

标准物质与标准品

六种香精化合物核磁共振法纯度定值

李雪瑶^{1,2}, 张伟^{*1}, 李晓敏¹, 黄挺¹, 吴华鑫^{1,2}, 马嘉辉^{1,2}

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100029; 2. 北京化工大学 化学学院, 北京 100029)

摘要:建立了核磁共振氢谱法(¹H NMR)测定 6 种香精化合物(香豆素、香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、麦芽酚、乙基麦芽酚)纯度的定值方法。选择合适的溶剂、内标,通过测定样品的定量信号的纵向弛豫时间(T_1)来计算准确定量所需的理论弛豫时间(D_1),比较样品在不同弛豫时间下测得的实际纯度来对 D_1 进行优化的数据,实验结果显示两种 D_1 优化方法结果一致。分析样品中每个合适的定量信号所得到的定值结果并找到定值结果差异的原因。最终 6 种样品的纯度结果分别为 99.79%、99.80%、99.78%、99.82%、99.86%、99.53%,扩展不确定度($k=2$)分别为 0.16%、0.10%、0.22%、0.18%、0.14%、0.14%。其不仅适用于香豆素等香精化合物的含量测定,在弛豫时间及定量峰的确定方面也适用于其他化合物,以确保更精确的定值。

关键词:香精化合物;定量核磁共振;弛豫时间;纯度定值;内标法

中图分类号: O657.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)10-0078-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0204

Determination of Six Kinds of Fragrance Compounds by Nuclear Magnetic Resonance Li Xue-yao^{1,2}, ZHANG Wei^{*1}, LI Xiao-min¹, HUANG Ting¹, WU Hua-xin^{1,2}, MA Jia-hui^{1,2} (1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China; 2. College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A method of ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) was established for the purity determination of six kinds of fragrance compounds (coumarin, vanillin, methyl vanillin, ethyl vanillin, maltol, and ethyl maltol). Suitable solvents and internal standards were selected, and the theoretical relaxation time (D_1) required for accurate quantification was calculated by measuring the longitudinal relaxation time (T_1) of the quantification signal of samples. Comparing the purity of samples at different relaxation times to optimize the data for D_1 , the experimental results showed that the two methods of optimization of D_1 were consistent. The fixation results obtained for each of the appropriate quantitative signals were analyzed to find the reasons for the differences. The final purity results of six samples were 99.79%, 99.80%, 99.78%, 99.82%, 99.86% and 99.53%, respectively, with extended uncertainty ($k=2$) of 0.16%, 0.10%, 0.22%, 0.18%, 0.14%, and 0.14%. The method not only is suitable for determining the content of fragrance compounds such as coumarin, but also for determining relaxation time and selecting suitable quantitative peaks for other compounds to ensure a more accurate purity determination.

Key words: fragrance compounds; quantitative nuclear magnetic resonance; relaxation time; purity assessment; internal standard method

香豆素、香兰素等都是具有浓郁香气的香精,主要起增香和定香作用,并广泛用于食品工业^[1]、日用化妆品^[2]、烟草^[3]等行业。但长期或过量摄入这些物质会造成人体恶心、呕吐,甚至肝肾功能受损^[4]。我国近几年颁布实施了《GB 5009.284—2021》^[5]、《GB 2760—2014》^[6]等国家标准对这些物质的使用和测定进行了规定。目前对这几种香精化合物的测定方法主要有气相色谱法^[7]、高效液相色谱法^[8]、高效液相色谱-串联质谱法^[9]、荧光光谱法^[10]、电化学传感器^[11]等。然而核磁共振法测定香精化合物的文献目前未经报

