

顶空进样-气相质谱法检测芳香纺织品中挥发性成分

胡剑灿,肖敏,罗峻

(广州纤维产品检测研究院,广东广州 511447)

摘要:建立了顶空进样-气相质谱联用方法,对芳香纺织品中的挥发性成分进行检测,顶空温度为 100 °C,顶空时间为 10 min。分别对玫瑰、茉莉、桂花、薰衣草的花香样品进行了检测,试验表明该方法对样品中的挥发性物质能实现有效的分离和检测,试验方法客观简单。

关键词:顶空进样;气相质谱法;芳香纺织品;挥发性成分

中图分类号:TS107

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2018)01-0035-04

随着社会的进步、经济的飞速发展,称为人类“第二皮肤”的纺织品,已经从过去的实用型向多功能化转变,其中,具有医疗保健功能的纺织品也应运而生。研究表明,许多芳香剂具有镇静、杀菌和保健的功效,香味还可以舒缓紧张情绪、缓解压力和催人兴奋^[1-2],这些芳香药物以各种方式被应用到纺织品上,兴起了所谓的“芳香疗法”。例如,利用香味聚酯纤维制成的香味床上用品,具有树木精炼油的香味,能让使用者感到犹如置身于大森林,促进使用者安稳睡眠,被称之为“催眠商品”。芳香保健纺织品对提高产品附加值、创造经济效益,以及满足人类需求方面具有积极的意义,但同时也带来了新的问题。香精中成分复杂,往往包括十几种甚至几十种不同的化合物,加上纺织品各种染色和整理加工工艺,最终的产品是否仍含有医疗保健功效的有效成分是消费者首先会关注的问题。如果仅仅依靠嗅觉进行主观判断,测试结果往往会因人而异,带有主观成分且灵敏度低。而对于一些在香精中可能存在的限量使用的物质成分,仅仅通过嗅觉也难以进行辨别。本文拟利用顶空进样-气相质谱建立芳香纺织品挥发性物质的检验方法,以客观的方法对芳香纺织品进行分析评价。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: CDS8400 大体积顶空进样器,安捷伦 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪。

试剂: 无水乙醇(分析纯),玫瑰香精、茉莉香精、薰

衣草香精、桂花香精(广州百花香料股份有限公司,均为日化香精等级)。

1.2 芳香纺织品的制备

将玫瑰香精、茉莉香精、薰衣草香精、桂花香精分别用乙醇稀释为 0.1% 的溶液。将稀释后的香精溶液喷洒到纯棉布上,待溶剂乙醇挥发干净后得到的样品作为芳香纺织品试样。将芳香纺织品试样剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混合均匀后准确称取 1.00 g,放入大体积顶空进样器中进行测试。

1.3 仪器条件

色谱柱: HP-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 载气: He, 纯度≥99.999%, 流量为 1 ml/min; 进样口温度: 250 °C; 传输线温度: 280 °C; 离子源: EI(源温 230 °C, 电子能量 70 eV); 扫描方式: 全扫描; 扫描质量范围: 50-550 amu; 溶剂延迟: 7.5 min。

2 结果与讨论

2.1 顶空温度和顶空时间的确定

芳香剂的主要有效成分是一大批具有挥发性的化学物质,能对人体的嗅觉功能产生作用。总体来说芳香剂的化学组成十分复杂,即使是人工制备的香精也含有十几种,甚至几十种的化合物。这些化合物包括醇、酯、酮、醛等多种类型,其沸点一般在 200~300 °C 之间,大多数具有良好的挥发性。以顶空进样的方式进行进样检测,前处理简单方便,无需溶剂,大大地减少了溶剂萃取过程中可能引入的杂质和溶剂,同时顶空进样能有效地模拟挥发性物质从纺织品上挥发逸散到空气中的过程,体现芳香纺织品实际使用过程中的变化。顶空进样的温度和时间是顶空进样的两个重要参数,以加入玫瑰香型的棉布为样品,对这两个参数进行研究。

收稿日期: 2017-09-23; 修回日期: 2017-09-28

基金项目: 广州市质量技术监督局科技项目(2015kj20)

作者简介: 胡剑灿(1988-),男,工程师,硕士研究生,主要研究方向为纺织品检测, E-mail: bwhjc@126.com。

2.1.1 顶空温度

分别研究了顶空温度为 50、60、70、80、90、100、110 °C 条件下, 色谱图上色谱峰的数目变化(见图 1), 以及色谱图中面积最大的组分(保留时间 20.264 min, 检索成分为二苯醚, CAS:101-84-8)的峰面积(见图 2)。

