

毛细管气相色谱法测定日化香精中溶剂含量的研究

李树恒¹, 郭鹏², 茹琦², 李俊¹, 董振山¹, 张峻松¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 红塔辽宁烟草有限责任公司, 辽宁 沈阳 110002)

摘要:建立了 HP-INNOWAX 毛细管柱气相色谱和 FID 检测器测定市售日化香精中乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇溶剂含量的方法。结果表明,各目标化合物分离良好,乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇的线性范围分别为 0.1~10, 0.08~8 和 0.06~6 g/L, 相关系数均大于 0.999。该方法重复性良好,相对标准偏差(RSD)均小于 1%,方法检出限为 0.28~3.35 g/L,在高、中、低 3 个加标浓度下,3 种溶剂平均回收率为 96.1%~103.0%,RSD 为 0.33%~1.33% ($n=5$)。该方法操作简便,灵敏度高,精密性好,能满足快速准确分析的要求,适用于日化香精中溶剂含量的检测。

关键词: 日化香精; 毛细管气相色谱法; 乙醇; 1,2-丙二醇; 丙三醇

中图分类号: TQ657 文献标识码: A 文章编号: 1001-1803(2017)03-0174-04

DOI: 10.13218/j.cnki.csdc.2017.03.011

Analysis of solvent content in fragrance for household and personal care products by capillary gas chromatography

LI Shu-heng¹, GUO Peng², RU Qi², LI Jun¹, DONG Zhen-shan¹, ZHANG Jun-song¹

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450002, China;

2. Hongta Liaoning Tobacco Industry Co., Ltd., Shenyang, Liaoning 110002, China)

Abstract: A method for determination of content of solvents (ethanol, 1,2-propanediol and glycerol) in fragrance for household and personal care products by gas chromatography (GC) equipped with capillary column HP-INNOWAX and hydrogen flame ionization detector was established. Results showed that each component displays good separation. The linearity range of ethanol, 1,2-propanediol and glycerol achieves 0.1-10, 0.08-8 and 0.06-6 g/L respectively. All the correlation coefficients are higher than 0.999. The method is repeatable and reproducible with RSD less than 1%. Detection limit achieves 0.28-3.35 g/L. All average recoveries under three spiking levels (high, middle and low) range from 96.1% to 103.0% (RSD = 0.33% - 1.33%, $n=5$). The method was simple and accurate, which may be used for the determination of the solvent in fragrance for household and personal care products.

Key words: fragrance for household and personal care products; capillary gas chromatography; ethanol; 1,2-propanediol; glycerol

溶剂是日化香精香料中的重要组成部分,常用的溶剂主要有乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇等。乙醇具有特殊的香味,挥发性强,添加到香精中可以起到溶解、助挥发的作用,同时乙醇含量也会影响香精的品质,特别是对于工业化生产的香水、化妆品等一系列日化用品,乙醇的含量还可以从侧面反应产品的稳定性,目前有很多关于香水、日化用品和酒类^[1-4]中乙醇含量的气相色谱测定方法的报道。1,2-丙二醇为无色黏稠液体,能与水、乙醇及多种有机溶剂混溶,常作为添加

剂用于日化和食品等^[5,6]行业,出于对人体健康的考虑,添加剂量较小。丙三醇为无色黏稠液体,主要性质是吸湿,微甜,在日化和香精香料等行业用作甜味剂、吸湿剂和溶剂^[7],一般用量较小。现行日化香精香料的品质控制方法主要有相对密度法、折光系数法和分光光度法^[8]等,但这些方法测定结果不准确,很难对香精中的溶剂含量和品质进行监控。气相色谱法具有灵敏度高、操作简便等优点,是日化产品中溶剂或挥发性成分等含量检测常用的方法。本文以市售日化香精

收稿日期: 2016-08-03; 修回日期: 2017-01-20

作者简介: 李树恒(1993-),男,河南新乡人,硕士研究生,电话: 13837185406, E-mail: 13837185406@163.com。

通讯联系人: 张峻松,教授,博士,电话: 13283712413, E-mail: 13283712413@163.com。

为研究对象,采用内标法定量,通过简单稀释、过滤等前处理,建立毛细管气相色谱法检测香精中乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇溶剂的含量,旨在为日化产品香精香料等企业日常监控和品质评价提供指导。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

