

使用配备 Agilent HydroInert 离子源的 GC/MS 和氢气载气对精油进行定性分析



作者

Bruce D. Quimby
安捷伦科技有限公司

摘要

由于对氦气 (He) 价格和供应问题的持续担忧，许多实验室正在为其气相色谱/质谱 (GC/MS) 方法寻找替代载气。本应用简报介绍了将用于定性分析精油中香精与香料化合物的典型 GC/MS 方法的载气由氦气换为氢气 (H₂)。将 Agilent 8890 GC 与 Agilent 5977C GC/MSD 联用系统与氢气载气以及已针对氢气操作优化的新型离子源 — Agilent HydroInert 离子源配合使用。与大多数传统的电子轰击电离 (EI) 离子源不同，HydroInert 离子源在使用氢气时为香精化合物提供了优异的质谱保真度。为进一步提高化合物鉴定的可信度，在 NIST23 质谱库中搜索来自 Agilent MassHunter 未知物分析软件的解卷积质谱图和线性保留指数 (RI)。使用安捷伦方法转换软件选择适用于氢气的色谱柱和色谱条件，与典型氦气方法相比，分析时间缩短 60%。通过选择合适的仪器配置和操作条件，使用氢气载气的系统可以生成与使用氦气的系统相媲美的结果，且分析时间显著缩短。

前言

精油是食品和非食品消费品中香精与香料的常见来源。由于精油中可能含有数百种萜烯和萜类化合物，其质量控制分析一直以来都具有挑战。为解决这一问题，通常会采用高分离度毛细管 GC 结合 MS 的分析方法。可以在香精与香料化合物谱库中搜索所采集的质谱图以进行鉴定，但这种做法通常是不够的，因为许多化合物（尤其是同分异构体）具有相似的谱图。因此，通常使用 RIs 作为谱图匹配的补充，以实现更可靠的鉴定。将未知物的实测 RI 与谱库搜索结果相结合，以确定最有可能的鉴定结果。

本应用简报介绍了将用于定性分析精油中香精与香料化合物的典型 GC/MS 方法的载气由氦气换为氢气。然后使用这两种方法分析两种常见精油（即源自巴西的橙油和橙花油），以进行比较。使用不同的 EI 离子源组件进一步评估氢气方法，以确定能够保持谱图保真度的理想离子源。

将方法从氦气载气转换为氢气载气时，需要考虑各种色谱参数，例如色谱柱选择、色谱柱流速、进样量和程序升温速率^[1]。此外，针对色谱柱流速考虑质谱参数以及质谱离子源配置也非常重要。所有这些考虑因素和参数都在 [安捷伦 EI GC/MS 仪器载气由氦气转换为氢气的用户指南^{\[1\]}](#) 中进行了介绍。

当确定氢法的色谱参数时，需要一种具有以下特性的方法：

- 色谱柱尺寸能够实现足够高的进样口压力，以实现准确的流量控制
- 色谱分离度与原始氦气方法相似
- 保持与原始氦气方法相同的分析物流出顺序
- 使用的色谱柱流速接近所使用色谱柱直径的最佳流速
- 使用的色谱柱流速接近质谱离子源实现高灵敏度所需的最佳流速

安捷伦方法转换软件^[2-4] 是一种旨在大大简化该转换过程的计算器。本应用简报中采用了该工具。

对于质谱参数，色谱柱流速应保持在约 0.8–1.4 mL/min 的理想范围内或接近该范围，以尽可能提高 MS 响应。另一个重要考虑因素是 MS EI 离子源硬件的选择。值得关注的是，一些分析物与氢气在离子源中发生反应，改变其离子比和谱图，从而降低其谱库匹配得分 (LMS) 并可能导致错误的鉴定结果。对于 Agilent 5977 系列 GC/MSD 系统中使用的安捷伦惰性 Extractor 离子源，过往通过使用直径更大（例如 9 mm）的提取透镜来减小这种影响。然而，这种方案只能解决部分问题，因为许多化合物（例如硝基化合物和一些萜烯和萜类化合物）仍会发生反应。为此，安捷伦开发了 HydroInert 离子源^[5,6]，大大减少或消除了这些反应。为评价 HydroInert 离子源的有效性，通过使用标准 3 mm 惰性 Extractor 离子源的氦气方法和使用默认配备 9 mm 透镜的标准 HydroInert 离子源的氢气方法对两种精油进行了定性分析。此外，通过氢气方法和使用 3 mm 和 9 mm 提取透镜的传统惰性 Extractor 离子源对精油进行了分析，以进行比较。

下一个考虑因素是如何处理数据文件以获得每种精油组分的质谱图，并在谱库中进行搜索。过去，这主要是通过获取峰顶点或峰平均谱图，然后扣除峰旁边的基线谱图来完成的。然后在谱库中搜索所得谱图。虽然该过程能够有效处理少数分离度相对较高的峰，但当存在大量峰和/或叠加峰时就面临着巨大挑战。

幸运的是，现在有一种强大的质谱鉴定解决方案，称为 Agilent MassHunter 未知物分析软件 (MHUA)，它是 Agilent MassHunter 定量分析软件套装的一部分。MHUA 使用质谱解卷积，从复杂的叠加峰中提取干净的分析物谱图。解卷积和谱库搜索过程自动完成，根据文件大小、谱库大小、计算机硬件等，每个数据文件大约需要 1–8 min。这样可以得到比先前方法更干净的谱图，从而得到更高的 LMS 以及更可靠的峰鉴定结果^[7]。

MHUA 的第二个主要特征是能够计算每个峰的 RI。如果搜索的谱库具有与谱图条目相关的相应参考 RI 值，则可以使用未知谱图的实测 RI 值对谱图搜索结果进行过滤。由于精油组分的谱图很相似，这在鉴定过程中尤其重要。为此，在本应用简报中使用了 RI 值。

现在有多种质谱库可提供香精与香料化合物的 RIs。例如，Adams 谱库^[8]多年来一直广泛用于该分析。最近，NIST 发布了其质谱库的更新版本 (NIST23)，实现了多项改进。其中包括纳入了整个 Adams 谱库，并且扩展了半标准非极性 RI 条目以涵盖所有 EI 谱图。“半标准非极性”是指 HP-5、DB-5、HP-5ms 等固定相和其他 5% 苯基甲基硅胶固定相^[9]。新的 RI 值为实验值（如可用）或通过人工智能 (AI) 生成的值。请注意，AI 生成值的准确度优于之前的“估计”值。本研究中尤其关注新的半标准非极性值，因为这种类型的固定相常用于 GC/MS 精油分析。此外，这些 NIST23 值目前可用于 MHUA 中的 RI 功能。当使用 MHUA 的 RI 功能时，在可用的情况下采用实验半标准非极性 RI 值；否则采用 AI 生成值。因此，本研究中使用 NIST23 谱库。

实验部分

色谱柱选择

对于参比氦气方法，所选择的色谱柱和条件与过去经常使用的色谱柱和条件相似^[8,10]。使用柱温箱升温程序将 Agilent J&W HP-5ms 超高惰性 (UI) 色谱柱 (30 m × 0.25 mm 内径，0.25 μm；部件号 19091S-433UI) 以 3 °C/min 从 60 °C 升至 240 °C。尽管一些旧方法^[10]使用恒压模式控制色谱柱流速，但恒流模式对于 MS 性能而言要好得多。氦气的色谱柱流速恒定 (1.0 mL/min)。

对于氦气方法，选用 Agilent J&W HP-5ms UI 色谱柱 (20 m × 0.18 mm 内径，0.18 μm；部件号 19091S-577UI)。该色谱柱是一种理想的选择，原因如下：

- 色谱柱尺寸可提供足够高的氢气进样口压力，以实现准确的流量控制
- 与氦气方法相比，该色谱柱可提供相似或更出色的色谱分离度
- 相比率相同，有助于保持与原始方法相同的分析物流出顺序
- 可使用接近最佳值（实现更出色的色谱分离度和 MS 离子源灵敏度）的色谱柱氢气流速

方法转换

方法转换软件可作为 Agilent MassHunter 采集软件的一部分，或者可以从 Agilent.com 下载以单独使用：<https://www.agilent.com/en/support/gas-chromatography/gccalculators>。可以免费下载方法转换软件、蒸气体积计算器、压力流量计算器和溶剂放空计算器等工具，这些工具在开发 GC 方法时都很有用。

安装后，通过桌面上的图标打开方法转换软件。所打开的方法转换软件如图 1 所示。首先，将原始氦气方法的色谱参数输入左侧的 Original Method Parameters（原始方法参数）中。应首先输入载气类型 (He)、色谱柱尺寸、色谱柱出口压力和柱温箱温度程序升温速率。然后输入色谱柱出口流速。如图 1 所示，该工具将自动计算相比率、进样口压力等其他参数。

然后，在计算器右侧的 Calculated Method Parameters（方法参数计算值）中输入氢气方法的载气类型 (H₂)、色谱柱尺寸和色谱柱出口压力。

输入后，将显示计算得出的氢气参数。在左上角，计算得出的速度增益为 2.5877，意味着预测的氢气方法保留时间 (RT) 将是氦气方法的约 1/2.6。计算得出的用于氢气的柱温箱升温速率为 7.763 °C/min。请注意，使柱温箱升温速率和速度增益

分别接近 7.5 和 2.5 将会更容易。这可以通过选择 **Speed gain** (速度增益) 并输入 2.5 来完成。重新计算参数, 得到所需的参数。图 1 示出了结果。请注意, 图 1 所示的针对氢气方法计算出的流速为 0.84004 mL/min。在使用该方法之前, 利用

保留时间锁定 (RTL) 使氢气方法中正十五烷的 RT 刚好是氮气方法的 1/2.5。这样更容易比较 RTs。在 RTL 后所得到的氢气方法中的流速为 0.958 mL/min。对于谱库搜索, 这一步骤并非必需, 因为 RI 校准已经考虑到流速的差异。

Method Translator

Last file imported: C:\MS General Consulting\Old Sandra Flavors

Speed gain
2.5000
 Translate
 Best Efficiency

Original Method Parameters		Calculated Method Parameters	
Gas: He		Gas: H2	
Length (m)	30 m	20 m	
Inner Diameter (µm)	250 µm	180 µm	
Film Thickness (µm)	0.25 µm	0.18 µm	
Phase Ratio	249.25	249.25	
Inlet Pressure (gauge)	8.2317 psi	7.596 psi	
Outlet Flow (mL/min)	1 mL/min	0.84004 mL/min	
Average Velocity (cm/s)	36.623 cm/sec	61.038 cm/sec	
Outlet Pressure (abs)	0 psi	0 psi	
Holdup Time	1.3653 min	0.54611 min	
Outlet Velocity (cm/s)	Infinity cm/sec	Infinity cm/sec	

#	Ramp Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
Init		60	0
1	3	240	0

Total Run Time: 60.00 min

#	Ramp Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
Init		60	0
1	7.5	240	0

Total Run Time: 24.00 min

Pressure Units: PSI

Original Column Capacity: 1.71

Translated Column Capacity: 0.61

The column capacity of the translated method is 36% of the original column capacity. You may need to adjust your injection volume.

图 1. 安捷伦方法转换软件, 用于确定将氮气方法转换为氢气的方法参数

MS 离子源硬件

在分析香精与香料化合物时，配备 3 mm 提取透镜的标准惰性 Extractor 离子源是氦气方法的理想选择，本应用简报中也采用该配置。在氢气方法中采用配备 9 mm 提取透镜的 Hydrolnert 离子源，因为它能够减少与氢气的源内反应并提供更出色的峰形。还使用配备 3 mm 和 9 mm 提取透镜的传统惰性 Extractor 离子源运行氢气方法。将这些数据与利用 Hydrolnert 离子源和氦气所得到的结果进行比较，通过比较化合物的谱图和 LMS 值来鉴定最易发生源内反应的精油组分。图 2 显示了氦气和氢气方法的系统配置。

试剂与标准品

使用纯度为 99.9999% 且水和氧气含量均较低的内部氢气作为氢气方法的载气。使用规格标准相似的内部氦气作为氦气方法的载气。

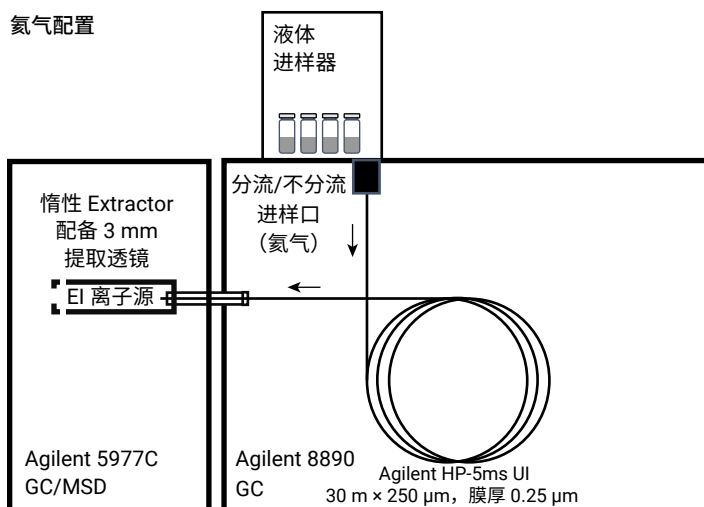
冷压橙油（原产地巴西）和橙花油（原产地摩洛哥）购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA)。将油用乙醇稀释至 20:1 (v:v)。

定制 RI 校准标准品由 n-C₅ 至 n-C₄₀ 的所有正构烷烃以及 n-C₄₄ 组成，购自 Ultra Scientific（现属于安捷伦）。除 n-C₁₃、n-C₁₈、n-C₂₂、n-C₂₈、n-C₃₁ 和 n-C₃₉ 为 1000 ng/μL 外，所有烷烃的浓度均为 500 ng/μL（溶于正己烷中）。然后将标准品用异辛烷稀释至 50:1 (v:v)。

