

聚甘油脂肪酸酯的结构鉴定

林晓珊*, 罗辉泰, 黄芳, 梁梓洋, 周熙, 梁梓豪, 朱志鑫,
邓欣, 吴惠勤

(广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心) 广东省化学测量与应急检测技术重点实验室,
广东省中药质量安全工程技术研究中心, 广东 广州 510070)

摘要: 该文采用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)、核磁共振氢谱(^1H NMR)以及气相色谱-质谱(GC-MS)技术,对聚甘油脂肪酸酯的结构进行鉴定。样品溶解后进行FT-ICR-MS测定,根据精确分子离子数据,推测出聚甘油脂肪酸酯的基本结构以及甘油的聚合度,并采用 ^1H NMR进行了验证。将聚甘油脂肪酸酯水解后,对脂肪酸部分进行甲酯化,经正庚烷萃取,由GC-MS测定,分析脂肪酸的组成。综合以上结果最终确定了聚甘油脂肪酸酯的结构。该研究为聚合物的结构鉴定提供了一种新的思路和方法。

关键词: 傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS); 核磁共振(NMR); 气相色谱-质谱(GC-MS); 聚甘油脂肪酸酯; 结构鉴定

中图分类号: O657.7; O632 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2022)08-1185-08

Structural Identification of Polyglycerol Fatty Acid Esters

LIN Xiao-shan*, LUO Hui-tai, HUANG Fang, LIANG Zi-yang, ZHOU Xi, LIANG Zi-hao,
ZHU Zhi-xin, DENG Xin, WU Hui-qin

(Guangdong Provincial Engineering Research Center for Quality and Safety of Traditional Chinese Medicine,
Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Measurement and Emergency Test Technology,
Institute of Analysis, Guangdong Academy of Sciences(China National Analytical Center,
Guangzhou), Guangzhou 510070, China)

Abstract: A method for the structural identification of polyglycerol fatty acid esters was developed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS), nuclear magnetic resonance hydrogen (^1H NMR) spectrum and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). After the sample was dissolved, it was determined by FT-ICR-MS. According to the accurate molecular ion data, the basic structure of polyglycerol fatty acid ester and the polymerization degree of glycerol were inferred. The basic structure of polyglycerol fatty acid ester and the polymerization degree of glycerol were further verified by ^1H NMR. After hydrolysis, the fatty acid part was methylated, then extracted with *n*-heptane, and finally determined by GC-MS. Based on the above results, the structure of polyglycerol fatty acid ester was determined. This study provides a new idea and method for the structural identification of polymers.

Key words: Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS); nuclear magnetic resonance (NMR); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); polyglycerol fatty acid esters; structural identification

聚甘油脂肪酸酯(Polyglycerol fatty acid esters), 又称聚甘油酯, 是一类新型、高效和性能优良的多羟基酯类非离子型表面活性剂, 由于聚甘油酯有更多亲水性羟基, 使得其乳化性能显著优于单甘油酯; 且其亲水性随甘油聚合度的增加而增强, 亲油性随脂肪酸烷基的不同而不同。故可通过改变聚合度、脂肪酸种类及酯化度, 得到一系列不同亲水亲油平衡值(HLB值)的从亲油到亲水的不同性能的聚甘油酯产品, 以适于各种特殊用途。聚甘油酯为淡黄色油状液体或蜡状固体, 兼有亲水、亲油双重特性, 具有良好乳化、分散、湿润、稳定、起泡等多重性能。在人体代谢过程中可分解, 从而可参与代谢, 被人体利用, 具有高度安全性, 是一类高效安全添加剂, 被联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织

(WHO)推荐使用^[1-3]。同时聚甘油酯在酸性、碱性和中性环境中稳定,不易发生水解,在含盐量较高时也有很好的乳化性,可与其它乳化剂复配,具有良好协同增效作用,因而广泛应用于食品^[4-8]、日化^[9-14]、石油、纺织、涂料、塑料、农药、橡胶、医药等领域。

聚甘油脂肪酸酯中聚甘油的聚合度、脂肪酸的种类对其性能影响较大,因此对聚甘油脂肪酸酯的结构进行鉴别十分重要,但目前未见相关文献报道。

本文采用傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)、核磁共振氢谱(¹H NMR)以及气相色谱-质谱(GC-MS)技术^[15-16],对聚甘油脂肪酸酯的结构进行鉴定。样品溶解后进行FT-ICR-MS测定,根据精确分子离子数据,推测出聚甘油脂肪酸酯的基本结构以及甘油的聚合度,随后采用¹H NMR进行验证。水解后对脂肪酸部分进行甲酯化,以正庚烷萃取,经GC-MS测定,分析脂肪酸的组成。综合上述结果即可确定聚甘油脂肪酸酯的结构。该研究为聚合物的结构鉴定提供了一种新的思路和方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与样品

Bruker solarix XR 7.0T傅里叶变换离子回旋共振串联质谱仪、Bruker Avance DPX-300超导脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪(美国布鲁克公司);Agilent 6890GC/5973iMS气相色谱-质谱仪(美国安捷伦公司);赛多利斯TP-114电子天平(美国Sartorius公司);氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司)。

甲醇(色谱纯,德国Merck公司);氘代氯仿(CDCl₃, 99.80%D, 上海迈瑞尔化学技术有限公司);氢氧化钠、三氟化硼、正庚烷、氯化钠、无水硫酸钠(分析纯,广州化学试剂厂);实验用水为二次蒸馏水。

