

定量结构-保留相关关系辅助气相色谱-质谱法和 气相色谱-红外光谱法定性分析香精中的醛酮酯类化合物

黄翼飞¹ 蔡赞² 吴君章¹ 周瑛¹ 肖小华^{* 2} 李攻科^{* 2}

¹(广东中烟工业有限责任公司技术中心 广州 510000) ²(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

摘 要 构建了简单的醛酮酯类化合物定量结构-保留相关关系(Quantitative structure-retention relationship, QSRR) 结合气相色谱-质谱/气相色谱-红外光谱(GC-MS/GC-IR) 方法建立快速、准确的香精样品中醛酮酯类化合物定性分析方法。以醛酮酯标样保留时间 t_R 为因变量, 分子拓扑指数⁰ Q 为自变量进行多元线性回归拟合(MLR) 得到 $t_R = {}^0Q \times A + B$ 的 QSRR 模型; 混合标样预测集得到 QSRR 模型为 $t_R = 0.9090 {}^0Q - 5.279$ (醛酮) 和 $t_R = 0.8236 {}^0Q - 7.422$ (酯) 相关系数 $R^2 = 0.997$ 测试集化合物预测值与实验值的相对误差小于 5%; 结合 GC-MS/GC-IR 分析方法检测和谱库检索化合物类别, 快速准确定性分析香精样品中醛酮酯类化合物, 为复杂基体中醛酮酯类同系物和同分异构体分析提供了快速、准确的定性方法。

关键词 定量结构-保留相关关系; 香精; 醛; 酮; 酯; 气相色谱-质谱; 气相色谱-红外光谱

1 引 言

气相色谱-质谱联用(GC-MS) 技术结合了 GC 高效分离和 MS 定性专属性强的优势, 具有灵敏度高、分析速度快和鉴别能力强的特点, 可同时完成待测组分的分离鉴定, 适用于混合物中未知组分的定性和定量分析。在食品^[1]、环境^[2]、医药^[3]、化工^[4]等领域中应用广泛。但气相色谱的色谱柱容量有限, 同系物或异构体化合物的色谱保留时间相近或一致^[5]。虽然 GC-MS 配置的 NIST 数据库中已包含超过 20 万张化合物的 EI 质谱图谱, 但在含有较多同系物和同分异构体的复杂样品分析中, 有些化合物在 EI (与 GC 常联用的离子化方式) 电离方式下不产生分子离子峰; 利用谱库检索一般只能给出某个成分的可能匹配物质, 一些结构异构体的 EI 质谱图较为相似, 仅仅依靠 GC-MS 得到的结果对化合物进行定性并不十分充分, 需要通过其它电离技术获得分子量信息, 或采用多级质谱(MSⁿ) 技术获得结构信息。研究者常通过与其它定性方法联用、建立指纹图谱^[6] 或化学计量学^[7] 的手段来弥补 NIST 数据库在同系物和异构体鉴定分析中的不足。气相色谱-红外光谱(GC-IR) 联用技术结合了 GC 良好的分离能力和 IR 结构鉴定的优势, 适合复杂未知物成分分离及其定性定量分析。另一方面, 定量结构保留相关关系(QSRR) 是直接利用分子结构信息关联和预测有机物的色谱保留时间^[8]。多元线性回归模型是 QSRR 中应用广泛的一种经典建模方法, 它对自变量和因变量加以线性拟合得到最小二乘意义下的最佳结果, 在环境、食品、化工等领域未知化合物的分离分析中得到广泛应用^[9-15]。

香精香料是食品香味的主要来源之一, 它们使制造食品的香味能够与传统手工制作食品相媲美。香精香料已经广泛应用到食品生产的各个领域, 它能改善食品质量、降低生产成本、增加食品的色香味, 大大提高了人民的生活质量和品味, 同时促进了食品工业的快速发展^[16]。醛酮酯类化合物是重要的工业原料、药物原料、合成中间体, 也是合成香精香料的重要组成部分之一^[17]。目前, 醛酮酯类化合物的 QSRR 方面的相关研究已多有报道^[18-24]。

