

Профилирование вкусоароматических компонентов в сложных матрицах без пробоподготовки по линейным индексам удерживания

Автор

Eleazar Rojas Santiago
(Элеазар Рохас Сантьяго)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

В этих методических рекомендациях описывается метод определения вкусоароматических соединений. Метод использует газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), обратную продувку и зонд термического разделения. Для анализа применялся ГХ Agilent Intuvo 9000 и ГХ-МСД Agilent 5977В. Вкусоароматические соединения в сложных матрицах, таких как мыло, ароматические свечи, зубная паста, лосьон для тела и кондиционер для белья, определялись без пробоподготовки. Пробы вводились в ГХ-МСД с помощью зонда термического разделения. Для идентификации масс-спектры подвергались деконволюции и рассчитывался линейный индекс удерживания. Кроме того, программа создавала ссылку, связывающую наименование компонента с веб-сайтом с информацией о вкусоароматических соединениях, на котором можно получить информацию об органолептических свойствах данного соединения и о его применении в косметике.

Введение

Зонд термического разделения Agilent идеально подходит для быстрого ГХ-МС-анализа грязных жидких и твердых проб при исследовании продуктов питания, объектов окружающей среды и в криминалистике. Этот зонд предлагает множество преимуществ.

- Подготовка проб почти или совсем не требуется.
- Повышенная универсальность и сниженные риски для системы по сравнению с обычной системой прямого ввода.
- Меньше риск загрязнения системы, приводящего к снижению ее рабочих параметров, что часто случается при использовании прямого ввода.
- Регулировка коэффициента деления потока позволяет управлять вводом пробы и избавиться от опасности перегрузки колонки или загрязнения детектора.
- Программирование температуры испарителя и колонки ГХ позволяет увеличить точность идентификации компонентов многокомпонентных проб по сравнению с обычным прямым вводом.
- Зонд термического разделения с системой ГХ-МС можно применять в двух режимах — разделение проб сложного состава на длинной аналитической колонке и передача пробы без разделения в масс-спектрометр через короткую деактивированную капиллярную колонку.

ГХ-МС давно применяется для определения вкусоароматических соединений¹. ГХ-МС, пожалуй, самая мощная техника определения этих соединений. Для нее доступно множество расширенных библиотек масс-спектров, которые, однако, не позволяют полностью идентифицировать все компоненты. При контроле качества вкусоароматических соединений в дополнение к ГХ-МС до сих пор зачастую рассчитываются индексы удерживания. Существует несколько библиотек, включающих в себя индексы удерживания для многих вкусоароматических соединений²⁻⁴. По сравнению с абсолютными временами удерживания индексы удерживания меньше зависят от рабочих

параметров прибора. Однако они по-прежнему заметно зависят от типа колонки (тип неподвижной фазы и производитель), программы термостата и в меньшей степени от скорости газа-носителя. Поэтому иногда опубликованные значения индексов удерживания сложно воспроизвести в других лабораториях. Большинство производителей вкусоароматических соединений применяют самостоятельно разработанные методики, использующие выбранные когда-то для этого колонки и условия анализа.

В модуле Agilent MassHunter для определения неизвестных соединений применяется деконволюция, которая помогает идентифицировать соединения, даже если их пики сливаются с пиками компонентов матрицы. Процесс деконволюции автоматизирован и для общей ионной хроматограммы занимает порядка 1–2 минут. Такая деконволюция не только позволяет аналитику быстро получить надежные и воспроизводимые результаты, но и снижает риск ложноположительного или ложноотрицательного результата⁵.

Так как для многих соединений доступны индексы удерживания, модуль также оценивает возможность пересчитать эти данные в абсолютные времена удерживания, которые совпадают с относительными временами удерживания. Ранее было показано, что индексы удерживания из соответствующих библиотек можно пересчитать в абсолютные времена удерживания, совпадающие с экспериментальными данными. В этом исследовании

применялись две библиотеки индексов удерживания: NIST 2017 и, библиотека относительных времен удерживания вкусоароматических соединений Agilent⁶.

Инновации в ГХ Agilent Intuvo 9000 включают в себя следующее.

- Система прямого нагрева, которая быстрее, расходует вдвое меньше энергии и занимает в два раза меньше места на лабораторном столе по сравнению с обычным воздушным термостатом.
- Прямое подключение без феррул позволяет избавиться от основного источника проблем и утечек.
- Уникальная одноразовая защитная колонка Intuvo Guard Chip позволяет не подрезать колонку.

Экспериментальная часть

Анализы выполнялись на ГХ Intuvo 9000 с многорежимным испарителем и модулем послекolonочной обратной продувки. Температура испарителя устанавливалась равной 60 °С для того, чтобы ввести зонд термического разделения при низкой температуре и избежать потери легких компонентов до самого момента ввода. После введения зонда термического разделения температура испарителя поднималась до 280 °С со скоростью 600 °С/мин. Разделение выполнялось на колонке Agilent HP-5MS, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм ($\beta = 250$) (p/n 19091S-433-INT). В качестве газа-носителя применялся гелий при постоянном потоке и давлении 65 кПа (9,43 psi). Условия проведения анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения анализа ГХ-МС

Параметр	Описание
Колонка	HP-5MS, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 19091S-433-INT)
Испаритель	Многорежимный, коэффициент разделения 100 : 1, 0,2 мин при 40 °С, затем 900 °С/мин до 300 °С
Газ-носитель	Гелий, постоянный поток под давлением 13,4 psi
Относительная временная шкала	Расход газа-носителя устанавливался равным 1,46 мл/мин, чтобы получить для <i>n</i> -гексадекана время удерживания, равное 32,000 мин.
Программа термостата	От 60 до 240 °С со скоростью 3 °С/мин (продолжительность анализа 60 мин)
Guard Chip	Intuvo, многорежимный испаритель
Температурная программа испарителя	Track oven (Повторять программу термостата)
Детектор	МСД с линзой экстрактора диаметром 6 мм в режиме сканирования в диапазоне 40–400 Да Задержка для устранения эффектов растворителя: 0 мин Температура транспортной линии: 300 °С

Для того чтобы сгенерировать файл калибровки времен удерживания, смесь алканов от C₆ до C₄₄ анализировалась при указанных в таблице 2 условиях. Затем этот файл загружался в пакет MassHunter, который по нему рассчитывал библиотечные времена удерживания.

Данные обрабатывались в модуле анализа неизвестных соединений пакета MassHunter с помощью деконволюции и индексов времен удерживания из двух библиотек. Программа рассчитывала библиотечные времена удерживания из файла калибровки времен удерживания и библиотечных индексов времен удерживания и сравнивала библиотечные времена удерживания с реальными. Применение фильтра времен удерживания и коэффициента минимального совпадения позволило избавиться от ошибочной идентификации.

