

热重质谱法研究卷烟纸热裂解物的逸出行为

朱文辉^{1,2}, 杨 柳¹, 杨红燕³, 王海利², 吴亿勤¹, 董学畅²

(1. 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南 玉溪 653100;

2. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031;

3. 云南大学化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

摘要:利用纯化合物 CaCO_3 的热分解, 建立了热重质谱(TG-MS)联用法定量分析逸出组分 CO_2 的标准工作曲线。采用 Freeman-Carroll 方法, 从单次反应计算得到了 CaCO_3 分解反应的表现活化能。利用 TG-MS 结合有机质谱 EI 法, 分析了卷烟纸热裂解气相产物的逸出行为, 确定了惰性气氛下卷烟纸中 CaCO_3 的分解温度区间, 建立了测定卷烟纸 CaCO_3 含量的简便方法。结果表明: 在 $25\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率、 $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 载气流速、氦气氛围下, CO_2 定量的标准曲线方程为 $Y = 10^{-8} X + 0.1629$, $R^2 = 0.9982$ 。利用 TG-MS 法可快速确定卷烟纸中 CaCO_3 含量。

关键词:热重质谱; CO_2 定量; 逸出行为; 卷烟纸; 碳酸钙

中图分类号: O 657.63; O 659.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)06-0364-05

Evolved Behavior Analysis of Thermal Decomposition for Cigarette Paper by TG-MS

ZHU Wen-hui^{1,2}, YANG Liu¹, YANG Hong-yan³,

WANG Hai-li², WU Yi-qin¹, DONG Xue-chang²

(1. R&D Center of Hongta Tobacco (Group) Co., Ltd., Yuxi 653100, China;

2. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China;

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

Abstract: The calibration curve for quantitative analysis of evolved CO_2 during thermal decomposition in a thermogravimetric analyzer coupled with mass spectrometer (TG-MS) was made by the decomposition of pure CaCO_3 . The activation energy of the decomposition reaction was calculated from a single experiment using Freeman-Carroll method. Using electron ionization, TG-MS in inert atmosphere was firstly performed to analyze the evolved behavior of gaseous mixture released by thermal decomposition of cigarette paper, to obtain the temperature range of the decomposition reaction of CaCO_3 in cigarette paper, and to build the quantitative method of CaCO_3 of cigarette paper. The results show that the calibration

curve for the quantitative analysis of evolved CO_2 by TG-MS is $Y = 10^{-8} X + 0.1629$, $R^2 = 0.9982$ under He atmosphere at heating rate of $25\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and gas flow rate of $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Using the calibration curve, the amount of CaCO_3 in cigarette paper can be determined easily by TG-MS.

Key words: TG-MS; quantification of CO_2 ; evolved behavior; cigarette paper; calcium carbonate

热重质谱(TG-MS)联用技术具有在线性好、方便快捷等优点,在获取样品热失重信息的同时,可以对样品热裂解过程中挥发组分的逸出行为进行在线监测^[1]。TG-MS已经广泛地运用到科研和生产的许多领域,研究内容包括:确定物质的结构和组成^[2],推测反应机理^[3],进行动力学分析^[4],研究反应转化过程、定性分析产物^[5]。然而,国内利用TG-MS对逸出组分进行定量分析的报道很少。

卷烟纸作为卷烟主要辅料,在烟支总重量中所占比例为5%左右。卷烟纸最主要特点是直接参与燃烧,所以对卷烟阴燃速率、通风度、抽吸口数、烟草柱体压降以及主侧流烟气输送量都有着直接影响^[6]。而 CaCO_3 是生产卷烟纸的重要原料之一,它与卷烟纸性能有直接关系,如抗张强度、不透明度、透气度、匀度等^[7]。因此,准确测定卷烟纸中 CaCO_3 含量对卷烟纸质量控制至关重要。

本工作利用纯化合物 CaCO_3 受热分解放出 CO_2 的反应,建立用于TG-MS定量分析逸出组分 CO_2 的线性回归方程,并采用Freeman-Carroll方法,从单次实验计算 CaCO_3 分解反应的表观活化能。通过对比纯 CaCO_3 活化能与卷烟纸主、次失重阶段活化能,结合TG-MS谱图解析的相关理论,确定卷烟纸中 CaCO_3 分解温度区间,建立测定卷烟纸中 CaCO_3 含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