本研究采用 QSRR 辅助 GC-MS/IR 方法快速定性分析饱和醛酮酯同系物及其同分异构体。以醛酮酯标样保留时间 t_R 为因变量, 分子拓扑指数⁰ Q 为自变量, 构建简单醛酮酯类化合物定量结构-保留相关关系(QSRR), 采用本方法辅助 GC-MS/IR 方法建立快速、准确的香精样品中醛酮酯类化合物定性分析方法。

2015-04-17 收稿; 2015-06-08 接受

本文系中山大学-广东中烟烟草分析科学联合实验室项目(粤烟工 05XM-QK [2012]022)

* E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC 6890N 气相色谱(美国 Agilent 公司); IR 6170 红外光谱联用仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),另配有 FID 检测器; 6890/5790 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, 美国 Agilent 公司)。

2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、4-庚酮、5-甲基-2-己酮、3-辛酮、正己醛、1-辛醛、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异戊酯、丁酸正戊酯、异戊酸异戊酯、丁酸己酯、乙酸戊酯、己酸乙酯、癸酸乙酯、十二酸乙酯、十四酸乙酯、十五酸乙酯、棕榈酸甲酯、三醋酸甘油酯(纯度 $\geq 99.5\%$, 阿拉丁试剂公司); 正己烷(色谱纯, 百灵威公司(上海))。香精等样品由某企业提供。

各标准品以正己烷为溶剂, 配制成 1000 mg/L 储备液备用; 单标使用液和混标使用液根据需要由储备液用正己烷稀释而成。

2.2 分析条件

2.2.1 GC-MS 条件

色谱柱: Agilent HP-VOC(60 m \times 0.32 mm \times 1.80 μ m); 进样口温度: 260 $^{\circ}$ C; 质谱接口温度 270 $^{\circ}$ C, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 电离方式为 EI, 电子轰击能量 70 eV; 载气为高纯 He, 柱流速 1.0 mL/min; 进样量 1 μ L, 分流进样, 分流比为 25:1; 程序升温: 以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率从 70 $^{\circ}$ C 升至 270 $^{\circ}$ C。

2.2.2 GC-IR/FID 条件 Agilent HP-VOC 色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 1.80 μ m); 进样口温度: 260 $^{\circ}$ C, FID 检测器温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气为高纯 He, 柱流速 1.0 mL/min; 进样量 1 μ L, 分流进样, 分流比为 5:1; 程序升温: 以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率从 70 $^{\circ}$ C 升至 270 $^{\circ}$ C; 红外光谱分辨率: 16 cm^{-1} , 扫描次数: 8 次; GC-IR 接口传输线温度: 270 $^{\circ}$ C, 光管温度: 270 $^{\circ}$ C。

2.3 样品处理

在 0.2 mL 香精样品中加入 0.5 mL 正己烷, 振荡 2 min 后, 用 1 mL 注射器吸取上清液, 重复 3 次, 得到 1 mL 萃取液, 备用。

2.4 分子拓扑指数 0Q

堵锡华等^[25]根据有机物气相色谱保留指数 RI 预期组成原子结构的关系, 定义非氢原子点价值 (δ_i) 为:

$$\delta_i = m_i(n_i - 1) - h_i \quad (1)$$

其中 n_i 为原子 i (非氢的任意原子) 的主量子数, m_i 为原子 i 的价电子数, h_i 为连接原子 i 的氢原子个数。

以分子图的邻接矩阵为基础, 由 δ_i 构建拓扑指数 mQ :

$$^mQ = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \cdots)^{0.5} \quad (2)$$

式中, m 为阶数; i, j, k 指非氢原子的碳原子或杂原子, 且 i 与 j, j 与 k 直接连接, 依次类推(下同)。其中 0 阶指数 0Q 的计算公式为:

$$^0Q = \sum (\delta_i)^{0.5} \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 GC-MS 和 GC-FID/IR 中醛酮酯化合物的保留时间