表 1. 氦气和氢气方法的 GC 和 MS 条件

方法参数		
	氦气方法	氢气方法
进样口	EPC 分流/不分流	
模式	分流比 25:1	
色谱柱流速	1.0 mL/min 氦气	0.958 mL/min 氢气
进样量	1.0 μL	
进样口温度	250 °C	
进样口衬管	带玻璃毛的安捷伦通用低压降 UI 衬管 (部件号 5190-2295)	
色谱柱	Agilent J&W HP-5ms UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 19091S-433UI)	Agilent J&W HP-5ms UI, 20 m × 0.18 mm, 0.18 μm (部件号 19091S-577UI)
柱温程序	60 °C (不保持) 以 3 °C/min 升至 240 °C (不保持)	60 °C (不保持) 以 7.5 °C/min 升至 240 °C (不保持)
运行时间	60 min	24 min
MSD 离子源	安捷伦惰性 Extractor 离子源 (3 mm 透镜)	Agilent Hydrolnert 离子源 (9 mm 透镜)
传输线温度	300 °C	
离子源温度	300 °C	
四极杆温度	150 °C	
EM, 增益模式	0.1	
模式	扫描 40–400 m/z	
TID, A/D 样品	TID 开启, 8	TID 开启, 4
溶剂延迟	2.2 min	0.88 min
调谐	etune.u	

氦气配置



氢气配置

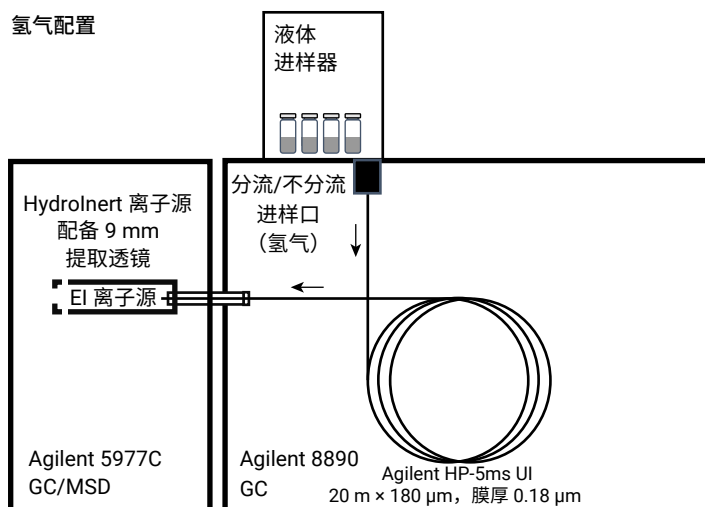


图 2. 氦气和氢气方法的系统配置

结果与讨论

保留指数校准

两种方法均采用稀释的 RI 校准标准品。色谱图如图 3 所示。尽管在 $n\text{-C}_{26}$ 之前已完成了油样品分析，但标准品中含有高达 $n\text{-C}_{40}$ 的正构烷烃。因此，将两种 RI 校准方法的温度梯度扩展至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持，直至 $n\text{-C}_{40}$ 流出，以防止后续色谱图中出现残留峰。每张色谱图中的红色箭头指示油分析方法正常的运行结束时间。在测定 RI 校准化合物的 RT 时，相较于总离子流色谱图 (TIC)，首选对 m/z 57 的 EIC 进行积分，因为其具有更出色的信噪比。

为了在 MHUA 中使用 RI 值，需要针对每种方法创建校准文件。该文件可以在 Microsoft Excel 中创建为 .csv 文件，也可以在 Microsoft Windows 记事本中创建为文本文件。图 4 显示了在记事本中创建的校准 .rtc 文件。蓝色标题不包含在文件中，此处是用于表明条目格式。每个条目由格式名称、CAS 号、RI 和 RT 组成，相关文本文件在保存时文件名的扩展名为 .rtc。文本文件通常保存在谱库目录或包含数据文件的目录中。

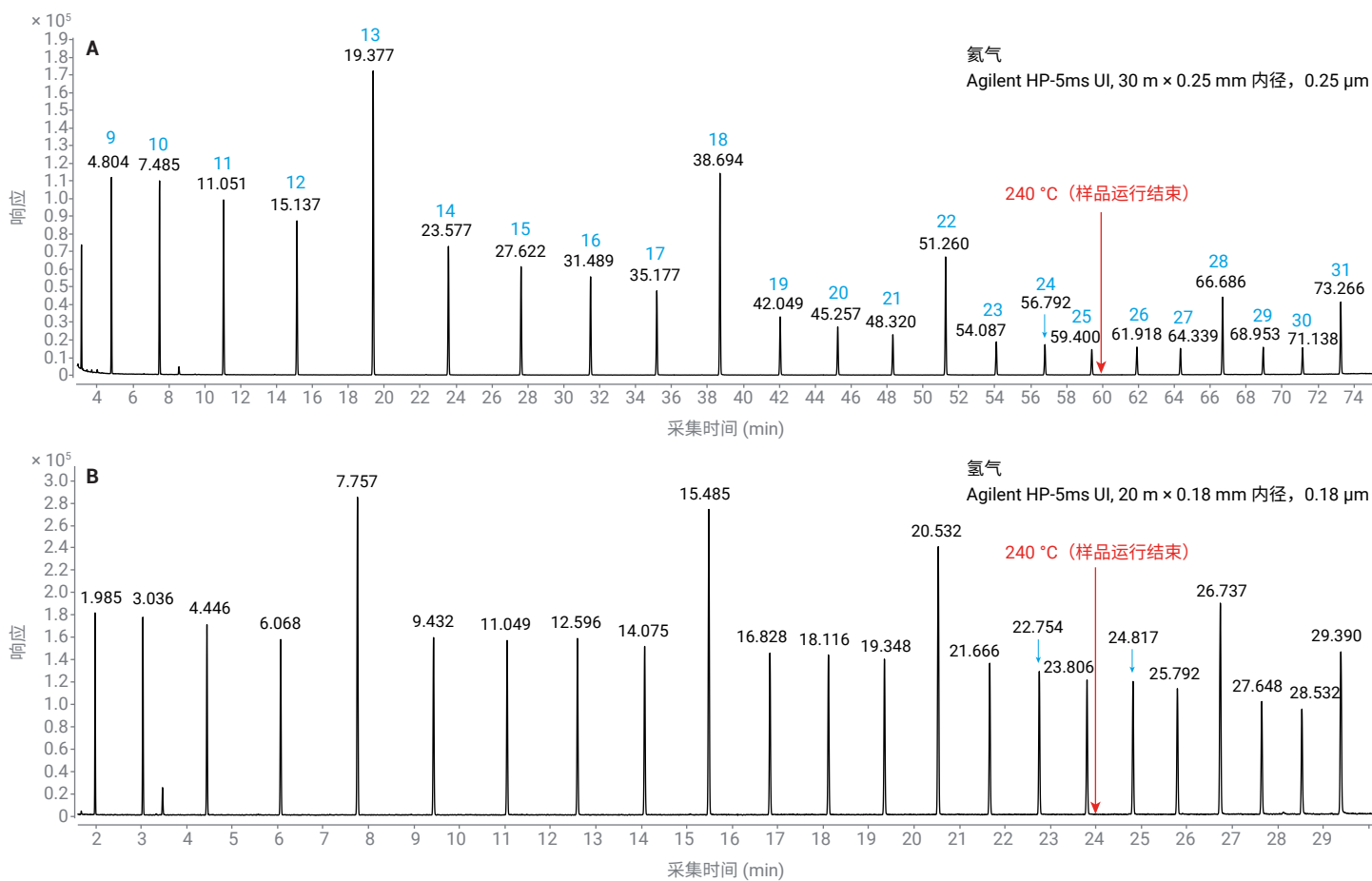


图 3. RI 校准标准品在 m/z 57 处的 EICs。(A) 氮气方法；(B) 氢气方法

氦气方法

名称, CAS,	RI,	RT
h-C5,109-66-0	,500,	1.602
n-C6,110-54-3	,600,	1.801
n-C7,142-82-5	,700,	2.236
n-C8,111-65-9	,800,	3.139
n-C9,111-84-2	,900,	4.804
n-C10,124-18-5	,1000,	7.485
n-C11,1120-21-4	,1100,	11.050
n-C12,112-40-3	,1200,	15.137
n-C13,629-50-5	,1300,	19.377
n-C14,629-59-4	,1400,	23.577
n-C15,629-62-9	,1500,	27.622
n-C16,544-76-3	,1600,	31.489
n-C17,629-78-7	,1700,	35.117
n-C18,593-45-3	,1800,	38.694
n-C19,629-92-5	,1900,	42.049
n-C20,112-95-8	,2000,	45.257
n-C21,629-94-7	,2100,	48.320
n-C22,629-97-0	,2200,	51.260
n-C23,638-67-5	,2300,	54.087
n-C24,646-31-1	,2400,	56.792
n-C25,629-99-2	,2500,	59.400
n-C26,630-01-3	,2600,	61.918
n-C27,593-49-7	,2700,	64.339
n-C28,630-02-4	,2800,	66.686
n-C29,630-03-5	,2900,	68.953
n-C30,638-68-6	,3000,	71.138

氢气方法

名称, CAS,	RI,	RT
h-C5,109-66-0	,500,	0.694
n-C6,110-54-3	,600,	0.774
n-C7,142-82-5	,700,	0.946
n-C8,111-65-9	,800,	1.299
n-C9,111-84-2	,900,	1.985
n-C10,124-18-5	,1000,	3.036
n-C11,1120-21-4	,1100,	4.446
n-C12,112-40-3	,1200,	6.068
n-C13,629-50-5	,1300,	7.757
n-C14,629-59-4	,1400,	9.432
n-C15,629-62-9	,1500,	11.049
n-C16,544-76-3	,1600,	12.596
n-C17,629-78-7	,1700,	14.075
n-C18,593-45-3	,1800,	15.485
n-C19,629-92-5	,1900,	16.828
n-C20,112-95-8	,2000,	18.116
n-C21,629-94-7	,2100,	19.348
n-C22,629-97-0	,2200,	20.532
n-C23,638-67-5	,2300,	21.666
n-C24,646-31-1	,2400,	22.754
n-C25,629-99-2	,2500,	23.806
n-C26,630-01-3	,2600,	24.817
n-C27,593-49-7	,2700,	25.792
n-C28,630-02-4	,2800,	26.737
n-C29,630-03-5	,2900,	27.648
n-C30,638-68-6	,3000,	28.532

图 4. 在 Agilent MassHunter 未知物分析软件中使用的 RI 校准文本文件 (.rtc)

巴西橙油

图 5 比较了使用氦气和氢气方法获得的巴西橙油样品的 TICs。图 5A 显示了化合物流出的整个时间范围，而图 5B 是一个放大图，可以更好地比较峰形和色谱分离度。从图中可以看出，通过使用方法转换软件技术，峰的相对流出顺序保持不

变，分离度也保持不变。使用氢气方法所得到的色谱图中的许多较大的峰显示出一些前伸现象。这一结果与通过方法转换软件预测的结果一致，该工具显示氢气配置下的色谱柱容量仅为氦气方法原始柱容量的 36%。然而，色谱分离度仍与氦气方法大致相同。

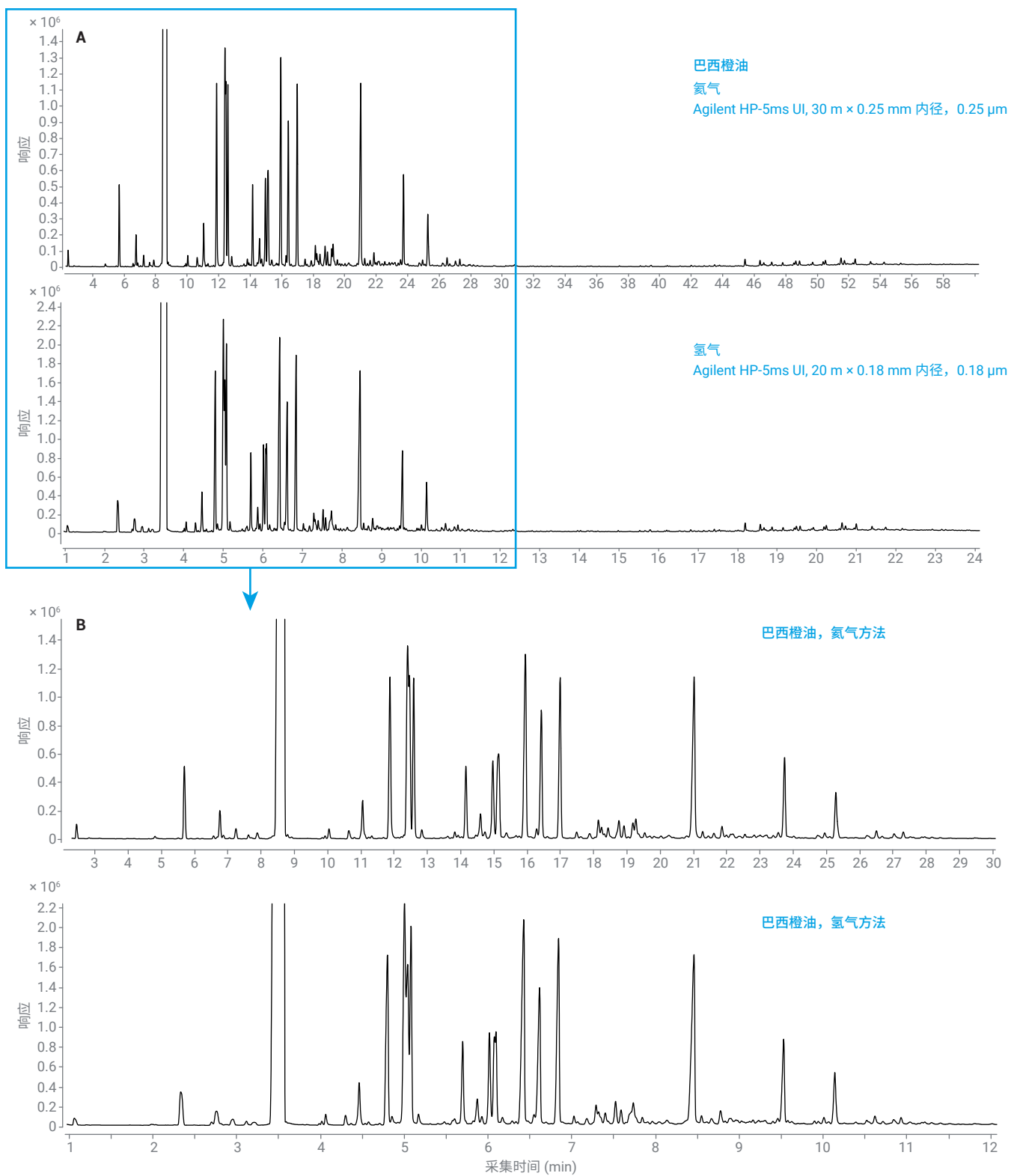


图 5. (A) 使用氮气和氢气方法所得到的巴西橙油分析结果，显示了化合物流出的整个范围。(B) 较早洗脱时间区域的放大视图

橙花油

图 6 显示了使用氮气和氢气方法运行得到的橙花油的 TICs。与橙油一样，峰的相对流出顺序保持不变，分离度也保持不变。在使用氢气方法所得到的色谱图中，4.6 min 处较大的峰前伸增加，再次证明氢气方法的色谱柱容量降低。

