低分辨 GC/MS 结合谱库检索与 MassWorks 精确质量分子式解析技术鉴定香精中的未知希夫碱

冯涛[1]，金秀娇[2]，李斌[3]，欧阳伟民[3]
(1.上海应用技术大学，上海，201408；
2.浙江宋朝臻选香氛有限公司，浙江杭州 310000；
3.北京绿绵科技有限公司，北京，10080）
DOI:10.61369/CDCST.2026030002

摘　　要：采用低分辨气相色谱 – 质谱联用仪（Gas Chromatography–Mass Spectrometry，GC–MS）搭配香精香料专用谱库检索，结合 MassWorks 精确质量分子式解析技术，对蓝风铃香精原液中 NIST（美国国家标准与技术研究院，National Institute of Standards and Technology）谱库无法定性的未知组分开展鉴定。经香精香料谱库检索初筛锁定甜瓜醛与邻氨基苯甲酸甲酯脱水缩合的希夫碱为疑似物，依托精确质量与碎片离子分子式解析明确其结构分子式，再通过原料缩合合成试验比对色谱保留时间与质谱图谱，完成化合物确证。该方法可在常规低分辨气质设备上实现香精未知希夫碱的精准定性，适用于多领域香精未知物鉴定。


冯涛

关 键 词：GC/MS；希夫碱；MassWorks；香精香料谱库；未知物鉴定

作者简介：冯涛，上海应用技术大学香料香精化妆品学部教授，博士生导师，中国食品科学技术学会食品风味化学专业委员会委员，中国茶学学会茶饮茶食专委会委员，中国标准化协同创新平台产品感官质量标准化技术专家委员会委员，中国日用化工协会调香师培训基地主任。E–mail：fengtao@sit.edu.cn。

日化香精是洗涤剂、护肤产品、香水等日化产品的核心功能性配料，香气品质直接决定终端产品的市场竞争力[1-2]。日化香精一般由数十种乃至上百种香料原料复配制备，除醛、酯、醇、萜类常规基础香料外，还含有天然植物提取物，以及原料在储存、调配环节经缩合、氧化等化学反应生成的衍生产物。

希夫碱是醛类与伯胺类香料脱水缩合生成的亚胺衍生物，该类衍生物阈值低、留香持久、香气层次丰富，是香精特征香气的关键贡献组分，广泛存在于花香、果香类调配香精体系中。但希夫碱多为人工复配过程原位生成的次级产物，无市售标准品，且分子结构普遍复杂、同分异构体繁多；现有常规低分辨 GC-MS 仅依靠 NIST 通用质谱库匹配定性，存在明显技术局限：一是通用谱库针对香料缩合衍生物收录量极低，绝大多数香精希夫碱无标准质谱图，匹配分数偏低无法锁定目标物；二是低分辨质谱仅能提供整数相对分子质量，无法区分元素组成相近的同分分子式，碎片离子无精确质量佐证易出现误判；三是缺少合成对照验证流程，单一谱库检索结果严谨性不足，大量具备应用价值的希夫碱香料难以被精准定性、发掘利用。

现阶段国内香精未知物定性研究主要依靠单一谱库匹配检索做定性[3-5]，缺少检索结果验证步骤，导致化合物结构确证严谨性不足，容易被错判或无法定性。文章以浙江宋朝臻选香氛有限公司提供的蓝风铃香精原液中 NIST 谱库无法匹配的未知色谱峰为研究对象，探究香精香料专用质谱谱库与 MassWorks 精确质量分子式解析技术[6-7]的联用效果，辅以化学合成验证建立标准化未知物鉴定流程，为日化香精精细化成分剖析提供可落地的技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

GC-MS 联用仪（Agilent 7890B-5977，美国安捷伦公司），配备 EI 离子源（70 eV）和 NIST23 谱库（美国国家标准与技术研究院）；毛细管色谱柱（HP-5MS UI，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm，美国安捷伦公司）；电子天平（梅特勒 -托利多 AL204，精度 0.1 mg）；恒温磁力搅拌器（上海司乐仪器有限公司）。