道,因此补充核磁测定香精化合物的空白十分重要。除此之外,香豆素、香兰素、麦芽酚等香精化

收稿日期:2024-03-29;网络首发日期:2024-07-22

基金项目:国家重点研发计划基础科研条件与重大科学仪器设备研发专项项目(2022YFF0710404)。

作者简介:李雪瑶(2000-),女,河北邯郸人,硕士生,主要研究方向为核磁、液相色谱仪器分析。

通讯作者:张伟, E-mail: zhw@nim.ac.cn。

引用本文:李雪瑶,张伟,李晓敏,等.六种香精化合物核磁共振法纯度定值[J].化学试剂,2024,46(10):78-84。

化合物的纯度值结果的准确性除了与选择的方法息息相关外,还与选用的相应标准物质的纯度值及其不确定度有关,而标准物质纯度测定是量值溯源的基础^[12]。

有机纯度标准物质定值根据原理不同可分为 7 个类型:质量平衡法、定量核磁共振法、热分析法、库仑法、滴定法、密度法、分子光谱法(外标校正法)^[13]。而质量平衡法和定量核磁共振法是相对其他方法而言较为常用的两种方法。质量平衡法是通过高效液相色谱仪、顶空气相色谱仪、卡尔·费休滴定仪等仪器对样品中可能存在的有机杂质、挥发性溶剂残留、水分等物质进行含量测定并扣除^[14]。该方法的工作量较大,耗费时间长,且当未全面、准确评估样品内的杂质含量时,可能导致其测定结果与实际结果偏差较大。

定量核磁共振(qNMR)作为一种直接测定样品含量的技术,具有预处理简单、检测时间短、不破坏样品、分析简便等特点^[15,16]。该方法具有计量溯源性,通过使用有证标准物质确定待测物的纯度。一般,有证标准物质的量值可溯源至国际计量单位(SI),使用其作为定量核磁共振波谱法的内标物时,通过该方法测得待测物的纯度值也可以溯源至国际计量单位^[17]。

本文建立了核磁共振法测定香豆素、香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、麦芽酚、乙基麦芽酚共 6 种香精化合物纯度值的方法,通过选择合适溶剂、内标物质、实验参数以及分析定量峰确定最终定值结果。其中,在确定弛豫时间时,通过将不同弛豫时间下的理论纯度值和实际测得值进行对比,选择理论纯度值与实际纯度值吻合度较高的弛豫时间,双重验证保证选择了准确度较高的弛豫时间。除此之外,还重点分析了样品中每个定量峰的化学环境并选择合适的定量峰,根据不同情况确定每个样品的纯度值。该方法不仅通过核磁定量法测定了 6 种香精化合物,为之后核磁测定香精化合物提供了一个优化后的可参考实验条件,本文中采用的方法步骤也可适用于其他化合物的定值过程。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Bruker ASCEND™ 800 型核磁共振谱仪(配备 Quadruple inverse 5 mm CPQCI cryo-probehead (H-P/C/N) 四共振超低温探头 UMX2, 瑞士布鲁

克公司);XP6U 型电子天平(分度 0.000 1 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司)。

氘代丙酮(Acetone- d_6)、氘代甲醇(Methanol- d_4)(美国 Sigma-Aldrich 公司);尼泊金乙酯为国家一级标准物质(编号 GBW06120, 纯度为 99.97%, 扩展不确定度 0.05%, 中国计量科学研究院);香豆素(上海 TCI 公司);香兰素(美国 Targetmol 公司);甲基香兰素、乙基香兰素、麦芽酚(美国 Sigma-Aldrich 公司);乙基麦芽酚(上海安谱瑾世标准技术服务有限公司)。

1.2 实验条件

激发脉冲角度:30°;时间域数据点:32 k;累计采样次数(NS):16;扫描宽度(SW):12 019 Hz,弛豫延迟时间 D_1 见表 5,频域率数据点 64 k。

1.3 样品配制与计算

分别精密称取约 3~5 mg 的样品和约 2 mg 的内标(天平最小分度为 0.1 μ g),于试管中混匀,加入 0.6 mL 选用的合适氘代试剂,充分溶解后将待测溶液转移至 5 mm 的核磁管中。得到核磁谱图后进行积分计算得到相应纯度值,每种样品重复 6 次称量和测量,取平均值为最终纯度值并计算相对标准偏差。

对于样品中单个分析物化合物 ^1H NMR 谱的第 i 个信号,积分面积可表示为公式(1):

$$I_i \propto (1 - e^{-T_i/T_{1i}}) / [1 - e^{-T_i/T_{1i}}(\cos\beta)] \quad (1)$$

