技　术　文　章

Thermal Analysis

热重-红外-气相色谱/质谱(TG-IR-GC/MS)联用技术分析未知水性样

作者

Maria Garavaglia

PerkinElmer
Monza, Italy

简介

实验室经常需要分析未知混合物确定其主要成分、获取其中的添加剂或污染物种类以及含量等信息。这些信息在某些应用场合是至关重要的，例如，剖析竞争对手产品配方或者评价产品的指标是否遵循行业规范等等。光谱分析技术在研究预分离纯组分的样品方面已经建立了大量较为成熟的方法，分离和离析过程可以借助热重分析仪、傅立叶变换红外光谱仪和气相色谱仪等完成。而对于复杂混合物样品体系，将这些常规技术进行联用则是更为有效的检测分析手段。珀金埃尔默公司可提供全套成熟的联用解决方案，在本案例中，通过使用TL-9000型传输管线有效的将热重-红外-气相色谱/质谱分析仪器进行联用，可用于分析复杂样品体系。三联机解决方案如图1所示。

图1 自左向右：珀金埃尔默Clarus6000型气相色谱/质谱，珀金埃尔默Frontier傅立叶变换红外光谱仪，Pyris1热重分析仪和TL9000温度控制模块。黑色的传输管线是TL9000型连接系统的传输管路部分

PerkinElmer®
For the Better

本文选取了近期典型的案例：分析实验室对一组染色的水性样品进行了系统分析。

由于水对光谱分析有强烈干扰，所以样品均在在室温预先进行干燥处理。当干燥过程完成后，将所得到的薄膜从烘干盘上剥下，然后置于干燥空气流中进行短暂加热。从所得薄膜上取部分样品放入与红外光谱仪联机的热重分析仪当中。样品重量为20毫克，在氮气气氛下以20°C/min的速度从20度加热到850度。在加热过程中，样品所释放的气体通过TL-8000型加热传输管线和接口被导入红外光谱仪的气体样品池。因此，在热重分析过程中，可以同时对样品所释放出的气体进行实时红外光谱分析。图2所示为热失重与温度的关系曲线。

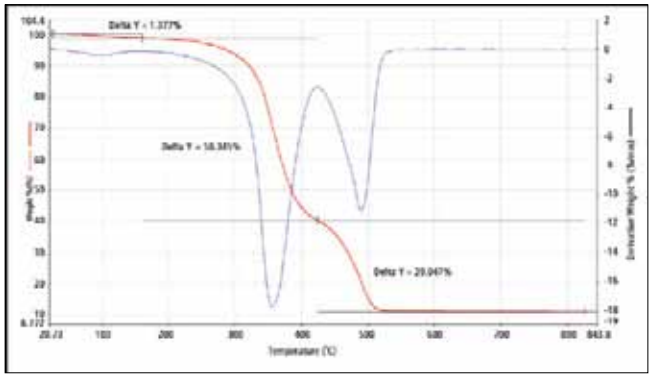

*图2*从室温到850°C的样品失重（红色线）和失重速率（蓝色线）对温度的曲线

在20°C到150°C之间对应样品中残余水分1.38%的失重过程。在200°C到410°C之间，存在一个归属于挥发性组分挥发的显著失重台阶，在该温度区间同时还伴随着聚合物的初始分解过程。聚合物部分主要分解过程发生在410°C到510°C的温度范围内。

在热重分析仪的热分离过程中，样品所释放的气体被实时输送到傅立叶变换红外光谱仪中进行红外数据采集。热重-红外数据包含了每间隔约8秒采集一次所得到的一系列的谱图。标准的红外数据显示格式为吸收率对波数曲线，样品逸出气体的红外光谱图采集密度大约为每升温2度采集一组谱图。热重-红外联用的Time-Base软件还可以辅助绘制三维坐标图谱，可同时显示叠加的红外曲线随时间或者温度以及波数的关系，用户可以非常直观的了解样品在整个温度平台中的热重-红外数据变化情况（如图3示）。这有助于阐述样品分解过程的动力学，确定选取哪个温度区间展开精细分析。此外，分析人员还可以查看任何特定波长对应的吸收与时间的谱图，以跟踪所关心的分解产物浓度对时间，乃至温度的关系。