1.1.2 数据处理软件

GC-Analyzer™数据分析软件（Version 4.8，荷兰 MsMetrix 公司），搭载 Frag. & Flav. GC/MS Lib 香精香料专用谱库，收录 9100 个天然香料、合成单体、香料缩合衍生物（含醛胺缩合希夫碱、缩醛、内酯等次级反应产物）的标准 EI 质谱图，其中不少于 6000 化合物未被收录在 NIST23 谱库中。

中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 5　2026/9/29 15:32:23

MassWorks精确质量及分子式测定软件（版本V7.0，美国Cerno Bioscience公司）。

1.1.3 试剂

甜瓜醛（CAS 106-72-9，纯度≥98%，上海麦克林生化科技股份有限公司）；邻氨基苯甲酸甲酯（CAS 134-20-3，纯度≥99%，上海麦克林生化科技有限公司）；无水乙醇（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）。

1.2 样品与分析条件

1.2.1 样品

待测样品为浙江宋朝臻选香氛有限公司提供的蓝风铃香精原液，无需前处理，可直接进样分析。

1.2.2 色谱条件

载气：高纯氦气（纯度≥99.999%），流速1.5 mL/min，恒流模式；进样口温度：280 ℃；进样方式：分流进样，分流比10 ∶ 1；进样量：1 μL；程序升温：初始温度50 ℃，保持5 min，以10 ℃/min速率升至280 ℃，保持3 min；传输线温度：250 ℃。

1.2.3 质谱条件

离子源：EI源，电子能量70 eV；离子源温度：230 ℃；四级杆温度：150 ℃；扫描范围：*m/z* 30~450；溶剂延迟：2 min；扫描方式：全扫描模式（采样阈值为80）和轮廓图扫描（采样阈值为0，并在Timed Events设置中，于36和36.5min开启、关闭EI calibrate Valve，采集全氟三丁胺（PFTBA）调谐液数据）。

1.3 希夫碱合成

于50 mL圆底烧瓶中投入0.01 mol甜瓜醛、0.0105 mol邻氨基苯甲酸甲酯，加入20 mL无水乙醇作溶剂，添加2 g活化4A分子筛除水，90 ℃恒温搅拌4h进行缩合反应[8]。反应结束后取上清液。

1.4 数据处理

采用GC-Analyzer软件对全扫描原始数据进行质谱解卷积，剥离共流出干扰峰，获取单一组分纯净质谱图并开展谱库检索；利用MassWorks软件处理轮廓扫描数据，以PFTBA标准离子完成同位素峰形、质量轴双重校正，对分子离子、特征碎片离子开展CLIPS分子式检索，匹配最优元素组成。

2 结果与讨论

2.1 未知峰的谱库检索分析

样品总离子流色谱图如图1（上）所示，保留时间23.680 min处存在一处未知色谱峰，经GC-Analyzer软件解卷积处理证实该峰为单一纯净组分，解卷积质谱图见图1（下）。结合该质谱图中的特征离子与氮规则，判定 *m/z* 273为分子离子峰，表明该化合物含氮元素。