式中, I_i 为化合物中第 i 个信号的积分面积; β 为激发翻转角; T_{1i} 为化合物中第 i 个信号的自旋晶格弛豫时间; T_i 为弛豫时间。

对样品进行 T_1 测定以及不同弛豫时间下纯度测定,并通过公式(1)对结果进行验证,确定合适的 D_1 值。

在上述实验条件下进行信号采集,得到相应谱图,对相位和基线进行校正,测定香精化合物和尼泊金乙酯定量峰峰面积的相对比值,采用式(2)计算香精化合物(香豆素、香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、麦芽酚、乙基麦芽酚)的含量。

$$P_A = (I_s/I_{\text{std}})(n_{\text{std}}/n_s)(M_s/M_{\text{std}})(m_{\text{std}}/m_s)P_{\text{std}} \quad (2)$$

式中, P_A 为被测物纯度,%; m 为质量, g; M 为摩尔质量, g/mol; I 为共振峰积分面积; n 为定量峰对应基团氢的个数; P_{std} 为内标纯度,%; 下标 s 为待测样品; std 为内标物质。

2 结果与讨论

2.1 氢的归属

通过核磁共振法确证 6 种香精化合物的化学

结构,采用核磁 ^1H 谱进行氢的归属。6 种香精化合物氢的归属见表 1。

表 1 6 种香精化合物和尼泊金乙酯(内标)的化学结构及氢的归属

Tab.1 Chemical structure and hydrogen assignment of six fragrance compounds and ethyl paraben (internal standard)

化合物	化学式	结构式	氢的归属
香豆素	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$		C-2, δ 6.42(1H); C-3, δ 7.99(1H); C-5, δ 7.69(1H); C-6, δ 7.35(1H); C-7, δ 7.62(1H); C-8, δ 7.35(1H)
香兰素	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$		C-1, δ 9.83(1H); C-3, δ 7.43(1H); C-4, δ 7.02(1H); C-7, δ 7.43(1H); C-8, δ 3.95(3H)
甲基香兰素	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$		C-1, δ 9.86(1H); C-3, δ 7.42(1H); C-6, δ 7.15(1H); C-7, δ 7.54(1H); C-8, δ 3.89(3H); C-9, δ 3.94(3H)
乙基香兰素	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$		C-1, δ 9.81(1H); C-3, δ 7.41(1H); C-4, δ 7.04(1H); C-7, δ 7.41(1H); C-8, δ 4.20(2H); C-9, δ 1.48(3H)
麦芽酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$		C-1, δ 7.94(1H); C-2, δ 6.38(1H); C-6, δ 2.35(3H)
乙基麦芽酚	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$		C-4, δ 6.39(1H); C-5, δ 7.97(1H); C-6, δ 2.76(2H); C-7, δ 1.24(3H)
尼泊金乙酯	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$		C-3, 7, δ 7.95(2H); C-8, δ 4.36(2H); C-4, 6, δ 6.93(2H); C-6, δ 1.39(3H)

2.2 溶剂的选择

溶剂的选择需考虑:(1)不与被测物发生化学反应,且针对被测物的溶解性较好,同时要兼顾内标物质的溶解性。(2)氘代溶剂的溶剂峰不会影响香精化合物样品及内标样品的定量信号^[18]。本实验针对不同的样品分别选择氘代甲醇和氘代丙酮作为溶剂(表 5)。

2.3 内标的选择

内标的选择需考虑:(1)内标物质应该是具

有计量溯源性的有证标准物质(CRM),性质稳定且不与香精化合物发生化学反应。(2)内标物质能与香精化合物溶解于同一氘代溶剂中,有合适的特征参考峰,并且不干扰香精化合物的定量峰。(3)内标物质与待测物的相对分子质量应接近,称样量相似时定量峰强度比例较好,可减少定量误差^[19]。按照上述要求,本文选用国家一级标准物质尼泊金乙酯(EP)为内标物质。

