

# MDGC-GCMS分析日用香精 样品

## No.GCMS-029

**摘要：**香料是从带香物质中提取或以人工合成方法得到的致香物质的总称，被广泛应用于与人们日常生活息息相关的各个工业领域。由于绝大多数香料都不能直接用于加香产品中，而是将数种甚至数十种香料，通过一定的调配技艺配制成各种香精再加入产品中，因此香精样品大多十分复杂，单一的色谱柱通常不能得到很好的分离效果。本文采用MDGC-GCMS系统，通过两根极性不同的毛细管柱串联，可对复杂的香精成分进行较好的定性分析。

随着世界经济的增长和人类文明的进步，消费者对食品、日用品等品质的要求也逐渐向着更高层次发展，市场需要更多的新口味、新品种来满足人们愈来愈挑剔的感官。香精是从带香物质中提取或以人工合成方法得到的致香物质的总称，与人们的生活水平息息相关。除香水之外，香精在不同加香产品中的用量只有0.3-3%，但它对产品质量却起着至关重要的作用，广泛应用于食品、饮料、酒类、卷烟、洗涤用品、化妆品、牙膏及医药等工业。根据香料的来源，可将其分为天然香料和合成香料两大类。天然香料是从各种天然植物的花、果、叶、茎、根、皮或动物的分泌物中提取出来的致香物质。目前已知天然香料有3000多种，合成香料更多达7000余种，并且新的品种还在不断涌现。香精则是将多种香料(有时含有一定量的溶剂和其它添加剂)按照一定的比例和工艺，经人工调配而得到的具有一定香型的香料混合物。

香精香料中的组分按照其沸点的高低大致分为挥发性组分(如萜、醇、酯、烃等)和非挥发性组分(如香豆素、黄酮、黄烷酮等)两类。对于香精香料中的挥发性组分，气质联用仪是目前最常用的检测仪器。GC预分离、MS进行检测分析，然后通过谱库检索就能给出化合物可能的结构信息。然而，使用一根色谱柱仅适合分析含几十至上百种物质的样品，当样品更为复杂时就难以得到预期的效果。尽管MS能在一定程度上将色谱上不能分开的共流出物通过选择性离子功能将其分开，但香精样品十分复杂，峰的重叠非常普遍，共流出物的重叠质谱图使得定性比较困难。MDGC-GCMS是岛津公司为应对复杂样品分析而全新推出的多维色谱仪系统。MDGC采用双柱系统，通过切割单元将两根极性不同的毛细管柱连接起来建立“极性偶合柱系统”，在第一根色谱柱上未达到完全分离的组分可通过Multi Deans Switching切割系统进入第二根色谱柱进行进一步的分离，该系统可减少峰的重叠，增强定性定量结果的可靠性，为复杂香精成分的分析提供了一种新的方法。

本文采用岛津公司的MDGC-GCMS系统，通过Multi Deans Switching切割技术对日用香精的成份进行定性，取得了较好的结果。

**关键词：**多维气质联用仪 香精香料

## ■ 实验部分

### 1. 仪器

Shimadzu MDGC-GCMS多维气质联用仪：  
GC-2010气相色谱仪、Multi Deans Switching切割系统、GCMS-QP2010Plus气质联用仪和MDGCsolution色谱工作站

### 2. 分析条件

一维GC的分析条件  
色谱柱Rxi-5MS (0.25 mm i.d. × 30 m × 0.25 μm)  
进样口温度 250℃  
柱温50℃(2 min) - 8℃/min - 220℃ - 10℃/min,  
260℃ ( 10 min )

恒压模式，柱压164.4 Kpa  
 分流模式，分流比20  
 FID温度260°C，尾吹气为He，流速为10 ml /min，  
 H2流速为40 ml/min，Air流速为400 ml/min  
 Switching压力为100 kPa  
 进样量1  $\mu$ L  
 二维GCMS分析条件  
 色谱柱DB-Wax (0.25 mm i.d.  $\times$  30 m  $\times$  0.25  $\mu$ m)

