

香水类产品中香气成分的 GC-MS 分析

一、实验目的

1. 学习气相色谱-质谱联用仪的基本原理及基本操作；
2. 学习有机质谱的谱库检索方法；
3. 学习有机化合物质谱图的简单解析。

二、实验原理

香精香料是日用品工业的重要组成部分，而香水则是香精香料行业中附加值最高的产品。香水一般以香料、酒精和蒸馏水等制成，香料多为天然香花精油和天然动物香料，能散发浓郁、持久、悦人的香气，而这些香气成分绝大多数是易挥发性成分，涉及的化合物种类极多，如酯、醛、酮、醇、萜烯、烃等。因此，香水产品可以采用气相色谱-质谱联用法（气-质联用，GC-MS）进行分离和结构分析。

样品首先经气相色谱分离（香水样品成分复杂，因此本实验采用毛细管柱结合程序升温技术进行分离），各组分按从色谱柱流出的先后顺序直接进入质谱仪的离子源，经离子化形成分子离子及碎片离子，进入质量分析器，在质量分析器中，不同质荷比 m/z 的离子被分离并依次到达离子检测器，测定其质荷比及强度，并被工作站记录下来得到图谱。气质联用仪的结构示意图如图 1-1 所示。

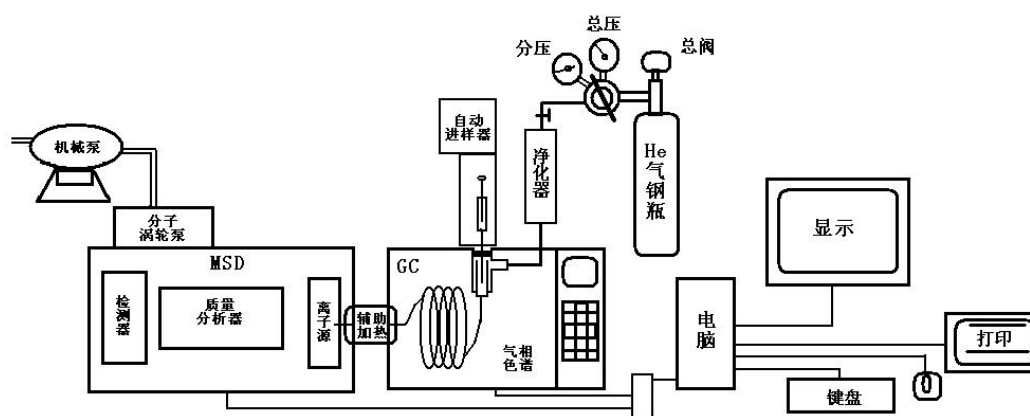


图 1-1 GC-MS 结构示意图

气-质联用仪一般采用电子轰击离子源 EI，电子轰击能量常选用 70 eV，这

是由于标准谱库中的数据均在该能量下获得。也可以使用一些软电离方式如化学电离 CI 等。

质量分析器的主要作用是让各离子按质荷比 m/z 进行分离、检测。目前气质联用仪中使用的质量分析器主要有四极杆质量分析器 Quadrupole、离子阱质量分析器 Ion Trap；飞行时间质量分析器 TOF 等。其中，四极杆质量分析器的结构如图 1-2 所示。

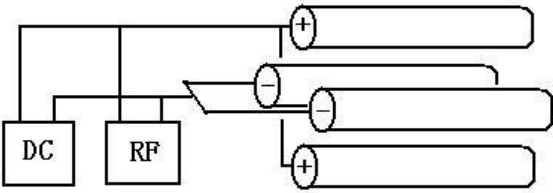


图 1-2 四极杆质量分析器结构示意图

四极杆质量分析器由四根截面为双曲面棒状电极组成，两组电极间施加一定的直流电压 DC 和射频交流电压 RF。当离子束进入筒形电极所包围的空间后，离子作横向摆动，在一定的 DC 和 RF 下，只有某一种质荷比的离子能够到达离子检测器并得到信号，其它离子在运动过程中撞击电极湮灭，最后被真空泵抽走。连续改变 DC 或 RF，就可使不同质荷比的离子依次到达检测器，得到化合物的质谱图。

离子检测器原理如图 1-3 所示。当离子束撞击打拿极 C 表面时，产生二次电子，然后用二次电极 D1 等使电子不断倍增。最后电子达到阳极 A，形成弱电流而被检测。

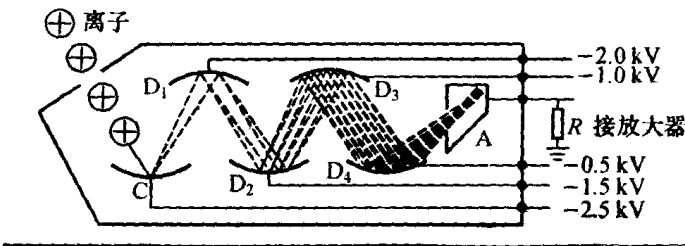


图 1-3 离子检测器示意图

三、实验仪器和试剂

GC-MS 仪配自动进样器（Aglient GC-MS 5975C），离心机，5ml 离心试管，玻璃样品小瓶。

香水、花露水类样品（自带），正己烷（分析纯）。

四、实验步骤

1. 样品预处理

取香水样品 0.5ml 置于离心试管中，加入正己烷 2ml，充分振摇。3000 转离心 5 分钟，用滴管吸取上层清液 0.5ml 于玻璃样品小瓶中，置于自动进样器上，备用。