使用有证纯度标准物质作为内标的优点包括可获得尽可能小的不确定度以及准确可靠的结果,这是因为被选取的有证标准物质其量值具有极小的不确定度和计量溯源性决定的,这在标准物质的研究和开发中非常重要。此外,有证纯度标准物质还具有良好的长期稳定性和使用方便等特点。本文中使用的 qNMR 方法,可通过内标物尼泊金乙酯将被测香精化合物的量值最终溯源到 SI 单位。样品 SI 单位的可溯源性链如图 1 所示。测量结果的可溯源性可以提供世界各地不同实验室在不同时间获得的结果的可比性。

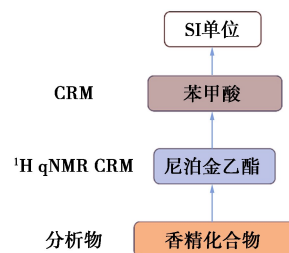


图 1 香精化合物样品测定的计量溯源链

Fig.1 Metrological traceability chains for fragrance compounds determination

2.4 仪器参数的选择

弛豫延迟时间、激发脉冲角度的选择是影响定值结果的主要仪器参数,合适的弛豫延迟时间才能保证定量峰积分的准确^[20]。

常用的弛豫时间参数优化方法为在一定的激发脉冲角度下,只改变 D_1 参数,对添加内标的样品进行定量实验。因此,本文首先采用该弛豫时间参数优化方法,即在 30° 激发脉冲角度下,在弛豫延迟时间分别设为 5、10、15、20、25、32、40、45 s 的条件下,对添加内标尼泊金乙酯的 6 种样品分别进行定量实验。

以麦芽酚为例,表 2 是在不同的弛豫延迟时间 D_1 条件下以尼泊金乙酯为内标时麦芽酚的定值结果。

表 2 麦芽酚纯度值变化表
Tab.2 Purity value change of maltol

弛豫时间/s	5	10	15	20
纯度值/%	97.84	99.10	99.50	99.72
弛豫时间/s	25	32	40	45
纯度值/%	99.86	99.85	99.88	99.87

表 2 显示,随着设定的弛豫延迟时间逐渐变大,麦芽酚(尼泊金乙酯为内标)的纯度值在规律性地变大,当弛豫时间大于等于 25 s 时,定值结果趋于稳定。

除此之外,还可以通过样品的纵向弛豫时间 T_1 来计算出样品定量所需的弛豫时间 D_1 。根据 ISO 24583:2022(E)^[17],式(1)中的 T_r 是直接影响积分面积以及影响定量信号强度偏差的关键参数,理论偏差取决于用于纯度计算的核磁信号强度的 T_r/T_1 值。

接下来对麦芽酚及尼泊金乙酯样品进行纵向弛豫时间 T_1 测定,其中麦芽酚和尼泊金乙酯对应的定量峰的最大 T_1 值分别为 6.062 及 3.976 s。当弛豫时间设定为 5、10、15、20、25、32、40、45 s 时,相应的弛豫时间为麦芽酚 T_1 值 6.062 s 的 (0.82、1.65、2.47、3.30、4.12、5.28、6.60、7.42) 倍,即麦芽酚 T_r/T_1 的值分别为 0.82、1.65、2.47、3.30、4.12、5.28、6.60、7.42。同理,尼泊金乙酯 T_r/T_1 的值分别为 1.26、2.52、3.77、5.03、6.29、8.05、10.06、11.32。

最后将其分别代入式(1)进行计算 I_x 和 I_s ,得出信号回收率 (I_x/I_s) 和偏差 ($1-I_x/I_s$)。 I_x/I_s 表示样品与内标定值相应定量峰的积分面积比值, $P(T_r, \beta)$ 为 β 激发脉冲角度下(本实验为 30° 激发脉冲角度), T_r 弛豫时间对应的理论纯度值。通过 I_x/I_s 与样品充分弛豫后测定的纯度

表 3 不同弛豫时间下的理论值与实际值

Tab.3 Theoretical and actual purity values for different relaxation times (I_x :maltol; I_s :EP)