样品为白色颗粒,由某公司生产,主要可作为乳化剂、稳定剂、分散剂、增稠剂、消泡剂、品质改良剂、油脂结晶调整剂、巧克力稠度调整剂、杀菌剂。

1.2 样品前处理

FT-ICR-MS:称取粉碎后的样品约0.1 g,精密称定,置于100 mL容量瓶中,加入甲醇,超声溶解,定容至刻度,过0.45 μm滤膜,待FT-ICR-MS测定。

¹H NMR:称取粉碎后的样品约0.1 g,加入0.5 mL CDCl₃溶解后,待¹H NMR测定。

GC-MS:称取粉碎后的样品约0.1 g,精密称定,置50 mL锥形瓶中,加2%氢氧化钠的甲醇溶液2 mL,置65 °C水浴中加热回流30 min,放冷,然后加14%三氟化硼的甲醇溶液2 mL,于水浴中加热回流30 min,放冷,再加正庚烷4 mL,继续在水浴中加热回流5 min,放冷后加饱和氯化钠溶液10 mL,振摇,静置使其分层。取上层液,用水洗涤3次,每次4 mL,经无水硫酸钠干燥后作为供试品溶液,待GC-MS测定。

1.3 实验条件

1.3.1 FT-ICR-MS测试条件 离子源为双喷Jet Stream源(Dual Jet Stream ESI),以正、负离子模式分别采集样品;进样流速:2.0 μL/min;毛细管入口电压:4 500 V;毛细管出口电压:-500 V;喷雾器压力:40 kPa;干燥气温度:200 °C;干燥气流速:4 L/min;质荷比扫描范围 m/z 100~2 000。

1.3.2 ¹H NMR测试条件 以CDCl₃为溶剂,采用zg30脉冲序列,测定温度为24 °C,谱宽(SWH)6 173 Hz,弛豫延迟时间(D1)为1 s,采集时间(AQ)为5.31 s,脉冲宽度(P1)为14 μs,样品空扫次数(DS)为2次,样品扫描次数(NS)为8次。

1.3.3 GC-MS测试条件 GC条件:色谱柱:AB-INOWAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱;载气:He(99.999%);恒流,柱流速:1.0 mL/min;分流进样,分流比:10:1;进样量:1.0 μL;进样口温度:220 °C;程序升温:柱始温100 °C,以30 °C/min升至220 °C,保持10 min。

MS条件:离子源:EI源;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;色谱-质谱连接口温度:280 °C;电子能量:70 eV;电子倍增器电压:1 500 V;溶剂延迟时间:4 min;扫描方式:全扫描(SCAN);扫描范围: m/z 29~550。

1.3.4 测定方法 取上层供试品溶液1.0 μL注入GC-MS进行分析,样品经气相色谱石英毛细管柱

分离，质谱仪记录，得到 GC – MS 总离子流图。将各色谱峰相应的质谱图经计算机谱库检索及人工解析确定脂肪酸的组成及化学结构，并用面积归一化法测定其相对含量。

2 结果与讨论

2.1 FT – ICR – MS 分析

2.1.1 正离子模式 样品溶解后经 FT – ICR – MS 进样测试，正离子模式采集，得到的主要峰的质谱图见图 1，质荷比计算值与实测值的相对误差如表 1 所示。

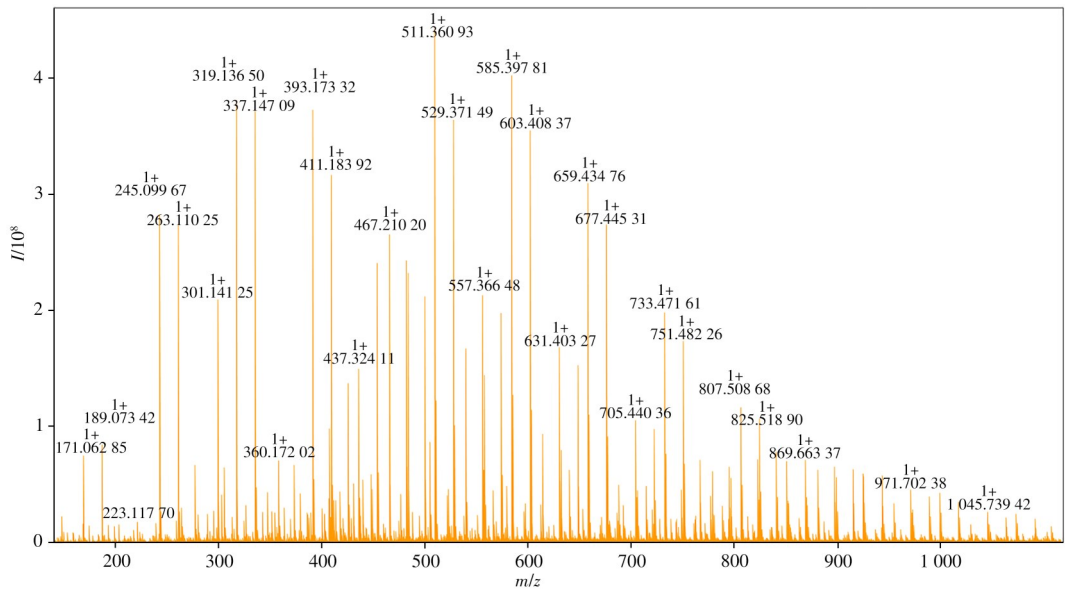


图 1 FT – ICR – MS 测试得到的样品正离子质谱图
Fig. 1 The positive ion mass spectrum of the sample obtained by FT – ICR – MS