日化香精样品,市场购置;无水乙醇(HPLC, $w \geq 99.9\%$)、1,4-丁二醇(HPLC, $w \geq 99.8\%$)、正丙醇(HPLC, $w \geq 99.8\%$),天津科密欧化学试剂有限公司;1,2-丙二醇(AR, $w \geq 99.0\%$)、丙三醇(AR, $w \geq 99.0\%$),天津市致远化学试剂有限公司。Agilent 7890B 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;EL204 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 标准工作溶液的配制

准确称取 1.0 g (精确至 0.000 1 g) 1,4-丁二醇于 500 mL 容量瓶中,用正丙醇定容至刻度,得到质量浓度为 2 g/L 的内标溶液。

称取乙醇 1.0 g, 1,2-丙二醇 0.8 g, 丙三醇 0.6 g, 精确至 0.000 1 g, 置于 50 mL 容量瓶中,用内标溶液定容至刻度,得到一级混合标准储备液。移取一级混合标准储备液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,并用内标溶液定容至刻度,得到二级混合标准储备液。分别取二级混合标准储备液 0.5 和 5 mL, 一级混合标准储备液 1, 2, 3, 4 和 5 mL 于 10 mL 容量瓶中,分别加入内标溶液至刻度,摇匀,得到乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇质量浓度分别为 0.1, 1, 2, 4, 6, 8 和 10 g/L; 0.08, 0.8, 1.6, 3.2, 4.8, 6.4 和 8 g/L; 0.06, 0.6, 1.2, 2.4, 3.6, 4.8 和 6 g/L 的标准工作溶液。

1.3 样品的前处理

称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 日化香精样品于 10 mL 容量瓶中,加入内标溶液定容至刻度,摇匀,经 0.45 μm 滤膜过滤后备用。

1.4 色谱条件

色谱柱 HP-INNOWAX (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。程序升温: 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。分流比 20:1; 进样量 1.0 μL ; 载气为氦气, 流速 1.0 mL/min; 尾吹气为氮气, 流速 20 mL/min; 氢气流速 35 mL/min; 空气流速

400 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 程序升温条件的选择

实验选用强极性的 HP-INNOWAX 毛细管柱, 对低分子醇类可以达到理想的分离效果。由于乙醇和正丙醇的沸点较低, 所以初始柱温是影响两者分离效果的主要因素。初始温度过高, 乙醇和正丙醇的保留时间很短, 两者不能实现基线分离, 通过实验研究, 确定了气相色谱的升温程序, 即: 初始温度设为 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 待乙醇和溶剂正丙醇流出后, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 让沸点稍高的 1,2-丙二醇流出; 最后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的高速率升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 既可以缩短样品的分析时间, 又可使沸点较高的内标 1,4-丁二醇和丙三醇流出, 同时还可以保证香精样品中各种组分都能流出色谱柱, 避免了其他组分对色谱柱的污染。标准溶液的色谱图如图 1 所示, 香精样品的色谱图如图 2 所示, 由图 1 和 2 可以看出, 目标化合物、内标 1,4-丁二醇和稀释剂正丙醇可实现较好的分离。

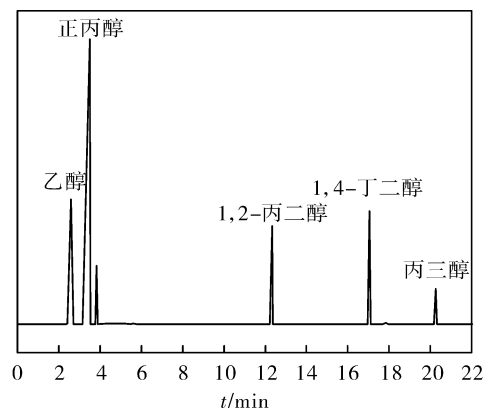


图 1 混合标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of mixed standard solution

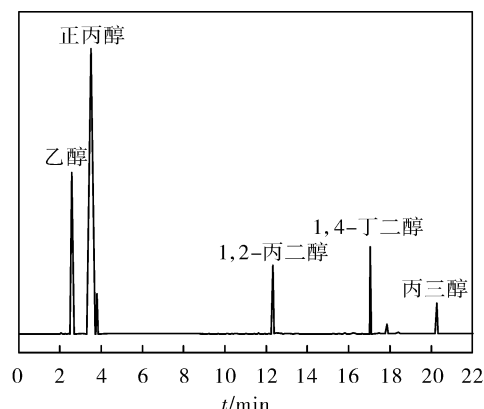


图 2 香精样品的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of fragrance sample