D_1	$(I_x/I_s)/\%$	$(1-I_x/I_s)/\%$	$P(T_r, \beta)/\%$	$P_{act}/\%$
5	95.354	4.645 9	95.22	97.84
10	98.054	1.945 5	97.92	99.10
15	99.094	0.905 5	98.96	99.50
20	99.576	0.423 1	99.44	99.72
25	99.805	0.194 9	99.67	99.86
32	99.935	0.064 3	99.80	99.85
40	99.982	0.017 7	99.84	99.88
45	99.992	0.007 8	99.85	99.87

(99.86%) 的乘积得出弛豫时间变化下的理论值 $P(T_r, \beta)$, 将它与实际测得值 P_{act} 进行比较, 结果如表 3 所示。

图 2 为不同弛豫时间下由 T_1 计算得到的理论值与实际纯度定值的变化趋势对比图, 该图显示, 随着弛豫时间的增加理论计算的纯度结果和实际测量纯度值越来越接近, 直到基本重合。从实验看出在 30° 脉冲宽度下当 D_1 大于 5 倍 T_{1max} (6.062 s) 时理论计算的纯度值越来越接近实际测量结果。根据表 3 所示, 40 s 时理论偏差为 0.018%, 因此选用 40 s 弛豫时间完全能满足准确测量需求。

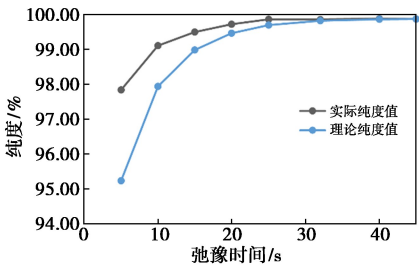


图 2 麦芽酚弛豫时间定值对比图

Fig.2 Optimization of relaxation time parameters for maltol

其他 5 种样品按照上述方法进行定值参数的优化, 最终选定的弛豫时间见表 5。

2.5 定量峰的选择

选择定量峰时尽量要选峰型较好, 偶合分裂数较少且周围既没有杂质又不会与内标峰发生干扰的峰作为定量峰。

麦芽酚样品和内标尼泊金乙酯的定量核磁氢谱见图 3。根据图 3 分析, 麦芽酚 C-1 处的信号峰与内标信号峰重叠, 不符合作为定量峰条件。以尼泊金乙酯(δ 6.93) 处的氢的信号峰作为内标定量峰, 将剩余两处峰分别积分并计算, 纯度计算结果均值见表 5。剩余两处信号峰的纯度结果相近, 因此综合两处位移的平均值来定值。具体计算方法为将每个麦芽酚样品 δ 2.35 及 δ 6.38 两

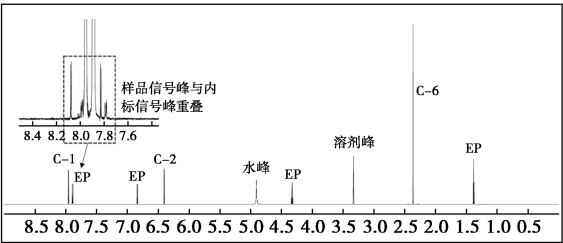


图 3 麦芽酚和尼泊金乙酯的 NMR 谱图

Fig.3 NMR spectra of maltol and EP

个位移处信号峰的纯度结果取平均值,作为该样品对应的纯度值,共测定 6 个样品,得出 6 个纯度数据,再求其平均值(最终纯度定值)及相对标准偏差。麦芽酚的纯度定值为 99.86%,相对标准偏差为 0.06%。

除样品信号峰与内标信号峰重叠的情况外,还可能会有样品信号峰包含杂质、样品与内标的卫星峰重叠等情况。图 4 为香兰素和尼泊金乙酯

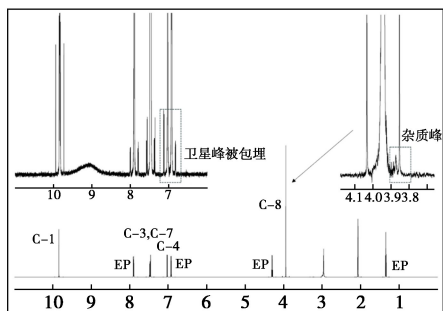


图 4 香兰素和尼泊金乙酯的 NMR 谱图

Fig.4 NMR spectra of vanillin and EP

的定量核磁氢谱,从图 4 可以看出,香兰素 C-4 处氢(δ 7.02)信号卫星峰与内标尼泊金乙酯苯环上(δ 6.93)的信号卫星峰相互重叠,不适宜作为定量峰被使用。