由图 1 可知, 顶空进样色谱图峰的数目随着顶空温度的增加而增加。与温度越高, 有机物质越容易挥发的性质相符。在 50 °C 的顶空条件下, 色谱图上只有 7 个峰, 当温度为 100 °C 和 110 °C 时, 色谱图上检测到峰的数目均为 41 个, 表明样品中的芳香挥发物质基本上已被检测。

由图 2 可知, 色谱图中面积最大组分的峰面积首先随着顶空温度的增加而增加, 而当温度升高至 90 °C 后, 峰面积的增加趋于平缓。考虑到实际样品成分复杂, 为减少较高的温度对样品引起的变化, 减少其他杂质峰, 同时对芳香性物质保持较好的灵敏度, 选择 100 °C 作为试验的顶空温度。

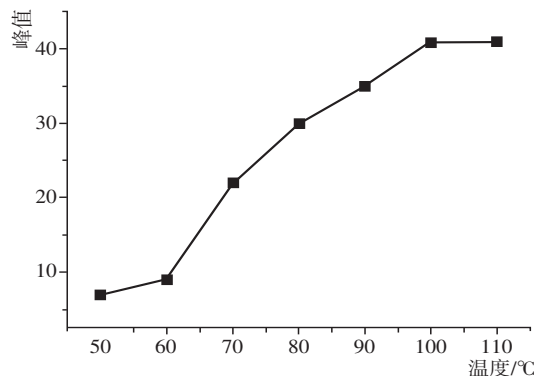


图 1 不同顶空温度下的色谱峰数目

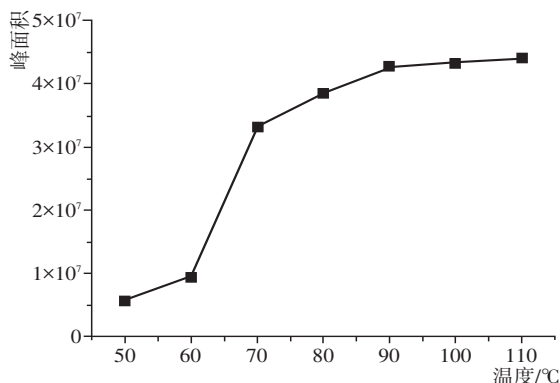


图 2 不同顶空温度下保留时间为 20.264 min 色谱峰的峰面积

2.1.2 顶空时间

针对顶空时间, 在顶空温度为 100 °C 下, 分别研究了时间为 5、7、10、15 min 条件下对试验的影响。顶空

时间的增加有利于更多的挥发性物质从样品中逸出从而被检测, 因而增加顶空时间会使对应色谱峰的面积增加(见图 3)。但是顶空时间的增加会使检测样品的总时间增加, 综合考虑, 选择 10 min 作为顶空时间。

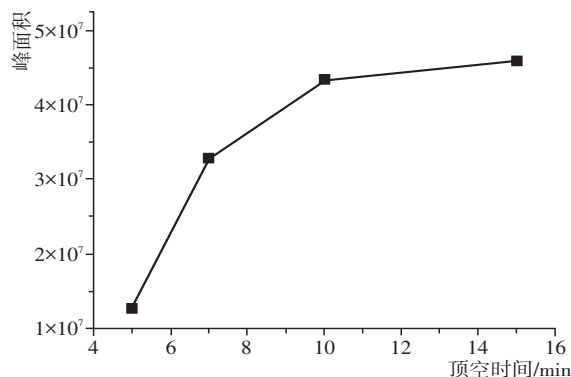


图 3 不同顶空时间下保留时间为 20.264 min 色谱峰的峰面积

2.2 芳香样品的检测结果

玫瑰、茉莉、薰衣草、桂花 4 种花香的棉布样品色谱图分别见图 4~图 7, 可知在试验的顶空和色谱条件下, 实现了对芳香纺织品中挥发性物质有效的分离和检测。利用质谱软件提供的功能, 将色谱图各组分的质谱在标准谱图库 NIST 进行检索, 结合文献进行人工谱图解析^[3-7], 对香味物质的化学成分进行大致的确认, 运用峰面积归一化法进行分析, 其中谱图的主要成分(面积百分比>1%)结果分别见表 1~表 4。由表 1~表 4 中数据可知, 芳香纺织品中的挥发性物质成分比较复杂, 不同香型的纺织品其包含的挥发性物质和比例存在着差异。利用色谱峰的差异和比例, 可以作为芳香纺织品的“指纹”, 对香型进行区分。对具有同类香型的样品谱图进行了分析, 归纳得出该类香型具有的谱峰, 进而建立不同香型的特征谱图库, 可以实现对芳香纺织品香型的客观评价。