热重/差热综合热分析仪(Pyris Diamond TG/DTA),四极杆质谱仪(TurboMass Gold MS);美国PerkinElmer公司产品。

CaCO_3 (分析纯):天津市盛奥化学试剂有限公司提供;卷烟纸:云南红塔蓝鹰卷烟纸厂提供。

1.2 实验方法

1.2.1 CO_2 定量实验条件 热分析仪条件:每次在 $50\text{ }\mu\text{L}$ 铂坩锅内称取一定质量 CaCO_3 粉末

(1~3 mg),热天平灵敏度 $1\text{ }\mu\text{g}$,温度控制范围 $30\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $25\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,载气为高纯氦气,参比物为 2.50 mg α -氧化铝,载气流速 $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,HighWay动力学计算软件。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV ,真空度 10^{-5} Pa ,质量扫描范围 $m/z\ 10\sim 300$,传输线温度 $210\text{ }^\circ\text{C}$,离子源温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,具有连续扫描和选择离子扫描两种方式,NIST 2005和WILEY谱库检索。

联机条件:热分析仪接口及传输线温度均为 $210\text{ }^\circ\text{C}$,传输线为不锈钢中空管($1\text{ m} \times 2\text{ mm}$),SGE熔融石英毛细管一端连接质谱,另一端于传输线中段位置取样,少量气体依靠质谱高真空度被吸入离子室。

1.2.2 卷烟纸热裂解实验条件 样品剪成细小纸片(约 1 mm^2),称取 5 mg 左右纸样碎片,其他条件同上。

2 结果与讨论

2.1 CO_2 定量方法的建立

2.1.1 标准工作曲线的建立 在 $25\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率、氦气氛围下,得到的 CaCO_3 分解反应热重曲线示于图1,代表了不同质量 CaCO_3 样品在程序升温条件下发生分解反应的质量损失过程。从图中可以看出,各热重曲线变化起始点略有不同,于是统一选取其中最大温度范围作为质量变化起始点(即 $525\sim 745\text{ }^\circ\text{C}$)来划定各热重曲线上的质量损失。

CaCO_3 分解反应逸出组分 CO_2 (以 CO_2^+ 代表, $m/z\ 44$)的质谱趋势示于图2,峰顶点是各分解反应放出 CO_2 速率最大的位置。从图中不难看出,随 CaCO_3 加入量的减少,分解反应放出 CO_2 的最大速率点逐渐向低温方向移动。同时考虑到 CaCO_3 分解反应是不断有气体放出的可逆反应,据此推测出现上述现象的原因是:在相同温度下,载气流量保持 $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, CaCO_3 分解速率是恒定值。质量相对较低的

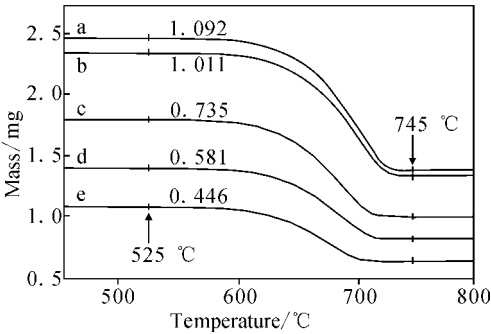


图 1 CaCO_3 分解反应的热重曲线
Fig. 1 Thermogram of CaCO_3

CaCO_3 样品,单位时间内生成 CO_2 量较少,能够被载气更迅速地带着离反应区域,从而促进反应更快地进行。因此,质量最低的样品能够最快到达分解反应最大速率点,即 CO_2 质谱趋势图的峰顶点。

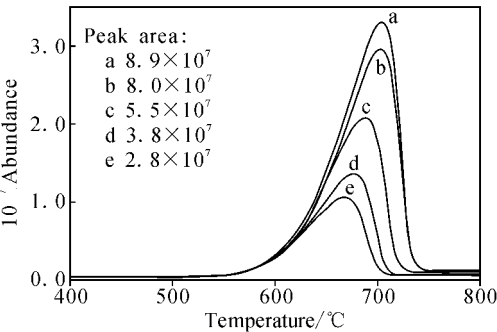


图 2 CO_2 质谱趋势图
Fig. 2 The trend diagram of CO_2 with mass spectrometry

根据图 1 和图 2 中列出的各样品质量损失及其对应 CO_2 质谱趋势图峰面积,做出了反映两者关系的标准工作曲线,曲线方程为 $Y=10^{-8}X+0.1629, R^2=0.9982$ (Y 为 CO_2 质量, X 为质谱峰面积)。通过该方程可进行 $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率、 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 载气流速、氦气氛围下, TG-MS 逸出组分 CO_2 的定量。