柱温50°C(2 min) – 5°C/min – 220°C ( 10 min )  
 离子源温度200°C  
 接口温度240°C  
 检测器电压0.85 kV  
 扫描范围m/z 45–350

### 3. 样品处理

将香精样品用丙酮以1:100的比例稀释后进样。

## 结果与讨论

### 1. 香精样品的一维GC色谱图

香精样品的一维GC色谱图如图.1所示，由于香精样品成分非常复杂，有几处存在峰分离度较差的情况 (11.14–12.04min, 17.84–21.67min, 24.31–25.71min)，分别采用切割模式导入二维GCMS进行分析。

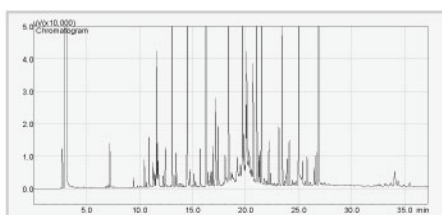


图1. 香精样品一维GC色谱图

### 2. 二维GCMS

#### 2.1. 切割时间为11.14–12.04min

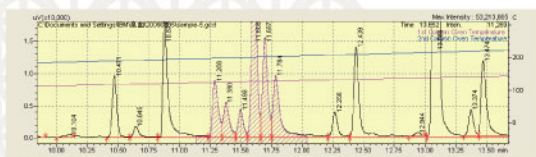


图2. 一维GC放大图 ( 11.14–12.04min )

将一维GC色谱保留时间为11.14–12.04min的组分 (见图.2) 导入第二根色谱柱，分析结果如图.3所示：

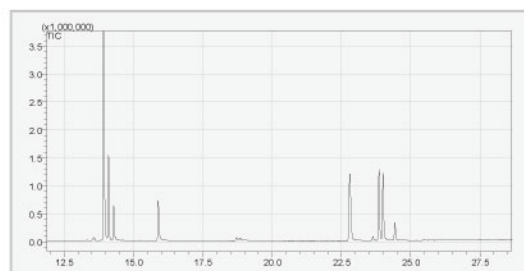


图3. 香精样品二维GCMS的TIC图 (由一维GC分析保留时间为11.14–12.04min组分导入)

由上图所示，在一维GC弱极性毛细管柱分离后，只能得到六个未完全分离的色谱峰，将该组分经过二维GCMS极性毛细管柱再次分离后，可得到完全分离的九个组分，具体成分见表1。将得到各组分的质谱图进行谱库检索，与标准物质的质谱图比较，相似度均在85%以上，远远大于只经一根色谱柱分离分析后得到的质谱图与标准物质质谱图的匹配率，为化合物的定性分析提供更加准确的结果。

	保留时间 (min)	FEMA	化合物	英文名	香味或用途	相似度
1	13.927	2633	柠檬烯	Limonene	甜的，柠檬、柑橘香气	94%
2	14.100	2465	桉树脑	Eucalyptol	清凉，樟脑香气	88%
3	14.286	2356	对异丙基甲苯	p-Isopropyltoluene	特征的、胡萝卜、蒎烯香气	96%
4	15.893	2681	对甲基茴香醚	p-Methyl anisole	水果、坚果、薄荷、甜的香气	94%
5	22.803	2940	二丙二醇	Dipropylene glycol	保湿剂	98%
6	23.633	2137	苄醇	Phenyl carbinol	甜的、花香、果香香气	97%
7	23.852	2962	异胡椒薄荷醇	Isopulegol	薄荷、凉香、木香、青香香气	93%
8	23.998	3471	降龙涎醚	Ambrox	木香、松柏、青香、茶叶香气	96%
9	24.429	2286	肉桂醛	Cinnamaldehyde	甜的、辛香、肉桂香气	98%