结合 GC-IR 可对未知物进行官能团鉴定的特点, 辅助 GC-MS 定性分析复杂样品中的醛酮酯类化合物。本研究首先考察了醛酮酯类化合物在不同方法中的色谱保留时间(表 1)。结果表明, 采用同一方法和同型色谱柱, 由于 GC-IR 接口构造特殊, 馏出物在气红接口中滞留时间较长, 导致醛酮酯化合物在 GC-MS 和 GC-IR/FID 中保留时间不同, 但色谱保留时间顺序基本一致, 相应化合物的保留时间差值近似为常数, 这为 GC-IR 辅助 GC-MS 用于复杂样品中未知物的分析鉴定奠定了基础。

3.2 QSRR 模型建立

将 17 种饱和酯类化合物分为两类, 其中 7 种乙酯类同系物(丙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、癸酸乙

表 1 样品在 GC-MS/IR/FID 不同方法中的色谱保留时间

Table 1 Retention time of aldehydes, ketones and esters in GC-MS/IR/FID

峰号 Peaks	化合物 Compounds	不同分析方法的保留时间 Retention time of different analysis method (min)			* Δt_1 (min)	* * Δt_2 (min)
		GC-MS	GC-IR	GC-FID		
1	2-戊酮 2-Pentanone	8.735	11.404	11.693	2.669	2.958
2	3-戊酮 3-Pentanone	8.973	11.663	11.950	2.690	2.977
3	丙酸乙酯 Ethyl propionate	9.165	11.862	12.148	2.697	2.983
4	丁酸甲酯 Methyl butyrate	9.537	12.275	12.560	2.738	3.023
5	2-己酮 2-Hexanone	11.667	14.526	14.796	2.859	3.129
6	丁酸乙酯 Ethyl butyrate	11.776	14.629	14.900	2.853	3.124
7	己醛 Hexaldehyde	12.046	14.931	15.197	2.885	3.151
8	5-甲基-2-己酮 5-Methyl-2-hexanone	13.881	16.808	17.069	2.927	3.188
9	乙酸异戊酯 Isoamyl acetate	14.291	17.206	17.462	2.915	3.171
10	4-庚酮 4-Heptanone	14.362	17.297	17.552	2.935	3.190
11	丁酸丙酯 Propyl butyrate	14.990	17.920	18.169	2.930	3.179
12	乙酸戊酯 Amyl acetate	15.523	18.448	18.698	2.925	3.175
13	3-辛酮 3-octanone	18.249	21.199	21.442	2.950	3.193
14	丁酸丁酯 Butyl butyrate	18.326	21.272	21.501	2.946	3.175
15	己酸乙酯 Ethyl hexanoate	18.423	21.336	21.580	2.913	3.157
16	辛醛 <i>n</i> -Capryl aldehyde	18.904	21.857	22.097	2.953	3.193
17	丁酸异戊酯 Isoamyl butyrate	20.379	23.295	23.530	2.916	3.151
18	4-壬酮 4-nonanone	21.149	24.073	24.310	2.924	3.161
19	丁酸戊酯 <i>n</i> -Amyl butyrate	21.605	24.503	24.737	2.898	3.132
20	异戊酸异戊酯 Isoamylisovalerate	22.009	24.923	25.153	2.914	3.144
21	丁酸己酯 Hexyl butyrate	24.754	27.611	27.839	2.857	3.085
22	三醋酸甘油酯 Glycerol triacetate	29.450	32.239	32.475	2.789	3.025
23	癸酸乙酯 Ethylcaprate	30.676	33.472	33.701	2.796	3.025
24	十二酸乙酯 Ethyl laurate	35.840	38.583	38.815	2.743	2.975
Δt 均值 Average Δt (min)					2.859	3.111
Δt RSD (%)					3.1	2.6

* : $\Delta t_1 = t_{GC-IR} - t_{GC-MS}$; * * : $\Delta t_2 = t_{GC-FID} - t_{GC-MS}$