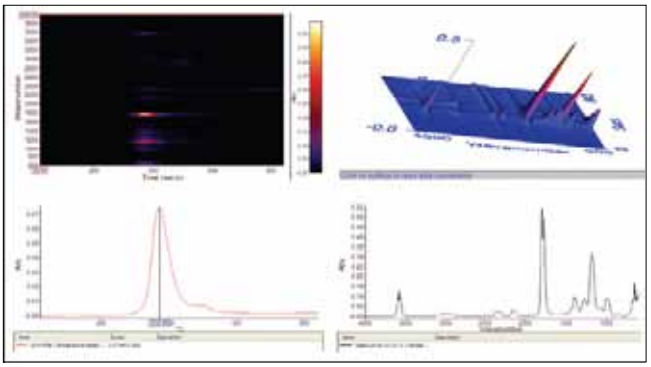

图3 Time-Base软件输出的谱图效果汇总，有助于阐述样品分解过程。对于经验丰富操作人员，通过观测三维叠加谱图（右上角所示），可轻易的发现任何可能影响产品性能的微量组分所对应的“未预料到的峰区域”

通过观察图3的数据，作者观察到逸出气体中包含一种未知物质，在280°C处该物质的逸出速率达到最大。选择该温度下的谱图进行数据库比对分析。从这个数据库搜索发现这种未知物质属于三乙二醇二苯甲酸酯-或者结构类似的物质。图4显示的是未知样的红外谱图以及搜索到的最匹配物质的红外谱图。图5列出了其他匹配物质，一起列出的还有每个匹配物的相关统计匹配程度。

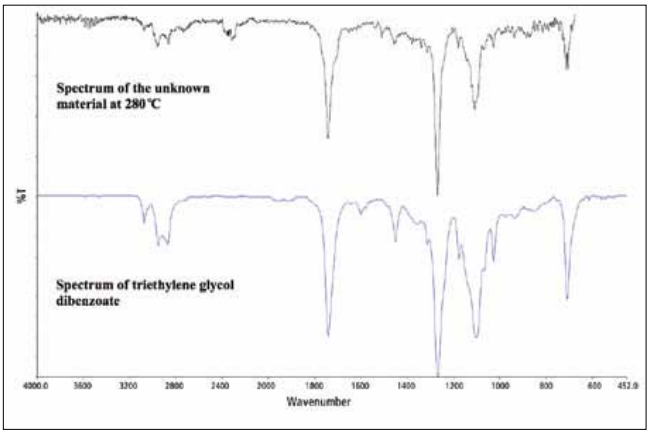

图4 采用珀金埃尔默图谱搜索软件得到的最佳匹配图谱。

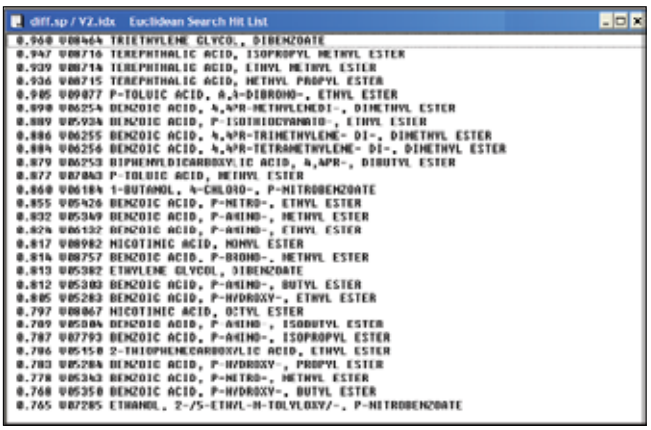

图5 搜索软件的输出结果，显示的是匹配的候选物质

然后，TL-9000接口被用来进行后续分析，以证实样品中的未知物质的鉴定准确度。选取该物质红外吸收浓度达最大值时进行分析，将红外气体池中的气体样品送到气相色谱/质谱仪中。气相色谱数据如图6所示。

