

卷烟工业

领导信箱
ldxx@tobacco.gov.cn


烟草论坛

留言板

电子邮件定制

短信互动

国家烟草专卖局总机

010-63605000

新闻投稿热线:

010-63606303

010-63605947

010-63605142

cx-out@tobacco.gov.cn

GC与GC/MS定量分析香料的比较

2006-09-15

气相色谱(GC)是一种常用的分析挥发性、半挥发性成分的方法,具有分析准确、处理步骤简单等优点,常用于定量分析,在未知成分的鉴定方面,利用GC仅能通过保留时间进行定性,物质鉴定受到限制。在分析复杂的样品时,需要对一些未知成分进行定性鉴定,往往采用色谱/质谱法(GC/MS)。近年来,一些研究者在采用GC/MS进行鉴定的同时,也进行了定量分析。GC/MS定量分析采用的主要方式有总离子流法(TIC)和选择离子法(SIM)^[1-3]。作者分别采用GC、GC/MS(TIC)和GC/MS(SIM)对13种香味成分标样进行了定量分析,以比较GC和GC/MS在定量分析香味成分方面的优缺点及适用性。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器和试剂

LA-230S型电子天平(感量0.0001g, SARTORIUS公司);HP6890气相色谱仪(配有火焰离子检测器FID)和HP6890GC/HP5973MS色/质谱联用仪(美国AGILENT公司);

无水乙醇(GR,北京化工厂);乙酸苯乙酯(内标,纯度>99%,SIGAMA公司);糠醛(纯度99%)、糠醇(纯度99%)、苯甲醇(纯度99%)、芳樟醇(纯度99%)、 β -苯乙醇(纯度98%)、4-乙基愈创木酚(纯度98%)、 β -大马酮(纯度98%)、 β -二氢大马酮(纯度98%)、 β -紫罗兰酮(纯度98%)和二氢猕猴桃内酯(纯度98%)(SIGAMA公司);6-甲基-5-庚烯-2-酮(纯度98%)、氧化异佛尔酮(纯度98%)和香叶基丙酮(纯度96%)(J & K公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

以无水乙醇为溶剂,将糠醛、糠醇和苯甲醇等 13 种香料单体标样配制成每种成分浓度约为 $1.0 \times 10^{-2} \text{g/mL}$ 的混合母液。取混合母液 0.5mL,用无水乙醇稀释并定容至 50mL,摇匀。用移液管分别取 0.3、0.5、1.0、1.5、2.0 和 4.0mL,用无水乙醇定容至 10mL,然后,加入 $10 \mu\text{L}$ 0.1087g/mL 乙酸苯乙酯(内标)的无水乙醇溶液。配制的 6 个标准溶液见表 1。

1.2.2 仪器分析

取这 13 种香料的标准溶液,分别进行 GC (FID)、GC/MS(TIC)和 GC/MS(SIM)分析。采用的分析条件为:

(1)GC 条件:色谱柱:Ultra-2 毛细管柱($50 \text{m} \times 0.2 \text{mm i.d.} \times 0.33 \mu\text{m d.f.}$);载气: N_2 , 0.6mL/min ;燃气:氢气, 40mL/min ;空气, 400mL/min ;进样口温度: 280°C ;检测器(FID)温度: 280°C ;程序升温: 80°C (1min) $\xrightarrow{2^\circ\text{C/min}}$ 250°C (5min);进样量: $2 \mu\text{L}$,分流比 10:1。

(2)GC/MS 条件:除使用的载气为 He 外,其它色谱条件同上;传输线温度: 220°C ;电离方式: EI;电离能量: 70eV ;离子源温度: 200°C ;质量扫描范围: $5 \sim 250 \text{amu}$;溶剂延迟: 6min。

采用峰面积归一化法和内标标准曲线法定量。采用 GC/MS(SIM)法定量时,选取的用于定量的离子为物质分子断裂产生的丰度最大的特征离子(表 2)。

表 1 13 种香料标准溶液的浓度

($\times 10^{-5} \text{g/mL}$)

香料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
糠醛	0.7651	1.2751	2.5502	3.8254	5.1005	10.2010
糠醇	0.5346	0.8910	1.7820	2.6730	3.5640	7.1280
6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.6268	1.0447	2.0894	3.1340	4.1787	8.3574
苯甲醇	0.7900	1.3167	2.6334	3.9501	5.2668	10.5336
芳樟醇	0.4776	0.7960	1.5919	2.3879	3.1838	6.3677
β -苯乙醇	0.6527	1.0878	2.1756	3.2634	4.3512	8.7024
氧化异佛尔酮	0.3316	0.5527	1.1054	1.6582	2.2109	4.4218
4-乙基愈创木酚	0.5610	0.9349	1.8698	2.8048	3.7397	7.4794
β -大马酮	0.6021	1.0035	2.0070	3.0106	4.0141	8.0282
β -二氢大马酮	0.5292	0.8820	1.7640	2.6460	3.5280	7.0560
香叶基丙酮	0.2776	0.4627	0.9254	1.3882	1.8509	3.7018
β -紫罗兰酮	0.2740	0.4567	0.9134	1.3700	1.8267	3.6534
二氢猕猴桃内酯	0.6021	1.0035	2.0070	3.0106	4.0141	8.0282