酯、十二酸乙酯、十四酸乙酯、十五酸乙酯) 作为训练集, 推测对应关系式; 剩余的不同取代基的其它酯类化合物作为预测集, 用于检验方法准确性。饱和酯类化合物的 Q 值、在 GC-MS 方法中保留时间实验值见表 2。由表 2 可知, 乙酯类同系物的色谱保留时间与其分子结构参数 Q 值间存在良好的线性关系, 相关系数为 0.997。由于这些乙酯类同系物都是直链羧酸基乙酯, 在 GC 中存在良好的碳数规律。因此, 本对应关系式与同系物碳数规律结果一致。此对应关系式对其它酯类化合物的保留时间预测值也列于表 2。

表 2 饱和酯类化合物的保留时间-分子结构对应关系式数据

Table 2 Data of $t_R^0 Q$ model of saturated esters

化合物 Compounds	$^0 Q$ 值 $^0 Q$ values	实验值 t_R Experimental t_R (min)	预测值 t_R' Predicted t_R' (min)	偏差 Error (%)
丙酸乙酯 Ethyl propionate	20.570	9.165		
丁酸乙酯 Ethyl butyrate	24.021	11.776		
己酸乙酯 Ethylhexanoate	30.949	18.423		
癸酸乙酯 Ethyl caprate	44.805	30.676		
十二酸乙酯 Ethyl laurate	51.734	35.84		
十四酸乙酯 Ethyl myristate	58.662	40.485		
十五酸乙酯 Ethyl pentadecanoate	62.126	42.897		
丁酸甲酯 Methyl butyrate	20.567	9.537	9.517	-0.21
乙酸异戊酯 Isoamyl acetate	27.073	14.291	14.875	4.09
乙酸戊酯 Amyl acetate	27.453	14.990	15.188	1.32
丁酸丙酯 Propyl butyrate	27.472	15.523	15.204	-2.06
丁酸丁酯 Butyl butyrate	30.936	18.326	18.056	-1.47
丁酸异戊酯 Isoamyl butyrate	34.021	20.379	20.597	1.07

$$t_R = 0.8236 \times ^0 Q - 7.422$$

$$R^2 = 0.9971$$

续表 2(Continued to Table 2)

化合物 Compounds	⁰ Q 值 ⁰ Q values	实验值 <i>t_R</i> Experimental <i>t_R</i> (min)	预测值 <i>t_R</i> Predicted <i>t_R</i> (min)	偏差 Error (%)
丁酸正戊酯 <i>n</i> -Amyl butyrate	34.400	21.605	20.909	-3.22
异戊酸异戊酯 Isoamylisovalerate	37.091	22.009	23.126	5.07
丁酸己酯 Hexyl butyrate	37.864	24.754	23.762	-4.01
棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	62.136	43.827	43.753	-0.17

t_R, *t_R*⁰: Retention time; ⁰Q: Zero topological index.

由于作为预测集的酯类化合物与训练集的乙酯类化合物的结构存在较大差异,单独采用保留时间-碳数规律无法得到良好的预测。但经过分子拓扑结构处理后的结果表明,酯类化合物的保留时间与其对应的 ⁰Q 值能很好地符合此线性关系,预测值与实验值的偏差不超过 5%。

对于醛酮类化合物,以 2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、4-庚酮及 5-甲基-2-己酮作为训练集,将醛酮化合物在不同方法上的色谱保留时间(*t_R*)与相应化合物的⁰Q 进行多元线性回归分析。结果表明 *t_R*与⁰Q 具有良好的相关性,其相关系数 $R^2 = 0.997$ 。其中醛酮化合物在 GC-MS 方法中色谱保留时间(*t_R*)与⁰Q 的拟合方程为:

$$t_R = 0.909^0Q - 8.141 \quad (4)$$

以 4-庚酮、3-辛酮、1-辛醛和 4-壬酮为测试集,用公式(4)对测试集在 GC-IR 方法中的色谱保留时间进行预测,所得预测值及其与实验值的相对偏差见表 3。结果表明,测试集化合物的预测值与实验值的相对偏差小于 3.4%,表明模型预测能力较强。

表 3 醛酮类化合物测试集的 GC-MS 色谱保留时间预测值及其与实验值的相对误差

Table 3 Relative errors between predicted values and experimental values of the aldehydes and ketones test set

