

Off-Flavor 异味分析系统分析涂料中异味物质

GCMSMS-126

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 Smart Database 异味物质数据库建立了涂料中异味物质分析方法。方法利用 AOC-6000 自动 SPME 进样，GCMS-TQ8040 检测，对比涂料和空白样品结果，发现了涂料中的多种异味物质。另外还更换了 SPME 的萃取纤维头类型，对比了萃取纤维头对检测结果的影响。

关键词： 二异味物质 GC-MS/MS SPME

异味分析是一个在各行各业都可能涉及的问题，比如食品、服装、电子、装修等等。近年来随着人们对环境和身体健康的重视，有关异味的投诉日益增多，市场也对更加快速有效的异味分析解决方案有了迫切的需求。

岛津推出的异味分析系统从硬件和软件两方面为异味分析领域提出了一套分析方案。硬件方面，配置了 AOC-6000 的异味分析系统可以采用固相微萃取进样，样品可直接放置于顶空瓶中进行分析，避免了复杂的前处理过程。如果配置了 OPTIC-4，还可以采用 monotrap 整体硅胶补集剂进行更灵活、更灵敏的采样方式。对于结果的确认，也可以同时连接 Sniffer 嗅辨仪进一步通过人工来确认异味产生物质。软件方面，异味分析系统提

供了完整的方法包和数据库。数据库登记了约 150 种异味化合物的方法参数和感官信息（气味特征和臭气阈值等）。通过方法包和数据库可以非常方便建立多种异味化合物的筛查方法，并利用预建的标准曲线对检出的化合物进行半定量。之后即可比较结果与阈值来确认引起异味的物质。整个过程非常简单快速，且灵敏度高。

涂料作为日常生活中异味物质中的一种主要来源，其中异味成分测定一直是生产厂商和用户关心的一个重要指标。本文利用配置了岛津 GCMS-TQ8040 和 AOC-6000 自动进样器联用的岛津异味分析系统，分析了涂料样品。通过对比涂料样品和空白样品的分析结果，发现了涂料中的多种异味物质。并且更换了 SPME 萃取纤维头类型，对比了萃取纤维头对检测结果的影响。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 + AOC-6000

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：1 cm 75 μ m Carboxen/PDMS

1 cm 95 μ m WR/Carboxen/PDMS

老化温度：280 $^{\circ}$ C

老化时间（萃取前）：0 min

平衡温度：80 $^{\circ}$ C

平衡时间：5 min

萃取时间：30 min

进样口温度：250 $^{\circ}$ C

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：10 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap Pure-Wax, Columns, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m

柱温程序：50 $^{\circ}$ C (5 min)_10 $^{\circ}$ C /min_250 $^{\circ}$ C (10 min)

载气压力：83.5 kPa

进样方式：不分流进样

离子源温度：200 $^{\circ}$ C

接口温度：250 $^{\circ}$ C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

采集方式：Scan/MRM 同时数据采集

1.3 样品前处理

称取涂料样品 0.1 g，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME 1 cm 75 μ m Carboxen/PDMS: fiber1) 进样，GCMS-TQ8040 检测；称取涂料样品 0.05 g，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME 1 cm 95 μ m WR/Carboxen/PDMS: fiber2) 进样，GCMS-TQ8040 检测。

结果讨论

2.1 异味系统方法建立流程

异味分析系统方法包包含一系列的分析方法和批处理文件。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法测定正构烷烃样品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃样品色谱图见图 1。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定校正用内标样品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度。内标样品色谱图见图 2。

