

基于全气化顶空气相色谱技术 测定香精油中甲醇含量

刘学琰¹, 李欢¹, 朱洪悦¹, 于康¹, 罗迎春¹, 戴毅¹, 王浩^{2*}
(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231)

摘要:提出了一种全气化顶空气相色谱法测定香精油中甲醇含量的方法,并考察了时间、温度、样品量对测定结果的影响。结果表明,在105℃和2 min条件下,<80 μL的样品接近全气化。该方法具有良好的精密度($RSD < 3.89\%$)和准确度(加标回收率在97.8%~101%之间)。与传统方法相比,本方法操作简单,可批量检测液体香精香料中残留的甲醇。

关键词:甲醇;香精油;顶空分析;气相色谱

中图分类号:O657.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0239-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.044

Determination of methanol content in flavor fragrance oil by total vaporization headspace gas chromatography

LIU Xue-yan¹, LI Huan¹, ZHU Hong-yue¹, YU Kang¹, LUO Ying-chun¹, DAI Yi¹, WANG Hao^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Technology Centre, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China)

Abstract: A rapid method is proposed for determining methanol content in flavor fragrance oil by a total vaporization headspace gas chromatography. The influences of time, temperature and sample amount on the determination results are evaluated. Results show that the samples with a size less than 80 μL have near-completely been vaporized at 105°C in 2 min. The present method shows a good precision ($RSD < 3.89\%$), and a good accuracy (the recovery ranges from 95.8% to 103%). The method is simple, rapid and sensitive, and suitable for the determination of methanol in flavor fragrance oil.

Key words: methanol; flavor fragrance oil; headspace analysis; gas chromatography

甲醇是一种重要的有机原料,在工业上有着广泛应用。甲醇具有很强的毒性,一旦被人体摄入,会代谢为对中枢神经有害的甲酸和甲酸盐,严重时会导致失明、昏迷甚至死亡^[1-2]。因此,在化妆品中甲醇浓度具有严格的限制($< 2\ 000\ \text{mg/kg}$)^[3-4]。香精香料是一种重要化学品添加剂,在溶解、萃取、合成等工艺过程中会使用大量乙醇、丙二醇和石油醚等残留甲醇的化学溶剂^[5],这些残留的甲醇可能被带入到化妆品中,进而对人体健康产生严重威胁。鉴于此,建立一种快速准确测定香精油中残留甲醇含量的方法对保证化妆品品质以及降低安全风险具有重要的指导作用。

传统上,香精油中甲醇含量的检测方法主要是气相色谱法^[6]与高效液相色谱法^[7]。香精油样品

的成分非常复杂,不仅含有高沸点溶剂,如辛酸甘油酯(沸点,456℃),还含有许多非挥发性物质,如麝香和龙涎香等。因此,检测前需要使用有机溶剂进行萃取、分离等预处理步骤^[8-9]。否则,仪器可能会被污染甚至损坏。但是,这些预处理过程复杂耗时,而且对有机溶剂的消耗较多,在定量中引入较大的误差。

顶空气相色谱(headspace gas chromatography, HS-GC)技术是检测复杂基质样品中气化性物质的有效方法^[10]。在之前工作中,有学者开发了全挥发顶空气相色谱技术,用于测定水系中的甲醇^[11]、乙醇^[12]、糠醛^[13]和单体转化率^[14]等。其中液相中的所有水溶剂都可以蒸发,因此甲醇可以在一个封闭的顶空瓶中几乎完全释放成气相。如前所述,香精

收稿日期:2023-03-16;修回日期:2023-11-11

基金项目:贵州省教委自然科学基金项目(2022187)

作者简介:刘学琰(1996-),女,硕士生;王浩(1986-),男,博士,工程师,研究方向为纤维功能性材料开发和研究,通讯联系人, wanghao9999@126.com。