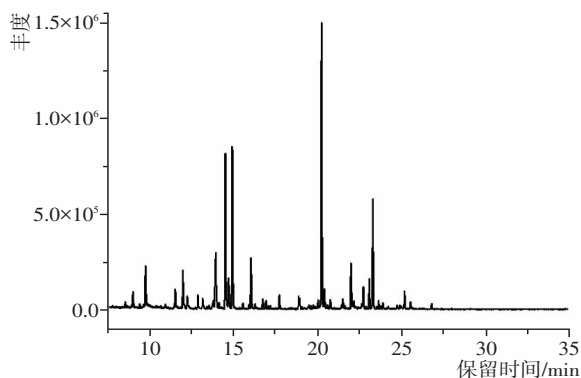


图 4 玫瑰香味样品的色谱图

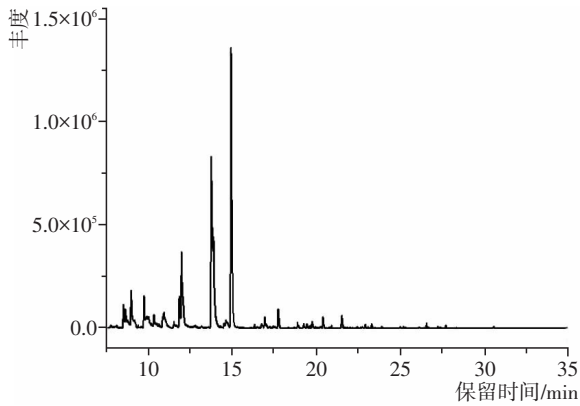


图5 茉莉香味样品的色谱图

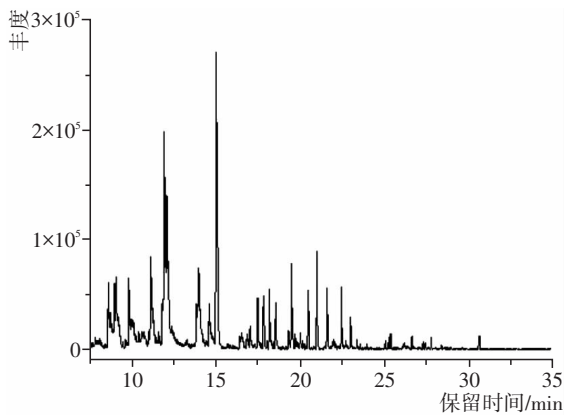


图6 桂花香味样品的色谱图

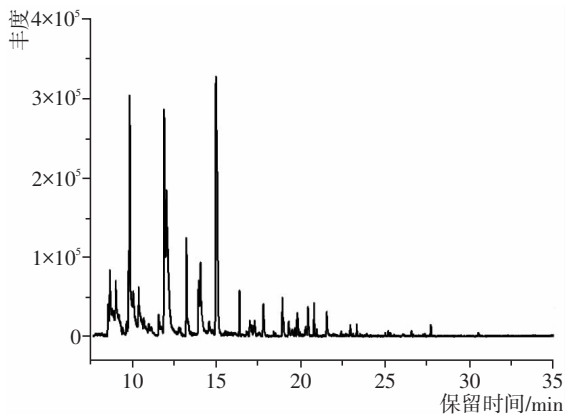


图7 薰衣草香味样品的色谱图

3 结语

以顶空进样-气相质谱联用建立了芳香纺织品挥发性物质的检验方法,研究了顶空温度和顶空时间对试验结果的影响。结果表明:最佳顶空温度 100 °C,顶空时间为 10 min,该方法能有效地对芳香纺织品中的挥发性物质进行分离和检测,可以实现对芳香纺织品客观分析评价。

