

热重分析-单滴微萃取-气相色谱-质谱结合傅里叶变换 红外光谱考察咖啡酸的热解行为

杨 继^{1,2}, 杨 柳^{1*}, 朱文辉^{1,3}, 吴亿勤¹, 曹秋娥²

(1. 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南 玉溪 653100; 2. 云南大学化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091; 3. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031)

摘要 :采用热重分析-单滴微萃取-气相色谱-质谱(TG-SDME-GC-MS)联用系统和傅里叶变换红外光谱,研究了咖啡酸的热解行为。设定热重分析仪 5 °C/min 的升温速率及 400 mL/min 的氮气流量,在 160 ~ 360 °C 温度范围内,采用乙醇对热解逸出物质进行单滴微萃取,然后利用 GC-MS 分离分析,监测了咖啡酸 5 种主要热解逸出产物相对含量随温度升高的动态变化情况。使用傅里叶变换红外光谱分析了咖啡酸所对应各失重点固体剩余物的特征官能团变化情况。结果表明,咖啡酸热失重的主要原因是在 240 ~ 360 °C 产生大量的邻苯二酚,在 200 ~ 220 °C 热解产生 4-乙基邻苯二酚。另外,咖啡酸在 230 °C 下已完全裂解。该方法的建立为温度连续上升模式下的物质热解行为分析提供了借鉴和参考。

关键词 :热重分析;单滴微萃取;气相色谱-质谱;傅里叶变换红外光谱;热分解;逸出组分;咖啡酸

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)10-0929-06

Investigation of pyrolysis process of caffeic acid in nitrogen using thermogravimetry-single drop microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy

YANG Ji^{1,2}, YANG Liu^{1*}, ZHU Wenhui^{1,3}, WU Yiqin¹, CAO Qiue²

(1. Research and Development Center of Hongta Tobacco (Group) Co., Ltd., Yuxi 653100, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

3. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650031, China)

Abstract : The thermal decomposition behavior of caffeic acid was investigated using the thermogravimetry-single drop microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (TG-SDME-GC-MS) and Fourier transform infrared spectroscopy. The heating rate and the air flow rate were set at 5 °C/min and 400 mL/min, respectively. The evolved components of caffeic acid from thermogravimetry were extracted with ethanol by single drop microextraction in the temperature range of 160 – 360 °C. Then the extract was separated and analyzed by GC-MS. Thus, the dynamic changes of the relative contents of 5 main pyrolysis products with the increase of temperature were identified and monitored. The alterations of functional groups of the solid residues at each weight-lose-point were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that the main reason for the weight loss of caffeic acid can be concluded to the generation of mass pyrocatechol at 240 – 360 °C and 4-ethylcatechol at 200 – 220 °C. The molecular structure of caffeic acid was completely decomposed at 230 °C. This method provides a significant approach for the investigation of the thermal decomposition behavior of material with the continuous rising of temperature.

* 通讯联系人: 杨柳, 博士, 高级工程师, 从事烟草化学研究。Tel : (0877) 2968271, E-mail : liuyang929@126.com.

基金项目 : 云南中烟工业公司科技开发项目(2008JC02)

收稿日期 : 2010-06-13

Key words : thermogravimetric analysis ; single drop microextraction ; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) ; Fourier transform infrared spectroscopy ; thermal decomposition ; evolved species ; caffeic acid

多酚化合物是烟叶中重要的香味前体物,对于烟草的味道及品质有很大的影响。卷烟在抽吸过程中,随着温度的升高,多酚物质不断热解,其热解产物转移到烟气中,使烟气产生香味,对烟气品质有重要的贡献^[1]。咖啡酸是广泛存在于天然植物中并具有显著生物活性的化合物^[2,3],属于烟叶中多酚物质的一种^[4]。咖啡酸的分子结构式见图 1,其分子式为 $C_9H_8O_4$,相对分子质量为 180.15,熔点为 223 ~ 225 °C,密度为 1.478 g/cm³,微溶于水,易溶于热水及冷乙醇。研究咖啡酸的热解行为对了解烟草中多酚物质的热解并有效探索烟叶化学成分与烟气化学成分的关联性和成因规律具有重要的意义,同时能为研究烟草中其他物质的热解机理提供借鉴和参考。

