

使用配备氢气载气和 Agilent Hydro 惰性离子源的 GC/MS 对香精与香料进行分析



作者

Luca Godina
安捷伦科技有限公司

摘要

香精与香料是各种消费品中常使用的一类复杂且均匀的混合物，可产生多种气味和味道。这些成分可能是天然的也可能是人工的，存在于食品和非食品物质中。它们由多达数百种具有相似结构和化学特性的成分组成。通常使用高效技术（如气质联用系统 (GC/MS)）来分析这些香精与香料 (F&F)。

由于氦气供应持续面临挑战，世界各地的实验室都在尝试使用不同的载气来降低对氦气的依赖，同时保持色谱结果的质量。因此，氢气成为了 GC/MS 的首选载气，因为它更容易获得，且可以使用氢气发生器产生。此外，由于氢气在色谱分离速度和分离度方面具有潜在的优势，因此也是气相色谱应用中氦气的理想替代品。但是，氢气并非像氦气一样的惰性气体，它可能会在质谱仪的电子轰击电离 (EI) 离子源中引起不利的化学反应。这些化学反应可能导致质谱图中的离子比受到干扰、谱图失真、谱库匹配得分较低、峰拖尾以及某些分析物的非线性校准。因此，我们开发出一种用于 GC/MS 和 GC/MS/MS 的新型 EI 源，并针对氢气载气进行了优化。本文评估的系统采用新型 Agilent Hydro 惰性离子源对 F&F 混合物进行分析。

前言

通常采用 GC/MS，通过色谱数据和质谱的组合对 F&F 混合物进行鉴定。因此，能够正确匹配谱库的高质量质谱对于鉴定目标化合物至关重要。谱库谱图最常使用氦气作为载气采集得到。因此，当使用氢气作为载气时，对于易受不良源内化学反应影响的化合物，匹配将受到巨大影响。

Hydro 惰性离子源是一种基于 Agilent Extractor 离子源设计的新型离子源。它是使用氢气作为载气时的首选离子源，能够获得与 Extractor 离子源相似的性能。Hydro 惰性离子源的优势包括大大减少谱图失真、提高灵敏度和获得出色的高沸点化合物峰形。

实验部分

化学品与试剂

含有不同化合物、橙子精油和柠檬精油的化学品混合物由 SACMAR S.R.L, Via Keplero 7, 20019 Settimo Milanese (MI), Italy 友情提供。

仪器和方法

了解使用氢气载气的不同之处，这一点非常重要。安捷伦 EI GC/MS 仪器载气由氦气转换为氢气的指南^[5] 提供了将载气由氦气转换为氢气的详细说明。该用户指南概述了成功转换为氢气载气的安全注意事项和程序。

Agilent 8890 气相色谱系统包括：

- 分流/不分流进样口
- 安捷伦超高惰性低压降衬管（货号 5190-2295）
- Agilent J&W DB-WAXetr, 30 m × 250 μm × 0.25 μm（货号 122-7332）

Agilent 5977B GC/MSD 包括：

- Hydro 惰性离子源（适用于 5977 GC/MSD，货号 G7078-67930）
- 提取透镜，9 mm（Hydro 惰性离子源的标准配置）

表 1. GC/MS 方法

Agilent 8890 气相色谱系统			
柱温箱	°C/min	保持温度 (°C)	保持时间 (min)
		45	4
	8	220	12
	8	230	4
运行时间: 43.125 min			
进样口 (分流/不分流)			
衬管	超高惰性低压降衬管 (货号 5190-2295)		
温度	210 °C		
模式	分流		
分流比	25:1		
色谱柱			
色谱柱	J&W DB-WAXetr, 30 m × 250 μm × 0.25 μm (货号 122-7332)		
模式	恒流		
色谱柱流速设置	1.4 mL/min		
Agilent 5977B GC/MSD			
离子源	Hydro 惰性离子源		
采集模式	扫描		
调谐	Etune		
增益因子	1		
低质量数	40		
高质量数	250		
A/D 样品	4		
阈值	150		
离子源温度	280 °C		
四极杆温度	150 °C		