2.1.2 取样方式对 CO_2 定量的影响 值得注意的是,实验中使用的仪器联机方法是质谱毛细管于传输线中段位置取样,而不是在紧邻坩埚的位置取样。因为考虑到热重分析仪炉膛中气相组分经历的是连续升温过程,期间会发生气体膨胀,但是各种气体的热膨胀系数却不尽相同,因此等比例混合气体在不同温度下进入质谱毛细

管的比例会有差别,这将可能影响到逸出组分定量的准确性,所以在紧邻坩埚位置取样的方式并不能用于 TG-MS 逸出组分定量。而将质谱毛细管置于加热传输线中段位置取样,却可以避免温度变化对各种气体分压强的影响。因为整个实验过程中,加热传输线始终保持在同一温度,确保了温度氛围的恒定不变。因此,将质谱毛细管置于加热传输线中段位置取样,可以提高 TG-MS 逸出组分定量的准确性。

2.2 CaCO_3 分解表观活化能的计算

MUSE 软件利用 Freeman-Carroll 方法^[8],根据 TG、DTA 和温度随时间变化的热分析曲线计算活化能,见下式:

$$\frac{\Delta \ln(dx/dt)}{\Delta \ln(1-x)} = n - \frac{\Delta E}{R} \times \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-x)}$$

式中: dx/dt 为反应速率, x 为反应率, T 为绝对温度, ΔE 为活化能, R 为气体常数, n 为反应级数。在 $\Delta \ln(dx/dt)/\Delta \ln(1-x) \sim \Delta(1/T)/\Delta \ln(1-x)$ 关系图中,根据曲线斜率即可从单次试验中计算出活化能 ΔE ,而不需要考虑反应级数 n ^[8]。

对应 2.1.1 部分,各实验得到的 CaCO_3 分解反应表观活化能列于表 1。在 $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率、 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 载气流速、氦气氛围下, $1\sim3\text{ mg}$ CaCO_3 受热分解反应的表观活化能为 $211.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表 1 CaCO_3 分解反应活化能
Table 1 The activation energy of CaCO_3 decomposition reaction

实验序号	a	b	c	d	e
$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	212.2	211.5	211.6	208.1	214.9

2.3 卷烟纸热裂解气相产物的逸出行为分析
2.3.1 TG 和 DTG 曲线特征 卷烟纸在 $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率、 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 载气流速、氦气氛围下,热裂解过程的热重(TG)和微商热重(DTG)曲线示于图 3。

从图 3 可以看出,卷烟纸热裂解主要经历了 2 个失重阶段。 $225\sim370\text{ }^\circ\text{C}$ 构成第一阶段,为主失重区,这时卷烟纸发生明显热失重,失重率为 47.2% ,并在 $341\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其失重速率达到最大值,大部分裂解产物在该区域生成。然后经过一个平缓过渡区进入第 2 个明显失重阶段,为次

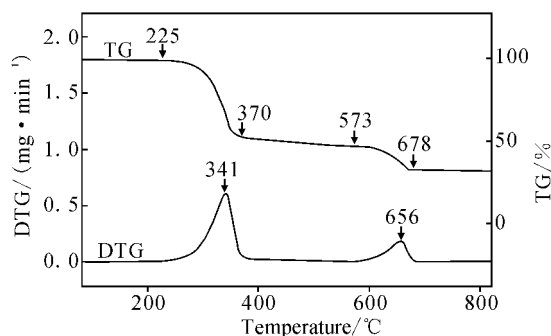


图 3 卷烟纸热裂解的热重和微商热重曲线

Fig. 3 TG and DTG curves during the pyrolysis of cigarette paper

失重区,即 573~678 °C,其失重率为 13.9%,并在 656 °C 时,其失重速率再次达到最大值。然后又经过一段平台,到达 800 °C 时,其总失重率达到 72.1%。