采用NIST23通用谱库检索无有效匹配结果，最优候选物正匹配度仅660、反匹配度774，说明该组分未被收录于NIST数据库。

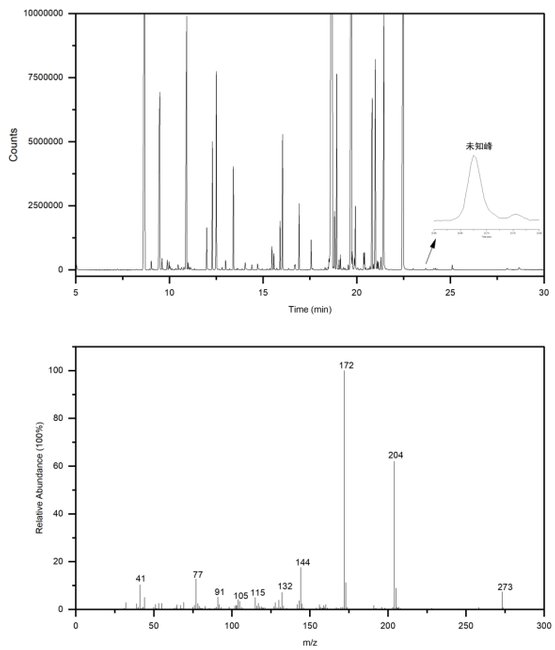


图1 样品GC/MS总离子流图（上）及
23.680 min未知峰的解卷积质谱图（下）

更换谱库为Frag.&Flav香精香料专用谱库重新检索，候选结果如表1所示。排名前两位候选化合物匹配分数一致，正匹配93%、反匹配98%，较第三名候选物高出约10%，锁定为目标疑似物。两种候选物的化学名称分别标注为MELONAL/METHYL ANTHRANILATE SCHIFF'S BASE（B:1,2）、MELONAL/METHYL ANTHRANILATE SCHIFF'S BASE（A:2,2），二者为甜瓜醛（MELONAL或2,6-Dimethylhept-5-enal）与邻氨基苯甲酸甲酯（methyl 2-anthranilate）缩合生成的同种希夫碱（反应式见图2），化学名称为(E)-methyl 2-(2,6-dimethylhept-5-enylideneamino) benzoate，相对分子质量 *MW*=273，分子式为 $C_{17}H_{23}NO_2$。仅依靠单一谱库的匹配结果还无法最终定性，需借助精确质量数据进一步验证。

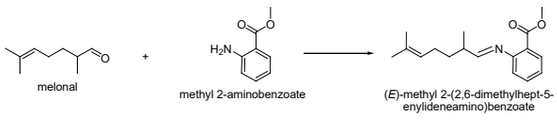


图2 甜瓜醛与邻氨基苯甲酸甲酯的缩合反应

中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 6 2026/9/29 15:32:23

表1 Frag. & Flav谱库检索候选结果

排序	名称	分子式	相对分子质量	CAS号	匹配度（正/反）
1	MELONAL/ME ANTHRANILATE SCHIFF'S BASE (B:1,2)	/	/	/	93/98
2	MELONAL/ME ANTHRANILATE SCHIFF'S BASE (A:2,2)	/	/	/	93/98
3	2-methyl pentanal/methyl anthranilate imine	$C_{14}H_{19}NO_2$	233	50607-64-2	82/87
4	2-methyl pentanal/methyl anthranilate imine	$C_{14}H_{19}NO_2$	233	50607-64-2	82/87
5	2-methyl pentanal/methyl anthranilate imine	$C_{14}H_{19}NO_2$	233	50607-64-2	82/88
6	MEVANTRAAL	$C_{14}H_{19}NO_2$	233	/	78/84
7	2-methyl pentanal/methyl anthranilate imine	$C_{14}H_{19}NO_2$	233	50607-64-2	78/84
8	hydroxycitronellal/methyl anthranilate imine	$C_{18}H_{27}NO_3$	305	89-43-0	70/76
9	7-methyloctanalethyl anthranilate imine	$C_{17}H_{25}NO_2$	275	67801-42-7	69/75
10	NAAME	$C_{17}H_{25}NO_2$	275	67801-42-7	68/73

2.2 分子离子的分子式验证

以PFTBA的碎片离子$C_3F_5^+$、$C_3F_7^+$、$C_4F_9^+$、$C_5F_{10}N^+$为校准离子，在MassWorks软件中完成质谱数据的质量轴与同位素峰形校正，随后对分子离子 *m/z* 273 做 CLIPS 分子式检索。该离子实测精确质量为273.1335，限定组成元素C、H、N、O，质量偏差 ±50 mDa，共得到 19 个候选分子式。

图3显示了排名前三候选分子式的理论同位素谱图与样品校正质谱重叠对比：排名第一的分子式$C_{17}H_{23}NO_2$，同位素谱图准确度为98.85%，理论谱图与校正谱图重合度最优。第2名的分子式$C_{18}H_{15}N_3$，因碳原子数偏高，在A+1峰处的理论丰度比样品略高；同理，第三名的分子式$C_{16}H_{19}NO_3$，碳原子数偏少，在A+1处的理论丰度比样品实测偏低。综合同位素匹配度，确定目标未知物分子式为$C_{17}H_{23}NO_2$。