表 1 正离子模式下质荷比计算值与实测值的相对误差

Table 1 Relative error between calculated mass-to-charge ratio and measured mass-to-charge ratio in positive ion mode					
No.	Predictive formula (预测分子式)	Calculated mass-to-charge ratio (质荷比计算值, m/z)	Measured mass-to-charge ratio (质荷比实测值, m/z)	Relative error (相对误差, ppm)	Remarks(备注)
1	$C_6H_{12}O_4$	171.063 3	171.062 9	-2.34	$[C_6H_{12}O_4+Na]^+$
2	$C_6H_{14}O_5$	189.073 9	189.073 4	-2.64	$[C_6H_{14}O_5+Na]^+$
3	$C_9H_{18}O_6$	245.100 1	245.099 7	-1.63	$[C_9H_{18}O_6+Na]^+$
4	$C_9H_{20}O_7$	263.110 7	263.110 3	-1.52	$[C_9H_{20}O_7+Na]^+$
5	$C_{12}H_{24}O_8$	319.136 9	319.136 5	-1.25	$[C_{12}H_{24}O_8+Na]^+$
6	$C_{12}H_{26}O_9$	377.147 5	377.147 1	-1.06	$[C_{12}H_{26}O_9+Na]^+$
7	$C_{15}H_{30}O_{10}$	393.173 7	393.173 3	-1.02	$[C_{15}H_{30}O_{10}+Na]^+$
8	$C_{15}H_{32}O_{11}$	411.184 2	411.183 9	-0.73	$[C_{15}H_{32}O_{11}+Na]^+$
9	$C_{18}H_{36}O_{12}$	467.210 5	467.210 2	-0.64	$[C_{18}H_{36}O_{12}+Na]^+$
10	$C_{18}H_{38}O_{13}$	485.221 0	485.220 8	-0.41	$[C_{18}H_{38}O_{13}+Na]^+$
11	$C_{24}H_{46}O_5$	437.324 3	437.324 1	-0.46	$[C_{24}H_{46}O_5+Na]^+$
12	$C_{24}H_{48}O_6$	455.334 9	455.334 7	-0.44	$[C_{24}H_{48}O_6+Na]^+$
13	$C_{25}H_{48}O_7$	483.329 8	483.329 6	-0.41	$[C_{25}H_{48}O_7+Na]^+$
14	$C_{25}H_{50}O_8$	501.340 3	501.340 2	-0.20	$[C_{25}H_{50}O_8+Na]^+$
15	$C_{27}H_{52}O_7$	511.361 1	511.360 9	-0.39	$[C_{27}H_{52}O_7+Na]^+$
16	$C_{27}H_{54}O_8$	529.371 6	529.371 5	-0.19	$[C_{27}H_{54}O_8+Na]^+$
17	$C_{28}H_{54}O_9$	557.366 6	557.366 5	-0.18	$[C_{28}H_{54}O_9+Na]^+$
18	$C_{28}H_{56}O_{10}$	575.377 1	575.377 1	0	$[C_{28}H_{56}O_{10}+Na]^+$
19	$C_{30}H_{58}O_9$	585.397 9	585.397 8	-0.17	$[C_{30}H_{58}O_9+Na]^+$
20	$C_{30}H_{60}O_{10}$	603.408 4	603.408 4	0	$[C_{30}H_{60}O_{10}+Na]^+$
21	$C_{31}H_{60}O_{11}$	631.403 3	631.403 3	0	$[C_{31}H_{60}O_{11}+Na]^+$
22	$C_{31}H_{62}O_{12}$	649.413 9	649.413 9	0	$[C_{31}H_{62}O_{12}+Na]^+$
23	$C_{33}H_{64}O_{11}$	659.434 6	659.434 8	0.30	$[C_{33}H_{64}O_{11}+Na]^+$

(续表1)

No.	Predictive formula (预测分子式)	Calculated mass-to-charge ratio (质荷比计算值, m/z)	Measured mass-to-charge ratio (质荷比实测值, m/z)	Relative error (相对误差, ppm)	Remarks(备注)
24	$C_{33}H_{66}O_{12}$	677.445 2	677.445 3	0.15	$[C_{33}H_{66}O_{12}+Na]^+$
25	$C_{34}H_{66}O_{13}$	705.440 1	705.440 4	0.43	$[C_{34}H_{66}O_{13}+Na]^+$
26	$C_{34}H_{68}O_{14}$	723.450 7	723.450 7	0	$[C_{34}H_{68}O_{14}+Na]^+$
27	$C_{36}H_{70}O_{13}$	733.471 4	733.471 6	0.27	$[C_{36}H_{70}O_{13}+Na]^+$
28	$C_{36}H_{72}O_{14}$	751.482 0	751.482 3	0.40	$[C_{36}H_{72}O_{14}+Na]^+$
29	$C_{46}H_{90}O_{11}$	841.638 1	841.638 7	0.71	$[C_{46}H_{90}O_{11}+Na]^+$
30	$C_{48}H_{92}O_{10}$	851.658 8	851.659 1	0.35	$[C_{48}H_{92}O_{10}+Na]^+$
31	$C_{48}H_{94}O_{11}$	869.669 4	869.663 4	-6.90	$[C_{48}H_{94}O_{11}+Na]^+$
32	$C_{49}H_{96}O_{13}$	915.674 9	915.675 6	0.76	$[C_{49}H_{96}O_{13}+Na]^+$
33	$C_{51}H_{98}O_{12}$	925.695 6	925.695 3	-0.32	$[C_{51}H_{98}O_{12}+Na]^+$
34	$C_{51}H_{100}O_{13}$	943.706 2	943.700 8	-5.72	$[C_{51}H_{100}O_{13}+Na]^+$