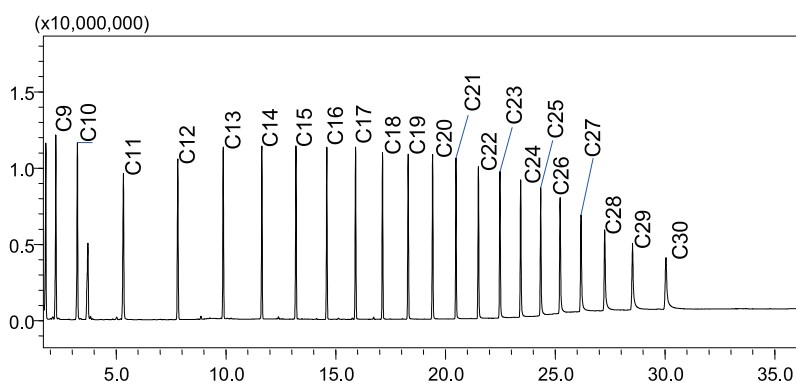


图1 正构烷烃色谱图

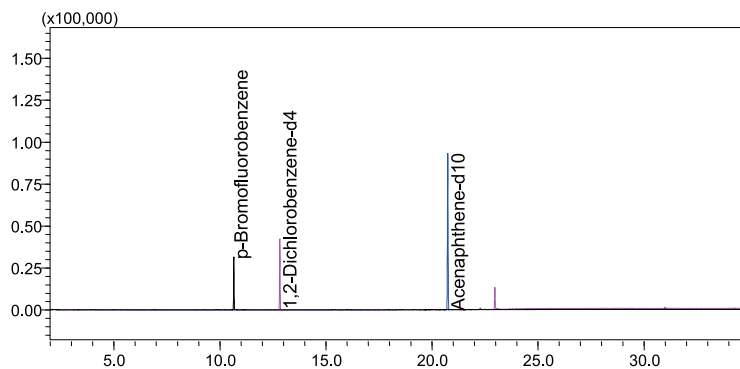


图2 校正内标样品色谱图

然后利用所得数据及 Smart Database Off-flavor 数据库建立筛查方法文件。GCMS-TQ8040 可利用该方法对 150 种异味物质进行筛查。图 3 为 Smart Database Off-flavor 数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

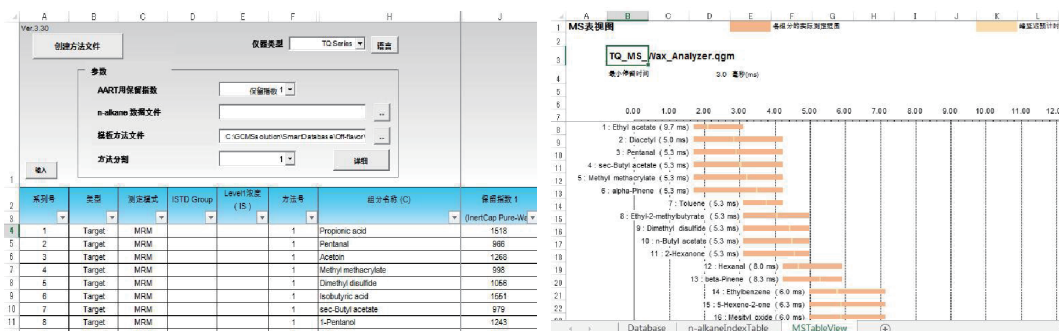


图3 Smart Database Off-flavor数据库界面

2.2 涂料测试结果

称取适量涂料样品，置于顶空瓶中密封，利用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME) 进样，GCMS-TQ8040 检测，得到样品中各异味组分的半定量浓度。1 cm 75 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维头测得的空瓶和涂料样品的谱图如下图 4、图 5 所示。经涂料样品和空瓶结果对比，检出部分组分在涂料样品中显著高于空白样品，检测到的组分结果见表 1，表格中半定量结果均是扣除空白样品响应值之后除以样品质量所得。各组分 MRM 谱图如图 6 所示。1 cm 95 μm WR/Carboxen/PDMS 萃取纤维头测得的空瓶和涂料样品的谱图如下图 7、图 8 所示。检测到的组分结果见表 2。各组分 MRM 谱图如图 9 所示。