Преобразование индексов удерживания

Для расчета линейных индексов удерживания надо, чтобы смесь неразветвленных алканов элюировалась из колонки в том же диапазоне, что и определяемые соединения. Каждому алкану присваивается значение линейного индекса удерживания, равное числу его углеродных атомов, умноженному на 100. Например, октану (n-C₈) присваивается индекс 800, нонану (n-C₉) – 900, декану (n-C₁₀) – 1000 и так далее. Линейный индекс удерживания соединения рассчитывается исходя из позиции пика этого соединения по отношению к двум ближайшим пикам неразветвленных алканов, которые находятся непосредственно перед пиком определяемого соединения и после него

Таблица 2. Параметры методики модуля анализа неизвестных соединений пакета MassHunter

Параметр	Описание
Коэффициент ширины окна времени удерживания	25, 50, 100, 200
Предельное значение «сигнал – шум» фильтра пиков	5
Коэффициент совпадения (вычет за несовпадение времени удерживания)	Enable (Включить) Trapezoidal (Трапецевидный) Диапазон времени удерживания: 60 с Диапазон времени удерживания без вычета: 30 с
Минимальный коэффициент совпадения	75
Тип поиска по библиотеке	Поиск по спектрам

Для ГХ с изменением температуры линейный индекс удерживания рассчитывается по следующему уравнению.

$$I = 100 \times \left[n + \frac{t_{r(unknown)} - t_{r(n)}}{t_{r(N)} - t_{r(n)}} \right]$$

Где:

- I = линейный индекс удерживания;
- n = число атомов углерода в алкане, пик которого находится непосредственно перед пиком искомого соединения;
- N = число атомов углерода в алкане, пик которого находится непосредственно после пика искомого соединения;
- t_r = время удерживания.

С использованием времени удерживания неразветвленных алканов для сравнения из индексов удерживания рассчитывались абсолютные времена удерживания.

Эти абсолютные времена удерживания являются расчетными, а не теми, которые применялись изначально для расчета индекса удерживания. Это значит, что времена удерживания можно рассчитать из индексов удерживания из существующих баз данных с помощью относительных времен удерживания неразветвленных алканов, полученных на той же колонке и при той же программе термостата⁷.

В этом исследовании несколько проб анализировалось без пробоподготовки. В микровialsу объемом 40 мкл вносилось всего несколько миллиграммов пробы. Проанализированные образцы были выбраны исходя из их органолептических параметров и потому, что из-за сложной матрицы их невозможно ввести в ГХ-МС напрямую, с помощью шприца.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены хроматограммы и полные ионные хроматограммы образцов зубной пасты, кондиционера для белья, ароматической свечи и сливочного ликера с указанием определенных на них соединений. На рис. 3 показаны результаты библиотечного поиска в модуле анализа неизвестных соединений пакета MassHunter. Также программа позволяет с помощью информации из сети Интернет определить, используется ли определенное соединение в качестве вкусоароматической добавки (см. рис. 4). Сообщение «Извините, ваш поиск по запросу «Docosyl octyl ether» не дал результатов» означает, что соединение не используется в качестве вкусоароматической добавки.

- 1.2. Водорода изоцианат
3. 3,5-Метанциклопентапирозол, 3,3а,4,5,6,6а-гексагидро-3а,4,4-триметил-
4. Фосфорная кислота, (п-гидроксифенил)-
5. Эвкалиптол
6. Гамма-терпинен
7. Линалоол
8. Ментон
9. Циклопентен, 1-изопропил-4,5-диметил-
10. 1-Децен
11. 1-Деканол
12. Анетол
13. Эвгенол
14. 7-Тетрадецен, (Z)-
15. 1-Ундеканол
16. Водорода изоцианат
17. Тетрадекан, 1-хлор-
18. Лауриловый спирт
19. Пентадекан
20. Н-пентадеканол
21. 1-Нонадецен
22. Лаурилацетат
23. 1-Октадеканол
24. Сернистой кислоты бутилундециловый эфир
25. 1-Докозен
26. Карбоновой кислоты гексадецилпроп-1-ен-2-иловый эфир
27. Н-октадекан

28. Метоксиуксусной кислоты октадециловый эфир
29. 1-Уэйкозилформиат
30. 1-Гексакозен
31. Карбоновой кислоты эйкозилпроп-1-ен-2-иловый эфир
32. Н-эйкозан
33. Дисульфид, ди-трет-додецил
34. 3,5,5-Триметилгексилэтилфосфофлуоридат
35. Докозилоктилоат
36. 2-Этилтилолан, S,S-диокси-
37. [2,3-Дигидро-4-гидрокси-2-(2-гидроксиизопропил)бензофуран-7-ил]хромон
38. Н-тетракозан
39. Бугилтриактилоат
40. Боран, диэтил(децилокси)-
41. Аминометансульфоновая кислота
42. Этил-2-метилбутират
43. Бензальдегид
44. 3,7-Диметил-1-октанол
45. Октан, 4-хлор-
46. 1-Деканол
47. Циклопропан, октил-
48. 1-Додецен
49. Гамма-ноналактон
50. 1-Тетрадецен
51. Децилацетат
52. 1Н-бензимидалол-2-карбоксильдегид
53. 2',4'-Дигидроксипропиофенон

54. Лауриловый спирт
55. Пентадекан
56. 1-Деканол, 2-гексил-
57. 1-Гексадеканол
58. Н-гексадекан
59. Додецилгептилоат
60. Изобутилгексадецилоат
61. 10-Уэйкозен (цис, транс)
62. Щавелевой кислоты аллилтридециловый эфир
63. Додецилнонилоат
64. Трихлоруксусной кислоты пентадециловый эфир
65. 1-Трикозен
66. Нонилтетрадецилоат
67. Бегеновый спирт
68. Карбоновой кислоты эйкозилвиниловый эфир
69. Силан, трихлордокозил-
70. Н-тетракозан-1-ол
71. Н-эйкозан
72. Щавелевой кислоты циклобутилгексадециловый эфир
73. Докозилпентилоат
74. Изобутилтетракозилоат
75. Эйкозилктилоат
76. Октакозилтрифторацетат
77. Гексакозилпентилоат