离子峰的归属:

①序号 1~10 归属为聚甘油峰, 归属如下:

质量数为 m/z 171.062 9 的离子, 可归属为二聚甘油脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_6H_{12}O_4+Na]^+$; 质量数为 m/z 189.073 4 的离子, 可归属为二聚甘油的加钠峰 $[C_6H_{14}O_5+Na]^+$; 质量数为 m/z 245.099 7 的离子, 可归属为三聚甘油脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_9H_{18}O_6+Na]^+$; 质量数为 m/z 263.110 3 的离子, 可归属为三聚甘油的加钠峰 $[C_9H_{20}O_7+Na]^+$; 质量数为 m/z 319.136 5 的离子, 可归属为四聚甘油脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{12}H_{24}O_8+Na]^+$; 质量数为 m/z 377.147 1 的离子, 可归属为四聚甘油的加钠峰 $[C_{12}H_{26}O_9+Na]^+$; 质量数为 m/z 393.173 3 的离子, 可归属为五聚甘油脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{15}H_{30}O_{10}+Na]^+$; 质量数为 m/z 411.183 9 的离子, 可归属为五聚甘油的加钠峰 $[C_{15}H_{32}O_{11}+Na]^+$; 质量数为 m/z 467.210 2 的离子, 可归属为六聚甘油脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{18}H_{36}O_{12}+Na]^+$; 质量数为 m/z 485.220 8 的离子, 可归属为六聚甘油的加钠峰 $[C_{18}H_{38}O_{13}+Na]^+$ 。

②序号 11~28 归属为聚甘油单脂肪酸酯峰, 归属如下:

质量数 m/z 437.324 1 的离子, 可归属为二聚甘油单硬脂酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{24}H_{46}O_5+Na]^+$; 质量数 m/z 455.334 7 的离子, 可归属为二聚甘油单硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{24}H_{48}O_6+Na]^+$; 质量数 m/z 483.329 6 的离子, 可归属为三聚甘油单棕榈酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{25}H_{48}O_7+Na]^+$; 质量数 m/z 501.340 2 的离子, 可归属为三聚甘油单棕榈酸酯的加钠峰 $[C_{25}H_{50}O_8+Na]^+$; 质量数 m/z 511.360 9 的离子, 可归属为三聚甘油单硬脂酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{27}H_{52}O_7+Na]^+$; 质量数 m/z 529.371 5 的离子, 可归属为三聚甘油单硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{27}H_{54}O_8+Na]^+$; 质量数 m/z 557.366 5 的离子, 可归属为四聚甘油单棕榈酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{28}H_{54}O_9+Na]^+$; 质量数 m/z 575.377 1 的离子, 可归属为四聚甘油单棕榈酸酯的加钠峰 $[C_{28}H_{56}O_{10}+Na]^+$; 质量数 m/z 585.397 8 的离子, 可归属为四聚甘油单硬脂酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{30}H_{58}O_9+Na]^+$; 质量数 m/z 603.408 4 的离子, 可归属为四聚甘油单硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{30}H_{60}O_{10}+Na]^+$; 质量数 m/z 631.403 3 的离子, 可归属为五聚甘油单棕榈酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{31}H_{60}O_{11}+Na]^+$; 质量数 m/z 649.413 9 的离子, 可归属为五聚甘油单棕榈酸酯的加钠峰 $[C_{31}H_{62}O_{12}+Na]^+$; 质量数 m/z 659.434 8 的离子, 可归属为五聚甘油单硬脂酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{33}H_{64}O_{11}+Na]^+$; 质量数 m/z 677.445 3 的离子, 可归属为五聚甘油单硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{33}H_{66}O_{12}+Na]^+$; 质量数 m/z 705.440 4 的离子, 可归属为六聚甘油单棕榈酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{34}H_{66}O_{13}+Na]^+$; 质量数 m/z 723.450 7 的离子, 可归属为六聚甘油单棕榈酸酯的加钠峰 $[C_{34}H_{68}O_{14}+Na]^+$; 质量数 m/z 733.471 6 的离子, 可归属为六聚甘油单硬脂酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{36}H_{70}O_{13}+Na]^+$; 质量数 m/z 751.482 3 的离子, 可归属为六聚甘油单硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{36}H_{72}O_{14}+Na]^+$ 。

③序号 29~34 归属为聚甘油二脂肪酸酯峰, 归属如下:

质量数 m/z 841.638 7 的离子, 可归属为四聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{46}H_{90}O_{11}+Na]^+$; 质量数 m/z 851.659 1 的离子, 可归属为四聚甘油二硬脂酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{48}H_{92}O_{10}+Na]^+$; 质量数 m/z 869.663 4 的离子, 可归属为四聚甘油二硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{48}H_{94}O_{11}+Na]^+$; 质量数 m/z 915.675 6

的离子，可归属为五聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{49}H_{96}O_{13}+Na]^+$ ；质量数 m/z 925. 695 3 的离子，可归属为五聚甘油二硬脂酸酯脱水形成的环状物的加钠峰 $[C_{51}H_{98}O_{12}+Na]^+$ ；质量数 m/z 943. 700 8 的离子，可归属为五聚甘油二硬脂酸酯的加钠峰 $[C_{51}H_{100}O_{13}+Na]^+$ 。