油样品主要由大量的高沸点溶剂和非挥发性物质组成,因此常规的全挥发技术可能无法测定样品中的残留甲醇。

本研究提出了一种全气化顶空分析技术测定香精中残留甲醇含量的方法,重点是探索了平衡温度、平衡时间和样品量等对检测的影响,并对本方法的精密度和准确度进行了评价。

1 材料与试剂

1.1 材料

实验中使用的甲醇和辛癸酸甘油酯为分析纯。添加不同体积的纯甲醇于辛癸酸甘油酯溶剂中,制备一系列浓度梯度的甲醇标准溶液。香精液体样品从当地商业来源购买获得。

1.2 仪器及操作

顶空气相色谱系统包括自动顶空进样器(DANI HS 86.50 PLUS, Italy)和配备火焰离子检测器(FID)的气相色谱系统(Agilent GC 8860, US)。顶空操作条件:平衡时间 3 min,平衡温度 105℃。定量环温度 125℃,传输线温度 135℃。加压压力 1.0×10^5 Pa,载气压力 1.5×10^5 Pa,顶空样品瓶中平衡时间 15 s,管路充气时间 10 s,管路平衡时间 20 s。每个顶空样品瓶的体积为 20.0 mL。气相色谱运行条件:检测器温度 300℃,进样口温度 250℃,柱箱温度 60℃。DB-5 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)。检测时间 2 min,分流比为 2:1。空气流速 400 mL/min,氢气流速 30 mL/min,氮气流速 25 mL/min。

2 试验方法

2.1 样品制备与检测

为了保证残留甲醇在香精液体中的分散均一性,用超声仪器对香精样品溶液和标准液处理 5 min。用移液枪移取 15 μ L 样品于顶空瓶(20.0 mL)中,立即用 PT 气化/硅胶隔膜和铝盖密封。将样品瓶置于顶空进样器后进行气化 HS-GC 检测。

2.2 甲醇全气化率评价

为了检验香精样品中甲醇从液相(油)向气相传质的全气化率,添加 15 μ L 香精样品于玻璃小瓶(1 mL)中,将玻璃小瓶置于顶空瓶底部,密封,3 min 后检测气相中的甲醇信号值(A_1)。运行结束后,立即取出玻璃小瓶置于新的顶空瓶中,密封后检测样品瓶中的甲醇信号值(A_2)。2 次测量信号值比值

($R\%$),即 A_2/A_1 ,可作为评价甲醇全气化效率的参数。 R 值越小,说明甲醇传质越完整。结果表明 $R < 1.94$,甲醇接近全气化传质,这说明利用全气化技术测定香精油中甲醇含量是可行的。

3 结果与分析

3.1 气相色谱条件的优化

与常规单一组分全气化顶空气相色谱分析不同,香精溶液中气化性成分较多。因此,测定香精精油中残留甲醇时,需要选择合适的气相色谱条件来提高甲醇与其他物质的分离度。图 1 是在柱箱温度为 60℃ 时,香精样品气化 HS-GC 分析的气相色谱图。由图可知,较低的柱箱温度可以更好地分离甲醇与其他气化性物质,甲醇保留时间为 0.668 min。因此,在后续的实验中,色谱柱的温度设置为 60℃。

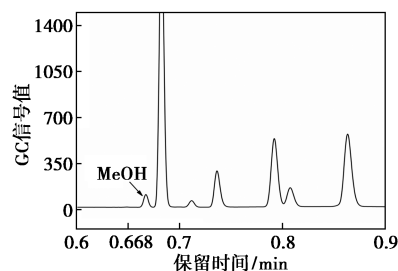


图 1 色谱法在全汽化 HS-GC 测量中的应用

3.2 全气化顶空分析条件优化

3.2.1 平衡温度的影响

为了避免封闭样品瓶中液相的体积对全气化造成影响,实验中选用 15 μ L 样品进行研究。图 2 显示了甲醇 GC 信号与顶空平衡温度之间的关系。由图可知,在温度低于 105℃ 时,适当升温可提高检测灵敏度,缩短平衡时间,105℃ 后样品甲醇释放量达到平衡。同时测定不同温度下的 R 值,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,当温度超过 105℃ 时, R 值稳定,甲醇传质接近完全。因此,在后续的实验中,选定平衡温度为 105℃。