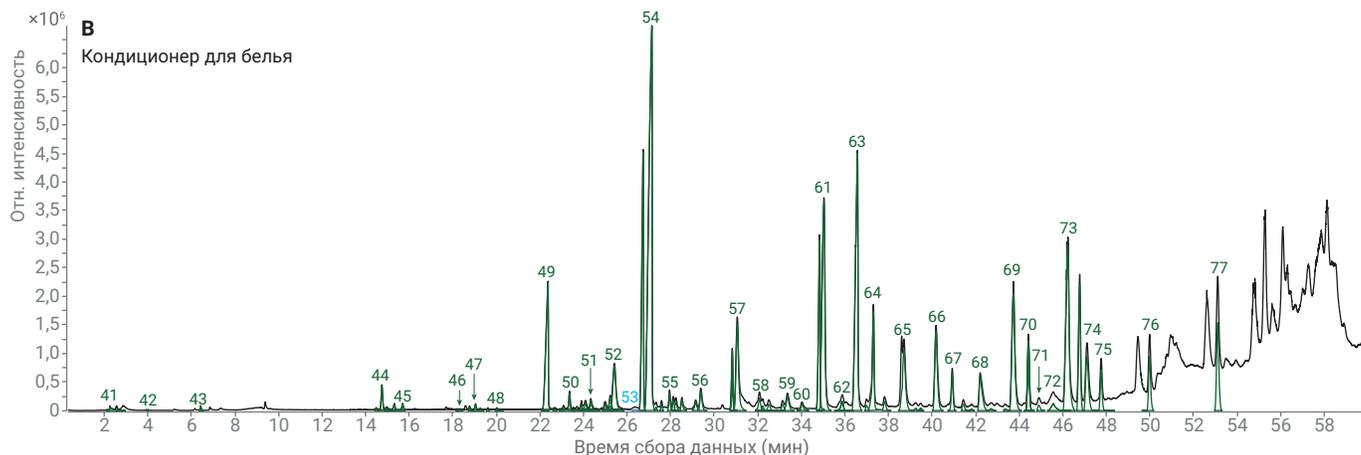
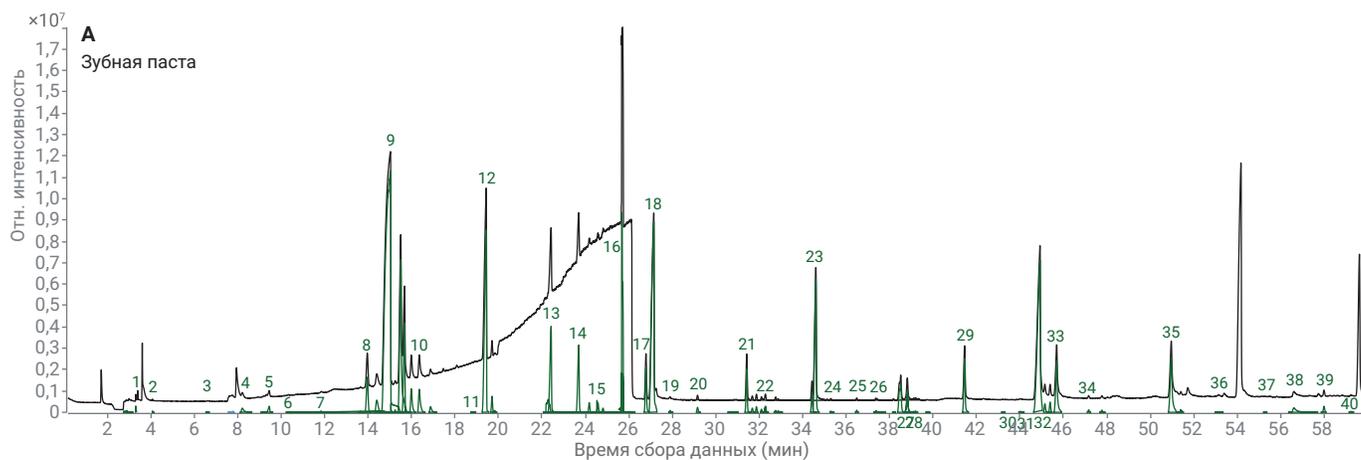


Рис. 1. Хроматограммы зубной пасты и кондиционера для белья с общей ионной хроматограммой и списком найденных соединений.