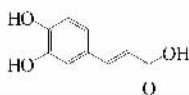


图 1 咖啡酸的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of caffeic acid

热重分析(thermogravimetric analysis, TG 或 TGA)是指在程序控制温度下测量物质的质量与温度变化关系的一种热分析技术,用以研究其热稳定性和组分^[5-8]。烟草的热重分析过程采用程序升温提供温度连续变化的热解条件,结合化学反应动力学,模拟符合卷烟实际燃烧过程中烟草随着温度连续上升的热解过程。对于热解逸出组分的研究,热重分析-傅里叶变换红外光谱(thermogravimetry-Fourier transform infrared spectroscopy, TG-FT-IR)和热重分析-质谱(thermogravimetry-mass spectrometry, TG-MS)是两种较为常用的联用技术^[9-14],均可在线监测热解逸出组分。但对于产物相对复杂的热解反应,由于逸出组分为混合物,未经分离即进行红外光谱和质谱分析,不利于对各温度段的每一热解产物进行定性和定量。单滴微萃取(single drop microextraction, SDME)集采样、浓缩、富集于一体,是近年来被广泛运用的样品前处理方法。该技术价廉、快速、选择性高、几乎无需溶剂^[15],其中顶空-单液滴微萃取可运用于挥发性物质和气体的萃取,且液滴萃取完成后可直接进样到气相色谱-质谱(GC-MS)进行分析检测。TG-SDME-GC-MS 联用系统是一种可以分离、检测逸出

组分的联用技术。此外,傅里叶变换红外光谱仪可同时测定样品所有频率的信息,扫描速度快,分辨率和灵敏度高,主要应用于分析和鉴别各种化合物的化学键和官能团^[16]。本文采用 TG-SDME-GC-MS 分析咖啡酸热解逸出复杂组分的组成和含量的连续变化,结合傅里叶变换红外光谱分析热解剩余固相物质,从温度、产物含量和结构变化等角度对其热解行为进行微观动态分析,为分析温度连续上升模式下的物质热解行为奠定了基础。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Diamond 6300 TG/DTA 型热重/差热综合热分析仪、TurboMass Gold MS 型气相色谱-质谱联用仪、Spectrum 400 型傅里叶变换近红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司); AB135-S 分析天平,感量 0.01 mg(瑞士 Mettler Toledo 公司); 5.0 mL 注射器(美国 KloeHN 公司)。

咖啡酸(纯度 ≥ 99%, 美国 Acros Organics 公司); 乙醇(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 氯化钾(分析纯, 纯度 ≥ 99%, 天津化学试剂三厂)。

1.2 实验步骤

1.2.1 联用系统

图 2 为自行设计的 TG-SDME 联用装置,从左至右由热重分析天平样品架、气体逸出口和注射器 3 部分构成。将样品置于热重分析铂坩埚中,随着温度的升高,样品开始分解释放气体,组分气体在流动载气的带动下通过一个金属转接头后从转接头上端的排气孔垂直向上排出。排气孔外围罩有一宽口径玻璃管,以防止外界气流对热解逸出组分的影响。在炉体出口处安装铁架台以固定注射器,注射器的

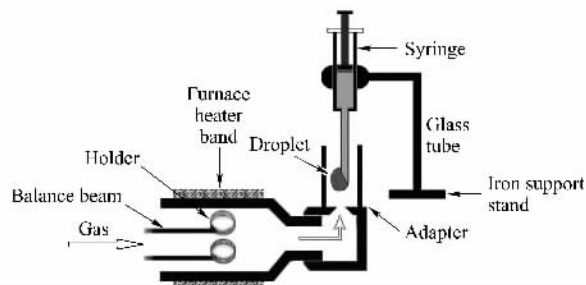


图 2 热重分析与单滴微萃取的联用装置

Fig. 2 Schematic diagram of the thermogravimetry coupled with single drop microextraction