标样 Standards	实验值 <i>t_R</i> Experimental <i>t_R</i> (min)	预测值 <i>t_R</i> Predicted <i>t_R</i> (min)	相对偏差 Relative errors (%, <i>n</i> = 3)
4-庚酮 Di- <i>n</i> -propyl ketone	11.404	11.422	0.15
3-辛酮 3-Octanone	14.931	15.102	1.14
1-辛醛 <i>n</i> -Caprylaldehyde	16.808	17.377	3.39
4-壬酮 Nonan-4-one	21.857	21.402	-2.08

3.3 QSRR 辅助 GC-MS/IR 方法在复杂样品醛酮酯类化合物鉴定中的应用

3.3.1 香精样品 1#分析 采用 GC-MS 分析香精样品 1#的正己烷萃取液(图 1A)。通过 NIST 质谱图谱库搜索,其中 9、16、19 和 24 号峰可能为醛酮类化合物,相应化合物及其匹配度见表 4。

由图 1A 可见 3 号和 16 号谱峰的匹配度并不高,而 24 号谱峰不仅质谱匹配度低,而且给出了相似匹配度的不同化合物。本研究进一步采用 GC-IR 分析该样品(图 1B)结合 IR 谱库鉴定结果,可以基本确定谱峰 9 和 19 为醛酮类化合物,峰 3 为酯类化合物,但具体结构无法确定。

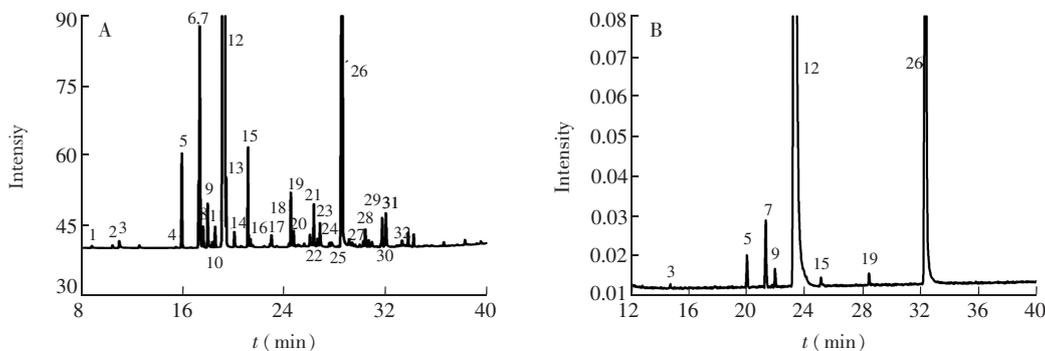


图 1 香精样品 1#的 GC-MS TIC 图(A)和 GC-IR Gram-Schmidt 图(B)

Fig. 1 Diagrams of flavor sample in GC-MS (A) and GC-IR (B)

为了准确确定这些醛酮酯类化合物的同系物结构,采用 QSRR 模型进一步处理。表 5 给出了 6~14 个碳直链饱和醛的⁰Q 值及其根据已知模型中拟合公式得到的色谱保留时间预测值。

表 4 给出的匹配度较高的 9 号和 19 号谱峰,其色谱保留时间预测值和实际值吻合度较好;匹配度

表 4 GC-MS NIST 谱库中香精样品 1#的醛类、酯类化合物及其匹配度

Table 4 NIST library results of the possible aldehydes and esters in flavor sample

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	NIST 结果 Results	匹配度 Matched-degree (%)	峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	NIST 结果 Results	匹配度 Matched-degree (%)
3	11.67	丁酸乙酯 Ethyl butyrate	71	19	24.57	癸醛 Decyl aldehyde	93
9	18.00	辛醛 <i>n</i> -Capryl aldehyde	91	24	27.63	十三醛 Tridecyl aldehyde	49
16	21.39	壬醛 <i>n</i> -Nonyl aldehyde	72			十四醛 Tetradecyl aldehyde	47
18	24.43	乙酸辛酯 Octyl acetate	95				