使用 MassHunter 未知物分析软件进行峰鉴定

表 2 列出了 MHUA 使用的参数。如果谱库中具有针对谱图条目的相应 RI 值，则可以使用这些 RIs 来过滤谱库匹配结果。如果在 RT 校准文件框中输入了 RI 校准文件名，则该程序将使用 RI。有关设置和运行分析的更多详细信息见附录。另外，通过安捷伦 YouTube 频道上的视频，可以获得有关 MHUA 的各种信息^[7]。

使用表 2 中的设置以及所分析的数据文件，该程序将对整个扫描文件进行解卷积，并确定每个可检出峰（组分）的位置。然后，它将获取每个组分的解卷积（干净）谱图，并在谱库 (NIST23) 中进行搜索。检查与各组分的谱图匹配度最高的谱库条目，以确认其是否超过最低匹配因子 70。如果超过最低值，则接下来会检查组分的实测 RI 是否在 \pm 无罚分范围内（在本例中为 ± 10 秒）。当 RT 不匹配罚分设置为 Additive（加法）且最大 RT 罚分设置为 100 时，如果实测 RT 与谱库 RI（转换为 RT）之间的差值大于 10 秒，则该条目将被完全丢弃。如果差值小于 10 秒且 LMS 大于 70 并且高于其他可能的匹配结果，则将该匹配结果纳入结果表中。

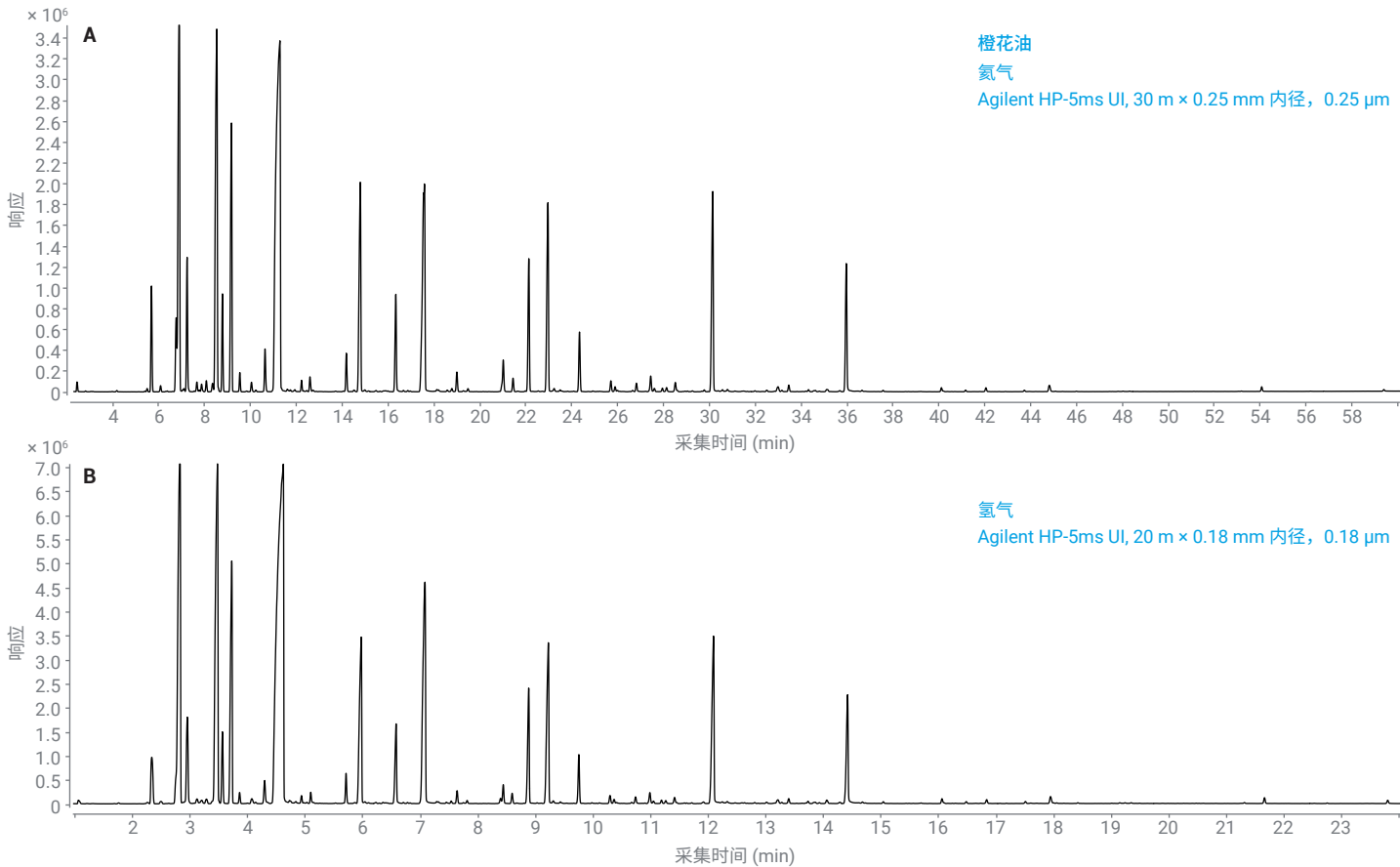


图 6. 使用 (A) 氮气和 (B) 氢气方法分析橙花油所得到的结果

表 2. Agilent MassHunter 未知物分析软件方法参数

参数	设置
RT 窗口大小因子	10、25、50、100、200、400、600、800
谱库	NIST23.L
RT 罚分函数	梯形
RT 范围	10 s
无罚分范围	10 s
RT 不匹配罚分	Additive (加法)
最大 RT 罚分	100
最低匹配因子	70

处理完整个数据文件后，即可查看结果。图 7 显示了使用氦气方法所得到的巴西橙油的结果。左键单击其中某一结果的化合物名称，将显示解卷积组分谱图与谱库谱图从头至尾的比较。

在 TIC 色谱图中，16.989 分钟处选定的组分峰以红色突出显示，可放大以便于进一步仔细检查。提取五个丰度最高的离子，并叠加显示在谱图视图左侧的方框中。这样可以检查峰形和峰顶点保留时间。如果其中一个提取离子的峰顶点 RT 或峰形与其他离子存在非常大的差异，则表明可能存在干扰物质，在解读鉴定结果时应予以考虑。

在实践中，审查结果包括浏览匹配结果列表并查看匹配因子（谱库匹配得分）、 Δ RI 和基峰面积。以 16.989 处的峰为例，谱图与列出的 D-香芹酮具有 98.2 的高质量匹配得分，且组分与谱库谱图从头至尾看上去也匹配良好。主要离子的 EICs 叠加图均具有相同的峰形和峰顶点 RT。 Δ RI 值为 2，即该峰的实测 RI 与谱库 RI 之间的差异仅为 2。最后，TIC 色谱图中的基峰面积和观察到的峰大小表明响应足够高，可产生高质量的谱图。根据这些观察结果，能够非常可靠地确认 D-香芹酮鉴定结果。

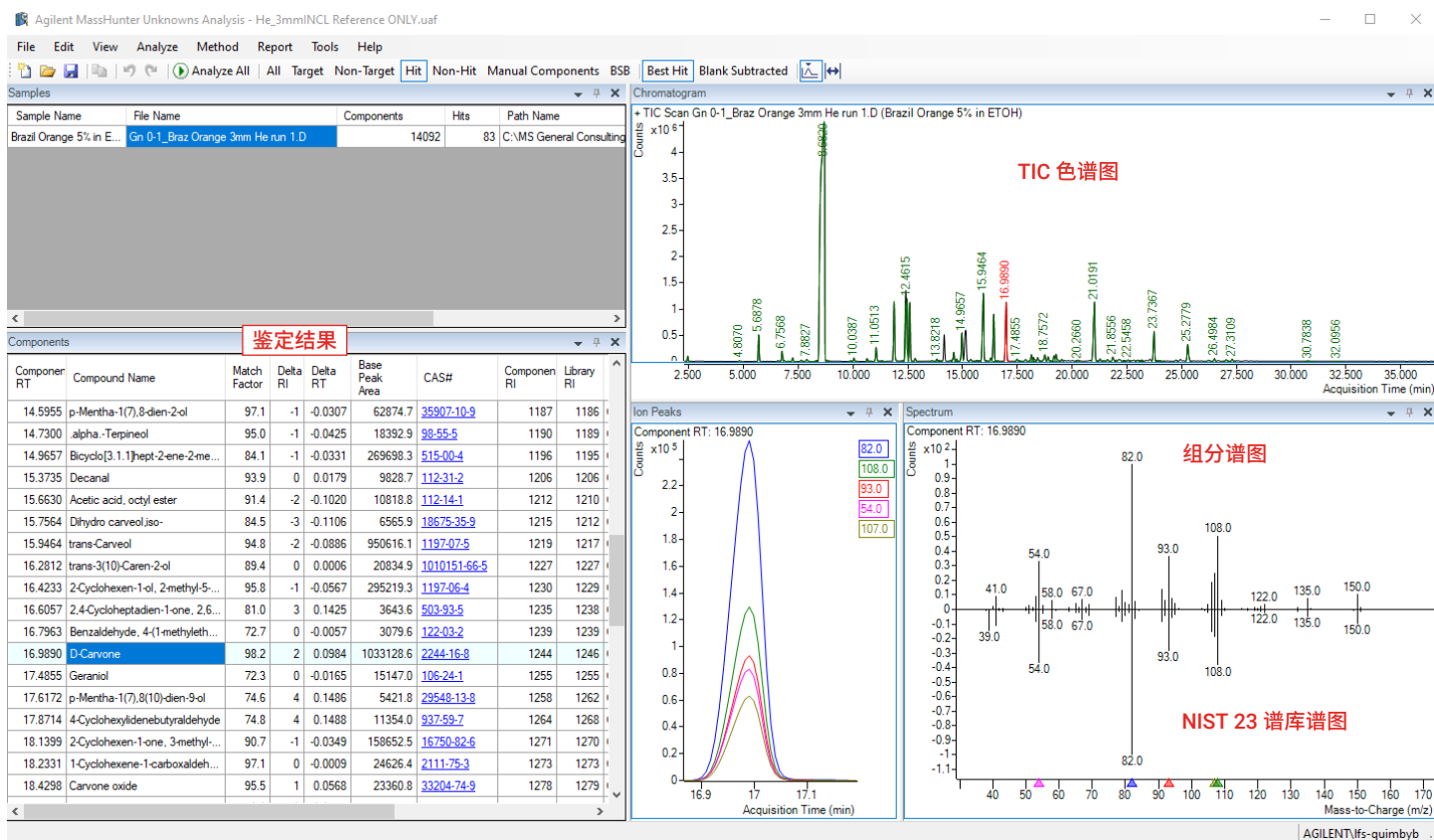


图 7. 使用氦气方法分析巴西橙油所得到的 Agilent MassHunter 未知物分析软件中的结果

相比之下，在 17.6172 处的峰（鉴定为对-1(7),8(10)-薄荷二烯-9-醇）的 LMS 较低 (74.6)， Δ RI 较大 (4)，其中一个 EIC 具有明显不同的峰顶点 RT，并且基峰面积较小（为 D-香芹酮峰的大约 1/190）。此鉴定结果的可信度低。如果审核人员认为不应报告该结果，则可以通过右键单击名称并选择 **Delete Components/Hits**（删除组分/匹配结果），从结果中删除该匹配结果。

如果基于其他信息对鉴定结果提出质疑，审核人员可以右键单击结果表中的名称并选择 **Show Alternate Hits**（显示其他匹配结果）。这将显示谱库中同样符合 LMS 和 RI 标准但 LMS 小于所列出的最佳匹配结果的其他谱图列表。这一点非常有用，因为有时匹配率较低的 LMS 仅小零点几分。如有需要，审核人员可以选择其中一个匹配结果，并将其设置为鉴定结果。

通过该审核流程对所有匹配结果进行评估。完成后，可以保存经过审核的分析，并可根据需要生成报告。

评估与氢气的源内反应

虽然配备 3 mm 透镜的惰性 Extractor 离子源是使用氦气时的标配，但它并非使用氢气载气时的首选离子源。离子源内部的金属表面会催化氢气与离子源中某些分析物分子之间的反应，导致某些化合物的峰拖尾和谱图变化。过去，常用 9 mm 提取透镜替代 3 mm 透镜，因为它能够在一定程度上减小拖尾和谱图变化，但并没有消除这些问题。为此，安捷伦开发了 Hydrolnert 离子源。

在这一部分中，我们对使用 Hydrolnert 离子源、配备 3 mm 和 9 mm 透镜的惰性 Extractor 离子源的氢气方法以及氦气方法所获得的香芹酮氧化物（CAS 号 33204-74-9）的谱图进行了比较，以说明离子源内的反应造成的影响。其他示例见附录。

图 8 显示了在优化条件下通过氦气和氢气方法获得的香芹酮氧化物峰的色谱图和质谱图。来自 NIST23 的谱库参比谱图倒置显示，以便于比较。使用这两种方法时，解卷积谱图获得了 > 95 的高 LMS，证明了 Hydrolnert 离子源与氢气载气配合使用提供了优异的谱图保真度。