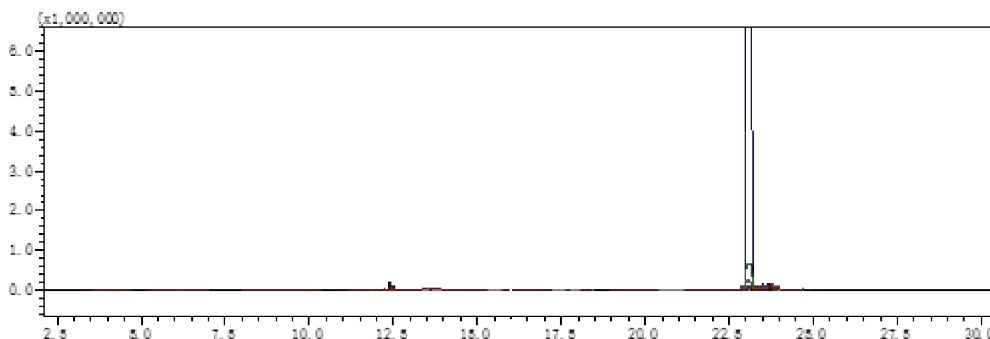


图4 空瓶质谱图(1 cm 75 μm Carboxen/PDMS萃取纤维头)

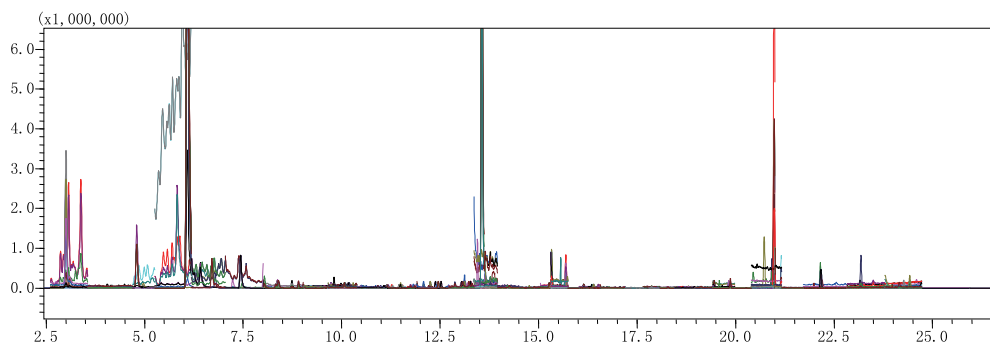
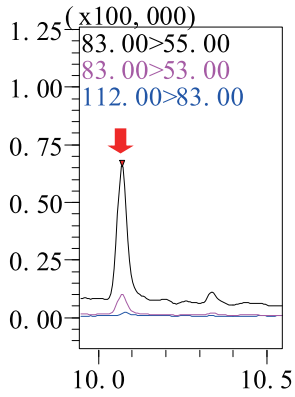


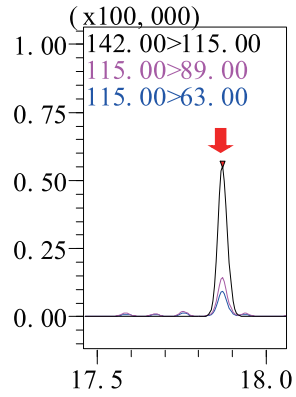
图5 涂料质谱图(1 cm 75 μm Carboxen/PDMS萃取纤维头)

表1 涂料样品定性和半定量结果 (1 cm 75 μm Carboxen/PDMS萃取纤维头)

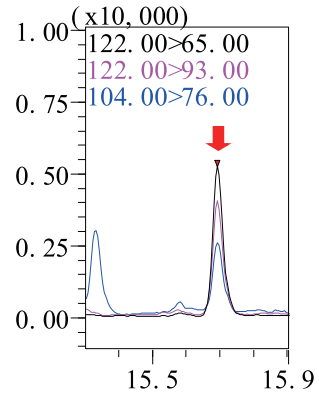
No.	英文名称	中文名称	CAS 号	半定量结果 (pg/mg)	气味阈值 (pg/mg)	气味特征
1	trans-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	156.7	10	脂肪香, 皂香
2	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	4.4	1	甜味, 腐臭味
3	Salicylaldehyde	2-羟基苯甲醛	90-2-8	1.5	1	草药味, 烤面包味
4	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	1218.4	1000	天竺葵味
5	trans-2-Decenal	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	15.5	1	橙子香味
6	n-Decanal	癸醛	112-31-2	10.7	1	皂味、脂蜡香
7	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	0.4	0.1	塑料, 粪便气味
8	n-Butyl acetate	乙酸丁酯	123-86-4	383.0	1000	梨的香味
9	2-Octanone	仲辛酮	111-13-7	3.5	10	皂味, 汽油味
10	Octanal	正辛醛	124-13-0	56.9	100	脂蜡香, 茉莉气息
11	1,2,4,5-Tetramethylnzene	1,2,4,5-四甲苯	95-93-2	4.9	10	甜味, 腐臭味
12	Benzaldehyde	苯甲醛	100-52-7	939.8	1000	杏仁味, 焦糖味
13	Naphthalene	萘	91-20-3	8.7	10	焦油味
14	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	0.6	1	薄荷味
15	Phenylacetic acid	苯乙酸	103-82-2	6.7	10	花香味, 蜂蜜味
16	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	15.7	1	蜡脂香气
17	n-Dodecanal	十二醛	112-54-9	208.5	10	脂肪香气
18	Ethylbenzene	乙基苯	100-41-4	850.7	100	汽油味