固定位可以沿着铁架台上下移动。SDME 萃取过程中,调整位置使注射器针尖处悬挂的液滴刚好位于排气孔上方约 0.5 cm 的位置。缓慢按下注射器推动杆,使有机溶剂形成一饱满的小液滴悬挂在注射器的尖端,液滴的体积约为 10 μL 。组分气体排出后,立即被悬挂在排气口上方注射器针尖的液滴萃取冷凝。由于热重分析载气的连续吹扫会使溶剂蒸发而导致液滴体积减小,因此需要不断缓慢推动注射器推动杆使液滴重新达到饱满状态。SDME 结束后,将饱满状态的液滴转移到浓缩进样瓶中,用 GC-MS 分析热解产物。

1.2.2 热重分析

热重分析的天平灵敏度为 1 μg ,空铂坩埚作为参比物。炉体温度控制范围为室温至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 。准确称取(10.0 \pm 0.05) mg 的咖啡酸样品放入热重分析铂坩埚内。分析条件:升温程序为 50 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 600 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min),载气为高纯氮气,流量为 400 mL/min。

1.2.3 逸出组分连续取样和 GC-MS 分析

热重分析程序升温过程中,样品发生热解,其热解逸出气体的组成和相对含量随着温度的升高而不断变化。为了获取样品热解过程中逸出组分的连续变化信息,设计了划分温度段连续取样法,即温度每上升 20 $^{\circ}\text{C}$ (时间约 4 min)作为一次萃取取样过程。咖啡酸自 160 $^{\circ}\text{C}$ 开始发生质量损失到 360 $^{\circ}\text{C}$ 质量损失结束,将 160 ~ 360 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间均匀地划分为 10 个连续的温度段,得到 10 个萃取样品。选择乙醇作为萃取溶剂进行单滴微萃取时,液滴体积保持约为 10 μL ,吸附时间约为 4 min。交替使用两个注射器进行萃取,以便每个温度段萃取后进行针头的清洗。将热重分析未加样品情况下 4 min 萃取取样获得的结果作为空白对照样。

各温度段逸出组分萃取完成后,进行 GC-MS 分析。GC 条件:Elite-WAX 毛细管色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm),进样口温度为 240 $^{\circ}\text{C}$,载气为氦气(纯度为 99.999%),载气流速为 1 mL/min,柱温升温程序为 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (保持 30 min),进样体积为 1 μL ,不分流进样。MS 条件:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,质量扫描范围为 m/z 35 ~ 300,传输线温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 。对照数据库为 NIST 2005 和 Wiley 7 质谱库。

1.2.4 剩余固相物取样和红外光谱分析

针对热重分析曲线上的 4 个拐点温度(187、

221、230 和 357 $^{\circ}\text{C}$),加热至每个温度点时停止升温,将铂坩埚中的剩余固体取出用溴化钾压片。不同于逸出组分单滴微萃取,1 次热重分析实验就可以得到整个热解过程的逸出产物样品,咖啡酸剩余固相物的取样需要进行 4 次热重分析实验。每次准确称取(100 \pm 0.5) mg 的溴化钾(1.0 \pm 0.05) mg 的剩余固相物,混合均匀并研磨细后压片。分辨率:4 cm^{-1} ,扫描范围:400 ~ 4 000 cm^{-1} 。采用 Sadtler FTIR 红外谱库进行官能团检索。