表1. 经二维GCMS分析后完全分离的九个组分的香味或用途

## 2.2. 切割时间为17.84–21.67min

将一维GC色谱保留时间为17.84–21.67min的组分（见图.4）导入第二根色谱柱，分析结果如图.5所示：

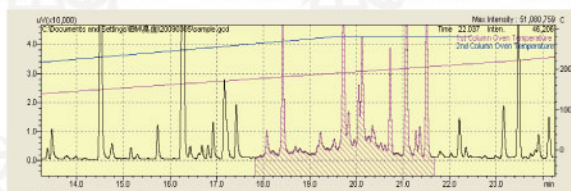


图4. 一维GC放大图（17.84–21.67min）

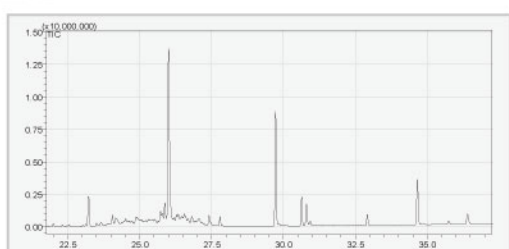


图5. 香精样品二维GCMS的TIC图（由一维GC分析保留时间为17.84–21.67min 组分导入）

## 2.3. 切割时间为24.31–25.71min

将一维GC色谱保留时间为24.31–25.71min的组分（见图.6）导入第二根色谱柱，分析结果如图.7所示。

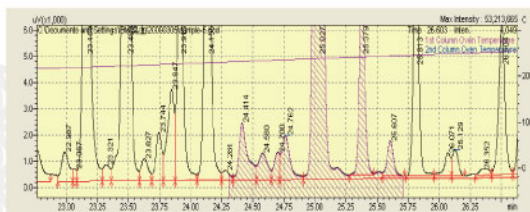


图6. 一维GC放大图（24.31–25.71min）



图7. 香精样品二维GCMS的TIC图（由一维GC分析保留时间为24.31–25.71min 组分导入）

## 结论

岛津多维气质联用仪MDGC-GCMS系统通过两极端性不同的色谱柱串联，在应对复杂样品分析时能有效减少峰的重叠，增强定性定量结果的可靠性，为复杂香精成分的分​​离分析提供了一种新的方法。

## 3. 切割效率功能

由于一维采用的是气相色谱，在无标准物质时，无法对其流出组分定性。MDGCsolution具有切割效率计算功能，可通过改变切割单元的压力而改变其切割效率，当切割效率 < 100% 时，流出的组成可在一维的GC和二维GCMS的上均有响应。将Switching压力改为60kPa，使得切割效率为91.3%，所有组分都在二维的GCMS有所响应，即可通过谱库检索得知样品的结构信息，得到的GCMS谱图及放大图（图.8–图.11）如下所示。如图显示，经过二维分离，样品组分几乎没有重叠，定性结果准确可靠。

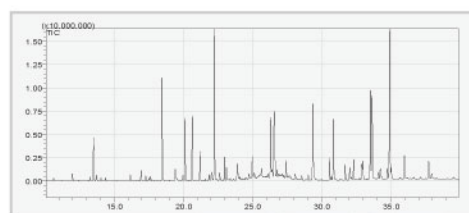


图8. MDGC-GCMS的TIC图

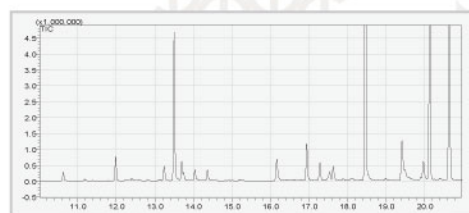


图9. MDGC-GCMS的TIC放大图（10.00–21.00min）



图10. MDGC-GCMS的TIC放大图（21.01–31.00min）

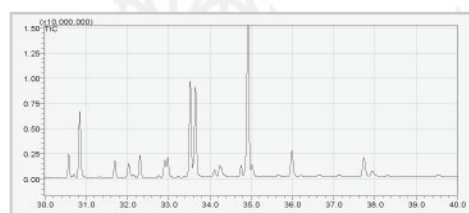


图11. MDGC-GCMS的TIC放大图（30.01–40.00min）