

采用气相色谱法和气相色谱质谱法 分析乳制品中1,2-丙二醇

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 文章使用禾信GCMS 1000按照GB 5009.251-2016《食品安全国家标准 食品中1,2-丙二醇的测定》对牛奶进行加标回收实验,采用气相色谱法和气相色谱质谱法分别对其进行检测分析。实验结果表明,在气相色谱法中,2mg/L-50mg/L的浓度范围内,1,2-丙二醇的线性相关系数 R^2 为0.9998,加标精密度RSD在1.72%-6.79%范围,加标回收率在95.8%-107.6%范围,方法检出限为0.006g/kg;在气相色谱-质谱法中,0.2mg/L-10mg/L的浓度范围内,1,2-丙二醇的线性相关系数 R^2 为0.9998,加标精密度RSD在2.46%-3.19%范围,加标回收率在101.0%-113.4%范围,方法检出限为0.0008 g/kg,均符合GB 5009.251-2016标准要求。

关键词: 1,2-丙二醇;牛奶;气相色谱质谱法

1,2-丙二醇是一种有机化合物,化学式为 $C_3H_8O_2$,与水、乙醇及多种有机溶剂混溶。常态下为无色粘稠液体,近乎无味,细闻微甜,毒性低。丙二醇可用作不饱和聚酯树脂的原料,在化妆品、牙膏和香皂中可与甘油或山梨醇配合用作润湿剂。在染发剂中用作调湿、匀发剂,也用作防冻剂,还用于玻璃纸、增塑剂和制药工业。

按照GB 2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》规定丙二醇可以作为食品用合成香料,主要作用是稳定剂、凝固剂、抗结剂、消泡剂、乳化剂、水分保持剂和增稠剂。但国家标准同样规定了丙二醇的使用范围仅限于生湿面制品(面条、饺子皮、馄饨皮等)、糕点类(如中式糕点、西式糕点、月饼等)和糕点用可食用装饰类,在乳制品中并未被允许添加。

本文参考GB 5009.251-2016《食品安全国家标准 食品中1,2-丙二醇的测定》,使用气相色谱仪和气相色谱-质谱联用仪检测牛奶中的1,2-丙二醇,通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能,证明GCMS 1000满足食品中1,2-丙二醇检测的需要。

1 材料和方法

1.1 试剂和材料

1,2-丙二醇标准品: 纯度 $\geq 99.9\%$

1.2 仪器和设备

气相色谱质谱仪：禾信 GCMS 1000；色谱柱：填料为聚乙二醇。

1.3 样品制备

准确称取牛奶 1 g(精确到 0.01 g)于 20 mL 顶空瓶中，用无水乙醇定容至 10 mL，涡旋混匀 2 min，以 8000 r/min 离心 5 min 后用 0.22 μm 有机相滤膜过滤，所得滤液待分析。

1.4 仪器条件

表 1 气相色谱方法参数

模块	参数	值
色谱 FID	进样口温度	250°C
	进样方式	脉冲不分流 (20psi, 0.75min)
	色谱柱系统	MEGA-WAX PLUS (30m×0.25mm×0.25 μm)
	升温程序	起始温度80°C，保持1min，以20°C/min升至160°C，保持2min，再以15°C/min升至220°C，保持1min。
	载气	氦气
	柱流量	1.0mL/min流模式
	加热器	280°C
	氢气流量	40mL/min
	空气流量	450mL/min
	尾吹气流量	30mL/min
数据采集频	20Hz	

表 2 气相色谱-质谱方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温	250°C
	进样方式	分流 (分流比5:1)
	色谱柱系	MEGA-WAX PLUS (30m×0.25mm×0.25 μm)
	升温程序	起始温度80°C，保持1min，以20°C/min升至160°C，保持2min，再以15°C/min升至220°C，保持1min。
	载气	氦气
质谱	柱流量	1.0 mL/min恒流模式
	离子源	EI, 70eV
	离子源温	230°C

接口温度
检测器电
采集模式

250°C
-900V
选择离子 (31.0,45.1,61.0)

