 橡胶 裂解气相色谱分析法 第1部分: 聚合物(单一及并用)的鉴定.
GB/T 29613.1-2013 Rubber—Analysis by pyrolytic gas-chromatographic methods-Part 1: Identification of polymers (single polymers and polymer blends) [S].
- [12] GB/T 29613.2-2014 橡胶 裂解气相色谱分析法 第2部分: 苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定.
GB/T 29613.2-2014 Rubber-Analysis by pyrolytic gas-chromatographic

methods-Part 2: Determination of styrene/butadiene/isoprene ratio [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



董海峰, 助理研究员, 主要从事色谱质谱分析。

E-mail: donghaifeng66@aliyun.com



胡光辉, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为色谱质谱分析与检测。

E-mail: guanghui_9@163.com

“发酵食品及其安全性评价”专题征稿函

作为众多食品种类的一种, 发酵食品因其独特的风味受到消费者的普遍欢迎。发酵是一种传统的食品储存与加工方法, 是指利用有益微生物加工制造的一类食品, 包括发酵乳制品、酒类、泡菜、酱油、食醋、豆豉等。由于其独特的加工方式, 发酵食品存在一定的安全隐患, 可能会影响人体健康。

鉴于此, 本刊特别策划了“发酵食品及其安全性评价”专题, 由食品科学与发酵工程研究所何国庆教授担任专题主编, 主要围绕发酵食品的种类与加工方式、发酵食品的营养成分及其对人体健康的影响、发酵食品的安全性检测及评价等发面或您认为有意义的相关领域展开论述和研究, 本专题计划在2017年3月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊编辑部及专题主编何国庆教授特别邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在2017年1月15日前通过网站或E-mail投稿。我们将快速处理并优先发表。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和E-mail。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部