较低的 16 号峰(壬醛)其色谱保留时间预测值为 21.677 min,实际保留时间为 21.39 min,16 号峰预测为壬醛。而 24 号峰(十三醛和十四醛)相应的色谱保留时间预测值与实验值相对误差相当大,初步判断 MS 谱库推荐的两个可能结果均不正确。根据保留时间预测值与实际色谱保留时间判断,24 号谱峰应为十一醛。通过标准样品对预测结果进行核实,3 号峰为丁酸乙酯;16 号峰为壬醛;24 号峰为十一醛,证明采用 QSRR 结合 GC-MS/IR 能准确判断未知化合物的结构。

3.3.2 香精样品 2#分析 香精样

品 2#经正己烷处理后的 GC-MS 分析结果见图 2,通过 NIST 质谱谱库搜索给出的相应化合物及其匹配度见表 6。

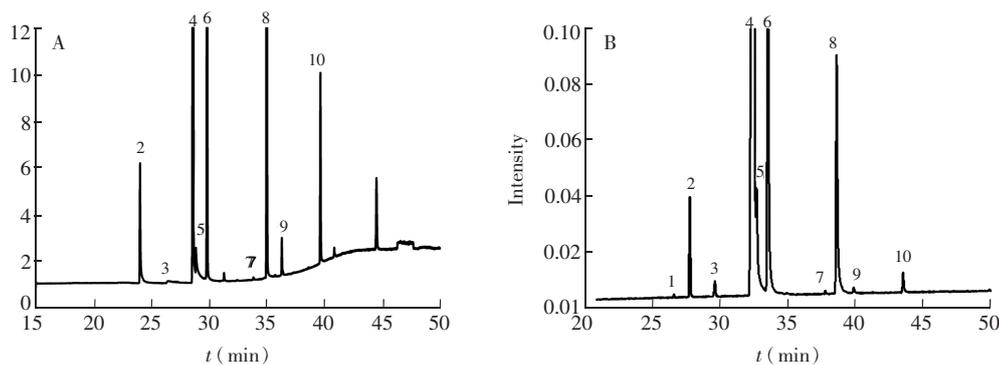


图 2 香精样品 2#的 GC-MS TIC 图(A)和 GC-IR Gram-Schmidt 图(B)

Fig. 2 TIC (A) and Gram-Schmidt (B) diagrams of sample 2#

结果表明,虽然 GC-MS NIST 谱库和 GC-IR 都显示香精样品 2#中含有多个酯类化合物,但 GC-MS 对多个酯类化合物的同系物给出了匹配度相近的可能结果,单独通过 GC-MS 或通过 GC-IR 辅助 MS 难以准确简单酯类化合物同系物的结构。为此,本研究通过 NIST 推荐的化合物的 0Q 值并结合 QSRR 已建立的模型进行预测。结果表明,辛酸乙酯、十二酸乙酯、癸酸异戊酯和十五酸乙酯的预测保留时间与实验中 2,8,9 和 10 号峰的保留时间吻合度较好,进一步采用相应标准样品进行对比,最终确定预测结果与实际结果一致。

表 5 6-14 个碳直链饱和醛的 0Q 值及其保留时间预测值Table 5 0Q value of *n*-6-14 carbon saturated aldehydes and their predicted retention time

碳数 Number of carbon atoms	化合物 Compound	0Q 值 0Q values	预测值 t_R Predicted t_R (min)
6	己醛 Hexaldehyde	22.329	12.156
7	庚醛 Heptaldehyde	25.875	15.379
8	辛醛 Octyl aldehyde	29.339	18.528
9	壬醛 <i>n</i> -Nonyl aldehyde	32.803	21.677
10	癸醛 Decyl aldehyde	36.267	24.826
11	十一醛 Undecyl aldehyde	39.732	27.976
12	十二醛 Dodecyl aldehyde	43.196	31.134
13	十三醛 Tridecyl aldehyde	46.660	34.273
14	十四醛 Tetradecyl aldehyde	50.124	37.422