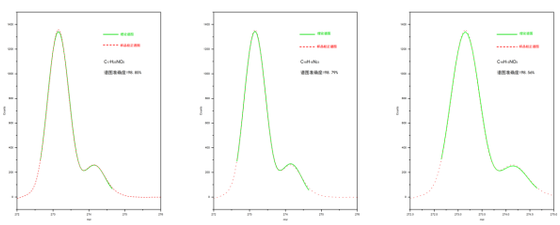


图3 *m/z* 273排序前3的分子式的理论谱图与样品校正谱图的重叠对比

2.3 结构式与特征碎片离子的验证

选取 *m/z* 204、172、144、132、115、105、91、77 共8个主要特征碎片离子，采用与分子离子相同的校正流程测定各离子精确质量与对应分子式，结果见表2。

表2 主要特征碎片离子的分子式

序号	碎片离子 *m/z*	分子式	精确质量	质量偏差（mDa）	谱图准确度（%）	不饱和度
1	204	$C_{12}H_{14}O_2N$	204.0905	-11.41	98.34	6.5
2	172	$C_{11}H_{10}ON$	172.0745	-1.19	99.33	7.5
3	144	$C_{10}H_{10}N$	144.1000	19.22	98.33	6.5
4	132	C_8H_6ON	132.0117	-32.69	98.13	6.5
5	115	C_8H_5N	115.0411	-0.55	96.29	7
6	105	C_7H_5O	104.9842	-49.29	93.14	5.5
7	91	C_7H_7	91.0470	-7.22	92.66	4.5
8	77	C_6H_5	77.0400	1.42	97.91	4.5

根据表2中各个碎片离子的分子式元素组成及差异，可以对该未知物可能的结构式以及含有的官能团进行推导：

（1）离子 *m/z* 77的分子式为$C_6H_5^+$，不饱和度为4.5，表明未知物分子结构中含有苯环；

（2）离子 *m/z* 105的分子式$C_7H_5O^+$比 *m/z* 77在苯环上多一个羰基（C=O）；

（3）离子 *m/z* 132的分子式$C_8H_6ON^+$比 *m/z* 105在多出1个C原子和1个氮原子，这表明未知物分子结构中应含有C=N亚胺键；

（4）样品谱图中还存在着低丰度的两个关键碎片离子，*m/z* 258和 *m/z* 226，根据它们与分子离子 *m/z* 273的质量数差值，可以确定为依次脱去一个甲基CH_3和一个羟基OH而产生；

（5）离子 *m/z* 204的分子式比 *m/z* 172多出1个CH_4O，推断应为脱去CH_3-OH；离子 *m/z* 144推断为 *m/z* 172脱去CO裂解生成；

（6）综合1-5的推导，可以推断该未知物分子结构存在苯甲酸甲酯的骨架，且苯环上还连接着亚胺键C=N；

（7）离子 *m/z* 172的分子式比 *m/z* 132多出$C_3H_4^+$，最大的可能性是$C_3H_4^+$与苯环上的C=N键连接；

（8）分子离子 *m/z* 273可以脱掉$C_5H_9^+$的碎片，这意味着分子结构中存在一个较长的烯烃碳链，可能是$C_5H_9^+$的与前述的$C_3H_4^+$同属于同一个碳链。

综合碎片离子的分子式及裂解规律、核心碳骨架与特征官能团，与目标希夫碱 (E)-methyl 2-(2,6-dimethylhept-5-enylideneamino)benzoate的分子骨架高度一致。图4 列出了检测得到的主要特征离子及其对应的裂解途径。