2.3.2 主次失重区质谱图比较 在 25 °C · min⁻¹ 升温速率下,得到的卷烟纸热裂解主、次失重区最大失重速率点 341 °C、656 °C 分别对应的质谱图示于图 4。341 °C 温度处的质谱图比较复杂,无法用谱库进行结构检索。由此可见,主失重区产生的裂解产物数量不止 1 种,质谱检测到的是多种物质的重叠峰,单凭 TG-MS 联用技术并不能完全得知此过程的物质变化规律。与前者相比,656 °C 次失重区形成的质谱图却简单许多, m/z 44 峰最强, m/z 28 峰次之,远高于邻近峰的强度。由此可见,主失重区产物复杂,而次失重区产物较少。

2.3.3 CO₂ 逸出行为分析 在 25 °C · min⁻¹ 升温速率下,卷烟纸热裂解产生的 m/z 44、22、46 质谱趋势图示于图 5。结合有机质谱电离方法^[9],通过比较 m/z 44、22、46 的质谱趋势线,发现三者在主失重区位置的峰形一致,这说明次失重区位置 m/z 44 的质谱趋势线完全可以代表 CO₂ 的逸出行为。而 m/z 46 质谱趋势线在主失重区表现出与 m/z 44、22 趋势线不同的情况,则有可能是卷烟纸中的纤维素成分在主失重区分解,某种产物或碎片离子同样产生了 m/z 46 质谱峰。

通过观察质谱趋势图的峰形,还可以推断相应物质逸出速度快慢的变化。在图 5 中, m/z 44

趋势线上第 1 个峰形状比较对称,而第 2 个峰却表现出明显的不对称,低温一侧宽缓,高温一侧窄而陡。这种峰形说明,随温度升高,CO₂ 以加速度的形式逸出。在 656 °C 时,质谱检测到的离子流强度最大,即 CO₂ 逸出速率达到最大值,此后,逸出速率迅速降低;从 678 °C 开始,CO₂ 逸出速率趋于稳定。将次失重区 CO₂ 逸出行为与图 2 中纯 CaCO₃ 分解的 CO₂ 逸出行为对比后发现,两者峰形一致,说明卷烟纸次失重区产生 CO₂ 是 CaCO₃ 分解造成的。

2.3.4 主、次失重区表观活化能比较 利用 2.2 部分中提到的 Freeman-Carroll 方法,计算了卷烟纸热裂解主次失重区的表观活化能,列于表 2。主失重区 ΔE 平均值为 116.0 kJ · mol⁻¹,次失重区 ΔE 平均值为 245.8 kJ · mol⁻¹。2.2 部分中得到的 CaCO₃ 分解反应平均 ΔE 为 211.7 kJ · mol⁻¹。由此可见,形成主失重区所需 ΔE 远小于 CaCO₃ 分解反应 ΔE ,因此 CaCO₃ 不可能在主失重区分解,而且次失重区的温度更接近于 CaCO₃ 分解所需的温度,这就进一步说明,卷烟纸中 CaCO₃ 的分解只发生在次失重区。

卷烟纸中次失重区活化能高于 CaCO₃ 分解反应活化能,这有可能与卷烟纸中 CaCO₃ 存在的周围环境有关。在卷烟纸受热过程中,纤维素物质裂解形成的炭化物包裹在 CaCO₃ 表面而阻碍了 CO₂ 释放,部分抑制了可逆反应的进行,使 CaCO₃ 分解反应表观活化能升高。

2.3.5 卷烟纸中 CaCO₃ 含量测定 借助 2.1.1 部分得到的定量 CO₂ 标准曲线方程 $Y = 10^{-8} X + 0.1629$,通过质谱峰面积计算得到该卷烟纸样品次失重区 CO₂ 释放量为 0.74 mg,即 1.68 mg CaCO₃,而样品总质量为 5.23 mg,则该卷烟纸中 CaCO₃ 含量为 32.12%。