2 结果与讨论

2.1 精密度比较

每种仪器分析方法分别进行 6 次重复测试。结果(表 3)显示:无论采用峰面积归一化法还是内标法定量,GC 分析的 13 种香料的变异系数(CV)均小于 1%,具有非常好的重复性;GC/MS(TIC)的峰面积归一化法和内标法的定量结果具有明显的一致性,所有成分的 CV 均小于 15%,其中 9 种成分的小于 10%,5 种成分的小于 5%,精密度一般;对于 GC/MS(SIM),除个别成分的 CV 稍大于 1%外,绝大部分成分的 CV 均不大于 1%,测试的精密度高。因此,从精密度角度讲,GC 和 GC/MS(SIM)较适合于这 13 种香味物质的定量分析。

2.2 内标法标准曲线比较

对 6 种不同浓度的香味物质标准溶液分别进行 GC、GC/MS(TIC)和 GC/MS(SIM)分析,并根据各香料标样和内标物的质量及其相应的峰面积[GC 峰面积或 GC/MS(TIC)峰面积或 GC/MS(SIM)峰面积],按式(1)计算内标法标准曲线的斜率和截距^[4]:

$$M_i/M_s = (A_i/A_s)a + b \quad (1)$$

令:

$$y = M_i/M_s, x = A_i/A_s$$

则式(1)变为:

$$y = ax + b \quad (2)$$

式中: M_i ——第 i 种香料的质量; M_s ——内标物的质量; A_i —— i 种香料的峰面积; A_s ——内标物的峰面积; a ——标准曲线的斜率; b ——标准曲线的截距。

结果(表 4)显示,对于 GC 分析,13 种香料的内标法标准曲线的相关系数(r)都大于 0.995,其中 9 种香料的 $r > 0.999$,显示了非常好的线性相关关系。然而,可能由于色谱峰存在拖尾现象,在所分析的 4 种醇类香料中,3 种香料的 $r < 0.999$ 。另外从标准曲线的截距看,除糠醇、苯甲醇和 β -苯乙醇的截距较大外,大多数香料的截距都较小,使用单点校正法(即相对校正因子)可满足定量分析的需要;GC/MS(TIC)分析的 13 种香料的内标法标准曲线的 $r > 0.960$,其中 10 种香料的 $r > 0.990$,7 种香料的 $r > 0.999$,呈现了较好的线性相关关系;对于 GC/MS(SIM)分析,13 种香料的 $r > 0.995$,其中 8 种香料的 $r > 0.999$ 。而且,除苯甲醇的截距较大外,大多数香料的截距都比较小,

采用单点校正法(即相对校正因子)可满足定量分析的需要。

表2 GC/MS(SIM)选择的特征离子 (m/z)

香料	特征离子	香料	特征离子
糠醛	96	4-乙基愈创木酚	137
糠醇	98	β -大马酮	69
6-甲基-5-庚烯-2-酮	108	β -二氢大马酮	177
苯甲醇	79	香叶基丙酮	69
芳樟醇	71	β -紫罗兰酮	177
β -苯乙醇	91	二氢猕猴桃内酯	111
氧化异佛尔酮	68	乙酸苯乙酯	104

表3 峰面积归一化法和内标法3种分析方式的变异系数 (n=6) (%)

香料	GC		GC/MS(TIC)		GC/MS(SIM)	
	归一化法	内标法	归一化法	内标法	归一化法	内标法
糠醛	0.55	0.59	6.83	6.52	0.91	0.96
糠醇	0.95	0.84	14.40	14.15	0.98	0.95
6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.27	0.27	11.93	11.62	0.94	0.98
苯甲醇	0.98	0.89	8.96	5.19	1.03	0.91
芳樟醇	0.36	0.38	4.05	4.06	1.01	1.00
β -苯乙醇	0.96	0.95	12.42	12.80	0.99	0.97
氧化异佛尔酮	0.07	0.13	1.56	1.58	0.77	0.82
4-乙基愈创木酚	0.68	0.66	8.06	8.36	0.32	0.45
β -大马酮	0.24	0.29	5.74	6.02	0.76	0.79
β -二氢大马酮	0.15	0.19	4.99	5.28	0.86	0.92
香叶基丙酮	0.37	0.36	14.14	13.83	1.00	0.95
β -紫罗兰酮	0.66	0.78	3.26	3.53	0.56	0.45
二氢猕猴桃内酯	0.57	0.61	1.69	1.85	0.68	0.59

3 结论

采用GC、GC/MS(TIC)和GC/MS(SIM)与峰面积归一化法和内标标准曲线法定量分析了13种烟草重要香料,并从精密度、内标法标准曲线和定量结果3个方面进行了比较,由此得出:①3种仪器测试方式的峰面积归一化法与内标标准曲线法的重复性较为接近,其中,GC和GC/MS(SIM)的重复性较高,GC/MS(TIC)的较低;②峰面积归一化法的定量结果与实际情况偏差较大,GC的准确性稍好一些,GC/MS(TIC)和GC/MS(SIM)定量的偏差均比较大,定量分析时应充分考虑到峰面积归一化法存在的问题;③GC和GC/MS(SIM)分析香味成分时,内标法标准曲线线性的相关性显著,分析的误差小,适宜准确定量分析;④GC/MS(TIC)分析的重复性及内标法标准曲线的线性较好,个别成分的误差较大,可分析定量要求不严格的样品。

(中国烟草总公司郑州烟草研究院
李炎强 洗可法)

(摘自《烟草科技》2006年第7期)