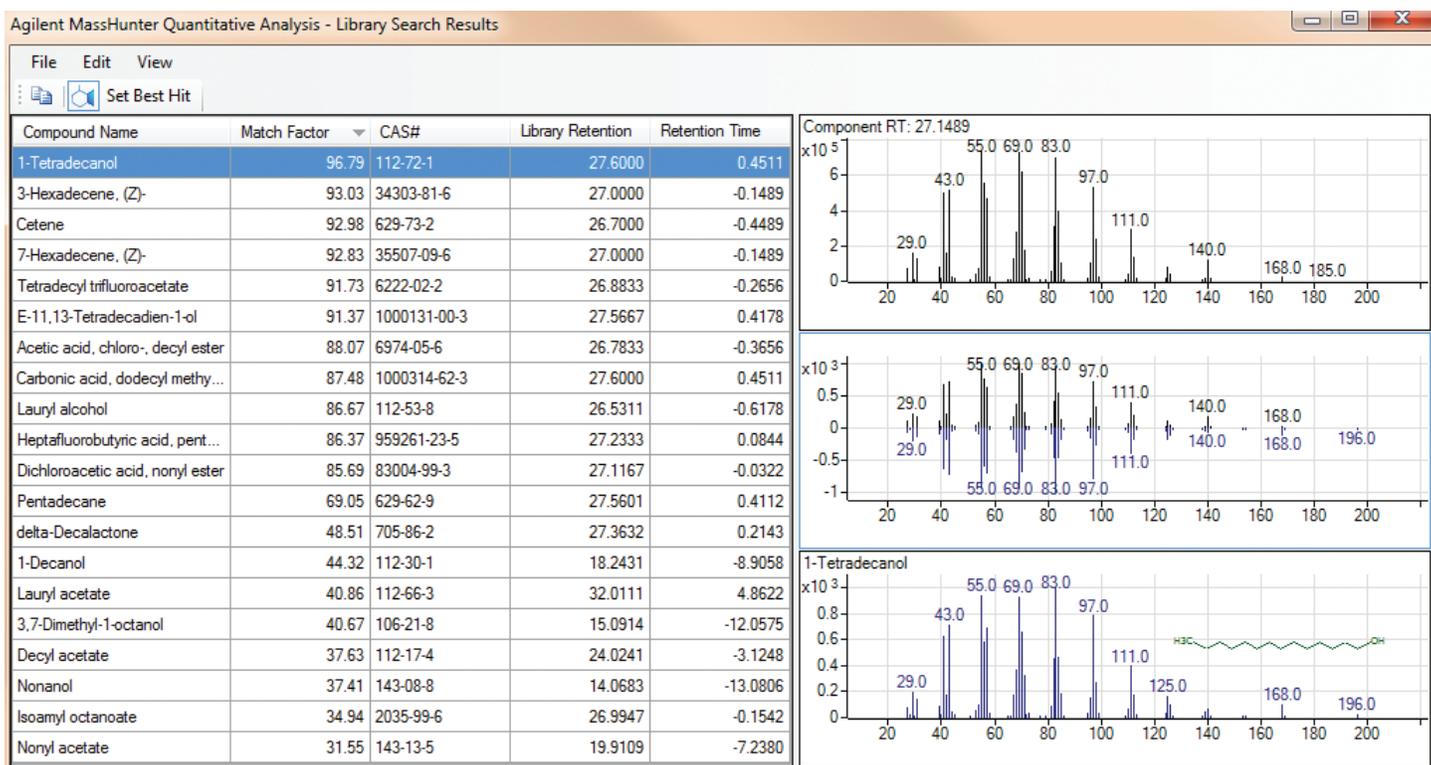


Рис. 3. Модуль анализа неизвестных соединений пакета MassHunter позволяет анализировать альтернативные варианты по коэффициенту совпадения и времени удерживания. Информацию можно отсортировать по коэффициенту совпадения или по разнице экспериментального и библиотечного времени удерживания компонента.

eugenol
4-allyl-1-hydroxy-2-methoxybenzene

Cosmetic Information:

CosIng: cosmetic data

denaturants

Cosmetic Uses: perfuming agents, tonic

stearyl alcohol
1-hydroxyoctadecane

Cosmetic Information:

CosIng: cosmetic data

emollients

emulsifying agents

emulsion stabilisers

foam boosting agents

Cosmetic Uses: masking agents, opacifying agents, refatting agents, surfactants, viscosity controlling agents

Рис. 4. Информация об эвгеноле и стеариловом спирте, полученная из сети Интернет по ссылке, созданной модулем анализа неизвестных соединений пакета MassHunter.