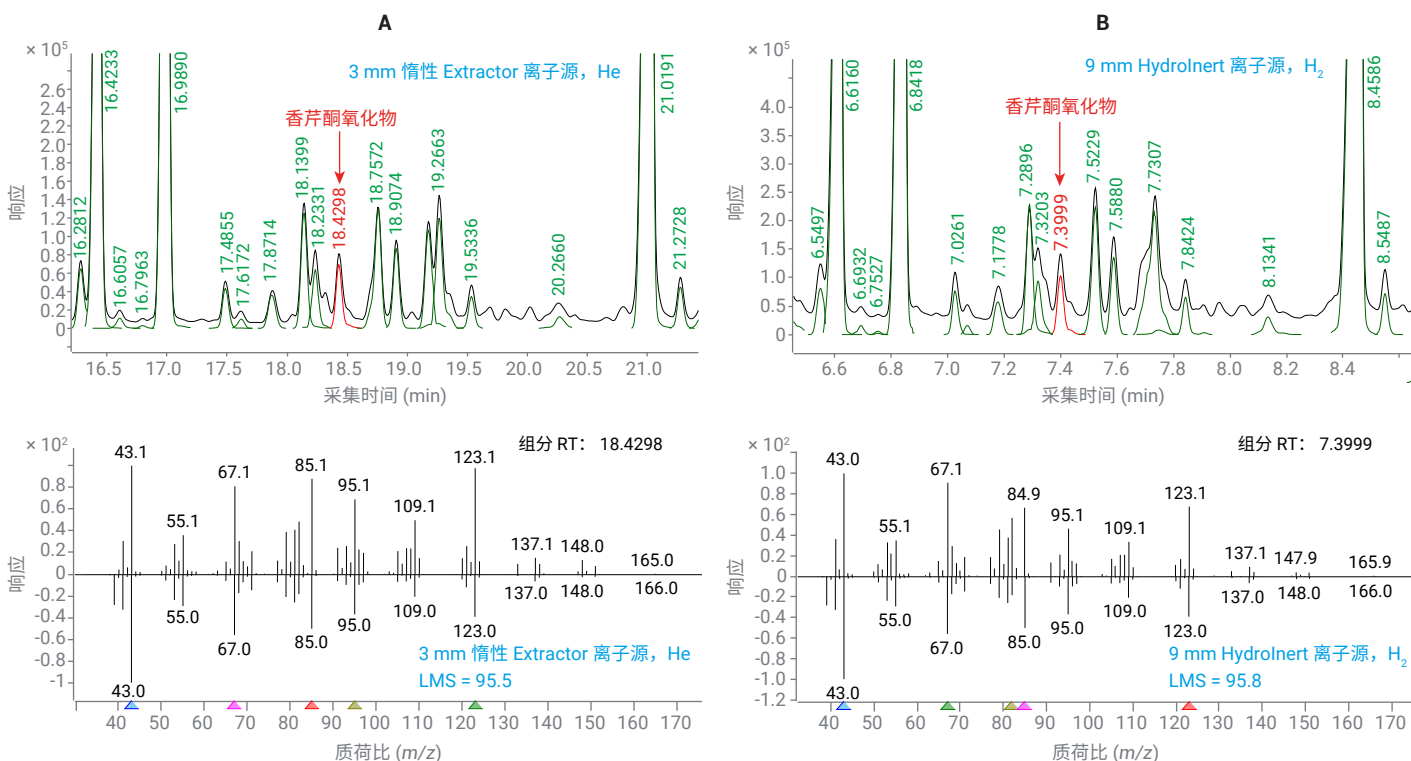


图 8. (A) 使用氦气方法所得到的香芹酮氧化物峰的色谱图和质谱图。(B) 使用氢气方法和 Agilent Hydrolnert 离子源所得到的香芹酮氧化物峰的色谱图和质谱图

作为比较，图 9 显示了使用氢气载气与 Hydrolnert 离子源以及配备 9 mm 和 3 mm 提取透镜的惰性 Extractor 离子源所得到的香芹酮氧化物峰的质谱图。

使用 9 mm 惰性提取透镜所得到的质谱图如图 9B 所示，从中可以看出 LMS 仍然达到了较高的 91.2。然而，可以明确地看到谱图发生了一些变化。最值得注意的是，相对于谱图中的其他离子，离子 82 和 108 的丰度增加。虽然谱图保真度仍然可用，但它表明源内反应虽然有限，但正在发生。

相比之下，使用 3 mm 惰性提取透镜和氢气载气所得到的谱图发生显著变化，导致匹配香芹酮氧化物的 LMS 低于临界值 70，因此未将其列出，即使在其他匹配结果列表中也未列出。通过搜索将该峰鉴定为 (2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚烷-3-基) 甲胺 (CAS 61299-72-7)，也称为蒎烷-3-(甲胺)。请注意，LMS 值为 84.8 且 RI 非常接近 (ΔRI 仅为 -1)，该鉴定结果看上去很合理，但实际上并不正确。

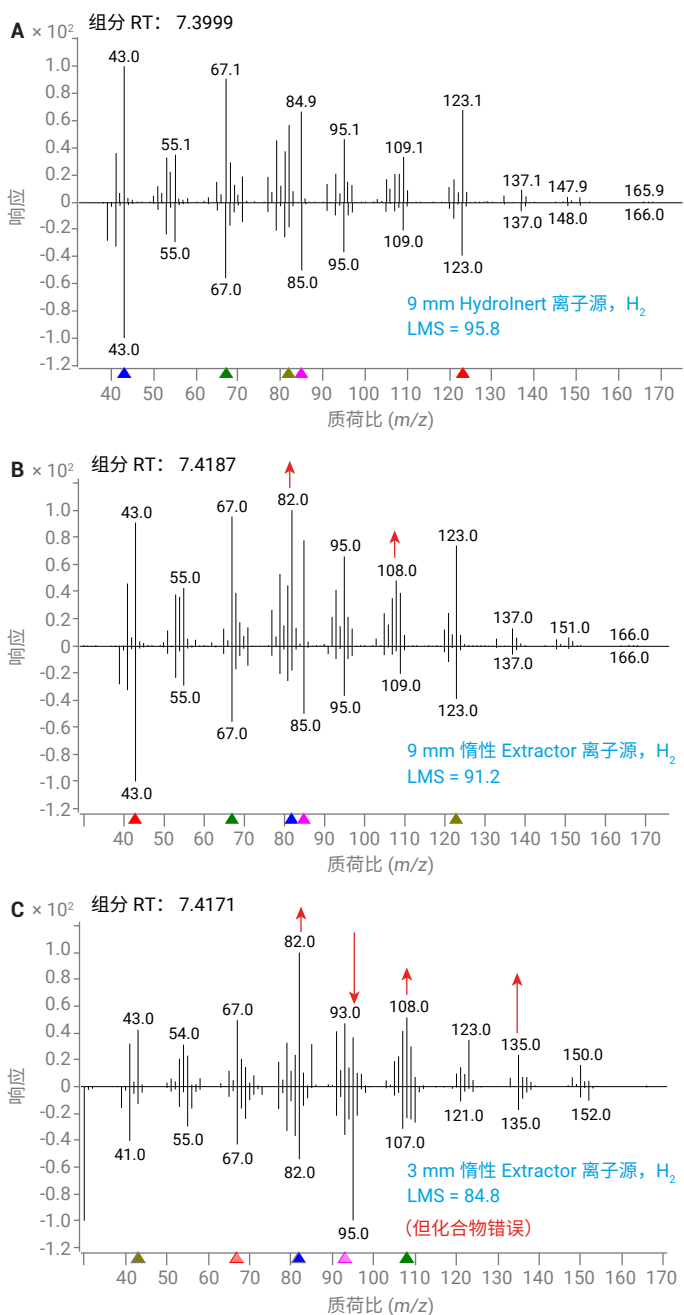


图 9. (A) 使用氢气载气和 Agilent Hydrolnert 离子源所得到的香芹酮氧化物的质谱图。参比谱图为 NIST23 中的香芹酮氧化物。(B) 使用安捷伦惰性 Extractor 离子源和 9 mm 透镜所得到的质谱图。参比谱图为 NIST23 中的香芹酮氧化物。(C) 使用安捷伦惰性 Extractor 离子源和 3 mm 透镜所得到的质谱图。参比谱图为 NIST23 中的 (2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚烷-3-基)甲胺

为了进一步考察 3 mm 惰性 Extractor 离子源的源内反应的性质，使用 MHUA 对数据文件进行了重新分析，分析时使用了相同的参数，但没有使用 RI 匹配标准。这将仅列出基于 LMS 的最佳匹配结果。如果香芹酮氧化物与离子源中的氢气反应生成了反应产物，则通过谱图搜索可能知道它具体是什么。图 10 显示了 (A) 使用 3 mm 透镜在香芹酮氧化物 RT 处获得的质谱图与 (B) 最佳匹配和 (C) 香芹酮氧化物谱库谱图的比较。

请注意，使用 3 mm 惰性 Extractor 离子源获得的质谱图看起来非常像香芹酮氧化物与 3-羟基-2-甲基-5-(丙-1-烯-2-基)环己酮的组合。从图 10 中的结构来看，香芹酮氧化物的环氧结构与氢气反应形成了 OH 基团。

这个例子清楚地说明了使用的 GC/MS 离子源内氢气与分析物之间发生反应带来的风险，以及使用氢气载气时 HydroInert 离子源是理想选择的理由。其他示例见附录。

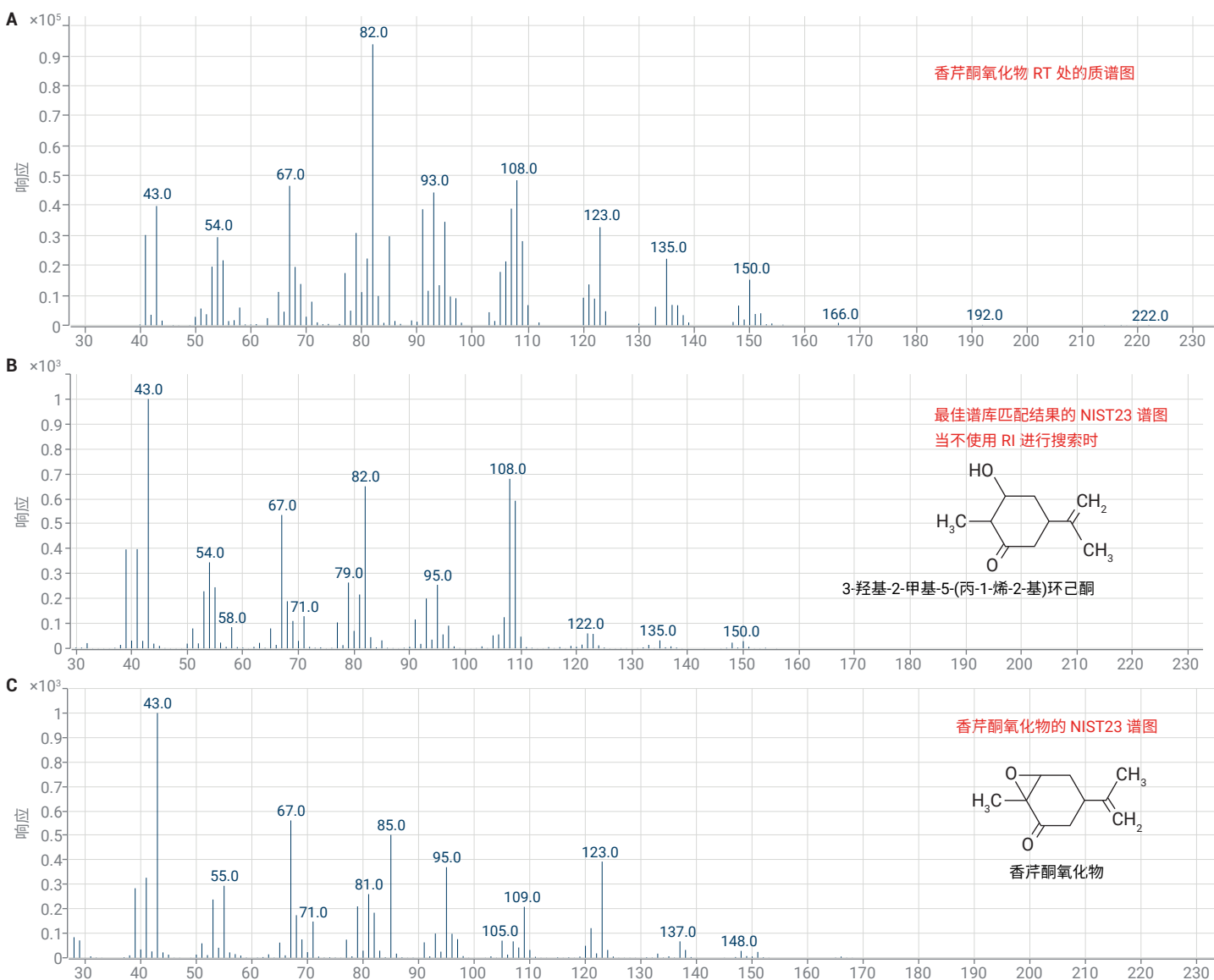


图 10. (A) 使用 3 mm 透镜在香芹酮氧化物 RT 处所获得的质谱图。(B) 在不经 RI 过滤的情况下进行搜索时，最佳匹配的 NIST23 谱库参比谱图，为 3-羟基-2-甲基-5-(丙-1-烯-2-基)环己酮。(C) 香芹酮氧化物的 NIST23 谱库参比谱图

巴西橙油和橙花油的分析结果

表 3 列出了通过使用 3 mm 惰性 Extractor 离子源的氦气方法和使用 9 mm HydroInert 离子源的氢气方法获得的巴西橙油的分析结果。表 4 列出了通过相同方法得到的橙花油分析结果。

对这些结果进行审核，以解决将方法载气由氦气换为氢气相关的问题：

- **将 RIs 与 NIST23 进行比较：**对于大多数化合物，使用两种方法所得到的 RIs 与 NIST23 谱库中的 RIs 非常接近。但是，应当认识到，MassHunter 未知物分析软件中所用的 RI 识别窗口限制了列出匹配结果时的最大 ΔRI 。第二点需要注意的是，如果 NIST23 RI 值为 AI 预测值而不是真实实验值，则误差和 ΔRI 可能更大
- **比较氦气和氢气方法之间的 RIs：**从列出了使用氦气和氢气所获得的 RI 之间的差异的列（标记为 RI He-RI H₂）可以看出，通过两种方法所获得的 RI 一致性良好。仅有的例外是最早流出的峰，以及芳樟醇和 D-柠檬烯等化合物（它们在色谱上过载，从而发生 RT 偏移）。这是使用方法转换软件选择用于氢气方法的色谱参数的优势之一，因为该工具使分析物和 RI 校准品在两种方法之间保持相同的相对流出顺序