结果与讨论

峰形

氢气可能是气相色谱的理想替代载气，在最佳线速度下操作时可实现高分离度。但是，与 MS 检测器配套使用时，它会导致明显的峰拖尾和谱图变化，从而使基于谱图匹配的鉴定出现问题并影响定量结果。图 1 展示了使用配备 Hydro 惰性离子源 (A) 和 3 mm 提取透镜 (B) 的标准 Extractor 离子源采集的、具有不同化学特性的 F&F 化合物的混合物色谱图。使用 Hydro 惰性离子源时，所有化合物（尤其是较晚洗脱的化合物）的峰形均得到显著改善。例如，图 2 所示的麦芽酚的 TIC 峰。使用 Hydro 惰性离子源（上图，以绿色表示）时，拖尾现象大大减少。图 2B 展示了麦芽酚解卷积质谱图（上图）与谱库谱图镜像图（下图）的出色谱库匹配。需要注意的是，使用氦气作为载气的原始方法持续了 82 分钟。将该方法转换为氢气可将速度提升一倍，使分析时间缩短为 41 分钟，同时可保持色谱分离度。

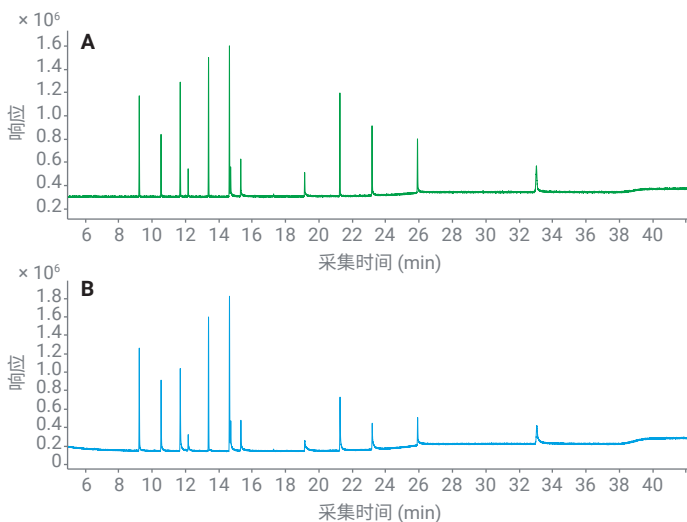


图 1. 与使用氦气载气的标准 Extractor 离子源 (3 mm) (B) 相比，使用 Agilent Hydro 惰性离子源 (A) 时，F&F 混合物的峰形明显改善