以尼泊金乙酯(δ 7.88)处氢的信号峰作为内标定量峰,将除 C-4 处以外的 3 处峰分别积分并计算,纯度计算结果见表 4。C-8(δ 3.95)处氢包含一个杂质,C-1(δ 9.83)处定量信号与活泼氢处的峰相距较近,因此这两处计算出的纯度值会偏高。最终选择香兰素的 C-3,7 处(δ 7.43)氢的信号作为定量峰,其纯度结果为 99.80%,相对标准偏差对 0.03%。

6 种香精化合物的定量峰选择情况、定值结果、及相对标准偏差见表 4,与麦芽酚、香兰素同理,先根据峰形、分离度等情况选择出合适的定量峰,再根据剩余的定量峰定值结果分析其中包埋杂质情况等选择合适的结果或几组数据的平均值作为不同香精化合物样品的最终定值。

表 4 6 种化合物不同化学位移处的定量值

Tab.4 Quantitative values at different chemical shifts for six compounds

化合物	化学位移	单峰定量均值/%	定量峰选择理由	纯度定值/%	相对标准偏差/%
香豆素	δ 6.42	99.82	取平均值	99.79	0.07
	δ 7.35	99.71	取平均值		
	δ 7.69	99.85	取平均值		
	δ 7.99	—	定量峰的卫星峰与内标的卫星峰信号互相包埋		
香兰素	δ 3.95	99.98	包含杂质	99.80	0.03
	δ 7.43	99.80	—		
	δ 9.83	99.92	信号峰与活泼氢峰距离较近导致结果偏大		
	δ 7.02	—	定量峰的卫星峰与内标的卫星峰信号互相包埋		
甲基香兰素	δ 3.93	99.98	包含杂质	99.78	0.10
	δ 7.15	99.76	取平均值		
	δ 7.54	99.80	取平均值		
	δ 9.86	99.77	取平均值		
乙基香兰素	δ 1.48	—	定量峰信号与内标峰信号相互重叠	99.82	0.09
	δ 4.20	99.79	取平均值		
	δ 7.04	—	定量峰信号与内标峰信号相互重叠		
	δ 7.41	99.85	取平均值		
	δ 9.86	—	信号峰与活泼氢峰相距较近		
麦芽酚	δ 2.35	99.83	取平均值	99.86	0.06
	δ 6.38	99.89	取平均值		
	δ 7.94	—	定量峰信号与内标峰信号相互重叠		
乙基麦芽酚	δ 1.24	—	定量峰信号与内标峰信号相互重叠	99.53	0.07
	δ 2.76	99.48	取平均值		
	δ 6.39	99.57	取平均值		
	δ 7.97	—	定量峰的卫星峰与内标的卫星峰信号互相包埋		