中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 7 2026/9/29 15:32:24

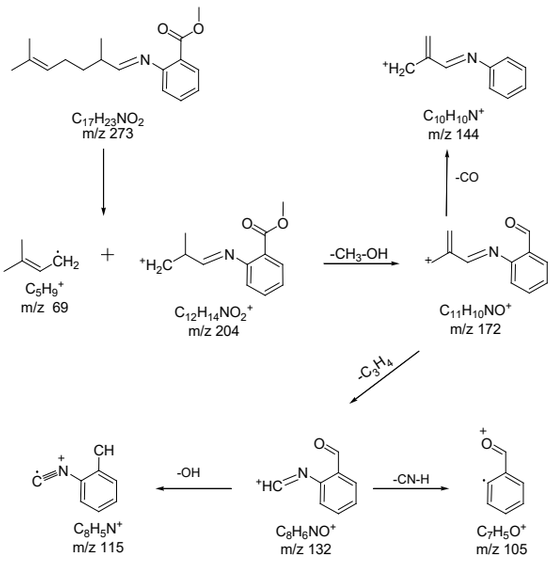


图4 主要特征碎片离子的分子式及碎裂路径

2.3 化学合成验证

按照 2.3 合成实验方案制备甜瓜醛 - 邻氨基苯甲酸甲酯希夫碱粗产物，相同 GC-MS 条件进样分析：合成产物的色谱保留时间与蓝风铃香精原液未知峰完全重合；合成产物与原液未知物全扫描质谱对比见图 5，*m/z* 41、77、115、144、172、204、273 全部特征离子丰度比例高度一致，无额外杂峰干扰，最终完成该未知希夫碱的完整定性确证。

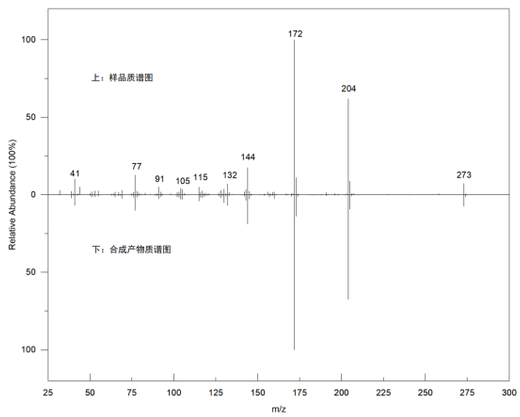


图5 合成产物与未知物的质谱图对比

2.4 香精香料未知物鉴定的思路

综上所述，建立低分辨率 GC/MS 对香精香料中未知化合物进行鉴定的一般流程，见图6。针对香精希夫碱等谱库收录缺失的化合物，采用 “专用香料谱库初筛 + MassWorks 精确质量和分子式交叉验证 + 合成标准品对照确证” 三级定性逻辑。

对于谱库检索给出的疑似候选结果，借助 MassWorks 软件对 EI 谱图中的分子离子或相关碎片离子进行深入分析，进而推测化合物的可能结构和主要官能团，为谱库检索结果提供交叉验证来提高鉴定结果的准确性。

若谱库疑似候选结果的 EI 质谱图与推测结果不存在明显矛盾，则可认为该谱库给出的结果具有一定程度的可靠性。即使谱库中未收录的化合物，在 MassWorks 软件的帮助下，也可以通过对所有感兴趣离子的分子式的准确测定，结合 EI-MS 碎裂规律，也可最大程度上帮助分析出可能的结构式和主要官能团；在此基础上，综合可获取的多方面的信息，包括但不限于已知的主要成分、其他检测到的化合物、样品制造过程中使用的原料、化学制造商产品目录中记载的化合物、通过网络搜索各类数据库（Pumchem、Chemspider等）中收录的化合物获取的相关化合物信息等，筛选出与推断结构相近的化合物做进一步的验证。最后通过购买标准品或化学合成，并确保在 GC/MS 分析中的保留时间与质谱图均一致的情形下，那么所得到的鉴定结果将具有更高的可靠性。