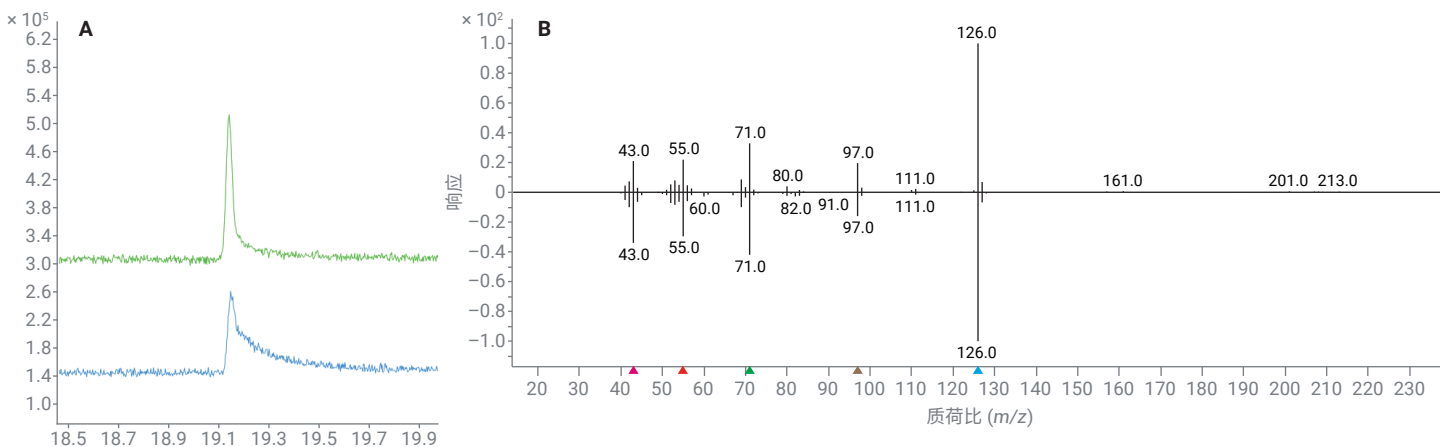


图 2. 使用氢气载气时，通过 Agilent Hydro 惰性离子源 (9 mm, 上图) 与标准离子源 (3 mm, 下图) 采集的麦芽酚的峰形 (A)。使用 Agilent Hydro 惰性离子源采集的麦芽酚解卷积质谱图和参考库谱图的镜像图展示了出色的谱库匹配 (B)

谱库匹配

在 MS 中使用氢气作为载气会极大影响某些化合物的谱图，从而对谱库匹配得分产生不利影响。表 2 汇总了使用氢气载气时从混合物中观察到的 F&F 化合物的谱库匹配得分，色谱图如图 1 所示。Agilent MassHunter 未知物分析软件用于通过谱图解卷积鉴定混合物中存在的 13 种化合物。Wiley 天然和合成化合物香精与香料质谱库用于基于谱图匹配的化合物鉴定。

表 2. 标准离子源（配备标准 3 mm 透镜）与使用氢气载气的 Agilent Hydro 惰性离子源之间的匹配得分比较。用绿色突出显示 Hydro 惰性离子源获得了更出色的结果

保留时间	化合物名称	匹配因子 标准离子源	匹配因子 Hydro 惰性离子源
9.23	己-(3Z)-乙酸烯酯	93.73	96.20
10.54	六-(3Z)-烯醇	96.88	96.68
11.69	薄荷酮	89.04	95.46
12.17	异薄荷酮	83.65	96.06
13.38	乙酸薄荷酯	88.59	96.77
14.64	薄荷醇	90.89	97.70
14.71	丁酸	96.84	95.34
15.32	2-甲基丁酸	96.08	94.26
19.15	麦芽酚	87.52	89.90
21.26	γ -癸内酯	86.81	96.65
23.19	硫磺酚	90.25	97.15
25.91	香草醛	93.98	95.91
33.04	覆盆子酮	90.60	94.21

总之，Hydro 惰性离子源的匹配得分更高。对于不与氢气发生不利相互作用的其余化合物，谱库匹配得分相当。

实际样品分析：橙子和柠檬精油

在与氢气载气的标准混合物的相同条件下分析橙子精油和柠檬精油（色谱图如图 3 所示）。使用未知物分析进行化合物鉴定（表 3）。未知物分析数据处理方法将最低匹配得分设置为 75，用作化合物识别阈值。因此，已鉴定出的成分表中未列出谱库匹配得分较低的化合物。