表 6 GC-MS NIST 谱库中香精样品的酯类化合物及其匹配度

Table 6 NIST library results of the possible esters in sample 2#

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	搜索结果 Results	匹配度 Matched-degree (%)	峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	搜索结果 Results	匹配度 Matched-degree (%)
2	23.99	辛酸乙酯 Ethyl caprylate	87	9	36.27	癸酸异戊酯 Isoamylcaprate	68
		十五酸乙酯 Ethyl pentadecanoate	80			十五酸乙酯 Ethyl pentadecanoate	98
4	28.59	三醋酸甘油酯 Glycerol triacetate	83	10	39.61	十四酸乙酯 Ethyl myristate	95
6	29.79	癸酸乙酯 Ethylcaprate	96			十一酸乙酯 Ethyl undecanoate	83
8	34.97	十二酸乙酯 Ethyl laurate	97				
		十五酸乙酯 Ethyl pentadecanoate	86				

4 结论

根据分子拓扑指数 Q 和色谱保留时间关系,建立了醛酮酯类化合物的 QSRR 模型 $t_R = {}^0QA + B$,该模型因变量、自变量具有较好的线性相关性,预测能力良好。采用 GC-MS、GC-IR 对香精样品分离分析并进行初步定性,利用所建立的 $t_R - {}^0Q$ 模型对初步定性结果辅助定性确定准确的定性结果,确立了快速、准确判定香精香气等复杂样品中未知化合物结构的分析方法。本方法中气相色谱采用的色谱柱均为 HP-VOC 柱,在其它色谱柱体系,本方法并不适用。另外,本方法的 $t_R - {}^0Q$ 模型对脂肪族饱和醛酮酯类化合物的能够准确定性,但对苯系物或不饱和化合物的定性误差较大。

References

- Pacioni G, Cerretani L, Procida G, Cichelli A. *Food Chem.*, **2014**, 146: 30 – 35
- Bonansea R I, Amé MV, Wunderlin D A. *Chemosphere*, **2013**, 90(6): 1860 – 1869
- Emond P, Mavel S, Aïdoud N, Nadal-Desbarats L, Montigny F, Bonnet-Brilhault F, Barthélémy C, Merten M, Sarda P, Laumonier F, Vourc H P, Blasco H, Andres C R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(15): 5291 – 5300
- Zhang M, Resende F L P, Moutsoglou A. *Fuel*, **2014**, 116: 358 – 369
- HUANG Jian. *Identification of 7 Kinds of BTEX in Industrial Additives by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, Jilin University Master's Thesis, **2014**
黄 鉴. 工业助剂中 7 种苯系物的顶空气相色谱-质谱定性分析, 吉林大学硕士论文, **2014**
- HUANG Ying-Feng. *Study on the Analysis of Flavor and Flavor Material for Tobacco*, Zhejiang University Master's Thesis, **2007**
黄映凤. 烟用香精香料的分析研究, 浙江大学硕士论文, **2007**
- He M, Yan J, Cao D, Liu S, Zhao C, Liang Y, Li Y, Zhang Z. *Talanta*, **2013**, 103: 116 – 122
- QUAN Mei-Ping. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, **2013**, 30(5): 2288 – 2293
权美平. 光谱实验室, **2013**, 30(5): 2288 – 2293
- Kaliszan R. *Chem. Rev.*, **2007**, 107(7): 3212 – 3246
- Héberger K. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1158(1-2): 273 – 305
- Ebrahimi-Najafabadi H, McGinitie T M, Harynuk J J. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1358: 225 – 231
- Dashtbozorgi Z, Golmohammadi H, Konoz E. *Microchem. J.*, **2013**, 106: 51 – 60
- Yan J, Cao D, Guo F, Zhang L, He M, Huang J, Xu Q, Liang Y. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1223: 118 – 125
- Ghavami R, Sepehri B. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1233: 116 – 125
- Qin L, Liu S, Chen F, Xiao Q, Wu Q. *Chemosphere*, **2013**, 90(2): 300 – 305
- CAI Pei-Dian, BAI Wei-Dong, QIAN Min. *China Condiment*, **2010**, (2): 35 – 38
蔡培钿, 白卫东, 钱 敏. 中国调味品, **2010**, (2): 35 – 38
- LIU Mei-Sen, HE Wei-Ping. *China Food Additives*, **2003**, (5): 6 – 10
刘梅森, 何唯平. 中国食品添加剂, **2003**, (5): 6 – 10
- Souza É S, Kuhnen C A, Junkes B D S, Yunes R A, Heinzen V E F. *J. Chemometr.*, **2009**, 23(5): 229 – 235
- Gupta V K, Khani H, Ahmadi-Roudi B, Mirakhorli S, Fereyduni E, Agarwal S. *Talanta*, **2011**, 83(3): 1014 – 1022

