

在 SPME 顶空应用中使用盐提高分析物浓度

作者

Jessica Westland
安捷伦科技有限公司

摘要

静态顶空气相色谱法是分析食品和饮料中风味组分最常用的技术之一。样品必须经过前处理，以尽可能提高顶空中挥发性组分的浓度，并最大程度降低样品基质中其他化合物产生的无关污染物浓度。使用固相微萃取 (SPME) 技术能够对顶空化合物快速进行低溶剂消耗的高选择性分析。将盐加入样品基质中通常能够降低某些目标分析物的分配系数 (K)，从而提高这些分析物在顶空中的浓度，这是该方法的主要优势。

实验部分

盐含量

盐析效应对 K 值的影响程度在所有化合物中都不尽相同。本身具有相对较低 K 值的化合物在水溶液样品基质加盐之后，分配系数改变较小。不过，盐的加入会降低本身具有较高 K 值化合物的分配系数，增加它们在顶空中的浓度。每种应用的情况各不相同。通常来说，所加入的盐量应足以让样品饱和（盐与样品重量比约为 20%–40%）。饱和能让不同样品保持相同的离子强度，确保重现性。

例如，水中含盐量为 35 g/L，相当于 10 mL 样品含盐 3.5 g。在本例中，将 4 g (± 0.5 g) 盐加入 10 mL 水基样品中，确保加入的盐足够使样品达到饱和。

盐的种类

氯化钠 (NaCl) 是调节离子强度最常用的盐。而氯化铵 (NH_4Cl)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、氢氧化钠 (NaOH) 等其他盐类可能具有不同的盐析能力，处理食品类复杂基质样品时尤其如此。要注意，盐既有助于目标分析物的 SPME 萃取，也可能造成其他基质干扰或非目标化合物的共同萃取，了解这一点非常重要。

方法

愈创木酚和 4-甲基愈创木酚是烟污染葡萄及葡萄酒中主要的检测目标化合物。选择 DVB/碳 WR/PDMS SPME 相是因为它们能够选择性萃取气味和风味化合物。

样品前处理

- 20 mL 顶空样品瓶和瓶盖（部件号 5188-6537 和 5188-2759）
- 10 mL 样品中加入 4 g NaCl
- 样品 ($n = 5$) 加标浓度为 50 ppb
- Agilent SPME Arrow DVB/碳 WR/PDMS, 1.10 mm, 120 μm (部件号 5191-5861)

表 1. SPME 顶空参数

参数	设置
脱附前时间	3 min
脱附前温度	250 °C
保温时间	5 min
Heatex 搅拌器速度	1000 rpm
Heatex 搅拌器温度	40 °C
样品萃取时间	10 min
样品脱附时间	3 min

表 2. Agilent 8890 气相色谱仪设置

参数	设置
进样口衬管	安捷伦超高惰性衬管，不分流，直型，0.75 mm 内径，推荐用于 SPME 进样（部件号 5190-4048）
进样口模式，温度	不分流，250 °C
控制模式	恒流 (1.2 mL/min)
色谱柱	Agilent J&W DB-HeavyWAX 气相色谱柱，30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm (部件号 123-7132)
柱温箱升温程序	120 °C (保持 1 min) ; 以 10 °C/min 升至 250 °C (保持 0 min) ; 以 60 °C/min 升至 280 °C (保持 0 min)

表 3. Agilent 7000D 三重四极杆 GC/MS 系统条件

参数	设置
传输线	280 °C
采集模式	dMRM
溶剂延迟	3.0 min
调谐文件	Atune.eiex
扩增	10
质谱离子源温度	280 °C
质谱四极杆温度	150 °C

在与 Agilent 7000D 三重四极杆 GC/MS 系统配套使用的 Agilent 8890 气相色谱系统上安装 Agilent PAL3 自动进样器与自动更换进样模块 (RTC)。SPME 顶空参数、GC 方法设置及 MS 条件分别列于表 1、表 2 和表 3 中。