2. 1. 2 负离子模式 样品溶解后经 FT – ICR – MS 进样测试，负离子模式采集，得到的主要峰的质谱图见图 2，质荷比计算值与实测值的相对误差如表 2 所示。

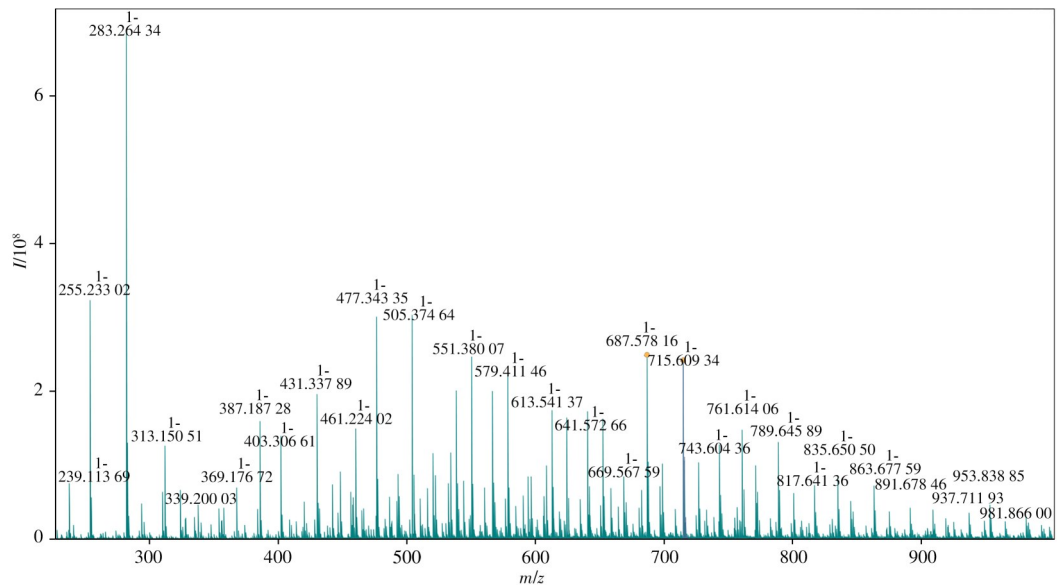


图 2 FT – ICR – MS 测试得到的样品负离子质谱图

Fig. 2 The negative ion mass spectrum of the sample obtained by FT – ICR – MS

表 2 负离子模式下质荷比计算值与实测值的相对误差

Table 2 Relative error between calculated mass-to-charge ratio and measured mass-to-charge ratio in negative ion mode

No.	Predictive formula (预测分子式)	Calculated mass-to-charge ratio (质荷比计算值, m/z)	Measured mass-to-charge ratio (质荷比实测值, m/z)	Relative error (相对误差, ppm)	Remarks(备注)
1	$C_{16}H_{32}O_2$	255. 232 4	255. 233 0	2. 35	$[C_{16}H_{32}O_2 - H]^-$
2	$C_{18}H_{36}O_2$	283. 263 7	283. 264 3	2. 12	$[C_{18}H_{36}O_2 - H]^-$
3	$C_{22}H_{44}O_6$	403. 306 0	403. 306 6	1. 49	$[C_{22}H_{44}O_6 - H]^-$
4	$C_{24}H_{48}O_6$	431. 337 3	431. 337 9	1. 39	$[C_{24}H_{48}O_6 - H]^-$
5	$C_{25}H_{50}O_8$	477. 342 7	477. 343 4	1. 47	$[C_{25}H_{50}O_8 - H]^-$
6	$C_{27}H_{54}O_8$	505. 374 0	505. 374 6	1. 19	$[C_{27}H_{54}O_8 - H]^-$
7	$C_{28}H_{56}O_{10}$	551. 379 5	551. 380 1	1. 09	$[C_{28}H_{56}O_{10} - H]^-$
8	$C_{30}H_{60}O_{10}$	579. 410 8	579. 411 5	1. 21	$[C_{30}H_{60}O_{10} - H]^-$
9	$C_{31}H_{62}O_{12}$	625. 416 3	625. 416 6	0. 48	$[C_{31}H_{62}O_{12} - H]^-$
10	$C_{33}H_{66}O_{12}$	653. 447 6	653. 448 2	0. 92	$[C_{33}H_{66}O_{12} - H]^-$
11	$C_{34}H_{68}O_{14}$	699. 453 1	699. 453 4	0. 43	$[C_{34}H_{68}O_{14} - H]^-$
12	$C_{36}H_{72}O_{14}$	727. 484 4	727. 484 9	0. 69	$[C_{36}H_{72}O_{14} - H]^-$
13	$C_{40}H_{78}O_7$	687. 577 5	687. 578 2	1. 02	$[C_{40}H_{78}O_7+OH]^-$
14	$C_{42}H_{82}O_7$	715. 608 8	715. 609 3	0. 70	$[C_{42}H_{82}O_7+OH]^-$
15	$C_{43}H_{84}O_9$	761. 614 3	761. 614 1	-0. 26	$[C_{43}H_{84}O_9+OH]^-$
16	$C_{45}H_{88}O_9$	789. 645 6	789. 645 9	0. 38	$[C_{45}H_{88}O_9+OH]^-$
17	$C_{46}H_{90}O_{11}$	835. 651 1	835. 650 5	-0. 72	$[C_{46}H_{90}O_{11}+OH]^-$
18	$C_{48}H_{94}O_{11}$	863. 682 4	863. 677 6	-5. 56	$[C_{48}H_{94}O_{11}+OH]^-$
19	$C_{49}H_{96}O_{13}$	909. 687 8	909. 686 8	-1. 10	$[C_{49}H_{96}O_{13}+OH]^-$
20	$C_{51}H_{100}O_{13}$	937. 719 1	937. 711 9	-7. 68	$[C_{51}H_{100}O_{13}+OH]^-$
21	$C_{43}H_{84}O_9$	743. 603 7	743. 604 4	0. 94	$[C_{43}H_{84}O_9 - H]^-$
22	$C_{45}H_{88}O_9$	771. 635 0	771. 635 5	0. 65	$[C_{45}H_{88}O_9 - H]^-$
23	$C_{46}H_{90}O_{11}$	817. 640 5	817. 641 4	1. 10	$[C_{46}H_{90}O_{11} - H]^-$
24	$C_{48}H_{94}O_{11}$	845. 671 8	845. 671 9	0. 12	$[C_{48}H_{94}O_{11} - H]^-$
25	$C_{51}H_{100}O_{13}$	919. 708 6	919. 705 5	-3. 37	$[C_{51}H_{100}O_{13} - H]^-$