表1 玫瑰香味纺织品色谱主要成分

| 保留时间/min | 检索物质 | CAS号 | 百分比含量/% |
|----------|---------------|------------|---------|
| 20.264 | 二苯醚 | 101-84-8 | 20.94 |
| 14.944 | 癸醛 | 112-31-2 | 12.15 |
| 14.531 | α -松油醇 | 10482-56-1 | 11.90 |
| 23.323 | 杜松烯 | 29350-73-0 | 7.88 |
| 13.955 | 苯甲酸乙酯 | 93-89-0 | 6.31 |
| 16.060 | 苯乙酸乙酯 | 101-97-3 | 3.84 |
| 12.007 | 壬醛 | 124-19-6 | 2.97 |
| 9.782 | 柠檬烯 | 138-86-3 | 2.87 |
| 14.728 | γ -萜品醇 | 586-81-2 | 2.55 |
| 11.553 | 萜品油烯 | 586-62-9 | 1.84 |
| 22.764 | α -兰油烯 | 69671-15-4 | 1.77 |
| 12.268 | 苯乙醇 | 60-12-8 | 1.49 |
| 25.212 | 柏木脑 | 77-53-2 | 1.38 |
| 9.024 | 正辛醛 | 124-13-0 | 1.18 |
| 17.753 | 十一醛 | 112-44-7 | 1.05 |

表2 茉莉香味纺织品色谱主要成分

| 保留时间/min | 检索物质 | CAS号 | 百分比含量/% |
|----------|--------------|----------|---------|
| 13.767 | 乙酸苄酯 | 140-11-4 | 32.82 |
| 14.946 | 癸醛 | 112-31-2 | 29.44 |
| 11.998 | 壬醛 | 124-19-6 | 10.25 |
| 9.761 | 双戊烯 | 138-86-3 | 6.13 |
| 10.882 | 苯乙酮 | 98-86-2 | 3.43 |
| 8.998 | 正辛醛 | 124-13-0 | 2.83 |
| 11.863 | 芳樟醇 | 78-70-6 | 2.43 |
| 8.657 | β -蒎烯 | 127-91-3 | 2.23 |
| 17.75 | 乙酸松油酯 | 80-26-2 | 1.97 |
| 8.542 | 甲基庚烯酮 | 110-93-0 | 1.51 |
| 21.535 | β -紫罗酮 | 79-77-6 | 1.06 |

表3 桂花香味纺织品色谱主要成分

| 保留时间/min | 检索物质 | CAS号 | 百分比含量/% |
|----------|---------------|------------|---------|
| 14.942 | 癸醛 | 112-31-2 | 20.29 |
| 11.855 | 芳樟醇 | 78-70-6 | 11.38 |
| 11.997 | 壬醛 | 124-19-6 | 11.28 |
| 13.898 | 乙酸苄酯 | 140-11-4 | 10.36 |
| 11.046 | 丙二酸二乙酯 | 105-53-3 | 7.13 |
| 8.525 | 甲基庚烯酮 | 110-93-0 | 6.4 |
| 19.427 | 鸢尾酯 | 32210-23-4 | 7.56 |
| 20.935 | α -紫罗酮 | 127-41-3 | 3.41 |
| 18.110 | 乙酸二甲基苄基原酯 | 151-05-3 | 2.89 |
| 17.757 | 十一醛 | 112-44-7 | 2.61 |
| 21.541 | 橙化基丙酮 | 3879-26-3 | 2.58 |
| 20.419 | 十二醛 | 112-54-9 | 2.52 |
| 14.521 | α -松油醇 | 98-55-5 | 2.32 |
| 11.753 | 苯甲酸甲酯 | 93-58-3 | 2.32 |
| 22.392 | β -紫罗酮 | 79-77-6 | 2.13 |
| 8.983 | 正辛醛 | 124-13-0 | 1.74 |
| 8.894 | 正己酸乙酯 | 123-66-0 | 1.49 |
| 22.938 | 十三醛 | 10486-19-8 | 1.36 |