2 结果与讨论

2.1 第一法 气相色谱法

2.1.1 标准谱图和物质信息

目标物谱图见图1，浓度为50 mg/L，目标物保留时间和其他信息见表3。

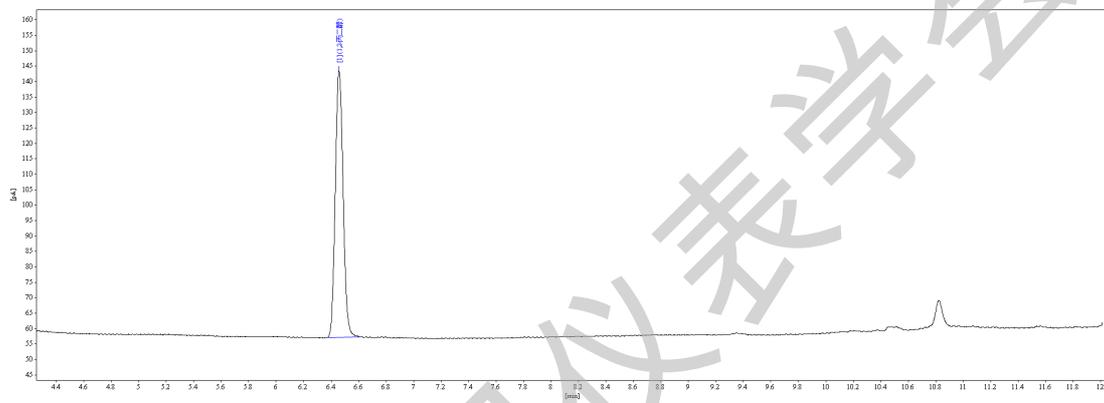


图1 目标物谱图

表3 目标物的保留时间和其他信息表

序号	名称	CAS	RT, min
1	1,2-丙二醇	57-55-6	6.47

2.1.2 标准曲线

取适量 1,2-丙二醇标准储备液用乙醇稀释成浓度分别为 2、5、10、20 和 50 mg/L 的标准工作液，供气相色谱仪分析，其标准曲线线性相关系数 R^2 为 0.9998。

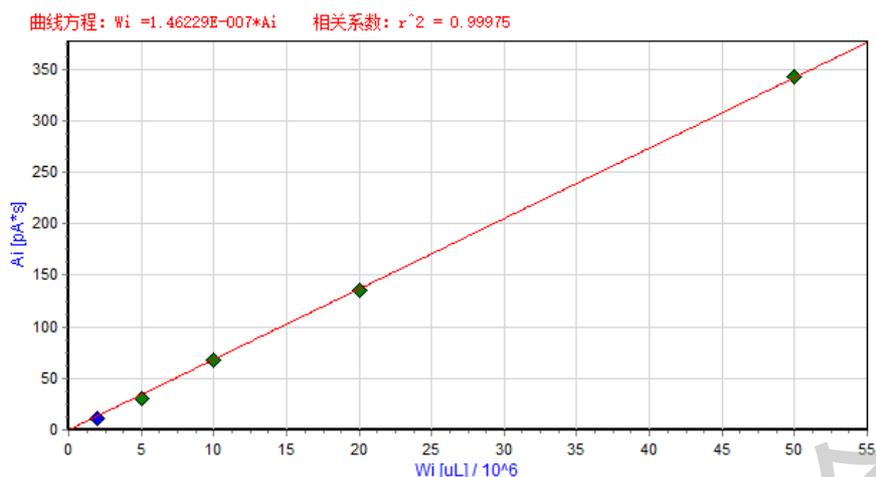


图2 目标物质标准曲线图

2.1.3 加标回收实验

1) 精密度

分别对牛奶样品进行目标物加标浓度为 5、10 和 50 mg/L 的各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。当目标物浓度为 5 mg/L 时，相对标准偏差 (RSD) 为 6.79%，目标物浓度为 10 mg/L 和 50 mg/L 时，RSD 分别为 3.12% 和 1.72%。

表4 精密度

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		5	10	50
1	1,2-丙二醇	6.79%	3.12%	1.72%

2) 准确度

分别对牛奶样品进行目标物加标浓度为 5、10 和 50 mg/L 的各六次平行实验，对方法回收率进行分析评估，具体结果详见下表 5。目标物加标浓度为 5、10 和 50 mg/L 的回收率分别为 107.6%、99.5% 和 95.8%。

表5 加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		5	10	50
1	1,2-丙二醇	107.6%	99.5%	95.8%

3) 方法检出限

按照标准 GB 5009.251-2016 对 1 g 牛奶样品进行加标量为 0.02 g/kg 的 7 次平行回收实验，计算其标准偏差 (SD)，根据方法检出限 $MDL = t(n-1, 0.99) \times SD$ 计算目标化合物