结果与讨论

加入 4 g NaCl 后，观察到烟污染挥发物响应值升高。图 1 分别显示了使用和不使用 NaCl 分析多种烟污染化合物时的 TIC 扫描。图 2 和图 3 显示了采用 MRM 离子对分析愈创木酚和 4-甲基愈创木酚得到的峰面积差异。表 4 列出了使用和不使用 NaCl 分析时，愈创木酚和 4-甲基愈创木酚的峰面积。

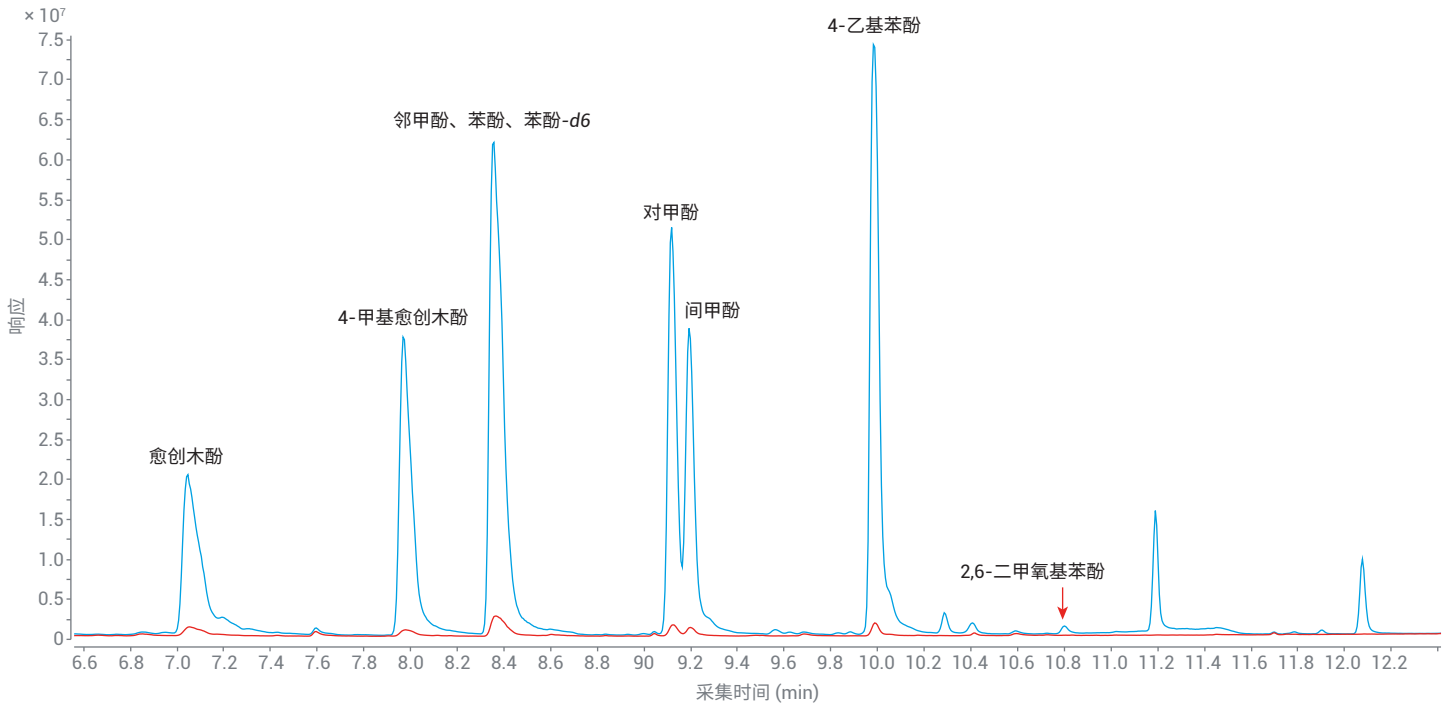
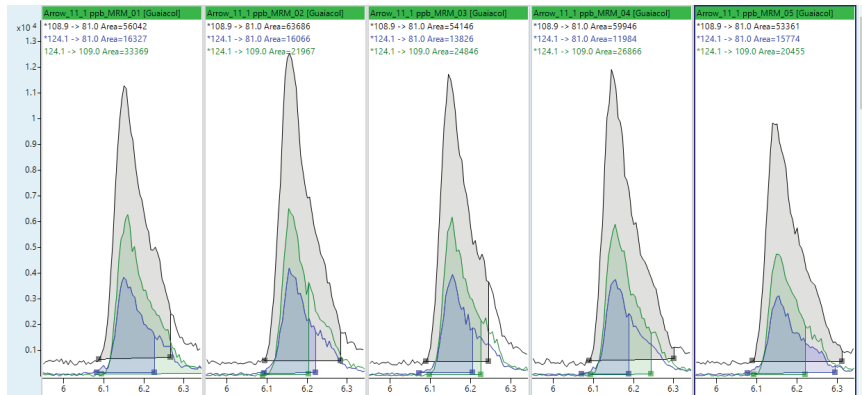