Compound Name	CAS#	Match Factor	Library File	Component RI	Delta RI	Library RI	Component RT	Delta RT	Library RT
Linalol	78-70-6	83.9	flavor_RI_NoR...	1101	0	1101	11.8274	-0.0088	11.8188
Isopulegol	59905-53-2	84.4	flavor_RI_NoR...	1146	-2	1144	13.0518	-0.0076	13.5842
l-Menthone	14073-97-3	98.5	NIST17.L	1154	-8	1148	13.9649	-0.8293	13.1355
Menthone	14073-97-3	85.8	flavor_RI_NoR...	1165	-1	1164	14.4009	-0.0446	14.3563
L-Menthol	2616-51-5	91.7	flavor_RI_NoR...	1188	-12	1173	15.2483	-0.5016	14.7487
Cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-	62199-50-2	94.8	NIST17.L	1192	27	1219	15.5049	0.5188	16.0237
Methylsalicylate	119-30-8	99.0	flavor_RI_NoR...	1197	-3	1194	15.6796	-0.1025	15.5771
4-Undecene, 5-methyl-, (Z)-	74630-69-6	92.7	NIST17.L	1204	-5	1199	15.9913	-0.7845	15.2068
Cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-	62199-50-2	91.4	NIST17.L	1213	6	1218	16.3570	-0.3339	16.0237
Cyclopentane, 1-heptyl-3-methyl-	61142-68-5	92.9	NIST17.L	1226	-7	1219	16.8742	-0.8505	16.0237
Squalene, 5,8,11,14,17,20,23,26,29,32,35,38,41,44,47,50,53,56,59,62,65,68,71,74,77,80,83,86,89,92,95,98,101,104,107,110,113,116,119,122,125,128,131,134,137,140,143,146,149,152,155,158,161,164,167,170,173,176,179,182,185,188,191,194,197,200,203,206,209,212,215,218,221,224,227,230,233,236,239,242,245,248,251,254,257,260,263,266,269,272,275,278,281,284,287,290,293,296,299,302,305,308,311,314,317,320,323,326,329,332,335,338,341,344,347,350,353,356,359,362,365,368,371,374,377,380,383,386,389,392,395,398,401,404,407,410,413,416,419,422,425,428,431,434,437,440,443,446,449,452,455,458,461,464,467,470,473,476,479,482,485,488,491,494,497,500,503,506,509,512,515,518,521,524,527,530,533,536,539,542,545,548,551,554,557,560,563,566,569,572,575,578,581,584,587,590,593,596,599,602,605,608,611,614,617,620,623,626,629,632,635,638,641,644,647,650,653,656,659,662,665,668,671,674,677,680,683,686,689,692,695,698,701,704,707,710,713,716,719,722,725,728,731,734,737,740,743,746,749,752,755,758,761,764,767,770,773,776,779,782,785,788,791,794,797,800,803,806,809,812,815,818,821,824,827,830,833,836,839,842,845,848,851,854,857,860,863,866,869,872,875,878,881,884,887,890,893,896,899,902,905,908,911,914,917,920,923,926,929,932,935,938,941,944,947,950,953,956,959,962,965,968,971,974,977,980,983,986,989,992,995,998,1001,1004,1007,1010,1013,1016,1019,1022,1025,1028,1031,1034,1037,1040,1043,1046,1049,1052,1055,1058,1061,1064,1067,1070,1073,1076,1079,1082,1085,1088,1091,1094,1097,1100,1103,1106,1109,1112,1115,1118,1121,1124,1127,1130,1133,1136,1139,1142,1145,1148,1151,1154,1157,1160,1163,1166,1169,1172,1175,1178,1181,1184,1187,1190,1193,1196,1199,1202,1205,1208,1211,1214,1217,1220,1223,1226,1229,1232,1235,1238,1241,1244,1247,1250,1253,1256,1259,1262,1265,1268,1271,1274,1277,1280,1283,1286,1289,1292,1295,1298,1301,1304,1307,1310,1313,1316,1319,1322,1325,1328,1331,1334,1337,1340,1343,1346,1349,1352,1355,1358,1361,1364,1367,1370,1373,1376,1379,1382,1385,1388,1391,1394,1397,1400,1403,1406,1409,1412,1415,1418,1421,1424,1427,1430,1433,1436,1439,1442,1445,1448,1451,1454,1457,1460,1463,1466,1469,1472,1475,1478,1481,1484,1487,1490,1493,1496,1499,1502,1505,1508,1511,1514,1517,1520,1523,1526,1529,1532,1535,1538,1541,1544,1547,1550,1553,1556,1559,1562,1565,1568,1571,1574,1577,1580,1583,1586,1589,1592,1595,1598,1601,1604,1607,1610,1613,1616,1619,1622,1625,1628,1631,1634,1637,1640,1643,1646,1649,1652,1655,1658,1661,1664,1667,1670,1673,1676,1679,1682,1685,1688,1691,1694,1697,1700,1703,1706,1709,1712,1715,1718,1721,1724,1727,1730,1733,1736,1739,1742,1745,1748,1751,1754,1757,1760,1763,1766,1769,1772,1775,1778,1781,1784,1787,1790,1793,1796,1799,1802,1805,1808,1811,1814,1817,1820,1823,1826,1829,1832,1835,1838,1841,1844,1847,1850,1853,1856,1859,1862,1865,1868,1871,1874,1877,1880,1883,1886,1889,1892,1895,1898,1901,1904,1907,1910,1913,1916,1919,1922,1925,1928,1931,1934,1937,1940,1943,1946,1949,1952,1955,1958,1961,1964,1967,1970,1973,1976,1979,1982,1985,1988,1991,1994,1997,2000,2003,2006,2009,2012,2015,2018,2021,2024,2027,2030,2033,2036,2039,2042,2045,2048,2051,2054,2057,2060,2063,2066,2069,2072,2075,2078,2081,2084,2087,2090,2093,2096,2099,2102,2105,2108,2111,2114,2117,2120,2123,2126,2129,2132,2135,2138,2141,2144,2147,2150,2153,2156,2159,2162,2165,2168,2171,2174,2177,2180,2183,2186,2189,2192,2195,2198,2201,2204,2207,2210,2213,2216,2219,2222,2225,2228,2231,2234,2237,2240,2243,2246,2249,2252,2255,2258,2261,2264,2267,2270,2273,2276,2279,2282,2285,2288,2291,2294,2297,2300,2303,2306,2309,2312,2315,2318,2321,2324,2327,2330,2333,2336,2339,2342,2345,2348,2351,2354,2357,2360,2363,2366,2369,2372,2375,2378,2381,2384,2387,2390,2393,2396,2399,2402,2405,2408,2411,2414,2417,2420,2423,2426,2429,2432,2435,2438,2441,2444,2447,2450,2453,2456,2459,2462,2465,2468,2471,2474,2477,2480,2483,2486,2489,2492,2495,2498,2501,2504,2507,2510,2513,2516,2519,2522,2525,2528,2531,2534,2537,2540,2543,2546,2549,2552,2555,2558,2561,2564,2567,2570,2573,2576,2579,2582,2585,2588,2591,2594,2597,2600,2603,2606,2609,2612,2615,2618,2621,2624,2627,2630,2633,2636,2639,2642,2645,2648,2651,2654,2657,2660,2663,2666,2669,2672,2675,2678,2681,2684,2687,2690,2693,2696,2699,2702,2705,2708,2711,2714,2717,2720,2723,2726,2729,2732,2735,2738,2741,2744,2747,2750,2753,2756,2759,2762,2765,2768,2771,2774,2777,2780,2783,2786,2789,2792,2795,2798,2801,2804,2807,2810,2813,2816,2819,2822,2825,2828,2831,2834,2837,2840,2843,2846,2849,2852,2855,2858,2861,2864,2867,2870,2873,2876,2879,2882,2885,2888,2891,2894,2897,2900,2903,2906,2909,2912,2915,2918,2921,2924,2927,2930,2933,2936,2939,2942,2945,2948,2951,2954,2957,2960,2963,2966,2969,2972,2975,2978,2981,2984,2987,2990,2993,2996,2999,3002,3005,3008,3011,3014,3017,3020,3023,3026,3029,3032,3035,3038,3041,3044,3047,3050,3053,3056,3059,3062,3065,3068,3071,3074,3077,3080,3083,3086,3089,3092,3095,3098,3101,3104,3107,3110,3113,3116,3119,3122,3125,3128,3131,3134,3137,3140,3143,3146,3149,3152,3155,3158,3161,3164,3167,3170,3173,3176,3179,3182,3185,3188,3191,3194,3197