2 结果与讨论

2.1 SDME 萃取溶剂的选择

为选择最佳的萃取溶剂,分别选用极性不同的环己烷、甲醇、乙酸乙酯和乙醇作为 SDME 的萃取溶剂进行实验。环己烷由于挥发性较大,在 400 mL/min 的氮气流量下,液滴刚推出注射器针尖形成饱满液滴状态后就迅速挥发变小,需要不断推出新的液滴,操作过程中影响了吸附富集效果。甲醇和乙醇的萃取效果相似,SDME 萃取到的不同温度段逸出组分的总离子流色谱图非常接近,但甲醇毒性较大,特别是对眼睛有毒性。而乙酸乙酯萃取吸附效果较差,虽然同样检测到 5 个物质,但总离子流峰面积和峰强度明显偏小。综合乙醇的经济性、实用性、低毒性和较好的萃取效果,本实验选择乙醇作为 SDME 的萃取溶剂。

2.2 咖啡酸热解的热重/差热(TG/DTA)表征

图 3 为咖啡酸在 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率、400 mL/min 载气流量条件下热解的热分析曲线。由 TG 曲线可以看出,咖啡酸的热解失重可以分为 3 个阶段。第一阶段为 160 ~ 187 $^{\circ}\text{C}$,咖啡酸有轻微的质量损失,损失量仅为 1.3%。其主要原因是咖啡酸残存的水分蒸发及分子间进一步缩聚合。从 187 $^{\circ}\text{C}$ 开始到 230 $^{\circ}\text{C}$ 经历了一段急剧的质量损失段,质量损失 37.8%,为热解失重的第二阶段。对应温度段的微商热重(DTG)曲线是一个尖峰,221 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值(1.25 mg/min)。值得注意的是,这一温度段可以划分为两段:DTA 曲线上在 187 ~ 221 $^{\circ}\text{C}$ 范围表现为一个尖锐的吸热峰,在 221 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 范围是一个尖锐的放热峰。这与咖啡酸在 195 $^{\circ}\text{C}$ 开始软化,223 ~ 225 $^{\circ}\text{C}$ 分解的物理性质有关。第三阶段为 230 ~ 360 $^{\circ}\text{C}$,是一段大而平缓的质量损失过程,质量损失 43.9%,损失速率维持在 0.3 mg/min 以下,对应的 DTG 曲线是一个相对小而平缓的峰。360 $^{\circ}\text{C}$ 以后,咖啡酸的热解基本结束,DTG 维持在 10 g/min 左右。从热重曲线上可以看出,咖啡酸在

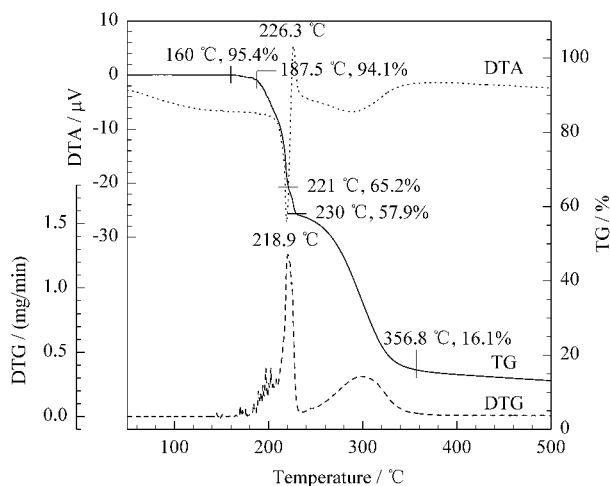


图 3 咖啡酸热解的热重分析(TG)、微商热重(DTG)、差热(DTA)曲线

Fig. 3 Thermogravimetric (TG), derivative thermogravimetric (DTG), differential thermal analysis (DTA) curves of caffeic acid

160 ~ 360 °C 的热失重过程中出现了 4 个拐点,在这些温度点质量发生了明显的变化。选择这 4 个温度点作为咖啡酸热解剩余固相物红外取样的温度点。

2.3 咖啡酸热解逸出气体组分分析

图 4 为咖啡酸热解得到的 160 ~ 360 °C 温度段逸出组分的总离子流色谱图(均已扣除空白对比样,并截除了保留时间 30 ~ 34 min 的时间段)。每个温度点反映的色谱峰是前 20 °C 至此温度点升温过程吸附到的物质,温度值代表相应的温度段,例如 220 °C 表示 200 ~ 220 °C。