其他 4 种香精化合物的谱图见图 5。

6 种香精化合物的适用溶剂、弛豫时间以及最终定量峰见表 5。样品纯度由多个位移定量峰决定,因此表中所列 T_1 为各个定量峰纵向弛豫

时间最大值。其中每种化合物选定的弛豫时间皆为化合物和内标最大 T_1 的 6 倍以上,在不同弛豫时间纯度测定以及理论纯度计算皆满足定量要求。

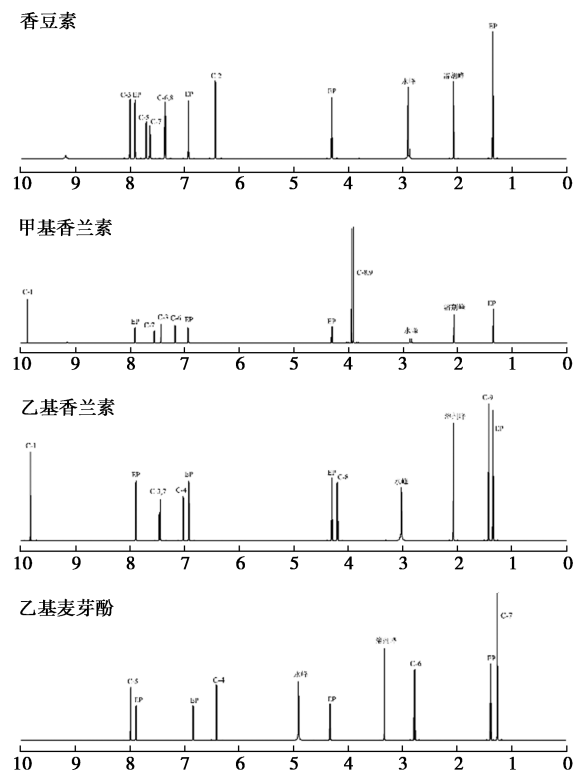


图 5 其他 4 种化合物的 NMR 谱图
Fig.5 NMR spectra of four other compounds

表 5 6 种香精化合物的实验参数						
Tab.5 Experimental parameters of six fragrance compounds						
化合物	溶剂	样品 定量峰 化学位移	尼泊金乙酯 T_1/s 定量峰的 化学位移	T_1/s	D_1/s	
香豆素	氘代丙酮	δ 6.42, δ 7.35, δ 7.69	7.344	δ 6.93	4.517	45; $6.13T_{1max}$
香兰素	氘代丙酮	δ 7.43	4.619	δ 7.88	4.863	40; $8.23T_{1max}$
甲基 香兰素	氘代丙酮	δ 7.15, δ 7.54, δ 9.86	5.131	δ 6.93	4.472	32; $6.24T_{1max}$
乙基 香兰素	氘代丙酮	δ 4.20, δ 7.41	5.029	δ 4.30	3.573	45; $8.95T_{1max}$
麦芽酚	氘代甲醇	δ 2.35, δ 6.38	6.062	δ 6.93	3.976	40; $6.60T_{1max}$
乙基 麦芽酚	氘代甲醇	δ 2.76, δ 6.39	5.380	δ 6.93	3.857	40; $7.43T_{1max}$

2.6 定值结果及不确定度

根据 JJF 1855—2020^[13] 计算核磁共振测定 6 种香精化合物纯度引入的不确定度,其定量结果及扩展不确定度 ($k=2$) 见表 6。为验证定量核磁共振法测定香精化合物的准确性,从 6 种香精化合物中抽取了 3 种化合物:香豆素、甲基香兰素、

乙基香兰素进行质量平衡法测定,其纯度结果见下表。从表中可以看出,香豆素、甲基香兰素、乙基香兰素 qNMR 方法计算的定值结果及不确定度范围可覆盖质量平衡法的测量结果,因此可验证定量核磁共振法的准确性。

表 6 6 种香精化合物 qNMR 及质量平衡法定值结果
Tab.6 Results of qNMR and mass balance legal values of six fragrance compounds

化合物	质量平衡法/ %	qNMR/ %	扩展不确定度 ($k=2$)/%
香豆素	99.93	99.79	0.16
香兰素	—	99.80	0.10
甲基香兰素	99.93	99.78	0.22
乙基香兰素	99.70	99.82	0.18
麦芽酚	—	99.86	0.14
乙基麦芽酚	—	99.53	0.14

3 结论

本文建立了一种核磁定量方法并应用于 6 种香精化合物(香豆素、香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、麦芽酚、乙基麦芽酚)的纯度定值,并对 6 种香精化合物进行结构确证以及氢的归属,通过选择合适的溶剂及内标、确定弛豫时间、选择合适的定量峰等步骤确定了有利于纯度定值的实验参数及条件,并对 6 种香精化合物进行准确定值。

在确定弛豫时间方面,不仅通过常规方法进行实验,即通过改变弛豫时间参数寻找样品纯度值逐渐稳定的规律来确定适用于定值的弛豫时间,还通过测定样品的纵向弛豫时间 (T_1),通过公式计算得出了样品在不同弛豫时间下的理论接近真值的程度情况,并与实际纯度结果进行综合分析,比较两者之间的偏差,为仅通过 T_1 值计算并选择合适的 D_1 值实验参数提供参考。