,3200,3203,3206,3209,3212,3215,3218,3221,3224,3227,3230,3233,3236,3239,3242,3245,3248,3251,3254,3257,3260,3263,3266,3269,3272,3275,3278,3281,3284,3287,3290,3293,3296,3299,3302,3305,3308,3311,3314,3317,3320,3323,3326,3329,3332,3335,3338,3341,3344,3347,3350,3353,3356,3359,3362,3365,3368,3371,3374,3377,3380,3383,3386,3389,3392,3395,3398,3401,3404,3407,3410,3413,3416,3419,3422,3425,3428,3431,3434,3437,3440,3443,3446,3449,3452,3455,3458,3461,3464,3467,3470,3473,3476,3479,3482,3485,3488,3491,3494,3497,3500,3503,3506,3509,3512,3515,3518,3521,3524,3527,3530,3533,3536,3539,3542,3545,3548,3551,3554,3557,3560,3563,3566,3569,3572,3575,3578,3581,3584,3587,3590,3593,3596,3599,3602,3605,3608,3611,3614,3617,3620,3623,3626,3629,3632,3635,3638,3641,3644,3647,3650,3653,3656,3659,3662,3665,3668,3671,3674,3677,3680,3683,3686,3689,3692,3695,3698,3701,3704,3707,3710,3713,3716,3719,3722,3725,3728,3731,3734,3737,3740,3743,3746,3749,3752,3755,3758,3761,3764,3767,3770,3773,3776,3779,3782,3785,3788,3791,3794,3797,3800,3803,3806,3809,3812,3815,3818,3821,3824,3827,3830,3833,3836,3839,3842,3845,3848,3851,3854,3857,3860,3863,3866,3869,3872,3875,3878,3881,3884,3887,3890,3893,3896,3899,3902,3905,3908,3911,3914,3917,3920,3923,3926,3929,3932,3935,3938,3941,3944,3947,3950,3953,3956,3959,3962,3965,3968,3971,3974,3977,3980,3983,3986,3989,3992,3995,3998,4001,4004,4007,4010,4013,4016,4019,4022,4025,4028,4031,4034,4037,4040,4043,4046,4049,4052,4055,4058,4061,4064,4067,4070,4073,4076,4079,4082,4085,4088,4091,4094,4097,4100,4103,4106,4109,4112,4115,4118,4121,4124,4127,4130,4133,4136,4139,4142,4145,4148,4151,4154,4157,4160,4163,4166,4169,4172,4175,4178,4181,4184,4187,4190,4193,4196,4199,4202,4205,4208,4211,4214,4217,4220,4223,4226,4229,4232,4235,4238,4241,4244,4247,4250,4253,4256,4259,4262,4265,4268,4271,4274,4277,4280,4283,4286,4289,4292,4295,4298,4301,4304,4307,4310,4313,4316,4319,4322,4325,4328,4331,4334,4337,4340,4343,4346,4349,4352,4355,4358,4361,4364,4367,4370,4373,4376,4379,4382,4385,4388,4391,4394,4397,4400,4403,4406,4409,4412,4415,4418,4421,4424,4427,4430,4433,4436,4439,4442,4445,4448,4451,4454,4457,4460,4463,4466,4469,4472,4475,4478,4481,4484,4487,4490,4493,4496,4499,4502,4505,4508,4511,4514,4517,4520,4523,4526,4529,4532,4535,4538,4541,4544,4547,4550,4553,4556,4559,4562,4565,4568,4571,4574,4577,4580,4583,4586,4589,4592,4595,4598,4601,4604,4607,4610,4613,4616,4619,4622,4625,4628,4631,4634,4637,4640,4643,4646,4649,4652,4655,4658,4661,4664,4667,4670,4673,4676,4679,4682,4685,4688,4691,4694,4697,4700,4703,4706,4709,4712,4715,4718,4721,4724,4727,4730,4733,4736,4739,4742,4745,4748,4751,4754,4757,4760,4763,4766,4769,4772,4775,4778,4781,4784,4787,4790,4793,4796,4799,4802,4805,4808,4811,4814,4817,4820,4823,4826,4829,4832,4835,4838,4841,4844,4847,4850,4853,4856,4859,4862,4865,4868,4871,4874,4877,4880,4883,4886,4889,4892,4895,4898,4901,4904,4907,4910,4913,4916,4919,4922,4925,4928,4931,4934,4937,4940,4943,4946,4949,4952,4955,4958,4961,4964,4967,4970,4973,4976,4979,4982,4985,4988,4991,4994,4997,5000,5003,5006,5009,5012,5015,5018,5021,5024,5027,5030,5033,5036,5039,5042,5045,5048,5051,5054,5057,5060,5063,5066,5069,5072,5075,5078,5081,5084,5087,5090,5093,5096,5099,5102,5105,5108,5111,5114,5117,5120,5123,5126,5129,5132,5135,5138,5141,5144,5147,5150,5153,5156,5159,5162,5165,5168,5171,5174,5177,5180,5183,5186,5189,5192,5195,5198,5201,5204,5207,5210,5213,5216,5219,5222,5225,5228,5231,5234,5237,5240,5243,5246,5249,5252,5255,5258,5261,5264,5267,5270,5273,5276,5279,5282,5285,5288,5291,5294,5297,5300,5303,5306,5309,5312,5315,5318,5321,5324,5327,5330,5333,5336,5339,5342,5345,5348,5351,5354,5357,5360,5363,5366,5369,5372,5375,5378,5381,5384,5387,5390,5393,5396,5399,5402,5405,5408,5411,5414,5417,5420,5423,5426,5429,5432,5435,5438,5441,5444,5447,5450,5453,5456,5459,5462,5465,5468,5471,5474,5477,5480,5483,5486,5489,5492,5495,5498,5501,5504,5507,5510,5513,5516,5519,5522,5525,5528,5531,5534,5537,5540,5543,5546,5549,5552,5555,5558,5561,5564,5567,5570,5573,5576,5579,5582,5585,5588,5591,5594,5597,5600,5603,5606,5609,5612,5615,5618,5621,5624,5627,5630,5633,5636,5639,5642,5645,5648,5651,5654,5657,5660,5663,5666,5669,5672,5675,5678,5681,5684,5687,5690,5693,5696,5699,5702,5705,5708,5711,5714,5717,5720,5723,5726,5729,5732,5735,5738,5741,5744,5747,5750,5753,5756,5759,5762,5765,5768,5771,5774,5777,5780,5783,5786,5789,5792,5795,5798,5801,5804,5807,5810,5813,5816,5819,5822,5825,5828,5831,5834,5837,5840,5843,5846,5849,5852,5855,5858,5861,5864,5867,5870,5873,5876,5879,5882,5885,5888,5891,5894,5897,5900,5903,5906,5909,5912,5915,5918,5921,5924,5927,5930,5933,5936,5939,5942,5945,5948,5951,5954,5957,5960,5963,5966,5969,5972,5975,5978,5981,5984,5987,5990,5993,5996,5999,6002,6005,6008,6011,6014,6017,6020,6023,6026,6029,6032,6035,6038,6041,6044,6047,6050,6053,6056,6059,6062,6065,6068,6071,6074,6077,6080,6083,6086,6089,6092,6095,6098,6101,6104,6107,6110,6113,6116,6119,6122,6125,6128,6131,6134,6137,6140,6143,6146,6149,6152,6155,6158,6161,6164,6167,6170,6173,6176,6179,6182,6185,6188,6191,6194,6197,6200,6203,6206,6209,6212,6215,6218,6221,6224,6227,6230,6233,6236,6239,6242,6245,6248,6251,6254,6257,6260,6263,6266,6269,6272,6275,6278,6281,6284,6287,6290,6293,6296,6299,6302,6305,6308,6311,6314,6317,6320,6323,6326,6329,6332,6335,6338,6341,6344,6347,6350,6353,6356,6359,6362,6365,6368,6371,6374,6377,6380,6383,6386,6389,6392,6395,6398,6401,6404,6407,6410,6413,6416,6419,6422,6425,6428,6431,6434,6437,6440,6443,6446,6449,6452,6455,6458,6461,6464,6467,6470,6473,6476,6479,6482,6485,6488,6491,6494,6497,6500,6503,6506,6509,6512,6515,6518,6521,6524,6527,6530,6533,6536,6539,6542,6545,6548,6551,6554,6557,6560,6563,6566,6569,6572,6575,6578,6581,6584,6587,6590,6593,6596,6599,6602,6605,6608,6611,6614,6617,6620,6623,6626,6629,6632,6635,6638,6641,6644,6647,6650,6653,6656,6659,6662,6665,6668,6671,6674,6677,6680,6683,6686,6689,6692,6695,6698,6701,6704,6707,6710,6713,6716,6719,6722,6725,6728,6731,6734,6737,6740,6743,6746,6749,6752,6755,6758,6761,6764,6767,677									