- **LMS vs. NIST23：**与之前的方法相比，解卷积过程通常会生成更干净的谱图，进而改善 LMS 得分。查看氦气结果的 LMS 得分列，大多数得分 > 85。较低的得分可能来自响应较小的化合物、引起质谱干扰的重叠峰或谱库中不存在该分析物，搜索结果列出了不正确的匹配结果
- **比较氦气和氢气方法之间的 LMS：**从列出了使用氦气所获得的 LMS 与使用氢气所获得的 LMS 之间差异的列（标记为 LMS He-LMS H₂）可以看出，一般而言，两种方法之间具有良好的一致性。氢气方法的得分明显较低的例外情况是由于信号响应较低或重叠峰的质谱干扰导致的。一般而言，使用氢气所获得的信噪比是使用氦气时的 1/5 至 1/2，这反映在最小峰的 LMS 得分较低上

表 3. 使用氦气和氢气两种方法所得到的巴西橙油分析结果。(LR = 低响应; Int = 干扰)

化合物名称	CAS	谱库 RI	氦气				氢气与 HydroInert 离子源				RI He-RI H ₂	LMS He-LMS H ₂	
			RT	RI	ΔRI	LMS	RT	RI	ΔRI	LMS			
1,1-二乙氧基乙烷	105-57-7	726	2.445	723	3	98	1.061	732	-6	96	-9	2	
壬烷	111-84-2	900	4.807	900	0	95	1.983	900	0	91	0	4	
(1R)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯	7785-70-8	932	5.688	933	-1	99	2.332	933	-1	97	0	2	
1-庚醇	111-70-6	970	6.566	966	4	98	2.699	968	2	95	-2	2	
4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烷	3387-41-5	974	6.757	973	1	98	2.759	974	0	98	-1	0	
β-月桂烯	123-35-3	991	7.240	991	0	97	2.953	992	-1	95	-1	2	
辛醛	124-13-0	1003	7.616	1004	-1	98	3.116	1006	-3	97	-2	1	
3-萜烯	13466-78-9	1011	7.883	1011	0	98	3.211	1012	-1	89	-1	9	
D-柠檬烯	5989-27-5	1031	8.682	1034	-3	99	3.562	1037	-6	99	-3	0	
1-甲基双环[2.2.1]庚烷-exo-2-醇	766-25-6	1039	8.796	1037	2	76	3.593	1039	0	74	-2	2	
反式-水合桉烯	17699-16-0	1070	9.837	1066	4	74	3.985	1067	3	77	-1	-3	
1-辛醇	111-87-5	1070	9.919	1068	2	98	4.016	1070	0	97	-2	1	
顺式-氧化芳樟醇	5989-33-3	1074	10.039	1072	2	94	4.063	1073	1	94	-1	0	
反式-氧化芳樟醇 (呋喃类化合物)	34995-77-2	1086	10.630	1088	-2	95	4.297	1089	-3	94	-1	0	
1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-苯	1195-32-0	1090	10.665	1089	1	91	4.306	1090	0	92	-1	-1	
6,7-环氧月桂烯	29414-55-9	1090	10.804	1093	-3	73	4.365	1094	-4	79	-1	-6	
芳樟醇	78-70-6	1099	11.051	1100	-1	97	4.462	1101	-2	95	-1	1	
壬醛	124-19-6	1104	11.232	1104	0	96	4.533	1105	-1	86	-1	10	LR
顺式-蒎烯-3-醇	1010292-85-2	1108	11.324	1107	1	81	4.574	1108	0	73	-1	8	
反式-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	7212-40-0	1123	11.872	1120	3	95	4.799	1122	1	96	-2	-1	
4-甲基-5-十一烯	143185-91-5	1132	12.217	1129	3	74	4.925	1130	2	71	-1	4	
1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷	1195-92-2	1133	12.401	1133	0	86	5.003	1134	-1	90	-1	-4	
顺式-对-2,8-薄荷二烯-1-醇	3886-78-0	1133	12.462	1135	-2	79	5.042	1137	-4	89	-2	-10	
(+)-(E)-柠檬烯氧化物	6909-30-4	1139	12.586	1138	1	97	5.082	1139	0	98	-1	-1	
顺式-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-环己醇	7299-41-4	1144	12.826	1143	1	95	5.171	1145	-1	93	-2	1	
反式-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-环己醇	7299-40-3	1161	13.610	1163	-2	88	5.480	1164	-3	83	-1	4	
7-亚甲基-双环[3.3.0]辛烷-2-酮	1000151-92-1	1166	13.822	1168	-2	84	5.578	1170	-4	64	-2	19	Int
1-壬醇	143-08-8	1173	13.921	1170	3	98	5.603	1171	2	96	-1	2	
1-(4-甲基苯基)-乙酮	122-00-9	1183	14.452	1183	0	93	5.822	1185	-2	95	-2	-2	
对-1(7),8-薄荷二烯-2-醇	35907-10-9	1186	14.596	1187	-1	97	5.873	1188	-2	96	-1	1	
α-松油醇	98-55-5	1189	14.730	1190	-1	95	5.928	1191	-2	94	-1	1	
6,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯-2-甲醇	515-00-4	1195	14.966	1196	-1	84	6.018	1197	-2	86	-1	-2	
癸醛	112-31-2	1206	15.374	1206	0	94	6.173	1206	0	93	0	1	
乙酸辛酯	112-14-1	1210	15.663	1212	-2	91	6.287	1213	-3	79	-1	12	LR, Int
异二氢香芹醇	18675-35-9	1212	15.756	1215	-3	85	6.334	1216	-4	78	-1	7	
反式-香芹醇	1197-07-5	1217	15.946	1219	-2	95	6.427	1221	-4	96	-2	-1	
反式-3(10)-萜烯-2-醇	1010151-66-5	1227	16.281	1227	0	89	6.550	1229	-2	85	-2	4	
顺式-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	1197-06-4	1229	16.423	1230	-1	96	6.616	1232	-3	97	-2	-1	
2,6,6-三甲基-2,4-环庚二烯-1-酮	503-93-5	1238	16.606	1235	3	81	6.693	1237	1	73	-2	8	
4-(1-甲基乙基)-苯甲醛	122-03-2	1239	16.796	1239	0	73	6.753	1241	-2	58	-2	14	LR
D-香芹酮	2244-16-8	1246	16.989	1244	2	98	6.842	1246	0	98	-2	0	
香叶醇	106-24-1	1255	17.486	1255	0	72	7.026	1257	-2	77	-2	-5	
对-1(7),8(10)-薄荷二烯-9-醇	29548-13-8	1262	17.617	1258	4	75	7.070	1259	3	73	-1	2	

化合物名称	CAS	谱库 RI	氦气				氢气与 HydroInert 离子源				RI He-RI H ₂	LMS He-LMS H ₂	
			RT	RI	ΔRI	LMS	RT	RI	ΔRI	LMS			
4-环己基亚丁醛	937-59-7	1268	17.871	1264	4	75	7.178	1266	2	76	-2	-2	
(S)-3-甲基-6-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-酮	16750-82-6	1270	18.140	1271	-1	91	7.290	1272	-2	83	-1	7	
4-(1-甲基乙烯基)-1-环己烯-1-甲醛	2111-75-3	1273	18.233	1273	0	97	7.320	1274	-1	84	-1	14	LR
香芹酮氧化物	33204-74-9	1279	18.430	1278	1	96	7.400	1279	0	96	-1	0	
顺式-醋酸松香 (Pinocarvyl acetate)	73366-18-4	1285	18.757	1285	0	80	7.523	1286	-1	82	-1	-2	
反式-马鞭草酸酯 (Verbenyl acetate)	1203-21-0	1291	18.907	1289	2	79	7.588	1290	1	80	-1	0	
对-1,8-薄荷二烯-7-醇	536-59-4	1297	19.266	1297	0	95	7.731	1298	-1	93	-1	2	
1-[(1-乙炔基环己基)氧基]-2-丙醇	54644-17-6	1303	19.534	1304	-1	77	7.842	1305	-2	79	-1	-1	
1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-1,2-环己二醇	1946-00-5	1321	20.266	1321	0	80	8.134	1323	-2	84	-2	-4	
乙酸(1S,4R,5R)-1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]辛烷-5-基酯	81781-24-0	1343	21.019	1339	4	83	8.459	1342	1	82	-3	1	
exo-2-羟基桉树脑乙酸酯	57709-95-2	1344	21.273	1345	-1	86	8.549	1347	-3	89	-2	-2	
4-(1-甲基乙烯基)-1-环己烯-1-甲醇甲酸酯	29621-55-4	1356	21.612	1353	3	87	8.664	1354	2	90	-1	-4	
(1R-顺式)-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇乙酸酯	7111-29-7	1358	21.856	1359	-1	80	8.775	1361	-3	79	-2	1	
古巴烯	3856-25-5	1376	22.546	1375	1	91	9.024	1376	0	84	-1	6	
2-甲基-4-(2,6,6-三甲基环己-2-烯基)丁-3-烯-2-醇	56763-65-6	1406	23.737	1404	2	83	9.528	1406	0	85	-2	-2	
顺式-β-古巴烯	18252-44-3	1432	24.728	1428	4	93	9.897	1429	3	89	-1	3	
7-表-1,2-脱氢-倍半桉油脑	149067-90-3	1471	26.498	1472	-1	78	10.618	1473	-2	79	-1	-1	
(E)-3-十四烯-5-炔	74744-44-8	1488	27.032	1485	3	72	10.842	1487	1	73	-2	-1	
朱栾倍半萜	4630-07-3	1492	27.311	1492	0	97	10.930	1493	-1	96	-1	0	
石竹烯氧化物	1139-30-6	1581	30.784	1582	-1	73	12.320	1582	-1	81	0	-7	
1,5,9-环十二烷三醇	2938-55-8	2007	45.413	2005	2	72	18.190	2006	1	76	-1	-4	
3-二十碳炔	61886-66-6	2032	46.366	2036	-4	75	18.573	2037	-5	76	-1	-2	
双乙酸乌维素 C	1000501-90-0	2107	48.516	2107	0	75	19.432	2107	0	73	0	2	
(9E,11E)-十八碳二烯酸	544-71-8	2237	52.406	2241	-4	74	20.997	2241	-4	73	0	2	
氧化因香酚乙酸酯	1000513-23-1	2270	53.383	2275	-5	72	21.395	2276	-6	69	-1	3	

表 4. 使用氦气和氢气两种方法所得到的橙花油分析结果。(LR = 低响应; Int = 干扰)

化合物名称	CAS	谱库 RI	氦气				氢气与 HydroInert 离子源				RI He-RI H ₂	LMS He-LMS H ₂	
			RT	RI	ΔRI	LMS	RT	RI	ΔRI	LMS			
1,1-二乙氧基乙烷	105-57-7	726	2.445	723	3	98	1.060	732	-6	97	-9	1	
3-己烯-1-醇	544-12-7	856	3.982	851	5	93	1.685	856	0	80	-5	13	LR
1-己醇	111-27-3	868	4.184	863	5	95	1.762	867	1	92	-4	3	
2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-烯	2867-05-2	929	5.501	926	3	98	2.258	926	3	92	0	6	
(1R)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯	7785-70-8	932	5.688	933	-1	98	2.334	933	-1	98	0	1	
茨烯	79-92-5	952	6.087	948	4	98	2.496	949	3	97	-1	1	
苯甲醛	100-52-7	962	6.380	959	3	98	2.628	961	1	96	-2	2	
(1S)-6,6-二甲基-2-亚甲基-双环[3.1.1]庚烷	18172-67-3	978	6.899	978	0	97	2.824	980	-2	98	-2	0	
(1S,3S)-(+)-间-4,8-薄荷二烯	5208-51-5	983	7.047	984	-1	82	2.875	985	-2	77	-1	5	
β-月桂烯	123-35-3	991	7.240	991	0	97	2.952	992	-1	97	-1	0	
1-亚甲基-4-(1-甲基乙基)-环己烷	499-97-8	1004	7.667	1005	-1	98	3.121	1006	-2	97	-1	1	
顺式-脱水氧化芳樟醇	54750-69-5	1007	7.775	1008	-1	93	3.166	1009	-2	79	-1	14	LR, Int
3-萜烯	13466-78-9	1011	7.874	1011	0	97	3.203	1012	-1	97	-1	1	
1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,3-环己二烯	99-86-5	1017	8.082	1017	0	97	3.285	1018	-1	97	-1	0	
D-柠檬烯	5989-27-5	1031	8.536	1029	2	99	3.476	1031	0	99	-2	0	
(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	3338-55-4	1038	8.782	1036	2	97	3.562	1037	1	97	-1	0	
反式-β-罗勒烯	3779-61-1	1049	9.174	1047	2	97	3.724	1049	0	97	-2	0	
γ-松油烯	99-85-4	1060	9.540	1058	2	99	3.860	1058	2	99	0	0	
反式-水合桉烯	17699-16-0	1070	9.843	1066	4	90	3.994	1068	2	81	-2	9	
顺式-氧化芳樟醇	5989-33-3	1074	10.047	1072	2	98	4.071	1073	1	96	-1	2	
(Z)-1,4-十一碳二烯	55976-14-2	1080	10.241	1077	3	81	4.138	1078	2	80	-1	1	
1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己烯	586-62-9	1088	10.638	1088	0	98	4.294	1089	-1	98	-1	0	
芳樟醇	78-70-6	1099	11.285	1106	-7	98	4.618	1111	-12	98	-5	0	
苯乙醇	60-12-8	1116	11.611	1114	2	98	4.725	1117	-1	96	-3	1	
顺式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	29803-82-5	1122	11.938	1122	0	93	4.837	1124	-2	93	-2	0	
(E,Z)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	7216-56-0	1131	12.231	1129	2	99	4.935	1130	1	99	-1	0	
2-异丙基咪唑	36947-68-9	1132	12.318	1131	1	71	4.973	1132	0	70	-1	1	
顺式-对-2,8-薄荷二烯-1-醇	3886-78-0	1133	12.460	1134	-1	83	5.029	1136	-3	82	-2	1	
苜蓿	140-29-4	1144	12.594	1138	6	98	5.095	1140	4	94	-2	5	
Myroxide	28977-57-3	1140	12.747	1142	-2	92	5.144	1143	-3	71	-1	20	LR, Int
松油烯-4-醇	562-74-3	1177	14.182	1177	0	96	5.709	1178	-1	96	-1	1	
α,α,4-三甲基-苯甲醇	1197-01-9	1183	14.515	1185	-2	91	5.864	1187	-4	90	-2	1	
α-松油醇	98-55-5	1189	14.790	1192	-3	99	5.972	1194	-5	99	-2	0	
2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛	116-26-7	1201	15.153	1200	1	78	6.099	1202	-1	79	-2	-2	
(3E,5E)-2,6-二甲基辛-3,5,7-三烯-2-醇	206115-88-0	1202	15.481	1208	-6	88	6.229	1210	-8	89	-2	-1	
乙酸辛酯	112-14-1	1210	15.648	1212	-2	92	6.285	1213	-3	89	-1	3	
2-乙炔基-苯并咪唑	7522-79-4	1220	15.994	1220	0	89	6.428	1221	-1	86	-1	4	
(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	106-25-2	1228	16.337	1228	0	97	6.577	1230	-2	98	-2	0	
橙花醛	106-26-3	1240	16.860	1241	-1	90	6.776	1242	-2	88	-1	2	
香芹酮	99-49-0	1242	16.966	1243	-1	87	6.821	1245	-3	86	-2	2	
乙酸芳樟酯	115-95-7	1257	17.587	1258	-1	95	7.079	1260	-3	92	-2	3	
柠檬醛	5392-40-5	1273	18.124	1270	3	93	7.283	1272	1	89	-2	4	
(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇甲酸酯	2142-94-1	1282	18.575	1281	1	89	7.452	1282	0	89	-1	0	