表4 薰衣草香味纺织品色谱主要成分

| 保留时间/min | 检索物质 | CAS号 | 百分比含量/% |
|----------|-------------|------------|---------|
| 11.852 | 芳樟醇 | 78-70-6 | 26.30 |
| 14.942 | 癸醛 | 112-31-2 | 20.66 |
| 11.988 | 壬醛 | 124-19-6 | 15.53 |
| 9.805 | 桉叶油醇 | 470-82-6 | 14.62 |
| 8.631 | β -蒎烯 | 127-91-3 | 6.52 |
| 8.971 | 正辛醛 | 124-13-0 | 5.34 |
| 14.022 | 乙酸紫罗兰酯 | 58430-94-7 | 4.50 |
| 13.179 | 2-萘酮 | 76-22-2 | 4.25 |
| 10.330 | 罗勒烯 | 13877-91-3 | 3.26 |
| 9.736 | 柠檬烯 | 138-86-3 | 1.87 |
| 17.763 | 十一醛 | 112-44-7 | 1.75 |
| 8.517 | 甲基庚烯酮 | 110-93-0 | 1.33 |
| 16.344 | 甲酸芳樟酯 | 115-99-1 | 1.26 |
| 19.776 | 橙花乙酸酯 | 141-12-8 | 1.26 |
| 20.423 | 十二醛 | 112-54-9 | 1.21 |
| 21.540 | 橙化基丙酮 | 3879-26-3 | 1.08 |
| 20.779 | 异丁香烯 | 118-65-0 | 1.07 |

参考文献:

- [1] 王潮霞, 陈水林. 芳香保健纺织品的研究与应用[J]. 染整技术, 2005, 27(3):1-4.
- [2] 刘红丹, 商成杰. 芳香疗法的保健功效及其在纺织品上的应用[J]. 针织工业, 2012(9):42-44.
- [3] 朱岳麟, 王文广, 熊常健. 玫瑰香精油化学成分分析[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(9):107-111.
- [4] 孙雨安, 杜瑞, 李振兴, 等. 基于顶空固相微萃取 GC-MS 的玫瑰花挥发性成分分析[J]. 河南农业大学学报, 2014, 48(4):461-464.
- [5] 陆宁, 宛晚春, 潘冬. 茉莉花茶香气成分与品质之间关系的初步研究[J]. 食品科学, 2004, 25(6):93-97.
- [6] 廖祯妮, 黄青, 程启明, 等. 中国南方不同地区薰衣草花精油化学成分分析[J]. 热带亚热带植物学报, 2014, (4):425-430.
- [7] 徐继明, 吕金顺. 桂花精油化学成分研究[J]. 分析试验室, 2007, 26(1):37-41.

Determination of Volatile Components in Aromatic Textiles by Headspace Sampling and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HU Jian-can, XIAO Min, LUO Jun

(Guangzhou Fibre Product Testing and Research Institute, Guangzhou 511447, China)

Abstract: The method for detection of volatile components in aromatic textiles was established by headspace sampling and gas chromatography-mass spectrometry. The headspace temperature was 100 °C and headspace time was 10 min. The flower fragrance samples of rose, jasmine, osmanthus, lavender were tested, respectively. The results revealed that volatile components in samples were effectively separated and determined. The method was simple and objective.

Key words: headspace sampling; gas chromatography-mass spectrometry; aromatic textiles; volatile components

南充将建丝纺服装产业技术研究院

据南充市科学技术和知识产权局透露:根据《南充市科技成果转移转化行动方案(2016—2020年)》,南充市将以实现创新驱动转型发展为目标,着力打通科技成果转移转化通道,实施一批重大科技成果转化引导项目,建设一批科技成果转化平台,建立市场导向的科技成果转化推广体系,推动科技成果商品化、资本化、产业化。“十三五”期间,实施一批符合产业升级方向、短中期见效、投资规模与产业带动作用大的科技成果转化转移转化专项,建成功能完善、运行高效、市场化的科技成果转化体系。技术交易市场繁荣活跃,形成以企业技术创新需求为导向、以市场化交易平台为载体、以专业化服务机构为支撑的科技成果转化新格局。到2020年,启动实施省市科技成果转化项目100项;建设市级以上科技成果转化示范平台5家以

上;技术交易合同项目累计100项以上,技术交易额年递增15%以上。

依托吉利,组建南充新能源汽车产业技术研究院;依托鑫达,组建南充高分子复合材料产业技术研究院;依托南充丰富的蚕桑资源和丝纺服装产业优势,组建南充丝纺服装产业技术研究院;依托南充职业技术学院,以川渝两地高校科研院所电子信息产业研发力量为支撑,南充电子信息产业重点企业为基础,组建南充电子信息产业技术研究院;以川北医学院为主体,本地生物医药企业为基础,组建南充生物医药产业技术研究院。通过科技成果转化,改造提升传统优势产业,培育发展高新技术产业和战略性新兴产业,带动经济快速增长。

(来源:南充新闻网)