图 1. 使用 Agilent SPME Arrow, DVB/碳 WR/PDMS, 1.10 mm, 120 μm (部件号 5191-5861) 萃取 50 ppb 烟污染化合物后的 TIC 扫描。红色迹线表示运行标样时未加盐, 而蓝色迹线表示运行标样时加入了 4 g NaCl

A) 1 ppb 愈创木酚未加入 NaCl



B) 1 ppb 愈创木酚加入 4 g NaCl

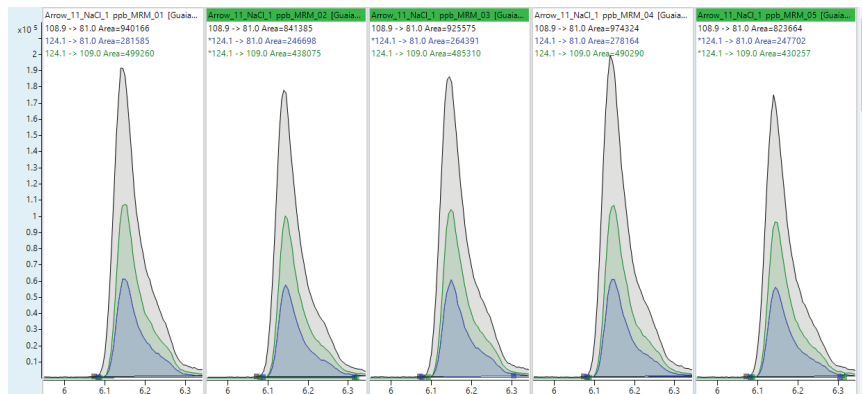
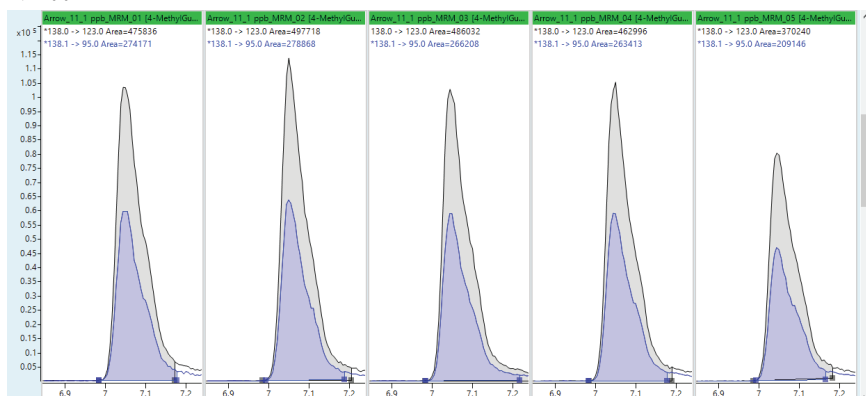


图 2. 对 A) 未加盐和 B) 加入 4 g NaCl 的 1 ppb 愈创木酚重复进样获得的 MRM 峰面积对比。使用 Agilent SPME Arrow, DVB/碳 WR/PDMS, 1.10 mm, 120 μm (部件号 5191-5861) 进行萃取