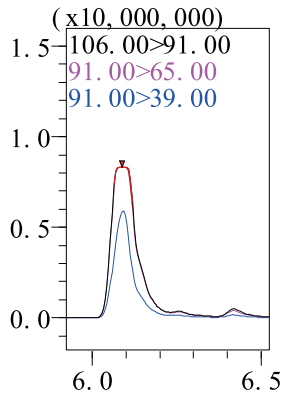
(E)-2-庚烯醛



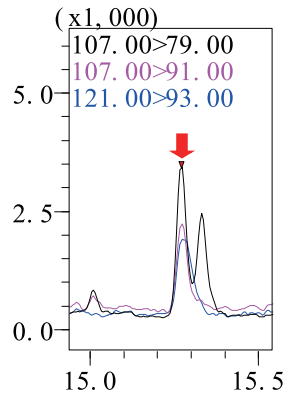
2-甲基萘



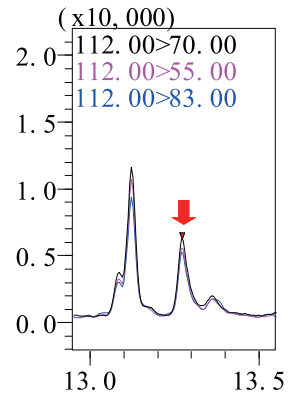
2-羟基苯甲醛



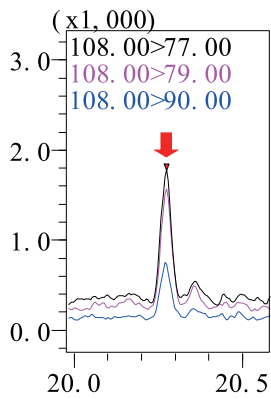
对二甲苯



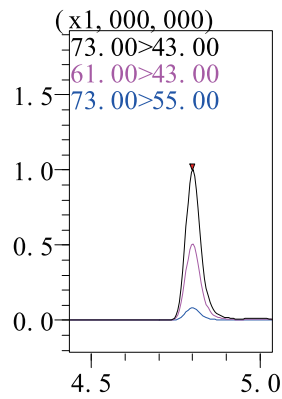