图 4 中反映了咖啡酸整个热解过程中逸出气体组分的组成和相对含量的变化情况。经过谱库检索,共鉴定出 5 种物质,分别为邻苯二酚、4-甲基邻苯二酚、4-乙基邻苯二酚、6-甲基水杨醛和 4-异丙基苯甲酸。

由图 4 中可以看出,在所有的产物中,峰面积和峰强度最大的物质是邻苯二酚,它的产生可以分为两个阶段:180 ~ 240 °C 温度段生成较少,240 ~ 360 °C 温度段大量产生,正好对应了热失重的第二阶段和第三阶段,且第三阶段质量损失大于第二阶段。由此可推断邻苯二酚的生成是咖啡酸在 180 ~ 360 °C 温度段热解失重的主要原因。咖啡酸热解的第二大产物为 4-乙基邻苯二酚,从 180 ~ 360 °C 均能检测到。4-乙基邻苯二酚的色谱峰在 200 ~ 220 °C 时达到最大强度,随后迅速减小。这是由于 230 °C 是热失重第二阶段到第三阶段的拐点,温度升至 230 °C 后咖啡酸进入了缓慢的失重期,所以在热解产物谱图上反映出 220 ~ 240 °C 温度段的色谱峰峰强度

突然减小。GC-MS 谱图上第二个峰是 4-甲基邻苯二酚,它产生在 280 ~ 340 °C 的高温段,量非常少。6-甲基水杨醛是 160 ~ 180 °C 热解初期唯一检测到的物质,是第一阶段热失重的主要产生物质。GC-MS 谱图上最后出峰的是 4-异丙基苯甲酸,产生于 240 ~ 320 °C 温度段。

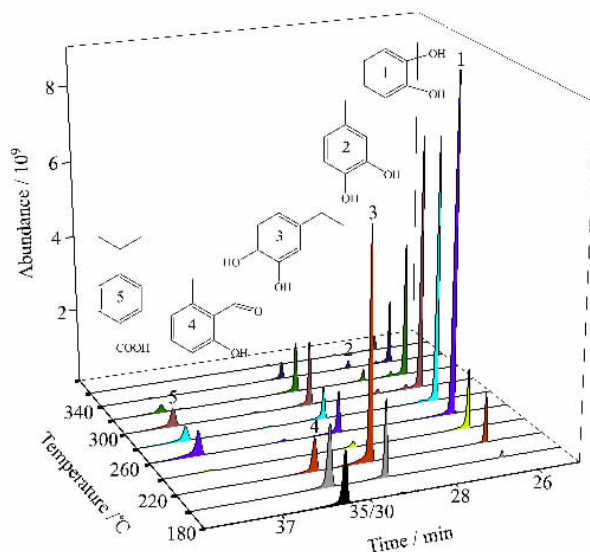


图 4 不同温度段逸出组分的总离子流色谱图

Fig. 4 Total ion current chromatograms of the evolved species in different temperature ranges

1. pyrocatechol; 2. 4-methylpyrocatechol; 3. 4-ethylcatechol; 4. 6-methylsalicylaldehyde; 5. 4-isopropyl benzoic acid.