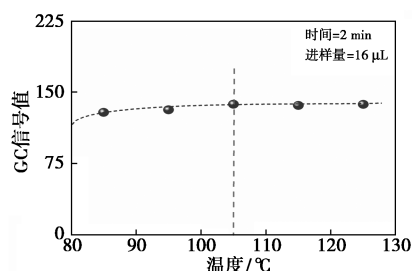


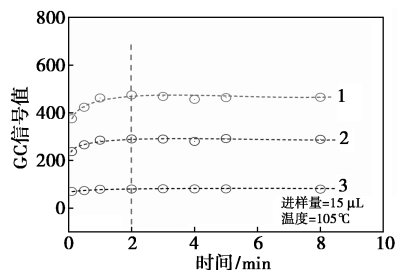
图 2 平衡温度对 GC 信号值的影响

表 1 温度对 R 值的影响

温度/°C	R /%			平均值/%
	1	2	3	
85	5.87	5.89	6.69	6.10
95	4.12	4.79	3.53	4.15
105	2.59	2.41	2.63	3.17
115	3.49	3.48	3.25	3.41
125	2.82	3.82	3.75	3.47

3.2.2 平衡时间的影响

图 3 显示了甲醇 GC 信号与平衡时间之间的关系。由图可知,样品中甲醇释放量在 2 min 达到平衡,与之前^[15-16]研究的结论一致。因此,本研究选择 2 min 作为顶空平衡时间。

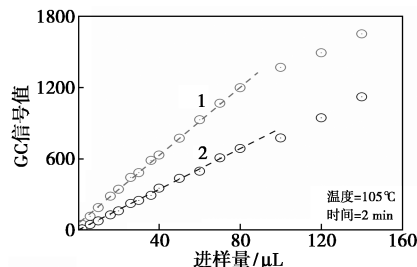


1—高浓度样品;2—低浓度样品;3—甲醇溶液

图 3 平衡时间的影响

3.2.3 进样体积的影响

在利用全气化顶空技术测定样品中气化性物质时,样品的进样量对检测结果具有重要影响^[16]。进样体积越大,检测灵敏度越高。图 4 是进样体积对香精中残留甲醇全气化顶空分析的影响。由图可知,甲醇的 GC 信号与样品量的线性变化范围为 0~80 μL 。因此,本方法测定香精中残留甲醇的最大进样量为 80 μL 。



1—样品溶液;2—甲醇溶液

图 4 样本量对 MeOH 完全蒸发的影响

3.3 方法评价

3.3.1 方法的精密度评价

为了验证该方法的精密度,在优化的 HS-GC

检测条件下,对 4 种香精样品的甲醇含量进行了 3 次重复测定,结果如表 2 所示。由表可知,本方法检测香精中残留甲醇的相对标准偏差 (RSD) 小于 3.89%,表明该方法精密度良好。

表 2 方法精度

次数	甲醇 GC 信号值			
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
1	40.5	1.01	5.00	310
2	40.1	1.04	5.26	313
3	40.2	1.07	5.40	315
平均值	40.3	1.04	5.22	313
RSD /%	0.52	2.89	3.89	0.81

3.3.2 方法校准和定量限

在本实验中,采用一种简单的外标法加以校正。对一系列不同浓度的甲醇标准溶液进行气化 HS-GC 分析,根据获得的数据,可以得到顶空瓶中甲醇 GC 信号值 (A) 与甲醇浓度 (C) 之间的标准曲线,如式(1)所示。

$$A = -157.66 (\pm 21.91) + 83.99 (\pm 0.9197) C$$

$$(n = 7, R^2 = 0.9994) \quad (1)$$

式中, A 为顶空瓶中甲醇的 GC 信号值 (峰面积); C 为甲醇在标准溶液中的浓度, mg/mL 。

本方法对甲醇检测的定量限 (LOQ) 可由下式计算:

$$LOQ = (a + 10| \Delta a |) / s \quad (2)$$

式中, a 、 s 、 Δa 分别是式(1)的截距、斜率及截距的标准偏差。由式(2)可以计算出本方法对香精香料中甲醇检测的定量限为 0.73 mg/mL 。

3.3.3 方法的准确度

为了验证该方法的准确度,对 10 mL 样品分别加标 10~80 μL 纯甲醇溶液,得到加标的样品溶液。同时,用不加标的香精样品 (甲醇含量约 1.94 mg/mL) 作为参照对象。由此,可以检测加标所产生的净贡献,结果如表 3 所示。由表可知,本方法检测香精香料中甲醇含量的回收率在 97.8%~101%,表明本方法具有较好的准确性。