此方法只能通过 CO₂ 质谱趋势图的峰面积来测定卷烟纸中 CaCO₃ 含量,而不能使用峰高,因为纯 CaCO₃ 与卷烟纸中 CaCO₃ 分解产生 CO₂ 的过程有所差异,否则将造成数据的不准确。同时,样品的前处理只能是剪成细小的纸片,而不能用粉碎机进行粉碎处理,因为 CaCO₃ 容易在粉碎过程中从卷烟纸纤维中脱出而造成定量的不准确。

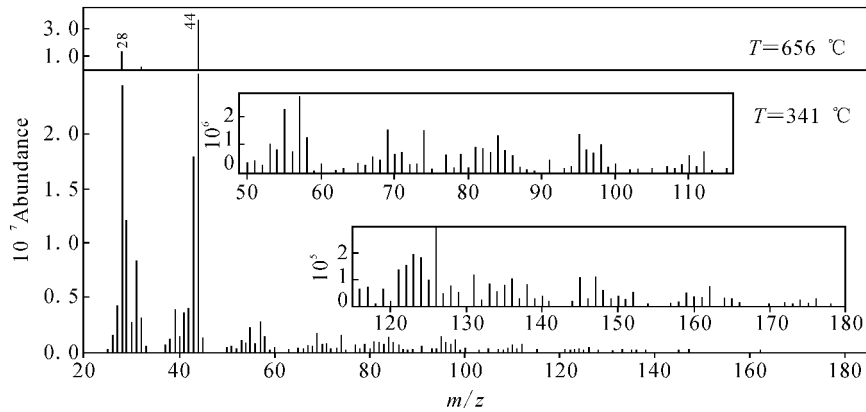


图 4 656 °C 和 341 °C 对应的质谱图

Fig. 4 Mass spectra of DTG at 656 °C and 341 °C

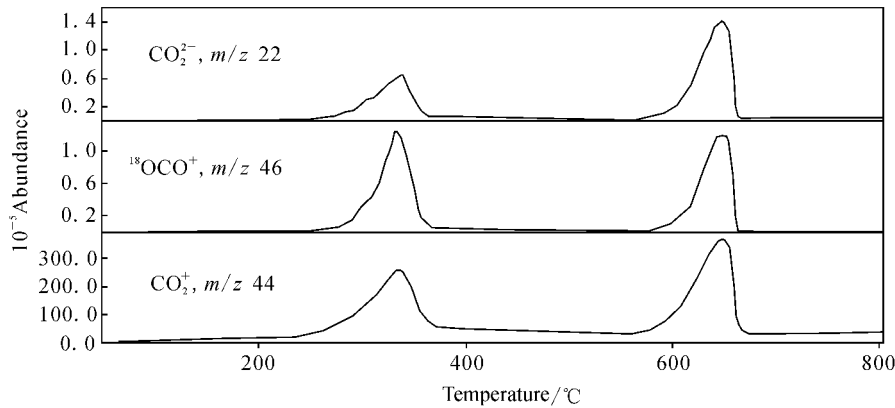


图 5 m/z 44、22、46 的质谱趋势图

Fig. 5 The trend diagrams of mass spectrometry at m/z 44, 22, 46

表 2 卷烟纸热裂解活化能

序号	1	2	3	4	5	平均值	相对标准偏差
主失重区 $\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	114.5	119.7	116.3	115.3	114.2	116.0	0.019 2
次失重区 $\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	247.2	245.3	246.6	245.6	244.2	245.8	0.004 7

3 结 论

1)利用纯化合物 CaCO_3 受热分解放出 CO_2 的反应,通过积分质谱峰面积的办法,建立了用于 TG-MS 定量分析逸出组分 CO_2 的标准工作曲线,方程为 $Y = 10^{-8} X + 0.162\ 9, R^2 = 0.998\ 2$ (Y 为 CO_2 质量, X 为质谱峰面积)。

2)利用 TG/DTA 并结合 Freeman-Carroll 方法,在 $25\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率、 $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 载气流速、氮气氛围下,从单次反应计算

得到了 CaCO_3 分解的表观活化能, $\Delta E = 211.7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3)将 CaCO_3 表观活化能与卷烟纸主、次失重区表观活化能比较,并结合有机质谱电子电离方法确定了卷烟纸中 CaCO_3 的分解温度区间,建立了利用 TG-MS 快速测定卷烟纸中 CaCO_3 含量的方法。

(下转第 378 页)