为了验证 TG-SDME-GC-MS 的可靠性,对 5 种裂解产物各自峰强度最大的温度段计算相对含量,相对含量用总峰面积归一化后各自峰面积的相对百分比来表示。在相同的实验条件下进行 5 次重复性实验,结果列于表 1。可见相对标准偏差(RSD)最大为 4.1%,表明方法的重复性较好。

表 1 咖啡酸热解产物的相对含量和重复性($n=5$)

Table 1 Relative contents and repeatabilities of the pyrolysis products of caffeic acid ($n=5$)

t_R / min	Compound	Temperature range/ °C	Relative content/%	RSD/ %
26.46	pyrocatechol	240 - 260	76.9	1.9
27.51	4-methylpyrocatechol	300 - 320	5.3	4.1
29.25	4-ethylcatechol	200 - 220	71.1	2.2
35.56	6-methylsalicylaldehyde	180 - 200	54.1	2.7
37.58	4-isopropyl benzoic acid	240 - 260	11.1	3.4

2.4 咖啡酸热解固体剩余物的分析

为进一步探求咖啡酸的热解行为,跟踪热解反应过程,对咖啡酸所对应各失重点的固体剩余物进行傅里叶变换红外光谱分析,考察固体剩余物特征官能团和化学键的变化情况,从逸出气体和剩余物质两个方面研究咖啡酸的热解过程。



2.4.1 咖啡酸 25 °C 红外光谱吸收峰归属

咖啡酸的红外光谱吸收峰与官能团的关系见表 2。从表 2 中可以看到,在 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 619\ \text{cm}^{-1}$ 有 2 个强吸收峰,为 C=O 的反对称和对称伸缩处振动吸收,与羰基 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰相比向低波

数偏移,是羰基直接与氧原子相连成酯的特征峰。 $3\ 000 \sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 区域内由若干个较弱的小峰组成一个宽带,它们是羧基上羟基 O-H 伸缩振动。这些特征说明咖啡酸分子中存在二聚体^[17],其结构如图 5 所示。

表 2 咖啡酸 25 °C 下的红外光谱官能团分析

Table 2 Functional group analysis of caffeic acid by Fourier transform infrared spectroscopy at 25 °C

Wavenumber/ cm^{-1}	State*	Main attribute	Functional group
3000 - 2500	M	O-H stretching vibration	-COOH
~ 1645	S	C=O stretching vibration	
~ 1620	S	C=C stretching vibration	Ar-C=C-
980 - 965	M	=C-H out-plane bending vibration	
3125 - 3030	M-W	benzene ring =C-H stretching vibration	
1600 - 1450	S	benzene ring C=C stretching vibration	
900 - 665	M	benzene ring =C-H out-plane bending vibration	
3500 - 3200	S	O-H stretching vibration	
1410 - 1310	S	O-H bending vibration	
1230 - 1140	M	C-OH stretching vibration	

* S : strong ; M : middle ; W : weak.

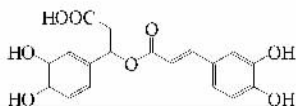


图 5 咖啡酸二聚体的结构式

Fig. 5 Structure of caffeic acid dimer

2.4.2 咖啡酸热解至不同温度点的红外光谱的比较

图 6 为咖啡酸在室温(25 °C)和热解至不同温度点固体剩余物的红外谱图。从图 6 中可以看出,180 °C 和 220 °C 的红外谱图形状与室温下的基本相同,出峰位置保持一致,经过谱库检索,咖啡酸的特征官能团均能检索到。这说明咖啡酸在加热升温至 180 °C 和 220 °C 过程中整体结构没有发生根本的改变,只是峰强度存在差异,存在部分裂解。从 220 °C 加热至 230 °C,样品的红外谱图发生了明显的变化, $3\ 000 \sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 区域内的几个小峰消失不见,波数为 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 619\ \text{cm}^{-1}$ 的羰基特征峰消失不见,说明这一温度段咖啡酸完全脱羧。同样,不饱和双键特征峰 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ (C=C 伸缩振动)、 $980 \sim 965\ \text{cm}^{-1}$ (=C-H 弯曲振动)均消失,说明固体剩余物中没有烯烃存在。咖啡酸单元的大分子结构发生彻底的解构。结合 TG/DTA 图,在 220 ~ 230 °C 咖啡酸热解 DTG 曲线是一个尖锐的峰,质量损失速率最大。同时从逸出组分的质谱图上也可以看出,无论是邻苯二酚还是 4-乙基邻苯二酚的最大峰面积也出现在这一温度段附近。这进一步印证了咖啡酸加热至 230 °C 时,单元大分子完全消失。此时进行