2. 开机


逆时针打开氦气瓶总阀，顺时针调节分压阀使分压表显示 0.4 MPa，打开截止阀通入载气，启动计算机，依次打开气相色谱电源，打开质谱检测器电源。


3. 仪器条件设置




当仪器完成自检后，电脑上运行仪器控制软件“Instrument”，进入工作站的仪器控制界面。

点击气相色谱参数编辑按钮，设置自动进样器 ALS 进样体积 0.1 μ L，进样器润洗次数 3，泵排气泡次数 3，进样后溶剂 A 清洗次数 4。设置进样口 Inlet 分流进样 Split，温度 300 $^{\circ}$ C，分流比 100:1。柱条件 Column 为恒流模式，流量 1.0 mL/min，Gas Saver: 20ml/min after 3min。柱箱起始温度 60 $^{\circ}$ C，保持 3 min，以 8 $^{\circ}$ C/min 升至 260 $^{\circ}$ C，并保持 2min，后运行温度 280 $^{\circ}$ C，后运行时间 3min。辅助部件 280 $^{\circ}$ C。最后点击“Apply”确认并实施。


点击质谱检测和扫描参数编辑按钮，设置溶剂延迟 3 min，扫描方式获得数据，窗口 1 显示总离子色谱 Total ion，窗口 2 显示质谱 spectrum；扫描参数 Scan parameter 中设扫描范围 10~310 amu，阈值 150 及采样率 2；区域 Zones 中设置、核对离子源温度 230 $^{\circ}$ C 和四极杆温度 150 $^{\circ}$ C；选择测定时调谐文件“STUNE1.U”。

保存方法，将方法命名后保存至小组文件夹中。

编辑序列“Edit Sequence”，设置样品瓶号，选择方法文件路径，手动输入方法名、数据文件名，选择存盘路径；保存序列，将序列命名后保存至小

组文件夹中。

4. 仪器运行

检查仪器条件是否达到分析要求，柱流量，各部件温度及真空度 $<5 \times 10^{-5}$ 等；检查自己的样品是否在自动进样器的样品架上，序列中指定的样品瓶位置，清洗溶剂是否在指定的溶剂瓶中，溶剂量是否达到要求；快捷界面上单击或 Sequence 中单击“Run Sequence”运行自动进样程序和样品分析方法。调节监测窗口 1 和窗口 2 大小，分别监测总离子色谱和实时采集的质谱。测定结束后，数据文件自动存盘。

5. 结果处理及分析

测定完成后，进行数据处理、分析和打印。

通过视图“View”进入数据处理程序“Data process”或运行电脑桌面上的气质联用数据处理程序“Data process”，调入自己测定的数据文件。对总离子色谱进行分析，1) 放大，按住左键光标在欲放大的区域进行拖动，放开左键后，则选定区域被放大；2) 缩小，在放大区双击左键，即退回一步或缩小一步；3) 获得质谱图，鼠标的光标在目标时间或目标峰处双击右键，即显示选定保留时间的质谱图；4) 获得的质谱与标准谱库的比较，选择搜索图谱库“Nist 05”，在得到的质谱图上双击鼠标右键，即显示在参考图谱库中搜索到的相近图谱列表及最相似图谱，根据提示得到被分析物的类别信息或化合物定性信息；5) 获得选定离子的质量色谱图，从色谱菜单 chromatograph 中选取“提取离子色谱图 extract ion chromatogram”，设定保留时间范围、离子质量及质量变化范围，确定后即显示相应质量色谱图。

6. 打印输出

打印总离子色谱图；主要色谱峰的质谱图及谱库检索结果；质量色谱图（选择离子流图）。

7. 关机

关机需按程序进行，各部件温度低于 100℃时，且质谱检测器中通入氦气后才能关机。

在仪器控制状态下，选择仪器中 GC 参数编辑，预先将进样口 INLETS 温度，柱箱 OVEN 温度及辅助 AUX 温度设置到 50℃。

在视图“VIEW”中选择调谐和真空控制“TUNE AND VACCUM CONTROL”，从真空“VACCUM”中单击通气“VENT”，仪器进入关机程序，当离子源和四极杆温度均低于 100℃，以及分子涡轮泵转速低于 50%时（约需 40 min），仪器提示关机，此时，关闭 GC，关闭 MSD 电源，关闭载气截止阀，逆时针旋松分压阀，顺时针关闭总阀。根据需要再关闭 PC，关闭稳压电源。

五、实验记录与数据处理

1. 记录样品信息。
2. 记录气相色谱条件和质谱条件。
3. 打印总离子流图。
4. 至少选择 10 个主要的色谱峰进行谱库检索，并打印质谱图和检索结果。
5. 根据检索结果，至少选择一个质荷比的离子绘制提取离子流图并打印，并说明选择的理由。
6. 至少选择两个色谱峰所对应的质谱图进行裂解规律解析。

六、思考题

1. 气相色谱与质谱联用的优点是什么？要实现二者联用需要解决的关键问题是什么？
2. 总离子流图、质量色谱图和选择离子监测三种谱图在应用方面各有何特点？
3. 在检索图谱时，可能出现几个物质的匹配度都大于 90%，试解释原因。
4. 你认为 GC-MS 在香水行业可以起到什么作用？
5. 谈谈你做这个实验的体会。