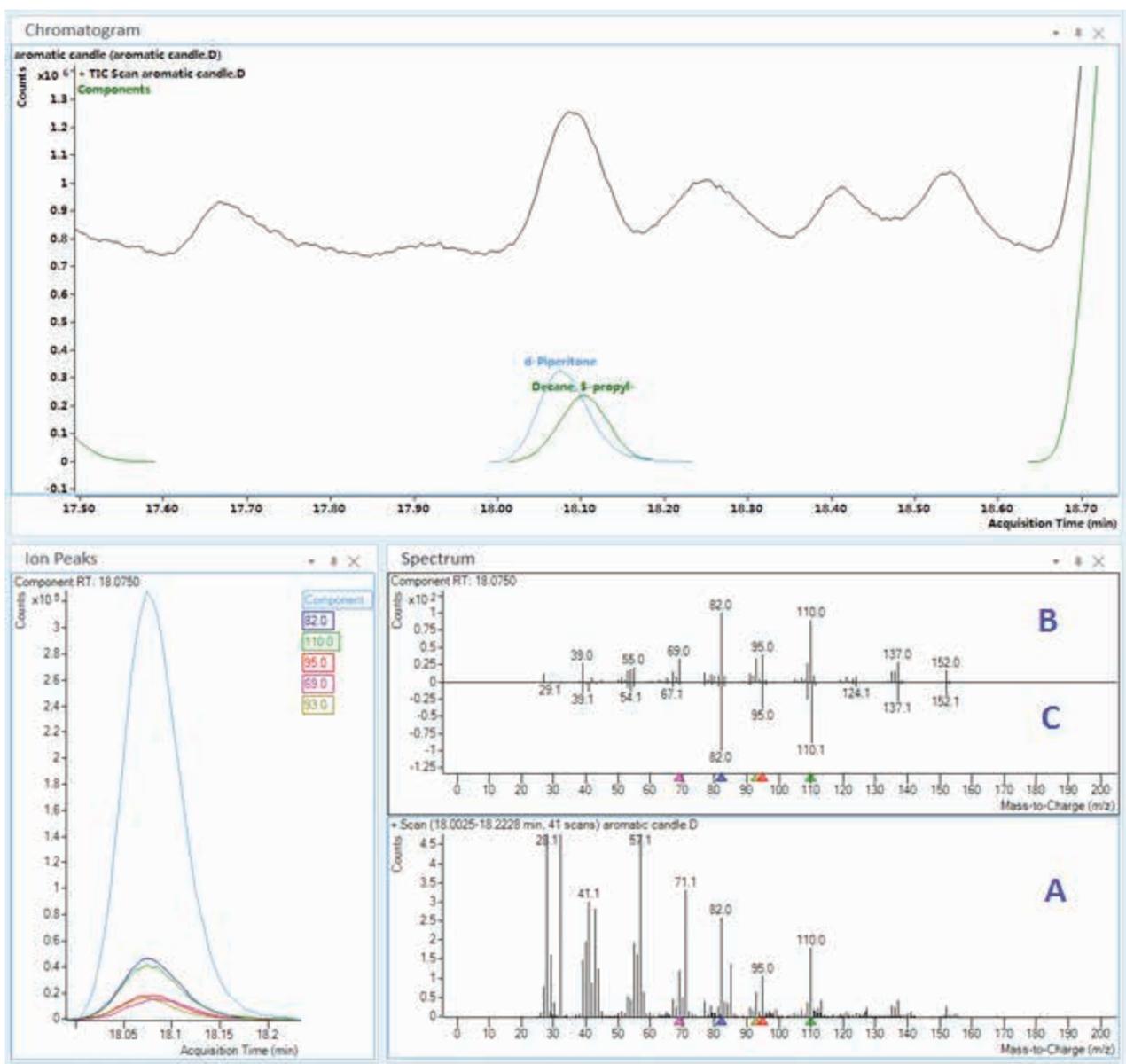


Рис. 7. Модуль анализа неизвестных соединений пакета MassHunter с помощью алгоритма деконволюции разделяет два соединения с перекрывающимися пиками. Для облегчения анализа данных спектр до деконволюции (A), спектр соединения после деконволюции (B) и библиотечный спектр (C) показаны в одном окне.

Выводы

Разработан метод определения вкусоароматических компонентов в сложных матрицах без пробоподготовки. Небольшое количество пробы помещалось в микровиалу, которая вставлялась в порт испарителя. Метод может применяться для контроля и обеспечения качества. Метод позволяет использовать относительные времена удерживания с использованием н-гексадекана в качестве стандарта времени удерживания. Из существующей методики была адаптирована база данных индексов удерживания, включающая порядка 400 соединений. Эта база позволяет идентифицировать компоненты по их абсолютным временам удерживания относительно стандарта времени удерживания. Использование относительных времен удерживания гарантирует их воспроизводимость на других колонках и приборах.

Было показано, что индексы удерживания вкусоароматических соединений, измеренные в определенных условиях, можно пересчитать в относительные времена удерживания с помощью относительных времен удерживания неразветвленных алканов. Это позволяет преобразовать существующие базы данных индексов удерживания в базы данных относительных времен удерживания.

Приложение

На рис. 8 показан порядок создания библиотек данных ГХ-МС после деконволюции со значениями линейных индексов удерживания и обработки данных в модуле анализа неизвестных соединений пакета MassHunter. Полное описание этой процедуры можно найти в протоколе Agilent Technologies *Incorporating Retention Index Results in Deconvoluted GC/MS Library Search Data*, номер публикации 5991-8221EN.

Литература

1. Tabacchi, R.; Garnero, J. *Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis*; Sandra, P., Bicchi, C., Eds.; Huthig: Heidelberg, **1987**; 1–11.
2. Jennings, W.; Shibamoto, T. *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography*; Academic Press: New York, **1980**.
3. Shibamoto, T. *Capillary Gas Chromatography in Essential Oil Analysis*; Sandra, P., Bicchi, C., Eds.; Huthig: Heidelberg, **1987**; 259–274.
4. Adams, R. P. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography - Mass Spectroscopy*; Allured Publishing Corporation: IL, USA, **1995**.
5. Ping, X.; Menge, C.-K.; Zslewski, M. Building Agilent GC/MSD Deconvolution Reporting Libraries for Any Application, *обзор технической информации Agilent Technologies*, номер публикации 5989-2249EN, **2005**.
6. David, F. et al. Analysis of Essential Oil Compounds Using Retention Time Locked Methods and Retention Time Databases, *методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 5988-6530EN, **2002**.
7. Sandy, C.; Butler, I. Incorporating Retention Index Results in Deconvoluted GC/MS Library Search Data, *протокол Agilent Technologies*, номер публикации 5991-8221EN, **2017**.
8. Giarrocco, V.; Quimby, B.; Klee, M. Retention Time Locking: Concepts and Applications, *методические рекомендации Agilent Technologies*, номер публикации 5966-2469E, **1997**.