未知物分析鉴定了 42 种橙子精油化合物和 54 种柠檬油化合物。大多数已鉴定出的化合物与氢气载气的匹配得分均高于 80（表 3）。

图 4 展示了即使在较低浓度下香叶醛二甲基缩醛也具有出色的峰形，并且具有良好的谱图匹配，谱库匹配得分为 88.2。

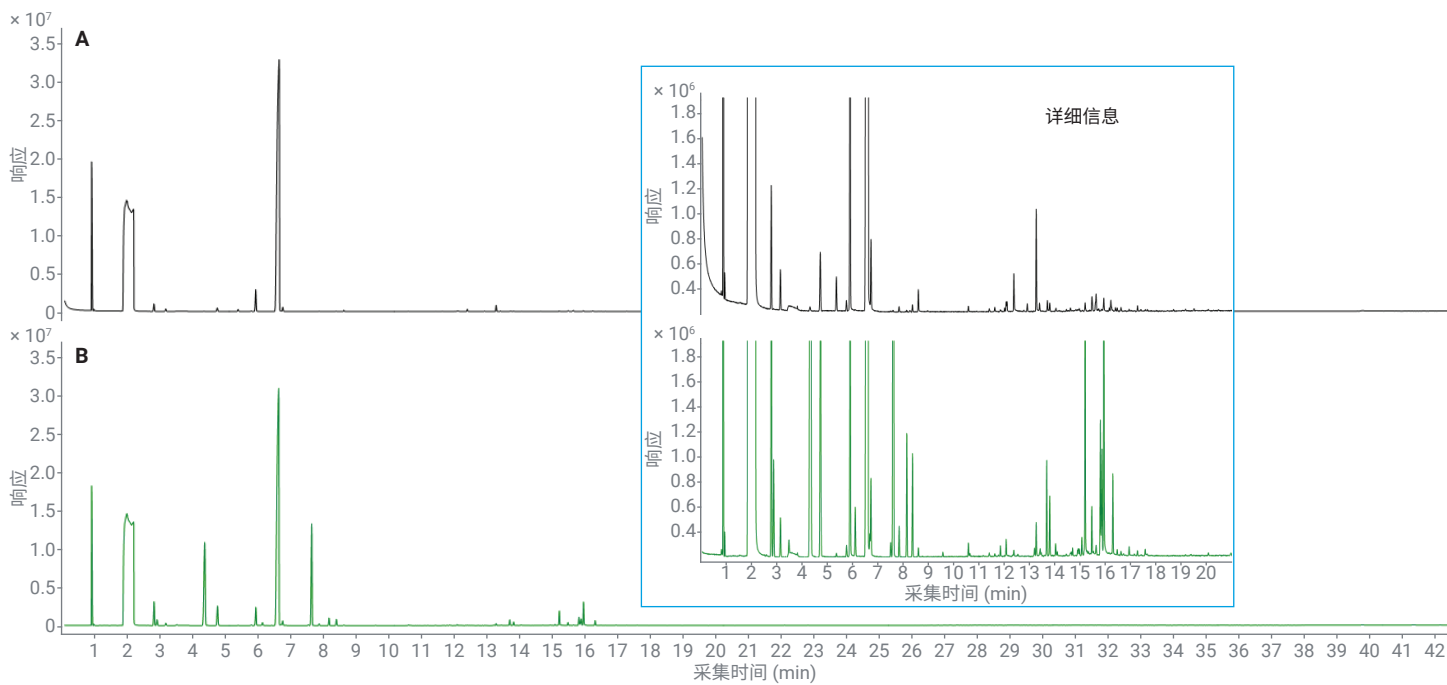


图 3. 实际精油样品的总离子色谱图。使用 Agilent Hydro 惰性离子源通过氢气载气对橙子精油 (A) 和柠檬精油 (B) 进行分析

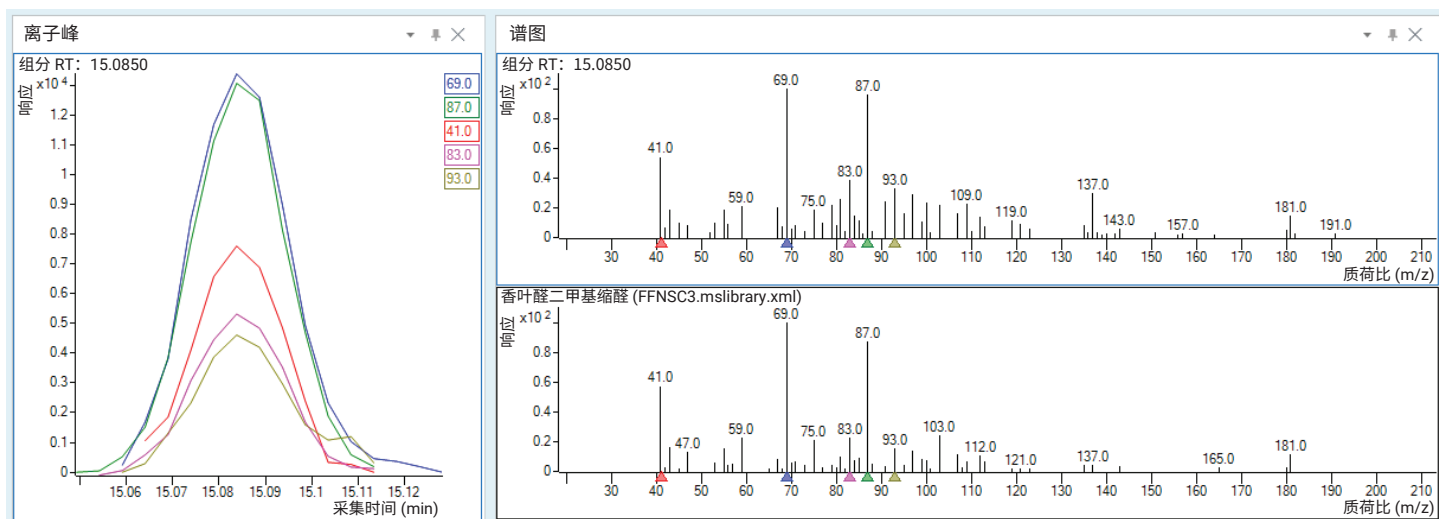


图 4. 在柠檬精油中检测到的香叶醛二甲基缩醛的峰形、解卷积质谱（右上图）和谱库（右下图）

表 3. 基于谱图解卷积使用 Agilent MassHunter 未知物分析在实际精油样品中鉴定出的化合物

橙色		
保留时间	化合物名称	匹配因子
2.82	α -蒎烯	98.32
3.18	甲苯	96.24
4.35	桉烯	84.38
4.35	β -蒎烯	78.25
4.76	β -水芹烯	97.67
5.39	Δ -3-萜烯	97.39
5.79	α -水芹烯	91.58
5.93	月桂烯	97.81
6.65	柠檬烯	97.73
6.76	γ -松油烯	94.82
7.87	(E)- β -罗勒烯	83.73
8.40	α -松油烯	88.37
8.63	正辛醛	97.39
10.60	正壬醛	93.09
11.43	α -氧化蒎烯	77.89
12.04	辛基醋酸酯	90.95
12.10	香茅醇	90.73
12.13	α -萜澄茄油烯	81.72
12.40	正癸醛	97.00
12.93	顺-穆罗拉-4(14),5-二烯	85.46
13.28	邻氨基苯甲酸芳樟酯	95.74
13.42	正辛醇	93.27
13.73	β -古巴烯	90.26
13.82	(E)-石竹烯	92.36
14.06	叶绿醇乙酸酯	77.26
15.22	橙花醛	85.76
15.48	α -松油醇	90.36
15.62	正十二醛	87.12
15.95	香叶醛	88.76
16.23	6-杜松烯	91.30
16.42	2-乙基己醇	78.15
16.49	甲酸香茅酯	84.67
22.20	β -甜橙醛	84.11
23.33	α -甜橙醛	75.25