反式-2-癸烯醛



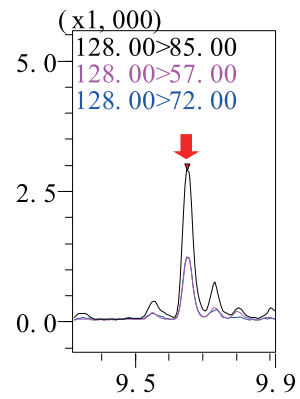
癸醛



间甲基苯酚



乙酸丁酯



仲辛酮

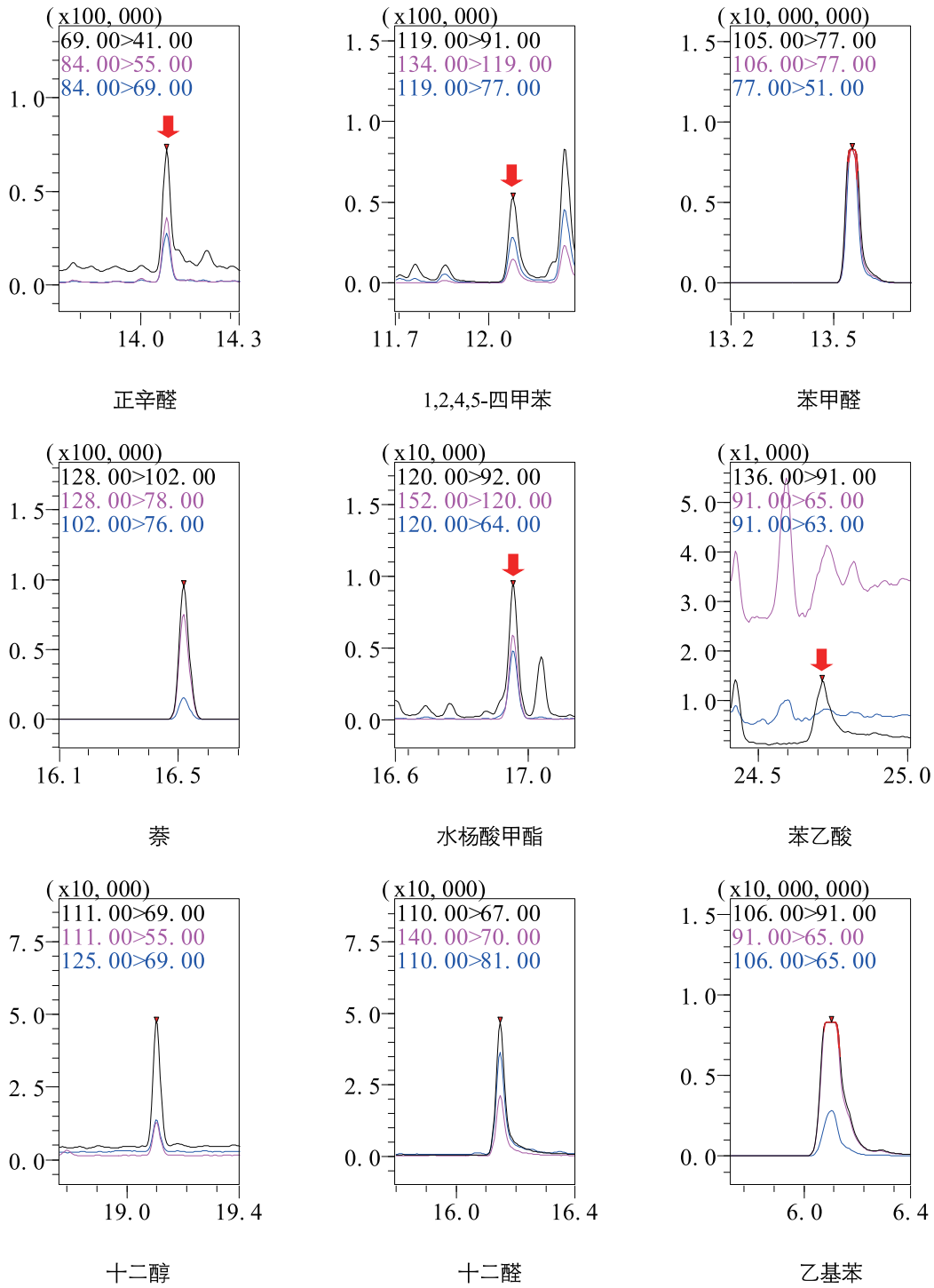


图6 MRM谱图 (1 cm 75 μm Carboxen/PDMS萃取纤维头)

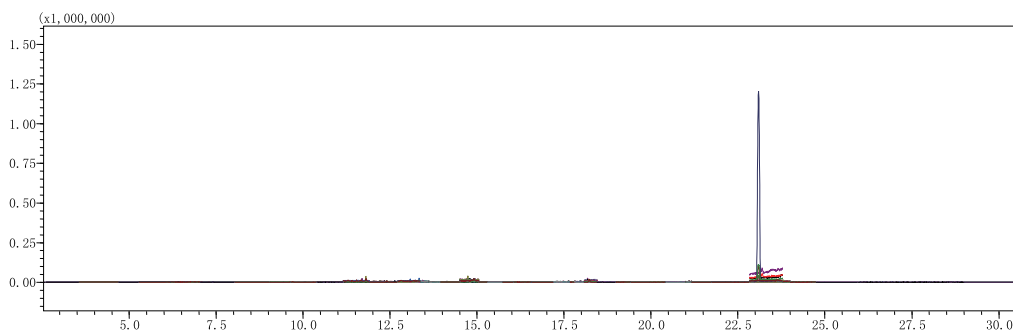


图7 空瓶质谱图 (1 cm 95 μ m WR/Carboxen/PDMS萃取纤维头)