化合物名称	CAS	谱库 RI	氦气				氦气与 HydroInert 离子源				RI He-RI H ₂	LMS He-LMS H ₂	
			RT	RI	ΔRI	LMS	RT	RI	ΔRI	LMS			
左旋乙酸冰片酯	5655-61-8	1285	18.780	1286	-1	99	7.534	1287	-2	95	-1	4	
吡啶	120-72-9	1294	18.998	1291	3	99	7.637	1293	1	99	-2	0	
(2-硝基乙基)-苯	6125-24-2	1302	19.280	1298	4	89	7.746	1299	3	86	-1	3	
甲酸香叶酯	105-86-2	1300	19.483	1303	-3	91	7.811	1303	-3	91	0	1	
δ-榄香烯	20307-84-0	1338	20.958	1338	0	86	8.392	1338	0	96	0	-10	
邻氨基苯甲酸甲酯	134-20-3	1343	21.020	1339	4	94	8.439	1341	2	98	-2	-4	
α-乙酸松油酯	80-26-2	1350	21.445	1349	1	97	8.593	1350	0	96	-1	2	
3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇乙酸酯	150-84-5	1354	21.647	1354	0	84	8.669	1354	0	81	0	2	
(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯	141-12-8	1364	22.133	1366	-2	99	8.881	1367	-3	99	-1	0	
古巴烯	3856-25-5	1376	22.543	1375	1	82	9.026	1376	0	80	-1	2	
乙酸香叶酯	105-87-3	1382	22.966	1385	-3	98	9.222	1387	-5	98	-2	0	
左旋-β-榄香烯	515-13-9	1391	23.236	1392	-1	96	9.307	1393	-2	95	-1	1	
2-氨基-苯甲酸乙酯	87-25-2	1414	24.091	1413	1	86	9.662	1414	0	93	-1	-7	
石竹烯	87-44-5	1419	24.340	1419	0	99	9.751	1420	-1	99	-1	0	
γ-榄香烯	29873-99-2	1434	24.921	1433	1	83	9.977	1434	0	88	-1	-6	
葎草烯	6753-98-6	1454	25.707	1453	1	92	10.293	1453	1	91	0	1	
(E)-β-金合欢烯	18794-84-8	1457	25.894	1457	0	96	10.363	1458	-1	96	-1	0	
别香橙烯	25246-27-9	1461	26.002	1460	1	92	10.408	1460	1	84	0	8	
γ-衣兰油烯	30021-74-0	1477	26.657	1476	1	93	10.669	1476	1	91	0	2	
大根香叶烯 D	23986-74-5	1481	26.824	1480	1	95	10.736	1481	0	97	-1	-2	
双环大牛儿烯	24703-35-3	1496	27.445	1496	0	98	10.985	1496	0	97	0	1	
α-衣兰油烯	10208-80-7	1499	27.605	1500	-1	96	11.048	1500	-1	93	0	3	
α-金合欢烯	502-61-4	1508	27.955	1509	-1	94	11.186	1509	-1	96	0	-1	
γ-杜松烯	39029-41-9	1513	28.137	1513	0	97	11.261	1514	-1	96	-1	1	
δ-杜松烯	483-76-1	1524	28.519	1523	1	97	11.413	1524	0	97	-1	1	
α-杜松烯	24406-05-1	1538	29.047	1537	1	80	11.626	1537	1	81	0	-2	
α-二去氢菖蒲烯	21391-99-1	1542	29.254	1542	0	94	11.710	1543	-1	82	-1	13	LR
β-大根香叶烯	15423-57-1	1557	29.779	1556	1	96	11.915	1556	1	87	0	10	Int
3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇	7212-44-4	1564	30.146	1565	-1	97	12.091	1567	-3	97	-2	0	
桉油烯醇	6750-60-3	1576	30.574	1576	0	93	12.244	1577	-1	85	-1	9	
石竹烯氧化物	1139-30-6	1581	30.788	1582	-1	92	12.329	1583	-2	90	-1	2	
τ-杜松醇	5937-11-1	1640	32.985	1641	-1	96	13.198	1641	-1	95	0	2	
δ-杜松醇	19435-97-3	1645	33.163	1646	-1	92	13.276	1646	-1	88	0	4	
α-杜松醇	481-34-5	1653	33.462	1654	-1	96	13.396	1654	-1	94	0	2	
1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	483-78-3	1674	34.205	1675	-1	92	13.695	1674	0	78	1	14	LR, Int
8-十七烯	2579-04-6	1677	34.320	1678	-1	95	13.731	1677	0	94	1	2	
3,7,11-三甲基-6,10-十二碳二烯-1-醇	51411-24-6	1692	34.795	1691	1	81	13.928	1690	2	87	1	-6	
(Z,E)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇	3790-71-4	1697	35.110	1700	-3	92	14.058	1699	-2	89	1	3	
反式-金合欢醇	106-28-5	1722	35.968	1724	-2	97	14.418	1724	-2	98	0	-1	
2E,6Z-金合欢醇	3879-60-5	1742	36.652	1743	-1	79	14.676	1743	-1	78	0	1	
全-反式-乙酸金合欢酯	4128-17-0	1843	40.112	1842	1	94	16.057	1843	0	92	-1	3	
Cubitene	66723-19-1	1878	41.166	1874	4	82	16.479	1874	4	78	0	3	
间樟脑烯	20016-73-3	1960	43.728	1952	8	95	17.508	1953	7	93	-1	3	
对樟脑烯	20016-72-2	1995	44.815	1986	9	92	17.942	1986	9	91	0	1	
十六酸乙酯	628-97-7	1993	45.083	1995	-2	73	18.054	1995	-2	75	0	-2	

结论

使用本应用简报中所述的技术，将用于精油定性分析的典型方法成功转换为使用氢气载气的方法。得到的氢气方法保留了与原始方法相同的色谱分离度和相对流出顺序，但运行时间缩短 60%。新方法的色谱柱容量下降，经计算为原始方法的 36%，因此在某些情况下可能需要调整进样量。

然后使用新的氢气方法分析两种精油，结果表明，所获得的结果与氦气方法相当。利用 Agilent MassHunter 未知物分析软件进行质谱解卷积和保留指数搜索过滤，获得了更出色的搜索结果，且比之前的鉴定方法更快速。NIST23 谱库扩充了精油组分和 RIs 的范围，可实现其中大部分化合物的鉴定。

Agilent HydroInert 离子源是成功转换为氢气的关键组件之一。如果没有该离子源，源内反应会导致一些化合物的谱图质量下降，进而导致错误的鉴定结果。

参考文献

1. 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，**2020**
2. Blumberg, L. M. Method Translation in Gas Chromatography. US Patent US6634211B1.**2002**
3. Blumberg, L. M.; Klee, M. S. Method Translation and Retention Time Locking in Partition GC.*Anal.Chem.***1998**, *70(18)*, 3828–3839
4. 安捷伦气相色谱计算器和方法转换软件。可通过以下网址下载多种工具：<https://www.agilent.com/en/support/gas-chromatography/gccalculators>
5. 配备 HydroInert 离子源的 Agilent Inert Plus GC/MS 系统 — 将 H₂ 载气应用于实际 GC-MS 分析，*安捷伦科技公司技术概述*，出版号 5994-4889ZHCN，**2022**
6. Godina,L. 使用配备氢气载气和 Agilent HydroInert 离子源的 GC/MS 对香精与香料进行分析，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-6015ZHCN，**2023**
7. MassHunter 未知物分析软件视频：https://www.youtube.com/watch?v=y_zJkBfnN3g
8. Adams, R. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, version 4, available through Diablo Analytical (Antioch, CA)
9. Sparkman, O. D. NIST 23: The Largest Increases in Compound Coverage for the Tandem and NIST/EPA/NIH EI Libraries Since NIST Became Curator, *Separation Science*, July **2023**.[NIST 23: The Largest Increases in Compound Coverage for the Tandem and NIST/EPA/NIH EI Libraries Since NIST Became Curator - Separation Science \(sepscience.com\)](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165202523000000)
10. David, F.; Scanlan, F.; Sandra, P.; Szelewski, M. Analysis of Essential Oil Compounds Using Retention Time Locked Methods and Retention Time Databases (使用保留时间锁定方法和保留时间数据库分析精油化合物)，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5988-6530EN，**2002**

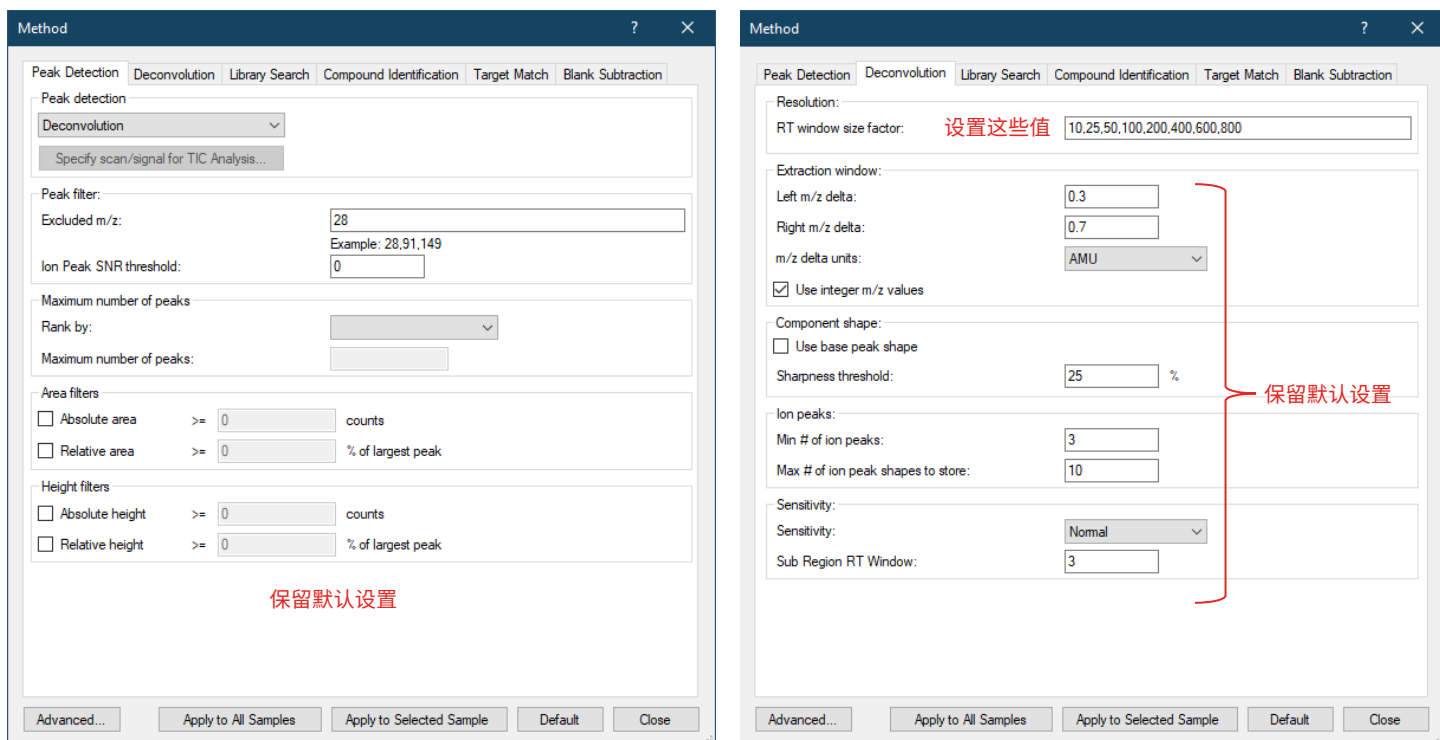
附录

设置 MassHunter 未知物分析软件

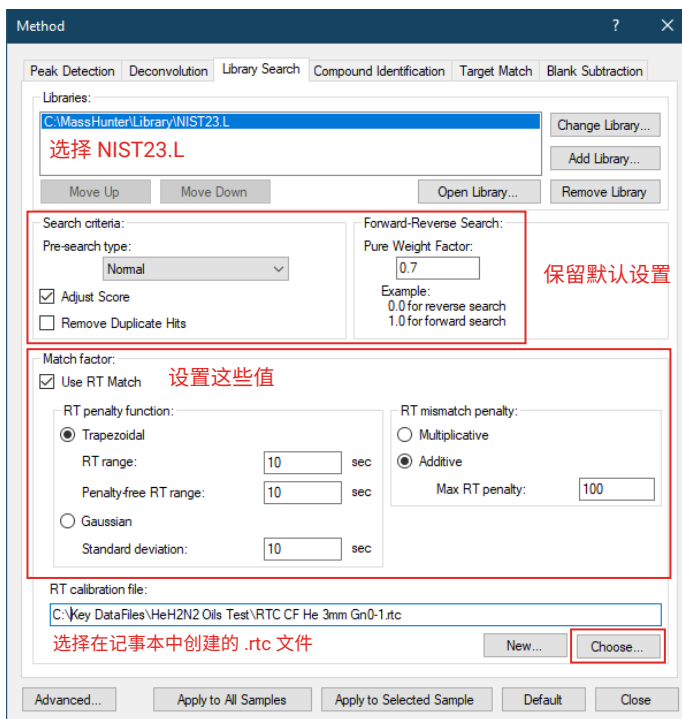
这一部分介绍了如何设置 Agilent MassHunter 未知物分析软件。此处所示的参数针对于本应用。对于其他应用，可以使用不同的参数来优化流程。