该方法不仅为香豆素、香兰素等香精化合物提供核磁实验方面的有效参考信息,填补了核磁测定此 6 种香精化合物的空白,关于实验参数的优化也适用于其他有机化合物纯度定值。

参考文献:

[1] 阳曦,冯锦聪,王继刚,等.液相色谱-串联质谱法同时测定食用植物油中 5 种香料[J].中国油脂,2023,48(2):103-107;132.
[2] PANICO A, SERIO F, BAGORDO F, et al. Skin safety and health prevention: An overview of chemicals in cosmetic products[J]. J. Prev. Med. Hyg., 2019, 60(1): E50.

- [3] 任呼博, 别振英, 蔚亦沛, 等. HPLC 法同时测定烟用添加剂中的香兰素、乙基香兰素、麦芽酚和乙基麦芽酚[J]. 分析试验室, 2014, **33**(8): 950-954.
- [4] 周瑞铮, 易华娟, 林秋风, 等. 食品中香兰素和乙基香兰素检测方法的研究进展[J]. 分析仪器, 2023, (1): 9-15.
- [5] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的测定: GB 5009.284—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021-09-07.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 国家食品安全标准食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014-12-24.
- [7] 路露, 何湘漪, 孙蕊, 等. 气相色谱法测定椰子汁或复原椰子汁中 5 种香料[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, **12**(15): 5 990-5 996.
- [8] 陈静, 段国霞, 刘丽君, 等. 高效液相色谱法快速测定乳与乳制品中 4 种香兰素类化合物[J]. 乳业科学与技术, 2020, **43**(1): 19-24.
- [9] 许博舟, 许秀丽, 国伟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定饮料中 8 种香豆素类化合物[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, **12**(19): 7 578-7 584.
- [10] ROMAN P, PAVEL M, KATARINA H, et al. Fluorescence spectroscopy as a tool for determination of coumarins by multivariate calibration[J]. *J. Fluoresc.*, 2015, **25**(2): 297-303.
- [11] CUI D W, ZHANG Y, DUAN X Y, et al. Progress in pretreatment and analytical methods of coumarins: An update since 2012——A review[J]. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2020, **51**(6): 503-526.
- [12] 王兴龙, 诸寅, 杨大进, 等. 织纹螺肉中河豚毒素基体标准物质研制及不确定度评定[J]. 分析试验室, 2023, **42**(9): 1 163-1 169.
- [13] 国家市场监督管理总局. 纯度标准物质定值计量技术规范 有机物纯度标准物质: JJF 1855—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020-09-11.
- [14] 吴雨芯, 王敏, 刘亚轩, 等. 2,4-二氯苯氧乙酸纯度标准物质定值方法及不确定度评估[J]. 化学试剂, 2022, **44**(12): 1 817-1 823.
- [15] 曾贝怡, 史丹阳, 刘兆鑫, 等. 毛细管内标定量核磁共振波谱法测定滴眼液中氧氟沙星含量[J]. 分析试验室, 2023, **42**(10): 1 324-1 331.
- [16] 黄挺, 王静羽, 张伟, 等. 近十年定量核磁共振法应用研究进展[J]. 化学试剂, 2023, **45**(6): 123-130.
- [17] ISO 24583: 2022 (E). Quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy-purity determination of organic compounds used for foods and food products-general requirements for ^1H NMR internal standard method[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2021.
- [18] 黄挺, 王静羽, 张伟, 等. 近十年定量核磁共振法应用研究进展[J]. 化学试剂, 2023, **45**(6): 123-130.
- [19] 张海霞, 贺磊, 李善金, 等. 核磁共振定量法测定培美酸甲酯绝对含量[J]. 化学试剂, 2020, **42**(8): 967-970.
- [20] 张伟, 黄亮, 徐瑞峰, 等. 8 种生物胺盐核磁共振法纯度定值[J]. 分析测试学报, 2014, **33**(8): 940-945.