A) 1 ppb 4-甲基愈创木酚未加入 NaCl



B) 1 ppb 4-甲基愈创木酚加入 4 g NaCl

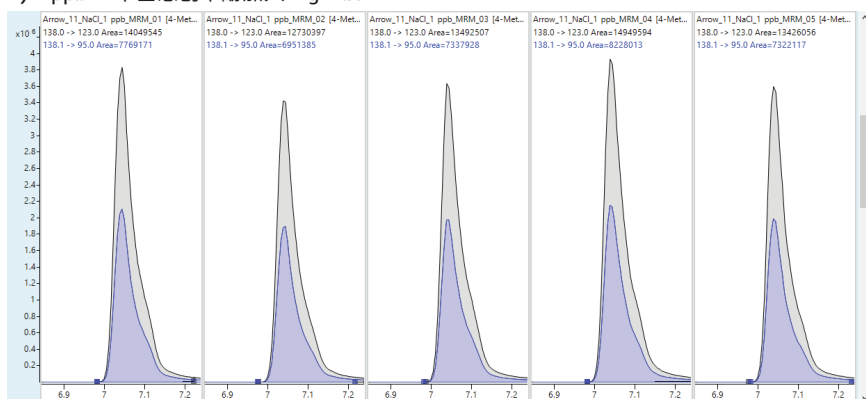


图 3. 对 A) 未加盐和 B) 加入 4 g NaCl 的 1 ppb 4-甲基愈创木酚重复进样获得的 MRM 峰面积对比。使用 Agilent SPME Arrow, DVB/碳 WR/PDMS, 1.10 mm, 120 μm (部件号 5191-5861) 进行萃取

表 4. 使用 Agilent SPME Arrow, DVB/碳 WR/PDMS, 1.10 mm, 120 μm (部件号 5191-5861) 萃取 1 ppb 愈创木酚和 4-甲基愈创木酚获得的峰面积

化合物	NaCl 量	第 01 次重复进样	第 02 次重复进样	第 03 次重复进样	第 04 次重复进样	第 05 次重复进样	% RSD
愈创木酚	0 g	56042	63686	54146	59946	53361	7.04
	4 g	940166	841385	925575	974324	823664	6.50
4-甲基愈创木酚	0 g	475836	497718	486032	462996	370240	10.67
	4 g	14049545	12730397	13492507	14949594	13426056	5.40

结论

添加 NaCl 至饱和后, 烟污染葡萄和葡萄酒中的目标化合物响应值平均上升 95%。

www.agilent.com

DE44288.511712953

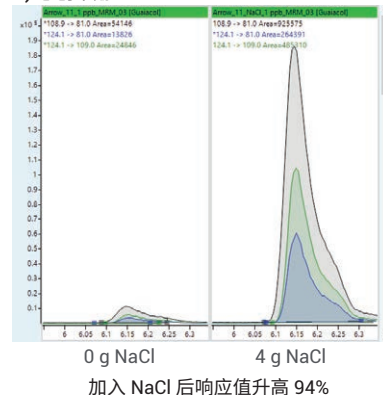
本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2021
2021 年 4 月 28 日, 中国出版
5994-3159ZH-CN

参考文献

- Westland, J.; Abercrombie, V. Analysis of Free Volatile Phenols in Smoke-Impacted Wines by SPME (使用 SPME 分析烟污染葡萄酒中的游离挥发酚), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-3161EN, 2021

A) 愈创木酚



B) 4-甲基愈创木酚

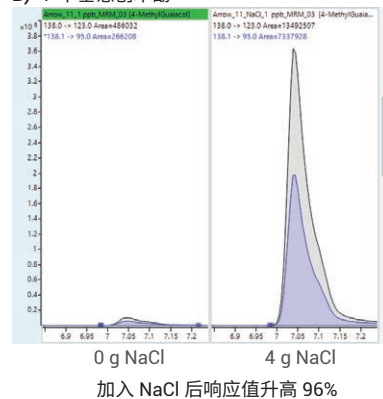


图 4. 对影响葡萄酒的化合物 A) 愈创木酚和 B) 4-甲基愈创木酚进行 SPME 分析时使用和不使用 NaCl 的比较

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