在 Microsoft Windows “开始” 菜单下找到 Agilent MassHunter 定量分析软件文件夹，并打开 MassHunter 未知分析软件程序。

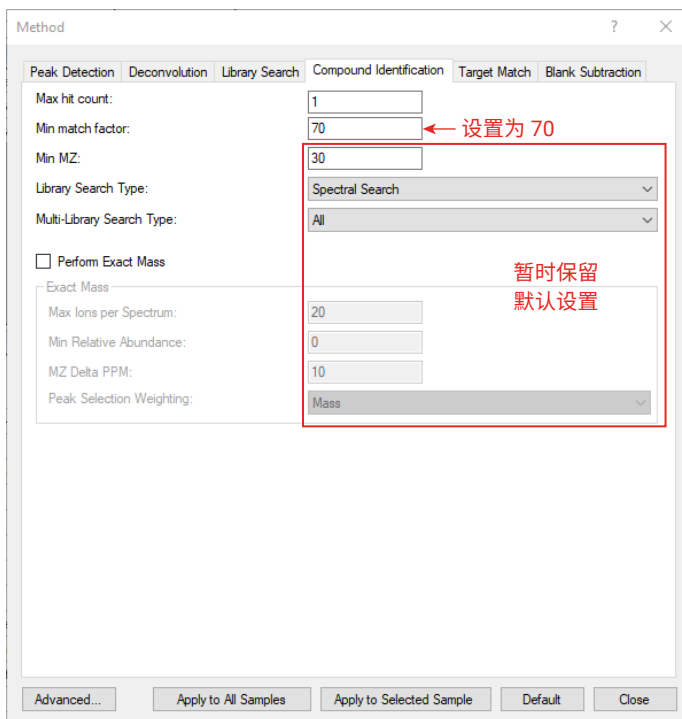
1. 单击 **File (文件) > New Analysis (新建分析)**。导航至包含数据文件的目录
2. 输入用于分析的文件名
3. 单击 **File (文件) > Add Samples (添加样品)**。选择想要处理的数据文件。将出现色谱图的 TIC
4. 单击 **Method (方法) > Edit (编辑)**。如附录图 1 至 5 所示设置参数



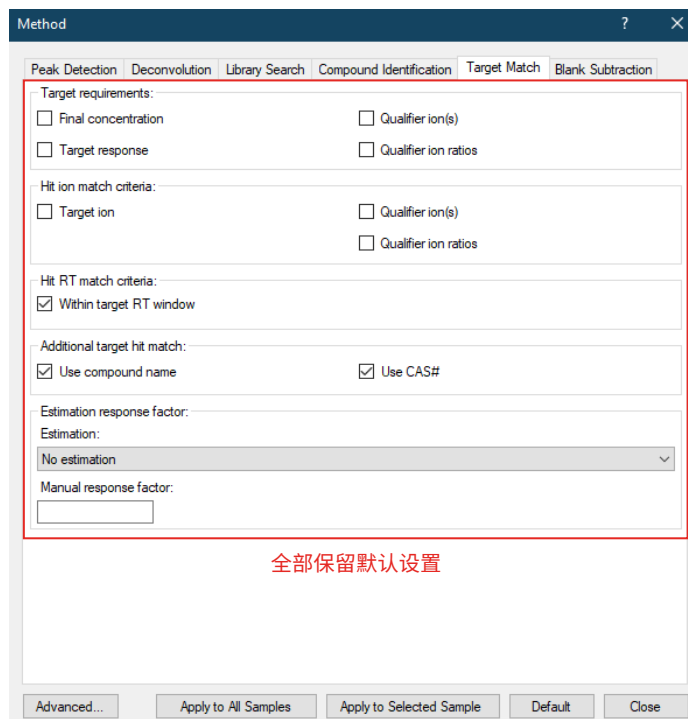
附录图 1. 在 Agilent MassHunter 未知物分析软件中设置 Peak Detection (峰检测) 和 Deconvolution (解卷积) 选项卡中的参数



附录图 2. 在 Agilent MassHunter 未知物分析软件中设置 Library Search（谱库搜索）选项卡中的参数



附录图 3. 在 Agilent MassHunter 未知物分析软件中设置 Compound Identification（化合物鉴定）选项卡中的参数



附录图 4. 在 Agilent MassHunter 未知物分析软件中设置 Target Match（目标物匹配）选项卡中的参数

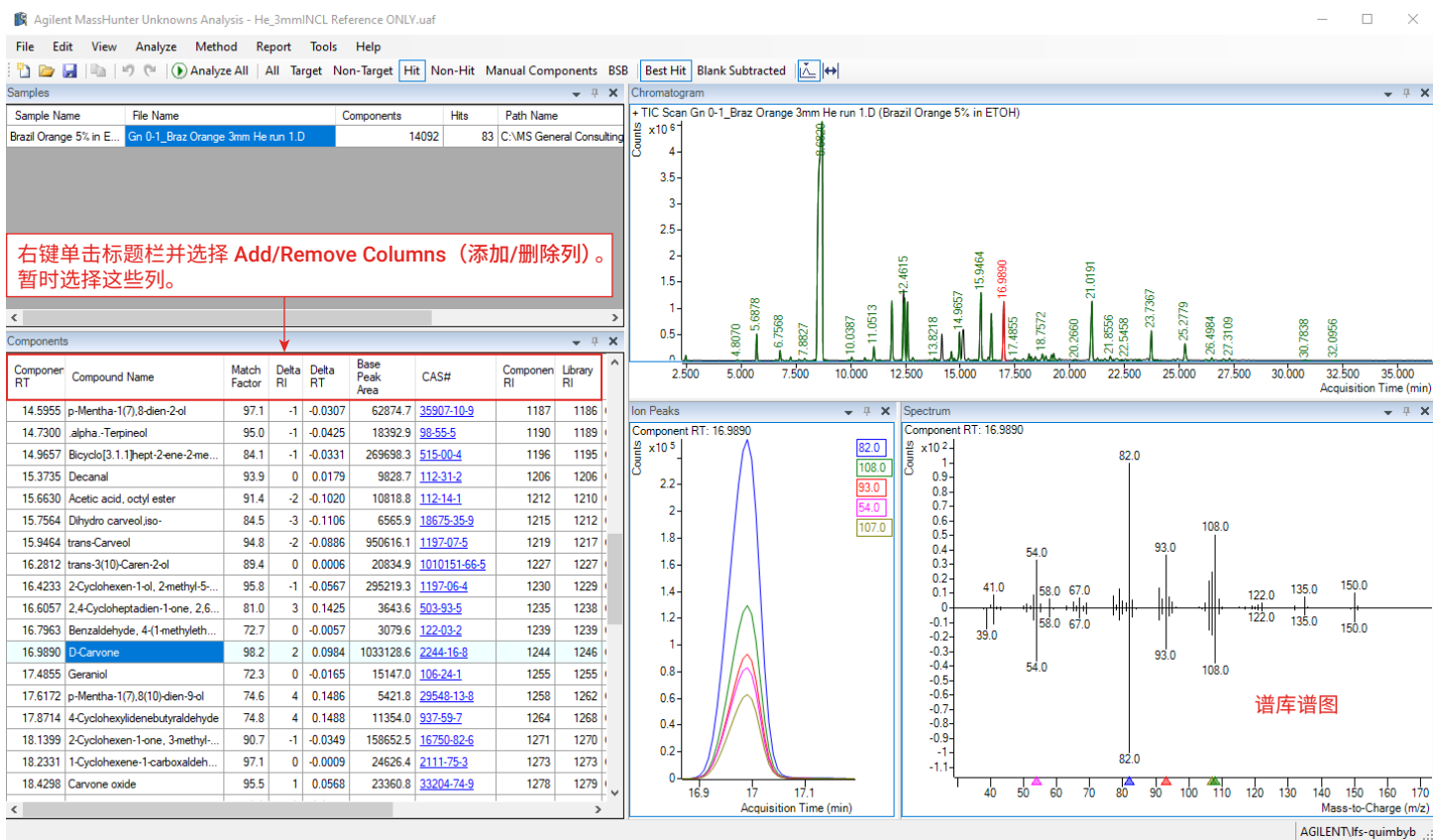


选择 **Apply to Selected Sample**（应用于所选样品），然后 **Close**（关闭）。

关闭后，进入 **Analyze**（分析）菜单并选择 **Analyze Sample**（分析样品）。

注：需要一段时间进行处理。

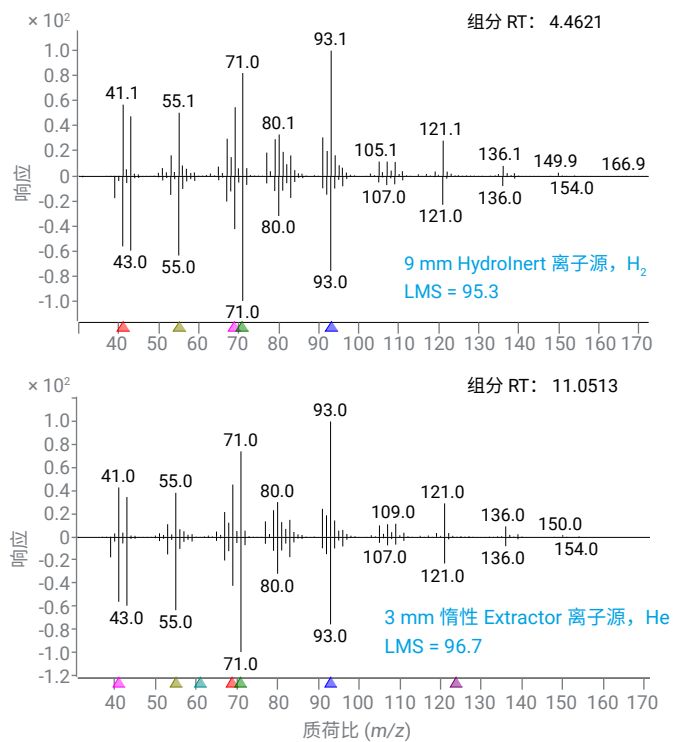
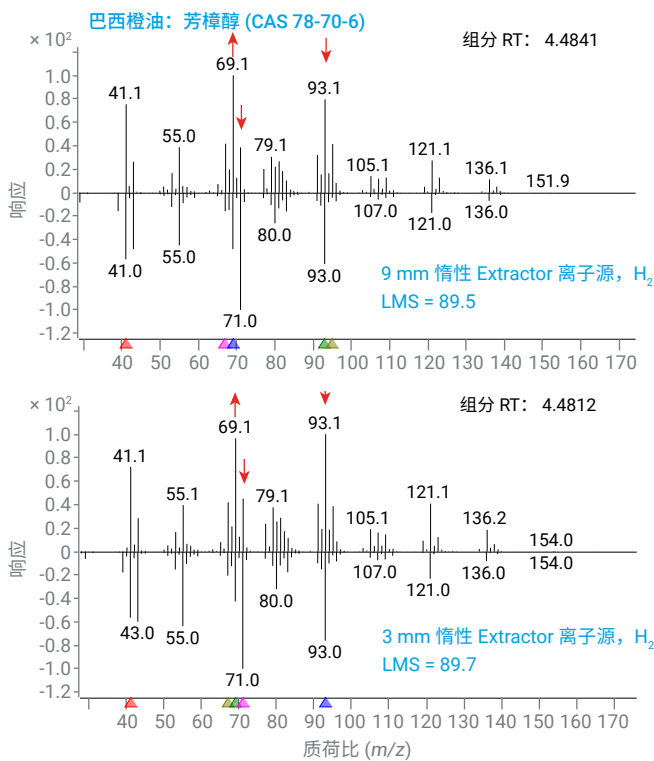
附录图 5. 在 Agilent MassHunter 未知物分析软件中设置 Blank Subtraction（空白扣除）选项卡中的参数