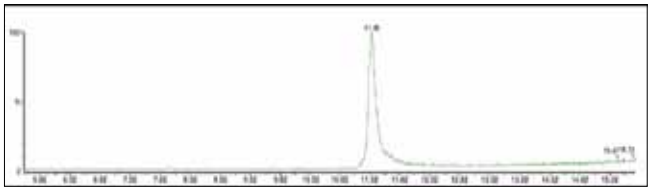

图6 气相色谱图，吸收强度对时间轴（分钟为单位）

280°C时从热重分析仪逸出的物质，进一步用气相色谱解析，然后用质谱分析仪评估，由此未知分子结构被打碎成为组分离子，根据它们在磁场中飞行响应的不同加以鉴别。结果与已建质谱数据库的数据作比较。

国家科学技术研究院(NIST)的质谱数据库搜索未知物质形成的输出结果如图7示。

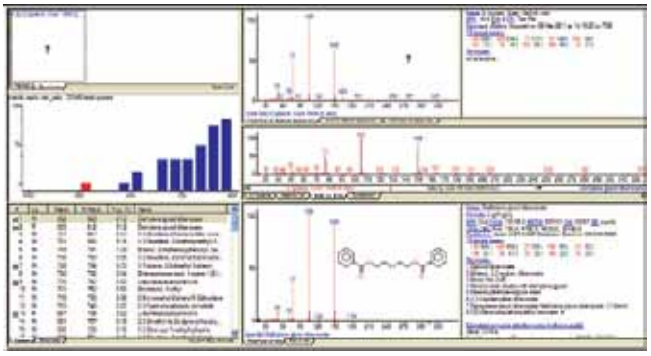

图7 TurboMass软件输出显示质谱谱图结果和NIST质谱数据库搜索结果。

未知物质经证实为二乙二醇二苯甲酸酯，化学结构与红外分析确定的物质非常相似，这两种物质红外谱图不能进行有效鉴别。

在文献中搜索二乙二醇二苯甲酸酯的化学特性显示该物质属于一种化学性质稳定、具有较高沸点的清澈液体。该物质微溶于水，与聚合物材料相容性较好。尤其是与聚乙烯醇和聚氯乙烯能够极好的相容，因此常被用于聚乙烯醇均聚物和共聚物乳液的增塑剂。此外，它也被用做聚氯乙烯涂层、食品包装粘结剂和涂料，以及化妆品工业的增塑剂等等。由于在老鼠活体实验中显示该物质具有表观毒性，因此将其作为增塑剂使用和如何妥善处理含有这种物质的废弃物时需要法规加以监管。

热重-红外的进一步分析显示在300到400°C之间样品中的聚合物分解释放出醋酸，如下图示；因此，样品中的聚合物极有可能是聚醋酸乙烯酯：

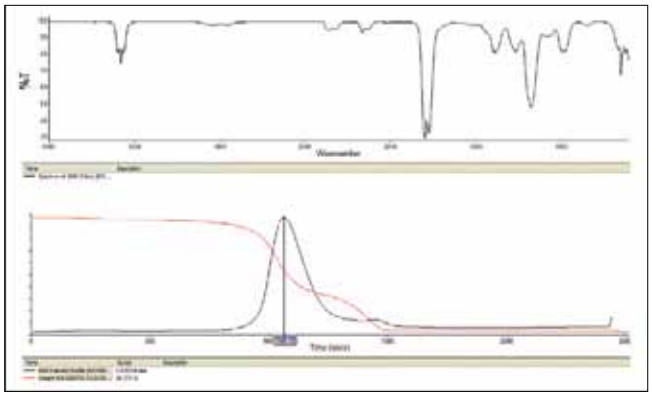

图8 测试聚合物薄膜样品第一阶段最大失重速率（下半部分图）处的红外谱图（上半部分图）。

小结

将多套分离分析仪器联机进行测试的“联用技术”，如热重-红外和热重-气相色谱-质谱联用技术，配合强大的搜索软件以及完善的谱图数据库，赋予分析人员能够对未知水性混合物进行有效全面的分析，其中添加的各种组分得以鉴别。

PerkinElmer, Inc.
珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn

要获取全球办事处的完整列表，请访问http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。

010313_01 _CN