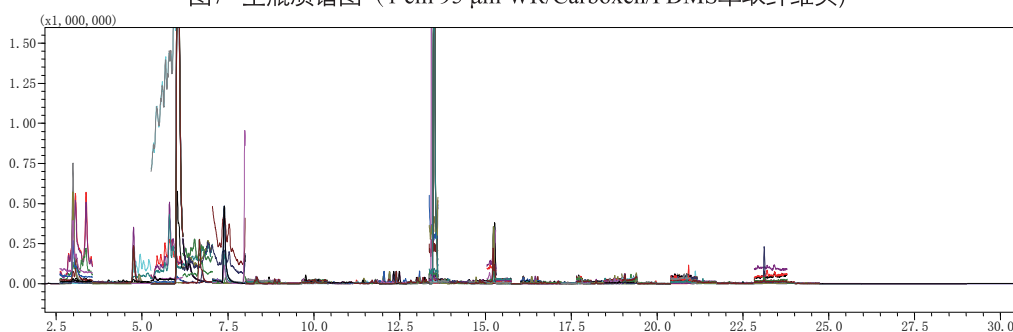
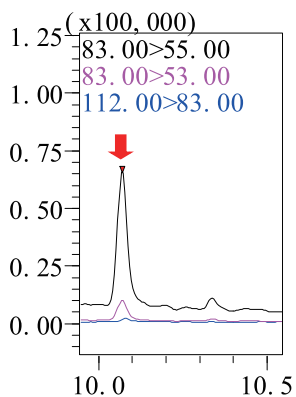


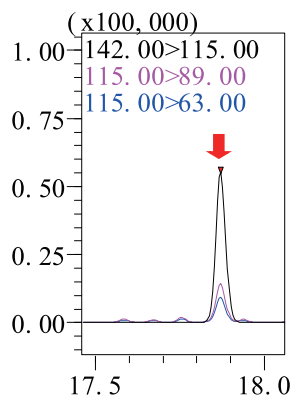
图8 涂料样品质谱图 (1 cm 95 μ m WR/Carboxen/PDMS萃取纤维头)

表2 涂料样品定性和半定量结果 (1 cm 95 μ m WR/Carboxen/PDMS萃取纤维头)

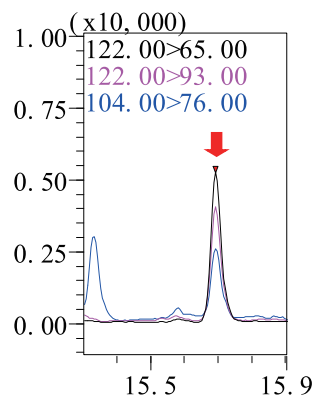
No.	英文名称	中文名称	CAS 号	半定量结果 (pg/mg)	气味阈值 (pg/mg)	气味特征
1	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	5.3	1	甜味, 腐臭味
2	Salicylaldehyde	2-羟基苯甲 醛	90-2-8	1.0	1	草药味, 烤面包味
3	Benzaldehyde	苯甲醛	100-52-7	888.9	1000	杏仁味, 焦糖味
4	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	825.4	1000	天竺葵味
5	n-Decanal	癸醛	112-31-2	11.0	1	皂味、脂蜡香、橙皮 香
6	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	0.4	0.1	塑料, 粪便气味
7	n-Butyl acetate	乙酸丁酯	123-86-4	221.1	1000	梨的香味
8	2-Octanone	仲辛酮	111-13-7	2.3	10	皂味, 汽油味
9	Octanal	正辛醛	124-13-0	32.6	100	脂蜡香, 茉莉气息
10	1,2,4,5-Tetramethylbe nzene	1,2,4,5-四甲 苯	95-93-2	4.1	10	甜味, 腐臭味
11	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	0.6	1	薄荷味
12	1-Undecanol	十一醇	112-42-5	4.4	10	柑橘的果香
13	Naphthalene	萘	91-20-3	7.7	10	焦油味
14	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	29.6	1	蜡脂香气
15	n-Dodecanal	十二醛	112-54-9	331.1	10	脂肪香气
16	Ethylbenzene	乙基苯	100-41-4	689.3	100	汽油味