柠檬		
保留时间	化合物名称	匹配因子
2.82	α -蒎烯	98.34
2.92	α -侧柏烯	98.36
3.18	甲苯	97.33
3.52	2,2-二甲基-5-亚甲基降莰烷	97.24
4.37	β -蒎烯	97.75
4.76	桉烯	98.12
5.40	Δ -3-萜烯	84.34
5.80	α -水芹烯	89.98
5.94	月桂烯	97.76
6.14	α -松油烯	97.07
6.63	柠檬烯	97.86
6.71	桉树脑	86.44
6.76	γ -松油烯	93.51
7.54	(Z)- β -罗勒烯	93.28
7.64	3-甲基阿朴烯	96.25
7.87	(E)- β -罗勒烯	97.71
8.17	对异丙基甲苯	98.16
8.40	异松油烯	97.28
8.63	正辛醛	94.84
9.60	6-甲基-庚-5-烯-2-酮	91.48
10.60	正壬醛	95.38
11.43	顺式氧化柠檬烯	80.38
11.87	反式水合桉烯	91.53
12.10	香茅醇	94.30
12.40	正癸醛	93.57
13.22	顺-对-萜-2-烯-1-醇	80.72
13.28	邻氨基苯甲酸芳樟酯	95.21
13.44	α -反-佛手柑烯	86.10
13.70	α -顺-佛手柑烯	95.58
13.82	(E)-石竹烯	94.34
14.05	松油烯-4-醇	86.16
14.12	(E)- β -金合欢烯	80.23
14.72	柠檬醛二乙缩醛	82.06
14.94	乙酸香茅酯	88.08
14.99	(Z)- β -金合欢烯	78.05
15.09	香叶醛二甲基缩醛	88.24
15.21	橙花醛	91.56
15.48	α -松油醇	95.76
15.82	β -红没药烯	93.58
15.88	顺-乙酸香叶酯	95.30
15.95	香叶醛	93.83
16.31	薰衣草乙酸酯	94.83
16.95	橙花醇	87.28
17.59	香叶醇	79.31
22.10	表- α -红没药醇	78.09

结论

在香精与香料分析中，对目标化合物进行良好的谱图鉴定以确保所交付产品的质量至关重要。由于氦气供应减少，氢气正成为 GC/MS 的新型首选载气。尽管氢气一直被认为是 GC 的理想载气，但它可能会对 MS 检测造成一些限制，包括采用基于氦气的谱图数据库时的谱库匹配失真问题。

Agilent Hydro 惰性离子源可以使用氢气载气，氢气作为氦气的替代品，更具可持续性，与传统 EI 离子源相比，使用氢气载气提高了 GC/MS 性能。

本研究展示了使用 Hydro 惰性离子源克服使用氢气载气时观察到的谱图异常问题。结果显示，某些化合物的谱图匹配率更高（超过 10%）。此外，还观察到所有化合物的色谱峰形都得到显著改善，对于晚洗脱的化合物尤其明显。

参考文献

1. Rubiolo, P. et al. Gas Chromatography in the Analysis of Flavors and Fragrances. *In Practical Gas Chromatography*; Springer Berlin Heidelberg, **2014**; pp 717–743
2. Flavor and fragrances market worldwide - Statistics & Facts. Dominique Petruzzi, May 19, **2022**. <https://www.statista.com/topics/6300/flavor-and-fragrances-market-worldwide/#topicOverview>
3. Quimby, B. D; Andrianova, A. A. 使用氢气载气和 Hydro 惰性离子源通过顶空 GC/MSD 分析饮用水中的挥发性有机化合物, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-4963ZHCN, **2022**
4. 配备 Hydro 惰性离子源的 Agilent Inert Plus GC/MS 系统, *安捷伦科技公司技术概述*, 出版号 5994-4889ZHCN, **2022**
5. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion (安捷伦 EI GC/MS 仪器载气由氦气转换为氢气), *安捷伦科技公司用户指南*, 出版号 5994-2312EN, **2022**

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE26854744

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2023
2023 年 5 月 23 日, 中国出版
5994-6015ZHCN