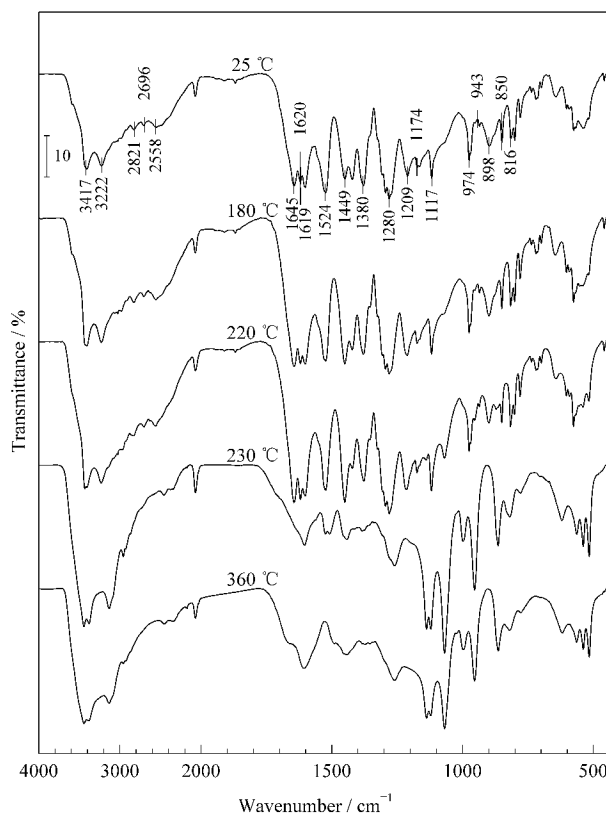


图 6 不同温度点固体剩余物的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of the solid residues at different temperatures

红外谱库检索,能检索到烷基、羟基和苯基 3 个官能团,剩余物可能是醇和芳香化合物。咖啡酸热解至 360 °C,固体剩余物的红外谱图中基本没有特征峰出现,通过谱库检索,未检索到任何官能团,剩余物为碳化物。