离子峰的归属:

①序号 1~2 归属为游离脂肪酸峰, 归属如下:

质量数为 m/z 255.233 0 的离子, 可归属为棕榈酸酯的减氢峰 $[C_{16}H_{32}O_2 - H]^-$; 质量数为 m/z 283.264 3 的离子, 可归属为硬脂酸的减氢峰 $[C_{18}H_{36}O_2 - H]^-$ 。

②序号 3~12 归属为聚甘油单脂肪酸酯峰, 归属如下:

质量数 m/z 403.306 6 的离子, 可归属为二聚甘油单棕榈酸酯的减氢峰 $[C_{22}H_{44}O_6 - H]^-$; 质量数 m/z 431.337 9 的离子, 可归属为二聚甘油单硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{24}H_{48}O_6 - H]^-$; 质量数 m/z 477.343 4 的离子, 可归属为三聚甘油单棕榈酸酯的减氢峰 $[C_{25}H_{50}O_8 - H]^-$; 质量数 m/z 505.374 6 的离子, 可归属为三聚甘油单硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{27}H_{54}O_8 - H]^-$; 质量数 m/z 551.380 1 的离子, 可归属为四聚甘油单棕榈酸酯的减氢峰 $[C_{28}H_{56}O_{10} - H]^-$; 质量数 m/z 579.411 5 的离子, 可归属为四聚甘油单硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{30}H_{60}O_{10} - H]^-$; 质量数 m/z 625.416 6 的离子, 可归属为五聚甘油单棕榈酸酯的减氢峰 $[C_{31}H_{62}O_{12} - H]^-$; 质量数 m/z 653.448 2 的离子, 可归属为五聚甘油单硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{33}H_{66}O_{12} - H]^-$; 质量数 m/z 699.453 4 的离子, 可归属为六聚甘油单棕榈酸酯的减氢峰 $[C_{34}H_{68}O_{14} - H]^-$; 质量数 m/z 727.484 9 的离子, 可归属为六聚甘油单硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{36}H_{72}O_{14} - H]^-$ 。

③序号 13~25 归属为聚甘油二脂肪酸酯峰, 归属如下:

质量数 m/z 687.578 2 的离子, 可归属为二聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{40}H_{78}O_7 + OH]^-$; 质量数 m/z 715.609 3 的离子, 可归属为二聚甘油二硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{42}H_{82}O_7 + OH]^-$; 质量数 m/z 761.614 1 的离子, 可归属为三聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{43}H_{84}O_9 + OH]^-$; 质量数 m/z 789.645 9 的离子, 可归属为三聚甘油二硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{45}H_{88}O_9 + OH]^-$; 质量数 m/z 835.650 5 的离子, 可归属为四聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{46}H_{90}O_{11} + OH]^-$; 质量数 m/z 863.677 6 的离子, 可归属为四聚甘油二硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{48}H_{94}O_{11} + OH]^-$; 质量数 m/z 909.686 8 的离子, 可归属为五聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{49}H_{96}O_{13} + OH]^-$; 质量数 m/z 937.711 9 的离子, 可归属为五聚甘油二硬脂酸酯的加 OH⁻峰 $[C_{51}H_{100}O_{13} + OH]^-$; 质量数 m/z 743.604 4 的离子, 可归属为三聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{43}H_{84}O_9 - H]^-$; 质量数 m/z 771.635 5 的离子, 可归属为三聚甘油二硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{45}H_{88}O_9 - H]^-$; 质量数 m/z 817.641 4 的离子, 可归属为四聚甘油棕榈酸硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{46}H_{90}O_{11} - H]^-$; 质量数 m/z 845.671 9 的离子, 可归属为四聚甘油二硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{48}H_{94}O_{11} - H]^-$; 质量数 m/z 919.705 5 的离子, 可归属为五聚甘油二硬脂酸酯的减氢峰 $[C_{51}H_{100}O_{13} - H]^-$ 。

2.2 聚甘油脂肪酸酯的 ¹H NMR 分析

取适量样品, 以氘代氯仿溶解后, 经 ¹H NMR 测定, 结果如图 3 所示。聚甘油脂肪酸酯的 ¹H NMR 谱图具有特征性, 按 $n = A2/(a \times 5)$ ($a = A1/3$, $A1$ 为化学位移 δ 0.884 处的积分面积, 代表脂肪酸甲基的 3 个氢; $A2$ 为化学位移 δ 3.553~4.172 处的积分面积, 代表聚甘油的 2 个—CH₂ 和 1 个—CH, 共 5 个氢) 计算, 得到甘油的聚合度 n 约为 4~5, 与 FT-ICR-MS 结果相符。