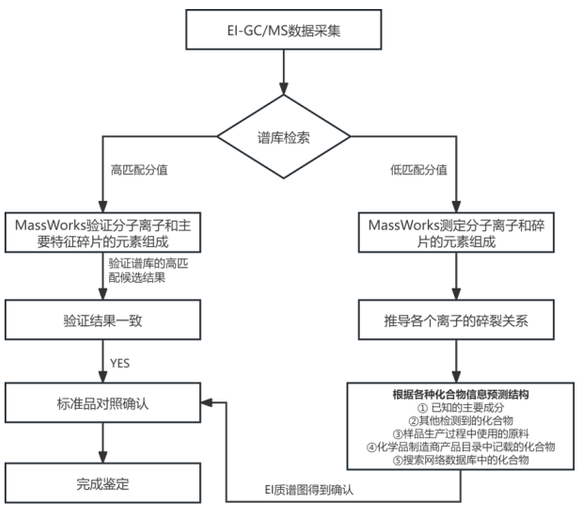


图6 四极杆 GC/MS 的化合物定性流程

3 结论

本研究依托香精香料专用质谱谱库联合 MassWorks 精确质量分子式解析技术，成功将蓝风铃香精中未知组分定性为 (E)-methyl 2-(2,6-dimethylhept-5-enylideneamino)benzoate，人工合成对照试验佐证鉴定结果可靠。整套鉴定方法解决香精行业未知化合物难以定性的痛点，具备三大应用优势：（1）专用香料谱库弥补 NIST 通用数据库收录短板，搭配 MassWorks 精确分子式核验，解决单一谱库无法定性的行业难题；（2）无需购置高分辨质谱设备，在常规低分辨四

中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 8 2026/9/29 15:32:24

极杆 GC-MS 仪器上可完成未知物分子式精准解析，适配绝大多数中小型香精检测实验室；（3）方法通用性强，可复现，可拓展应用于日化花香 / 果香香精、食用香精、烟草香精等多品类样品剖析，为国内香精逆向成分解析提供标准化实操方案，助力香精分析行业技术规范化升级。

参考文献

[1]张咪,仲倩蕊. 家居香氛的发展现状[J].中国洗涤用品工业,2021,8: 47−50.

[2]寇兴然,刘江. 香料香精的情绪与神经调控功效研究进展[J]. 食品科学技术学报,2026,44 (1): 19−31.

[3] 车宗伶. 气相色谱－质谱联用 (GC/MS)技术对香精香料分析的经验探讨 [J]. 香料香精化妆品,2010,5:33−38.

[4] 康雪梅,李桂华,祝品,等. GC/MS联用法测定煎炸油中挥发性组分 [J]. 中国粮油学报,2016,31,9:136−1406.

[5] 黎贵卿,刘炜祺,江燕,等. 不同虫漏沉香香气成分 HS−SPME−GC−MS 分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2025,37(6):1123−1137.

[5] 洪小雨,郭玉华. 黑毛组6种石斛兰花香气成分的 GC−MS分析 [J]. 分子植物育种,2026,24 (9):3029−3039.

[6] 汪聪慧, 欧阳伟民, 蒋超. 有机质谱解析导论 [M]. 北京 : 化学工业出版社, 2024,133−144.

[7] 齐安安,马灵飞,雷春妮,等. Massworks™结合 NIST11 谱库在羊油香气成分准确定性分析中的应用 [J]. 质谱学报,2019,40(2): 167−176.

[8] 刘巧茹,王静霞,李伟利,等. 一种新希夫碱的合成及其荧光性质研究 [J]. 广州化 工,2022,50(12): 63−64.

Identification of Unknown Schiff Bases in Fragrances Using Low-resolution GC/MS Combined with Spectral Library Search and MassWorks Exact Mass Determination

Feng Tao[1], Jin Xiu-jiao[2], Li Bin[3], Ouyang Wei-min[3]

(1.Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201408, China;

2.Zhejiang Songchao Zhenxuan Fragrance Co., Ltd., Hangzhou,Zhejiang 310000;

3. Beijing Lumiere Technology Co., Ltd., Beijing 100080, China)

Abstract : Low-resolution GC-MS combined with flavor and fragrance spectral library search and MassWorks exact mass analysis was adopted to identify unknown components in bluebell fragrance stock solution that could not be identified by the NIST spectral library. Preliminary screening via the flavor and fragrance library indicated that the unknown substance was a Schiff base derived from the dehydration condensation of melonal and methyl 2-anthranilate. Its molecular formula and chemical structure were clarified by exact mass measurement and fragment ion formula analysis. Condensation synthesis experiments with raw materials were then carried out, and the compound was finally confirmed by comparing chromatographic retention times and mass spectra. This method enables accurate qualitative identification of unknown Schiff bases in fragrances on conventional low-resolution GC-MS instruments, and is applicable to the identification of unknowns in fragrances across various fields.

Keywords : GC/MS; schiff base; MassWorks; flavor and fragrance spectral library; unknown compound identification



中国日化科技26年2期第3卷第3期.indd 9 2026/9/29 15:32:24