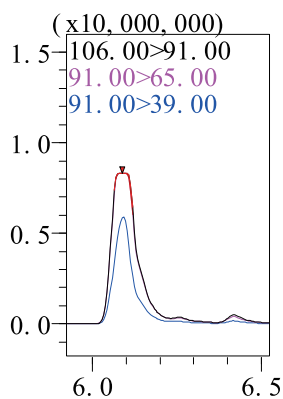
(E)-2-庚烯醛



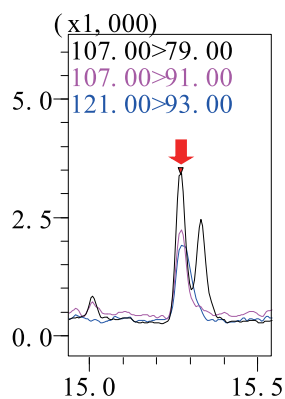
2-甲基萘



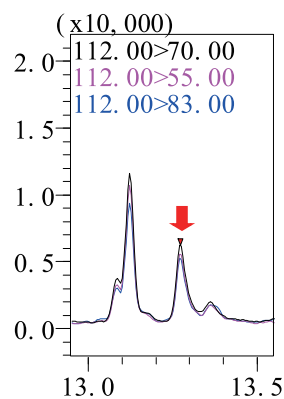
2-羟基苯甲醛



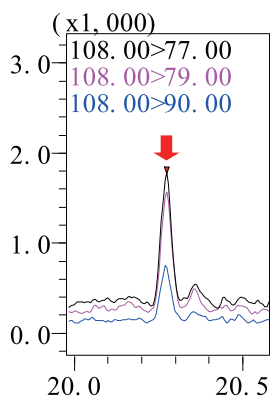
对二甲苯



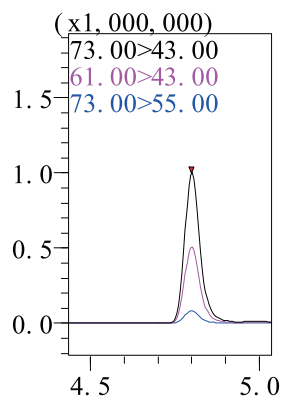
反式-2-癸烯醛



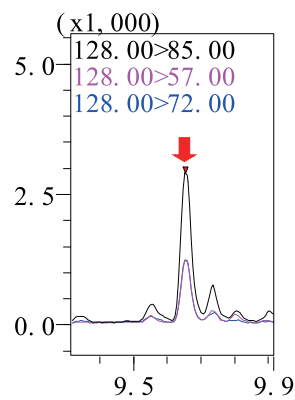
癸醛



间甲基苯酚



乙酸丁酯



仲辛酮

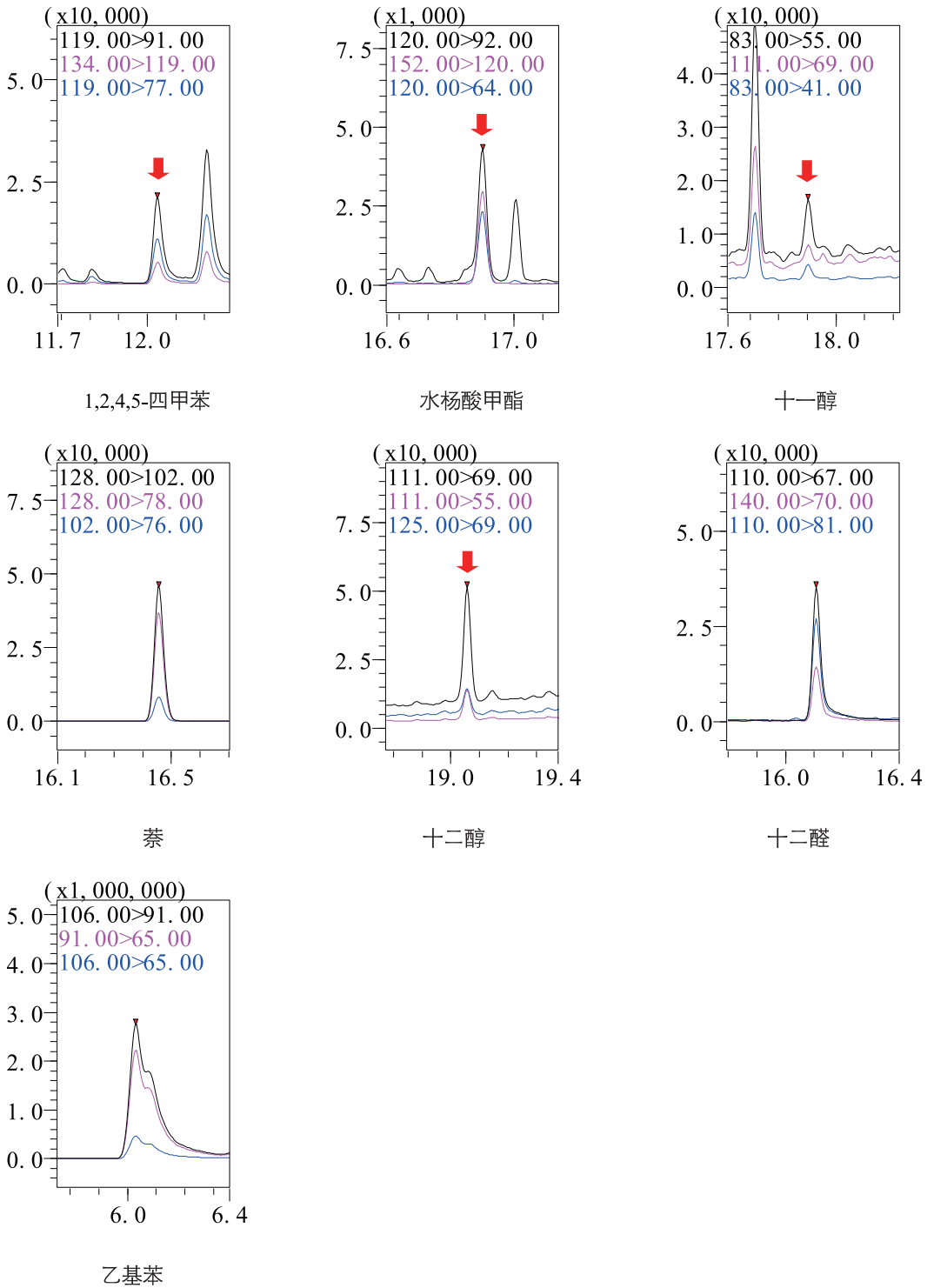


图9 MRM谱图 (1 cm 95 μ m WR/Carboxen/PDMS萃取纤维头)

从表1、表2结果对比来看,两种固相微萃取纤维头测得的异味物质种类相似,但是Carboxen/PDMS萃取头的萃取效果优于WR/Carboxen/PDMS萃取头,半定量结果普遍更高。

■ 结论

本文利用岛津异味分析系统对涂料中异味物质进行测定。方法利用 AOC-6000 自动 SPME 进样, GCMS-TQ8040 进行 MRM 分析。通过对比空瓶和涂料样品的筛查结果, 在涂料样品中检测到多种异味物质。岛津异味分析系统操作简单, 分析速度快, 结合包含多种采集方式、多种色谱柱相关方法信息和内置标准曲线的数据库, 在没有标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度, 可在三重四极杆气质联用仪上分析各种样品所含的异味物质。另外, 通过对比两种萃取头对涂料的检测结果可知, 对于涂料样品中异味物质的检测, 75 μm Carboxen/PDMS 纤维萃取头的萃取效果较 95 μm WR/Carboxen/PDMS 纤维萃取头更优。