2.3 聚甘油脂肪酸酯中脂肪酸组成的分析

取适量样品, 水解后对脂肪酸部分进行甲酯化, 用正庚烷萃取后, 经 GC-MS 测定, 总离子流图如图 4 所示。经人工解析并与计算机标准图谱对照, 鉴定脂肪酸的结构, 采用面积归一化法计算脂肪酸的相对含量(见表 3)。

2.4 鉴定结果

综合上述 3 种测试技术对聚甘油脂肪酸酯的结构进行鉴定, 结果显示该聚甘油脂肪酸酯中甘油的聚合度为 2~6, 以三聚、四聚为主, 有单酯、双酯, 以单酯为主, 脂肪酸为棕榈酸和硬脂酸。

3 结 论

本文采用 FT-ICR-MS、¹H NMR 及 GC-MS 技术, 对聚甘油脂肪酸酯的结构进行鉴定, 确定了甘油的聚合度、脂肪酸的组成以及酯的类型, 为聚合物的结构鉴定提供了一种新的思路和方法。

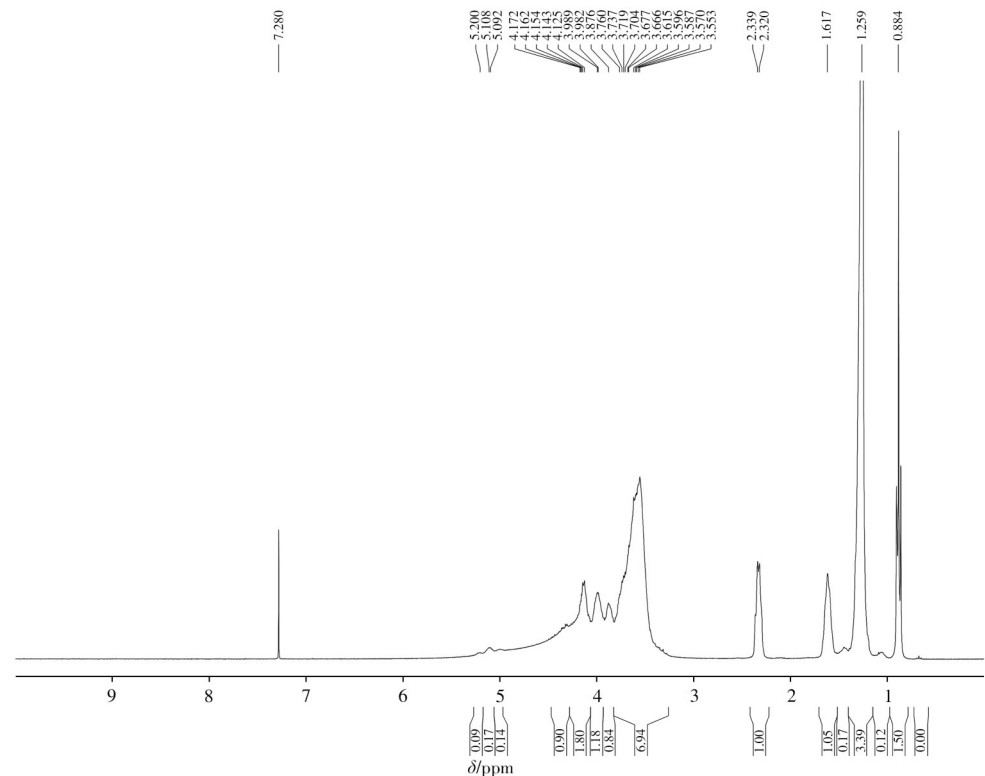


图3 聚甘油脂肪酸酯的 ¹H NMR
Fig. 3 ¹H NMR spectrum of polyglycerol fatty acid esters

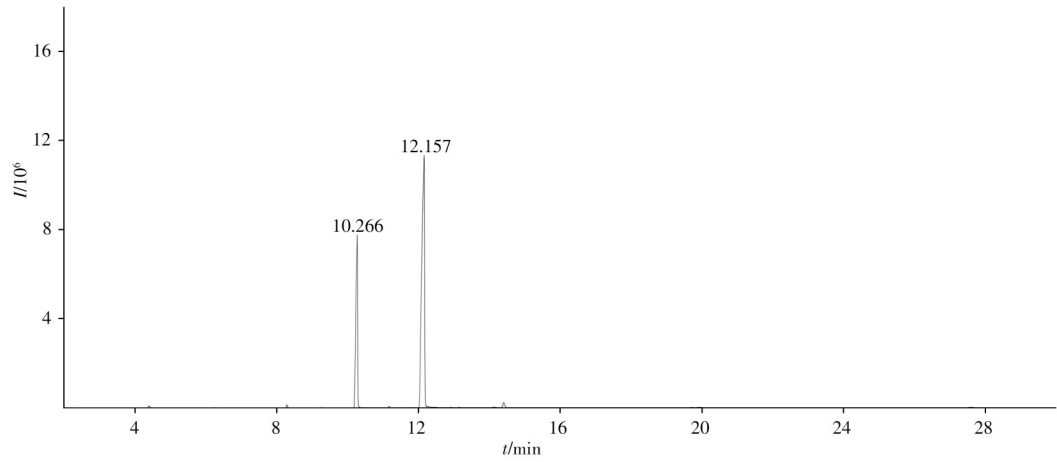


图4 聚甘油脂肪酸酯中脂肪酸组成的 GC – MS总离子流图
Fig. 4 Total ion chromatogram (TIC) of fatty acids composition in polyglycerol fatty acid esters