2.2 标准工作曲线

将配制好的标准工作溶液按照上述色谱条件进行分析,分别以标准物质(乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇)与1,4-丁二醇峰面积比(A)为横坐标,加入的标准物质与1,4-丁二醇的质量浓度比(ρ)为纵坐标,进行线性拟合,求得回归方程及相关系数,结果见表1。由表1可知,回归方程的相关系数均达到0.999以上;乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇的最终线性范围分别为0.1~10,0.08~8和0.06~6 g/L。

表1 回归方程和相关系数

Tab. 1 Regression equations and correlation coefficients

成分	线性范围/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数
乙醇	0.1~10	$\rho = 0.8753A - 0.1249$	0.9995
1,2-丙二醇	0.08~8	$\rho = 1.1403A + 0.0180$	0.9995
丙三醇	0.06~6	$\rho = 1.8980A + 0.0763$	0.9996

2.3 精密度

对同一样品进行6次平行测定,计算测定结果的相对标准偏差(RSD),得到该方法的精密度,实验结果见表2。

表2 方法的精密度

Tab. 2 Precision of the method

成分	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
乙醇	125.94	0.83
1,2-丙二醇	689.30	0.39
丙三醇	15.38	0.12

表4 加标回收率和RSD ($n=5$)

Tab. 4 Result of spiked recovery test and RSD ($n=5$)

成分	本底值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/%
乙醇	350.60	34.65	383.95	96.3	0.61
		350.91	695.07	98.2	1.03
		513.13	853.49	98.0	0.42
1,2-丙二醇	166.74	48.51	215.03	99.6	0.69
		118.66	288.99	103.0	0.38
		343.43	515.86	101.7	0.33
丙三醇	15.39	65.35	78.16	96.1	1.33
		250.51	262.65	98.7	0.43
		422.22	431.13	98.5	0.38

2.6 样品测定

随机选择6种不同种类的香精样品,按照上述处理方式和色谱条件测定样品中的溶剂含量,结果见表

由表2可知,RSD均小于1%,表明该方法的精密度较好,实验结果的可重复性较强。

2.4 检出限和定量限

取最低质量浓度标准工作溶液,重复进样10次,分别计算测定结果的标准偏差,按信噪比(S/N)为3和10分别计算检出限和定量限,结果见表3。

表3 检出限和定量限

Tab. 3 Limits of determination and quantification

成分	检出限/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
乙醇	3.35	11.16
1,2-丙二醇	0.28	0.93
丙三醇	0.38	1.27

由表3可以看到,乙醇的最低检出质量浓度为3.35 g/L,定量限为11.16 g/L;1,2-丙二醇的最低检出质量浓度为0.28 g/L,定量限为0.93 g/L;丙三醇的最低检出质量浓度为0.38 g/L,定量限为1.27 g/L。

2.5 回收率与相对标准偏差

选用标样加入法测定方法的回收率,称取已知溶剂浓度的香精样品3份,分别加入低、中、高3个不同浓度水平的乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇的标准样品,按照上述分析方法,测定3个不同加标水平下3种溶剂组分的回收率,每个加标水平平行测定5次,实验结果见表4。由表4可知,乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇的平均回收率为96.1%~103.0%,RSD为0.33%~1.33%。结果表明,利用此方法检测香精中溶剂含量,结果准确,可靠性强。

5。由表5可知,样品中乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇的质量分数分别为1.68%~45.77%,4.22%~64.07%和1.54%~15.47%,说明不同日化香精中溶剂含量差异很大。

表5 样品的测定结果

Tab. 5 Measurement results of the samples

样号	w(乙醇)/%	w(1,2-丙二醇)/%	w(丙三醇)/%
1	17.20	16.58	—
2	1.68	55.74	—
3	9.43	64.07	1.63
4	45.77	4.22	—
5	3.52	35.62	15.47
6	35.06	16.67	1.54

3 结论

建立了日化香精中溶剂的气相色谱检测方法。该方法经验证有较强的适用性,乙醇、1,2-丙二醇和丙三醇在线性范围内的相关系数均达到了0.999以上,检出限较低。并且该方法重复性良好,RSD均小于1%。在高、中、低3个加标水平下,溶剂平均回收率为96.1%~103.0%($n=5$)。该方法操作较为简便,灵敏度高,满足快速准确分析的要求,可用于日化和香精香料等企业日常生产监控和品质评价。

参考文献:

- [1] Zhang C Y, Lin N B, Chai X S, et al. A rapid method for simultaneously determining ethanol and methanol content in wines by full evaporation headspace gas chromatography [J]. Food Chemistry, 2015, 183: 169-172.
- [2] 陈琨,冯丹莉.毛细管柱气相色谱法同时测定化妆品中的甲醇和乙醇[J].环保科技,2011(3):42-44.
- [3] 杜利敏,陈宁宁,袁野.毛细管柱气相色谱法测定白酒中乙醇的浓度[J].医药论坛杂志,2015(3):64-65.
- [4] 陈霞.葡萄酒中乙醇含量的气相色谱法测定[J].中国酿造,2010(9):152-153.
- [5] 保志娟,吴武杰,权小青,等.气相色谱法测定化妆品中的多元醇保湿剂[J].日用化学工业,2010,40(3):229-231.
- [6] 陈明爱.香精香料在糖果生产中的应用[J].食品工业,2002(3):37-38.
- [7] 姚焕新.牙膏新赋形剂复配应用研究[J].日用化学工业,1986(3):32-36.
- [8] 蒋小良,周娜,莫梁君,等.分光光度法测定化妆品中的甲醇[J].日用化学品科学,2011,34(5):27-29.

(编辑:杨旭)

(上接第167页)

3 结论

以海蜇、牛骨和鲑鱼皮胶原为原料,采用酶解制备了不同分子量(<1 kDa和1~3 kDa)的6种胶原肽,通过高效凝胶过滤色谱法验证了其平均分子量的大小。通过透皮吸收试验研究了时间、分子量及质量浓度对6种胶原肽透皮吸收性的影响。结果表明,6种胶原肽在24 h内均表现出较好的透皮吸收性能,2 h时就能透过皮肤,且单位面积累积透过量均随时间延长而增加,但其透皮速率均随时间的延长而逐渐减缓;分子量越大的胶原肽透皮吸收能力越差;牛骨和海蜇胶原肽质量浓度越大,透皮吸收性越好,而鲑鱼皮胶原肽质量浓度越大,透皮吸收性越差。进一步通过对FITC标记的胶原肽透皮过程的切片观察,直观分析了透皮开始2 h内胶原肽透皮能力的差异,验证了透皮吸收试验的结果。

参考文献:

- [1] 陈龙,陈栋梁,杨国燕,等.鱼胶原肽保湿功能的比较研究[J].美容医学,2008,17(4):586-589.
- [2] Birk D E, Bruckner P. Collagen suprastructures [M]//Collagen. Berlin Heidelberg, Springer, 2005: 185-205.
- [3] 王学川,任龙芳,强涛涛,等.胶原蛋白的研究进展及其在化妆品

中的应用[J].日用化学工业,2005,35(6):388-392.

- [4] 程艳,祁彦,王超,等.保湿化妆品功效评价与发展展望[J].香料香精化妆品,2006,34(3):31-34.
- [5] 缪进康.胶原水解物的皮肤渗透性及生物功能性[J].明胶科学与技术,2006,26(1):33-39.
- [6] 韩凤杰,赵征.比目鱼皮胶原寡肽功能特性的研究[J].食品科技,2006,31(5):130-132.
- [7] 郭玉华,刘扬瑞,李钰金.鱼类胶原蛋白及胶原活性多肽的研究进展[J].中国食品添加剂,2010(3):175-179.
- [8] Giménez B, Alemán A, Montero P, et al. Antioxidant and functional properties of gelatin hydrolysates obtained from skin of sole and squid [J]. Food Chem, 2009, 114(3): 976-983.
- [9] Hou H, Li B F, Zhao X, et al. The effect of pacific cod (*Gadus macrocephalus*) skin gelatin polypeptides on UV radiation-induced skin photoaging in ICR mice [J]. Food Chem, 2009, 115(3): 945-950.
- [10] Haratake A, Watase D, Fujita T, et al. Effects of oral administration of collagen peptides on skin collagen content and its underlying mechanism using a newly developed low collagen skin mice model [J]. Journal of Functional Foods, 2015, 16: 174-182.
- [11] 林丹,王琪,邓超,等.霞水母胶原蛋白活性肽和寡肽胶原抗疲劳作用的实验研究[J].天然产物研究与开发,2010,22(1):113-116.
- [12] 李幸.鲑鱼皮胶原肽保湿护肤效果的研究[D].青岛:中国海洋大学,2014.

(编辑:杨旭)