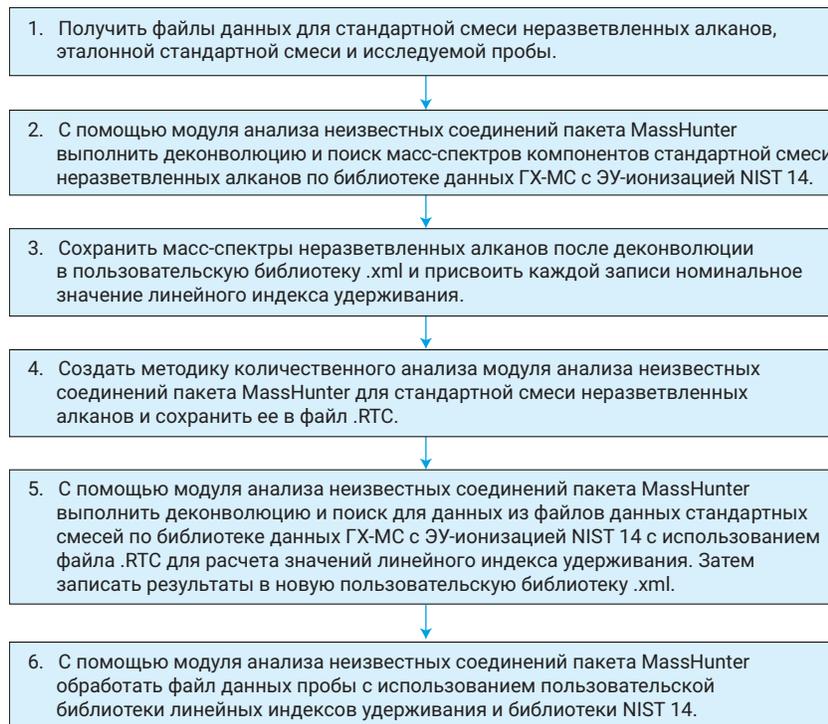


Рис. 8. Порядок создания библиотек данных ГХ-МС после деконволюции со значениями линейных индексов удерживания.

Для идентификации компонентов сложных смесей вкусоароматических соединений поиск по пользовательским библиотекам можно объединить с поиском по доступным на рынке библиотекам данных ГХ-МС (таким как NIST 17). Использование относительных времен удерживания или линейных индексов удерживания может повысить надежность идентификации искомым соединений за счет сокращения числа ложноположительных результатов. Деконволюция масс-спектров позволяет при поиске в библиотеках данных ГХ-МС повысить качество спектров компонентов с перекрывающимися пиками.

Модуль анализа неизвестных соединений пакета MassHunter умеет создавать гиперссылку с дополнительной информацией о выбранном соединении.

1. Открыть файл *QuantAnalysis.exe.config* из каталога *ProgramFiles\Agilent\MassHunter\Workstation\Quant\bin* и отредактировать ссылку на нужный адрес URL. По умолчанию этот файл доступен только для чтения, поэтому вам придется изменить права доступа.
2. Открыть файл и найти строку `<add key="Column.CASNumber.Action" value="URL:http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID={0}"/>`.
3. Добавить после нее новую строку, которая создает в MassHunter гиперссылку для соединения с соответствующим названием `<add key="Column.CompoundName.Action" value="URL:http://www.thegoodscentscompany.com/search3.php?qName={0}"/>`.
4. Сохранить файл.
5. Запустить модуль анализа неизвестных соединений пакета Agilent MassHunter. В поле названия соединения появится гиперссылка на веб-страницу с информацией об органолептических свойствах данного соединения и о его применении в косметике, с техническими данными и т. д. (рис. 9 и 10).

The screenshot shows the Agilent MassHunter software interface. On the left, the 'Components' table lists various compounds. The 'Terebinthol' entry is highlighted with a red box, and a red arrow points from it to a web browser window on the right. The browser window displays the chemical information for Terebinthol, including its CAS number (100-42-8), molecular weight, and various regulatory information. The browser address bar shows the URL: <http://www.thegoodscentscompany.com/data/hl/1007171.html>.

Compound Name	CAS#	Hz Rt
Nitrous oxide	10024-97-2	
Hydrogen peroxide	75-13-8	
1-Tetrazol-2-yl	51410-11-8	
1H-Tetrazole	15681-77-9	
Hydrogen peroxide	75-13-8	
Hydrogen peroxide	75-13-8	
3,5-Methano	87143-58-6	
Myrcene	123-35-3	998
Phosphonic acid	33295-18-5	
o-Xylene	98-97-6	1041
Eucalyptol	470-82-6	1049
o-xymna-Terpi	99-85-1	1074
Acetone	67-56-0	
Terebinthol	100-42-8	1104
Linalol	76-70-6	1116
Citronellal	106-23-0	1161
Menthhone	14077-47-1	1168

Рис. 9. Гиперссылка, ведущая от названия соединения на веб-страницу, в модуле анализа неизвестных соединений пакета MassHunter.

Home EU/US Properties Organoleptics Cosmetics
Suppliers Safety Safety in use Safety references
References Other Blenders Uses Occurrence
Synonyms Articles Notes Search

Fragrance Demo Formulas Flavor Demo Formulas

1-methyl-4-propan-2-ylidenecyclohexene (Click)

CAS Number: 586-62-9



ECHA EINECS - REACH Pre-Reg: 209-578-0

FDA UNII: N9830X5KSL

Nikkaji Web: J9.438B

Beilstein Number: 1851203

MDL: MFCD00049191

CoE Number: 2115

XlogP3-AA: 2.80 (est)

Molecular Weight: 136.23752000

Formula: C10 H16

NMR Predictor: [Predict \(works with chrome or firefox\)](#)

Category: flavor and fragrance agents

FDA Regulation:

FDA PART 172 -- FOOD ADDITIVES PERMITTED FOR DIRECT ADDITION TO FOOD FOR HUMAN CONSUMPTION
Subpart F--Flavoring Agents and Related Substances
Sec. 172.515 Synthetic flavoring substances and adjuvants.

Physical Properties:

Appearance: colorless clear liquid (est)

Assay: 95.00 to 100.00 %

Food Chemicals Codex Listed: No

Specific Gravity: 0.88000 to 0.89000 @ 25.00 °C.

Pounds per Gallon - (est): 7.322 to 7.406

Refractive Index: 1.46000 to 1.46400 @ 20.00 °C.

Boiling Point: 183.00 to 185.00 °C. @ 760.00 mm Hg

Vapor Pressure: 1.126000 mm/Hg @ 25.00 °C. (est)

Vapor Density: 4.7 (Air = 1)

Flash Point: 148.00 °F. TCC (64.44 °C.)

logP (o/w): 4.470

Shelf Life: 24.00 month(s) or longer if stored properly.

Storage: store in cool, dry place in tightly sealed containers, protected from heat and light

Soluble in:

alcohol

water, 9.5 mg/L @ 23C (exp)

Stability:

alcoholic fine fragrance, fair

antiperspirant, good

deodorant stick

fabric softener, good

hard surface cleaner

liquid detergent, good

perborate powder detergent, poor

shampoo

soap, good

Рис. 10. Пример информации о соединении со связанной веб-страницы (<http://www.thegoodscentscompany.com>).

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без уведомления.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 11 апреля 2019 г.
5994-0546RU