的方法检出限，得出目标物方法检出限为 0.006 g/kg。

2.2 第二法 气相色谱-质谱法

2.2.1 标准谱图和物质信息

目标物总离子谱图见图3，浓度为10 mg/L，目标物保留时间和其他信息见表6。

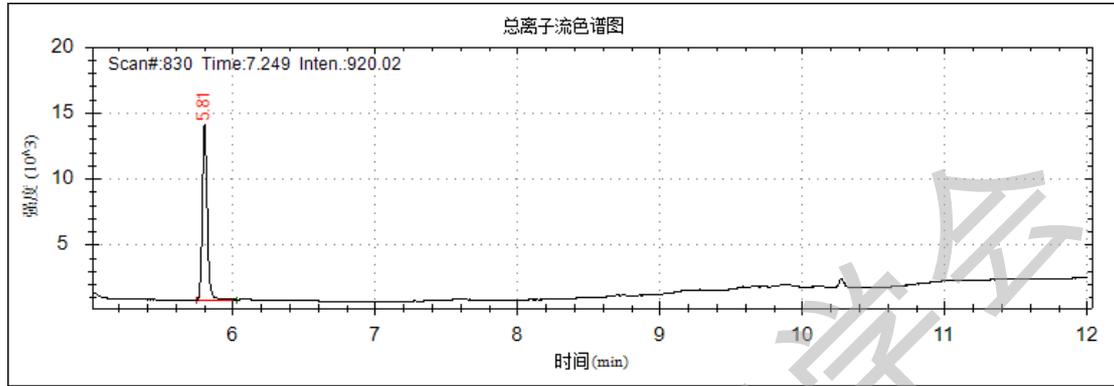


图3 目标物总离子谱图

表6 目标物的保留时间和其他信息表

序号	名称	CAS号	RT, min	定量离m/z	定性离子m/z
1	1,2-丙二醇	57-55-6	5.81	45.1	31.0,61.0

2.2.2 标准曲线

取适量 1,2-丙二醇标准储备液用乙醇稀释成浓度分别为 0.2、0.5、1、2 和 10 mg/L 的标准工作液，供气相色谱-质谱仪分析，其标准曲线线性相关系数 R^2 为 0.9998。

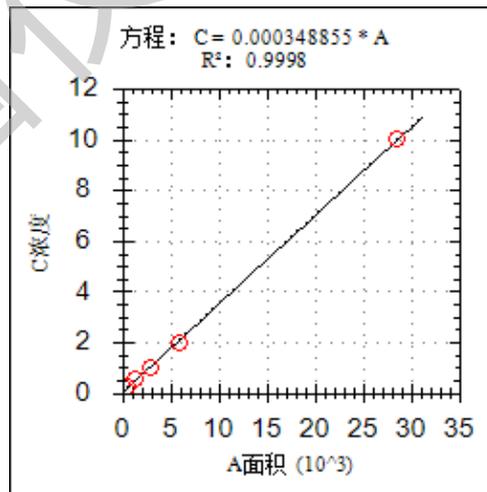


图4 目标物质标准曲线图

2.2.3 加标回收实验

1) 精密度

分别对牛奶样品进行目标物加标浓度为 0.5、2 和 10 mg/L 的各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 7。当目标物浓度为 0.5 mg/L 时，相对标准偏差（RSD）为 2.95%，目标物浓度为 2 mg/L 和 10 mg/L 时，RSD 分别为 3.19%和 2.46%。

表7 精密度

序号	化合物	加标浓度（mg/L）		
		0.5	2	10
1	1,2-丙二醇	2.95%	3.19%	2.46%

2) 准确度

分别对牛奶样品进行目标物加标浓度为 0.5、2 和 10 mg/L 的各六次平行实验，对方法回收率进行分析评估，具体结果详见下表 8。目标物加标浓度为 0.5、2 和 10 mg/L 的回收率分别为 113.4%、101.0%和 101.5%。

表8 加标回收率

序号	化合物	加标浓度（mg/L）		
		0.5	2	10
1	1,2-丙二醇	113.4%	101.0%	101.5%

3) 方法检出限

按照标准 GB 5009.251-2016 对 1 g 牛奶样品进行加标量为 0.002 g/kg 的 7 次平行回收实验，计算其标准偏差（SD），根据方法检出限 $MDL=t(n-1, 0.99) \times SD$ 计算目标化合物的方法检出限，得出目标物方法检出限为 0.0008 g/kg。

3 结论

本文依据标准 GB 5009.251-2016 《食品安全国家标准 食品中 1,2-丙二醇的测定》气相色谱法和气相色谱-质谱法，采用禾信 GCMS 1000 分析了牛奶中 1,2-丙二醇。结果显示：在气相色谱法中，1,2-丙二醇的线性相关系数 R^2 为 0.9998,加标精密度 RSD 在 1.72%-6.79% 范围，加标回收率在 95.8%-107.6%范围，方法检出限为 0.006 g/kg；在气相色谱-质谱法中，1,2-丙二醇的线性相关系数 R^2 为 0.9998,加标精密度 RSD 在 2.46%-3.19%范围，加标回收率在 101.0%-113.4%范围，方法检出限为 0.0008 g/kg。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 GB 5009.251-2016 标准的检测需求。

参考文献

- [1] GB 5009.251-2016 《食品安全国家标准 食品中1,2-丙二醇的测定》

中国仪器仪表学会