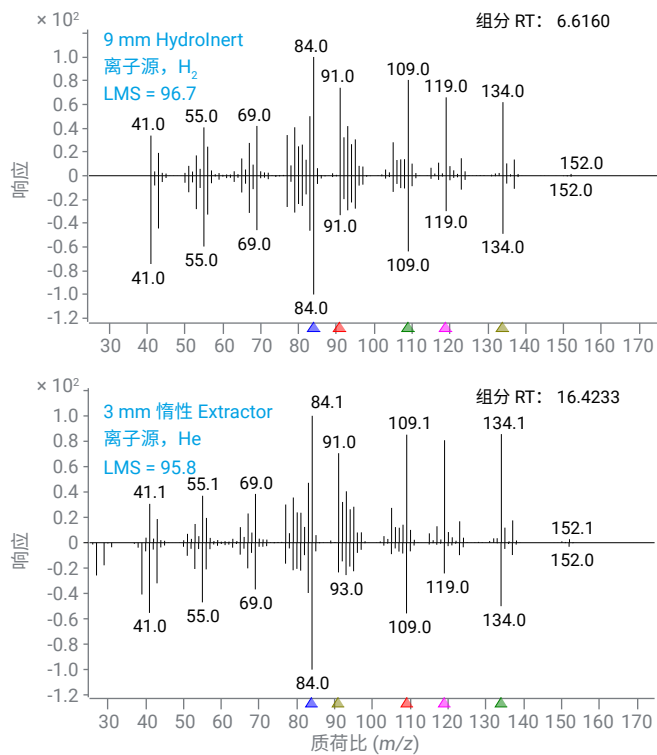
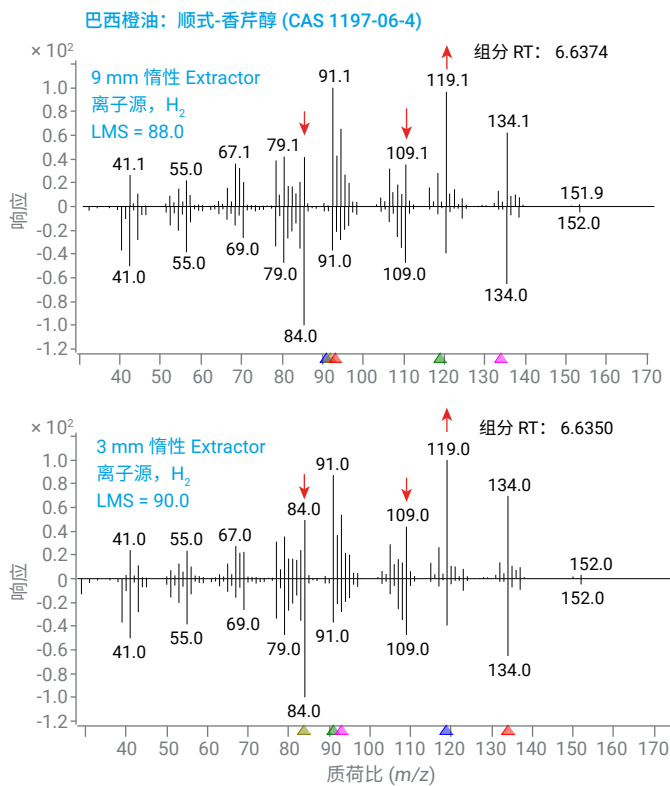
附图 6. Agilent MassHunter 未知物分析软件中经过解卷积/搜索后的数据文件的结果示例

使用 Hydrolnert 离子源消除源内反应的更多示例

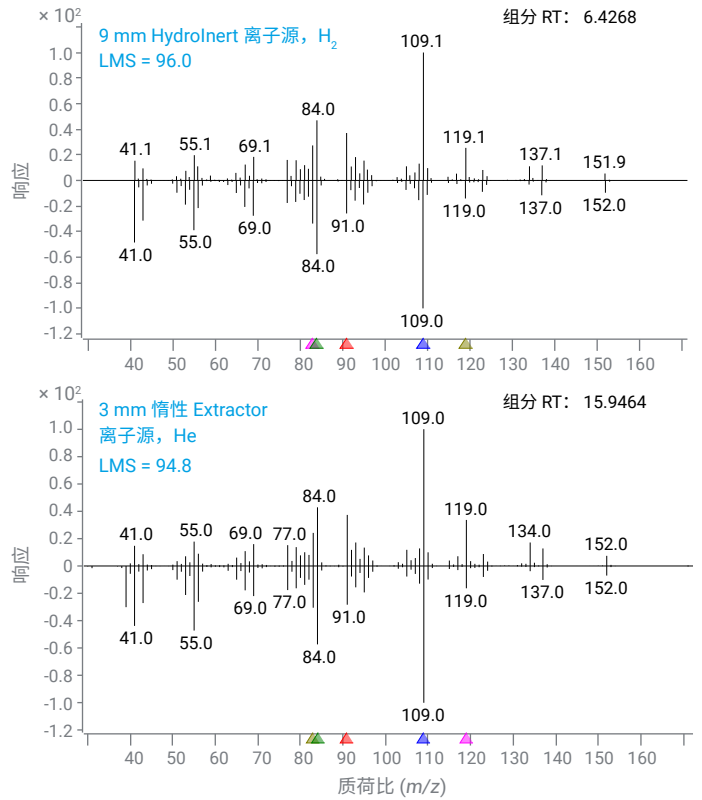
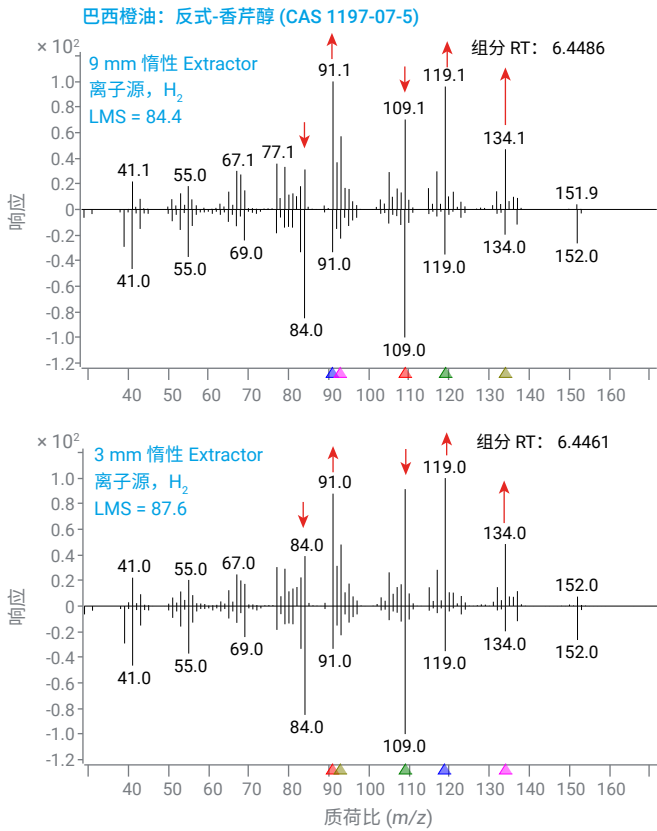
在这一部分中，对巴西橙油和橙花油中的几种化合物的谱图进行了考察。对于每种化合物，将使用氦气和 3 mm 惰性 Extractor 离子源所获得的质谱图与使用氦气和 9 mm Hydrolnert 离子源以及配备 9 mm 和 3 mm 提取透镜的惰性 Extractor 离子源所获得的每种化合物的质谱图一起呈现。如图 7 至 11 所示，在不使用 Hydrolnert 离子源时，通过氦气方法所得到的谱图变化明显，导致 LMS 下降以及鉴定可信度降低。



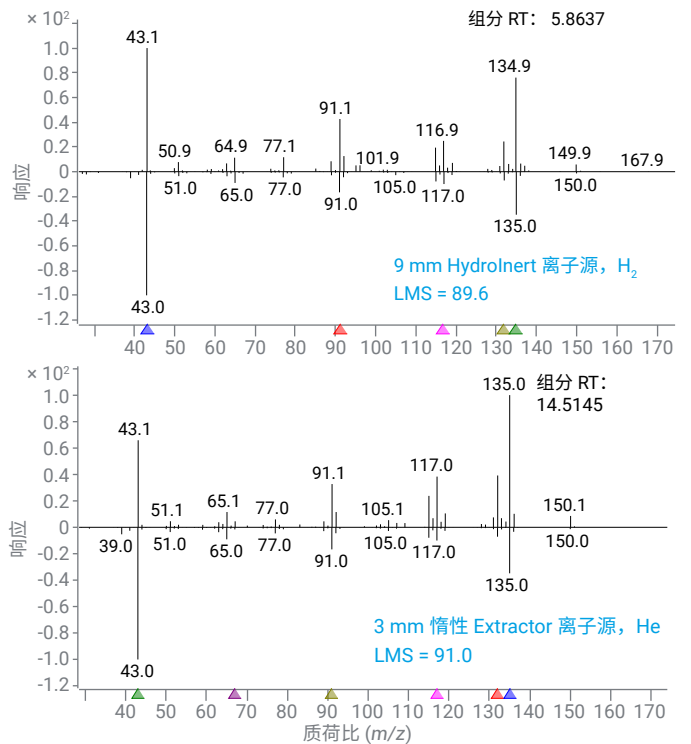
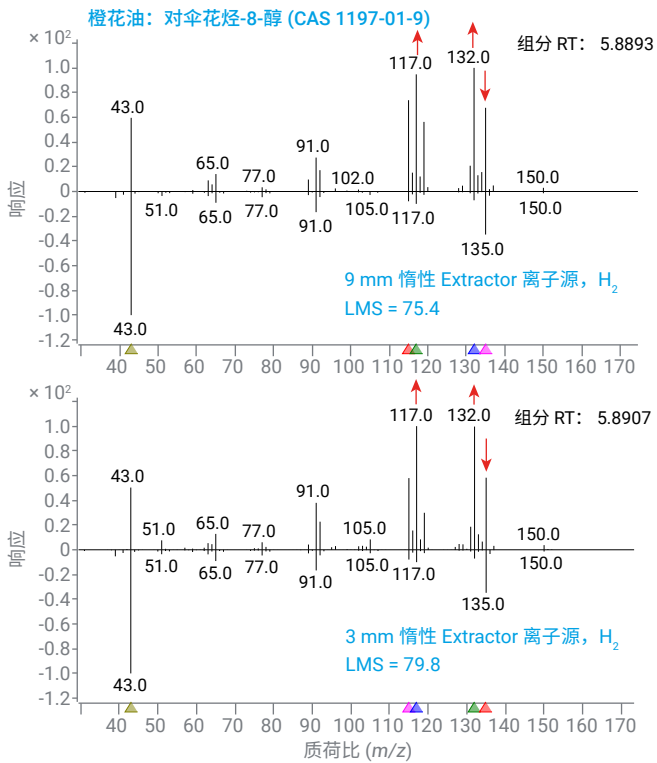
附图 7. 巴西橙油中的芳樟醇。红色箭头指示使用氢气载气和非 Hydrolnert 离子源时观察到的谱图变化



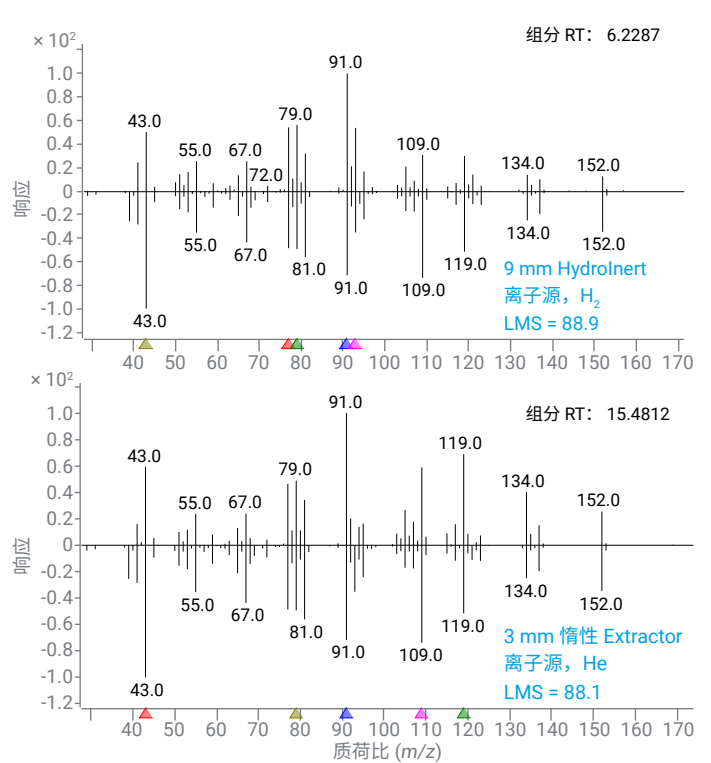
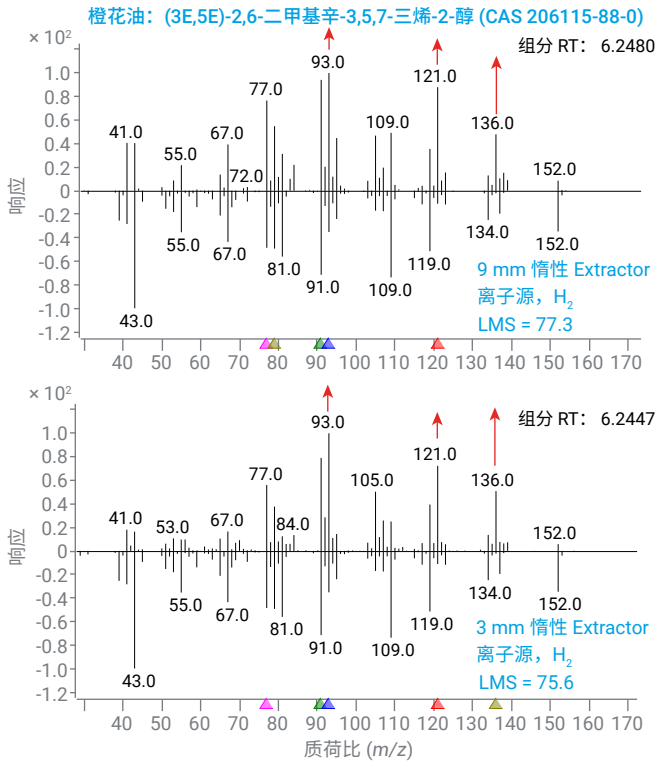
附图 8. 巴西橙油中的顺式-香芹醇。红色箭头指示使用氢气载气和非 Hydrolnert 离子源时观察到的谱图变化



附录图 9. 巴西橙油中的反式-香芹醇。红色箭头指示使用氢气载气和非 Hydrolnert 离子源时观察到的谱图变化



附录图 10. 橙花油中的对伞花烃-8-醇。红色箭头指示使用氢气载气和非 Hydrolnert 离子源时观察到的谱图变化



附图 11. 橙花油中的 (3E,5E)-2,6-二甲基辛-3,5,7-三烯-2-醇。红色箭头指示使用氢气载气和非 HydroInert 离子源时观察到的谱图变化

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

DE52560836

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, 2024
2024年1月26日, 中国出版
5994-7058ZHCN