- 20 Souza É S ,Kuhnen C A ,Junkes B D S ,Yunes R A ,Heinzen V E F. *J. Mol. Graph. Model.* ,**2009** ,28(1) : 20 – 27
- 21 ZHOU Cong-Yi , NIE Chang-Ming , TIAN Wan-Fu , DAI Yi-Min , PENG Guo-Wen. *J. Instrum. Anal.* , **2007** , (6) : 802 – 807
周丛艺,聂长明,田万福,戴益民,彭国文. *分析测试学报* ,**2007** ,(6) : 802 – 807
- 22 LIU Feng-Ping , LIANG Yi-Zeng , CAO Chen-Zhong. *Chinese J. Anal. Chem.* ,**2007** ,35(2) : 227 – 232
刘凤萍,梁逸曾,曹晨忠. *分析化学* ,**2007** ,35(2) : 227 – 232
- 23 DU Xi-Hua , GU Ju-Guan. *Chinese J. Anal. Chem.* ,**2005** ,33(4) : 553 – 556
堵锡华,顾菊观. *分析化学* ,**2005** ,33(4) : 553 – 556
- 24 Junkes B D S , Amboni R D D M , Yunes R A , Heinzen V E F. *J. Brazil. Chem. Soc.* ,**2004** ,15(2) : 183 – 189
- 25 DU Xi-Hua. *Chemistry* ,**2001** ,8: 508 – 512
堵锡华. *化学通报* ,**2001** ,8: 508 – 512

Quantitative Structure–Retention Relationship Assisted Gas Chromatography–Mass Spectroscopy/Gas Chromatography–Infrared Spectroscopy for Analysis of Aldehydes , Ketones and Esters in Fragrances

HUANG Yi-Fei¹ , CAI Zan² , WU Jun-Zhang¹ , ZHOU Rong¹ , XIAO Xiao-Hua^{* 2} , LI Gong-Ke^{* 2}

¹(China Tobacco Guangdong Industrial Co , Ltd. , Guangzhou 510000 , China)

²(School of Chemistry and Chemical Engineering , SunYat-sen University , Guangzhou 510275 , China)

Abstract A fast and accurate method based on quantitative structure–retention relationship (QSRR) and gas chromatography–mass spectroscopy/gas chromatography–infrared spectroscopy (GC-MS/GC-IR) was established for analysis of aldehydes , ketones and esters in fragrances. Multiple linear regression analysis was used to establish the QSRR model , whose dependent variable and independent variable was retention time and molecular topological index 0Q , respectively. The QSRR equations were $t_R = 0.9090^0Q - 5.279$ for aldehydes and ketones , and $t_R = 0.82360^0Q - 7.422$ for ester with correlation coefficient of 0.997 , the relative errors between the predicted values and experimental values of test set were lower than 5% . Moreover , combined with the QSRR and GC-MS/GC-IR method , the retention time of aldehydes , ketones and esters in fragrances was simulated , showing the present method is a fast and accurate method for analysis of aldehydes , ketones and esters isomers in complex samples.

Keywords Quantitative structure–retention relationship; Fragrances; Aldehydes , Ketones; Esters; Gas chromatography–mass spectroscopy; Gas chromatography–infrared spectroscopy

(Received 17 April 2015; accepted 8 June 2015)