2.5 咖啡酸的裂解机理推导

咖啡酸在程序升温的热解条件下发生了一系列

脱水、聚合、裂解等反应,并发生了重排反应,反应机理比较复杂,可能的裂解机理如图 7 所示。

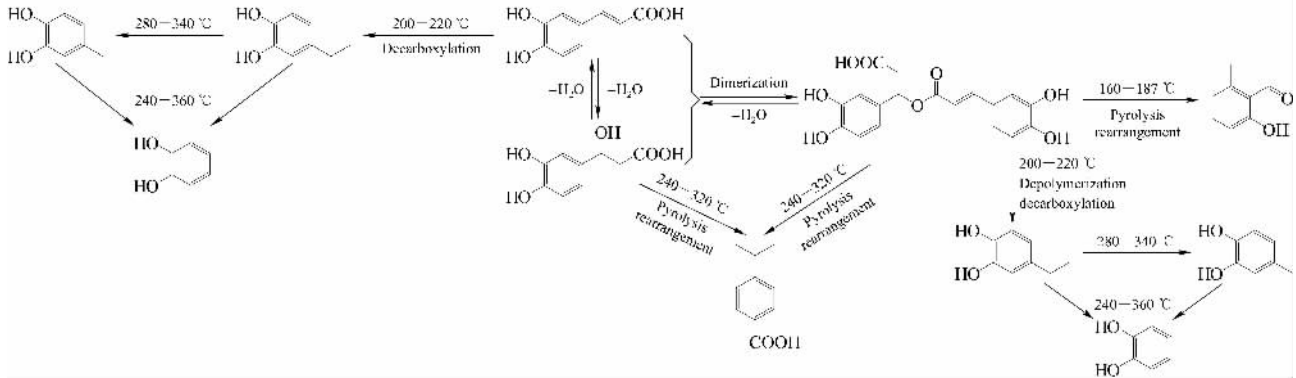


图 7 咖啡酸裂解机理

Fig. 7 Pyrolysis mechanism of caffeic acid

3 结论

本实验采用热重分析-单滴微萃取-气相色谱-质谱(TG-SDME-GC-MS)联用系统,分析了咖啡酸在氮气氛围下的热解逸出组分组成和含量的连续变化情况,并使用傅里叶变换红外光谱分析不同温度点的热重固体剩余物。在 5 °C/min 升温速率、400 mL/min 氮气流量条件下,咖啡酸热失重主要发生在 160 ~ 360 °C,热解检测到 5 种主要逸出物质。其中咖啡酸热失重的主要原因是在 240 ~ 360 °C 产生大量的邻苯二酚,在 200 ~ 220 °C 热解产生 4-乙基邻苯二酚。咖啡酸在 230 °C 时已完全裂解。

参考文献:

- [1] Yan K Y. Tobacco Chemistry. Zhengzhou: Zhengzhou University Press (闫克玉. 烟草化学. 郑州: 郑州大学出版社), 2002
- [2] Jin S P, Li P, Dong S Q, et al. Chinese Journal of Chromatography (靳淑萍, 李萍, 董树清, 等. 色谱), 2009, 27(2): 230
- [3] Li F J, Cai W S, Shao X G. Chinese Journal of Chromatography (李福娟, 蔡文生, 邵学广. 色谱), 2007, 25(4): 565
- [4] Wang L, Fang R B, Li Z, et al. Chinese Journal of Chromatography (王岚, 方瑞斌, 李忠, 等. 色谱), 2001, 19(6): 564
- [5] Zhao C W, Chen X P, Zhao C S. Journal of Combustion Science and Technology (赵传文, 陈晓平, 赵长遂. 燃料科学与技术), 2009, 15(2): 135

- [6] Liu Y, Ge P W, Su S K, et al. Acta Physica Sinica (刘颖, 葛培文, 苏少奎, 等. 物理学报), 2004, 53(11): 4015
- [7] Liu D F, Wei X L, Sheng H Z. Journal of Engineering Thermophysics (刘典福, 魏小林, 盛宏至. 工程热物理学报), 2007, 28(Suppl 2): 229
- [8] Wang G, Li W, Xue Q Z, et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology (王刚, 李文, 薛钦昭, 等. 燃料化学学报), 2009, 37(2): 170
- [9] Krunks M, Oja I, Tonsuaadu K, et al. J Therm Anal Cal, 2005, 80: 483
- [10] Oja Acik I, Madarasz J, Krunks M, et al. J Therm Anal Cal, 2007, 88: 557
- [11] Baker R R, Coburn S, Liu C, et al. J Anal Appl Pyrol, 2005, 74(1/2): 171
- [12] Lu C W, Xi T G. Thermal Analysis-Mass Spectrometry. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Literature Press (陆昌伟, 奚同庚. 热分析-质谱法. 上海: 上海科学技术文献出版社), 2002
- [13] Oja V, Hajaligol M R, Waymack B E. J Anal Appl Pyrol, 2006, 76(1/2): 117
- [14] Senneca O, Ciaravolo S, Nunziata A. J Anal Appl Pyrol, 2007, 79(1/2): 234
- [15] Jeannot M A, Przyjazny A, Kokosa J M. J Chromatogr A, 2010, 1217: 2326
- [16] Wu J G. Contemporary Technology and Application of Fourier Transfer Infrared Reflectance Spectroscopy. Beijing: Science and Technology Press (吴谨光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用. 北京: 科技出版社), 1994
- [17] Xie J X, Chang J B, Wang X M. Application of Infrared Spectroscopy in Organic Chemistry and Medicinal Chemistry. Beijing: Science Press (谢晶晶, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 北京: 科学出版社), 2001