表3 聚甘油脂肪酸酯中的脂肪酸组成及其相对含量

Table 3 Composition and relative content of fatty acids in polyglycerol fatty acid esters

Retention time(min)	Component	Molecular	Molecular weight	Relative content(%)
10. 266	Palmitic acid(棕榈酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	29. 6
12. 157	Stearic acid(硬脂酸)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	70. 4

参考文献：

[1] Huang Y, Deng Z Y, Hu J N. *Food Ind.* (黄瑶, 邓泽元, 胡蒋宁. 食品工业), **2017**, 38(12): 244 – 248.

[2] Zhu A D, Jiang C P. *China Clean. Ind.* (朱爱娣, 姜春鹏. 中国洗涤用品工业), **2019**, (10): 41 – 45.

[3] Chen J H, Deng H, Lin N M, Li C M, Liu D H, Liu Q. *Guangdong Chem. Ind.* (陈剑晖, 邓慧, 林娜妹, 李传茂, 刘德海, 刘强. 广东化工), **2018**, 45(14): 99 – 100, 92.

[4] Chen M Y, Lu F H, Long J F. *Chem. Eng. Equip.* (陈满英, 路风辉, 龙洁芳. 化学工程与装备), **2021**, (6): 238 – 239.

[5] Sang X C, Lei D, Ma X J. *Food Res. Dev.* (桑学财, 雷朵, 马晓军. 食品研究与开发), **2021**, 42(2): 142 – 147.

- [6] Xu B C, Zhang J Y, Zhang G J, Chen F L, Zhao F F. *J. Food Sci. Technol.* (徐宝财, 张洁颖, 张桂菊, 陈芳莉, 赵飞飞. 食品科学技术学报), **2019**, 37(5): 1–6, 41.
- [7] Yang J L. *Mod. Food*(杨君丽. 现代食品), **2019**, (9): 105–108.
- [8] Liu Y L, Lin J, Li Y L. *Beverage Ind.* (刘一郎, 林静, 李雅丽. 饮料工业), **2018**, 21(4): 7–10.
- [9] Hu M J, Xu H J. *China Surfactant Deterg. Cosmet.* (呼酩杰, 许虎君. 日用化学工业), **2020**, 50(5): 319–324.
- [10] Liu X Q, Liu Y H, Chen Y Y, Jiang L G. *China Surfactant Deterg. Cosmet.* (刘晓青, 刘宇航, 陈玉燕, 蒋丽刚. 日用化学工业), **2020**, 50(2): 118–123.
- [11] Zhou Z M, Chen H L. *China Surfactant Deterg. Cosmet.* (周铮鸣, 陈洪龄. 日用化学工业), **2017**, 47(7): 384–388, 393.
- [12] Li G, Cheng H N, Jiang C P. *Deterg. Cosmet.* (李岗, 成浩楠, 姜春鹏. 日用化学品科学), **2021**, 44(4): 41–43, 48.
- [13] Luo L, Li W F, Rao G, Ge X W, Xia Y P. *Guangdong Chem. Ind.* (罗利, 李文锋, 饶刚, 葛先卫, 夏亚平. 广东化工), **2018**, 45(16): 66–68, 92.
- [14] Shen J, Xiao X F, Hu M J, Lin L L. *China Clean. Ind.* (沈俊, 肖小峰, 呼酩杰, 林良良. 中国洗涤用品工业), **2020**, (8): 28–34.
- [15] Lin X S, Huang X L, Wu H Q, Huang F, Ma Y F. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (林晓珊, 黄晓兰, 吴惠勤, 黄芳, 马叶芬. 质谱学报), **2009**, 30(3): 171–174.
- [16] Wu H Q, Huang X L, Lin X S, Huang F, Zhu Z X, Ma Y F. *Chin. J. Anal. Chem.* (吴惠勤, 黄晓兰, 林晓珊, 黄芳, 朱志鑫, 马叶芬. 分析化学), **2007**, (7): 998–1003.

(责任编辑: 盛文彦)

(上接第1184页)

- [13] Yu H X, Xu H T, Ma Q, Lü J, Zhang J, Yue Y, Zhao Y L, Xiao X Z. *Chin. Tob. Sci.* (于宏晓, 徐海涛, 马强, 吕健, 张晋, 岳勇, 赵曰利, 肖协忠. 中国烟草科学), **2012**, 33(4): 51–54.
- [14] Chen Y H, Gong M X, Zhang C, Song Y F, Yu P. *China J. Chin. Mater. Med.* (陈云华, 龚慕辛, 张超, 宋亚芳, 于萍. 中国中药杂志), **2010**, 35(19): 2565–2567.
- [15] Yang Y, Li S G, Chen L, Tian H Y, Ye W C, Jiang R W. *China Pharm.* (杨茵, 李硕果, 陈琳, 田海妍, 叶文才, 江仁望. 中国药房), **2013**, 24(11): 1018–1020.
- [16] Yu M X, Shen Z X, Ni J, Liu X, Zhou Y M. *Chin. J. New Drugs*(余美霞, 沈振新, 倪健, 刘迅, 周咏明. 中国新药杂志), **2015**, 24(12): 1374–1381.

(责任编辑: 丁 岩)