表 3 方法验证

样品编号	甲醇含量/ $(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$		回收率/%
	添加值	测量值	
1	0.79	0.78	98.7
2	1.58	1.59	101
3	3.17	3.10	97.8
4	4.75	4.68	98.5
5	6.34	6.26	98.7

4 结论

基于全气化顶空气相色谱技术建立了一种测定香精香料中残留甲醇含量的方法。样品量 $<80 \mu\text{L}$ 时在 105°C 下 2 min 内可达到近乎完全气化。该方法具有良好的精密性 ($RSD < 3.85\%$) 和准确度 (加标回收率在 $97.8\% \sim 101\%$)。与传统方法相比,本方法操作简单,效率高,可以用于批量测定液体香精香料中残留的甲醇。

参考文献

- [1] Cook R J, Champion K M, Giometti C S. Methanol toxicity and formate oxidation in NEUT2 mice [J]. Arch Biochem Biophys, 2001, 393(2): 192-198.
- [2] Johlin F C, Fortman C S, Nghiem D D, et al. Studies on the role of folic acid and folate-dependent enzymes in human methanol poisoning [J]. Mol Pharmacol, 1987, 31: 557-561.
- [3] Standard 133. Australia new zealand food standards [S]. 2012.
- [4] Regulation (EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of the geographical indication of spirits of drinks and repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89 [S]. Off J Eur Union, 2008; 16.
- [5] Franssen M C R, Alessandrini L, Terraneo G. Biocatalytic production of flavors and fragrances [J]. Pure Appl Chem, 2005, 77(1): 273-279.
- [6] Yi X H, Guo D H, Deng X J, et al. Determination of methanol in wines by multidimensional gas chromatography [J]. Chinese J Anal Chem, 2011, 39(5): 705-708.
- [7] Chen S H, Wu H L, Yen C H, et al. Trace determination of methanol in water-ethanol solution by derivatization and high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 1998, 799(1): 93-99.
- [8] Zhou N, Luo H D, Li N, et al. Highly sensitive and selective spectrofluorimetric approach for the rapid determination of trace benzo [a] pyrene in drinking water and in solutions leached from disposable paper cups [J]. Luminescence, 2011, 26(1): 35-43.
- [9] Tabrizi A B. Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper (II) determination in water samples and parenteral solutions [J]. J Hazard Mater, 2007, 139(2): 260-264.
- [10] Kolb B. Static headspace-gas chromatography [M]. Theory and Practice, 2nd Edition. Proteomics, 2006.
- [11] Zhong J F, Chai X S, Qin X L, et al. A full evaporation headspace gas chromatographic method for determination of monomer conversion in cellulose graft poly-methyl methacrylate [J]. Carbohydr Polym, 2011, 86(1): 367-370.
- [12] Hu H C, Chai X S. Determination of methanol in pulp washing filtrates by desiccated full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2011, 1222: 1-4.
- [13] Li H L, Chai X S, Deng Y L, et al. Rapid determination of ethanol in fermentation liquor by full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2008, 1216(1): 169-172.
- [14] Li H L, Chai X S, Deng Y L, et al. Rapid determination of furfural in biomass hydrolysate by full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(48): 7616-7619.
- [15] 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 Chem, 2015, 183: 169-172.
- [16] Li H L, Zhan H Y, Fu S Y, et al. Rapid determination of methanol in black liquors by full evaporation headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2007, 1175(1): 133-136. ■
- [17] Caruso F, Spasova M, Salgueiriño-Maceira V, et al. Multilayer assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloid templates [J]. Advanced Materials, 2001, 13(14): 1090-1094.
- [18] Shi Y, Ma C, Du Y, et al. Microwave-responsive polymeric core-shell microcarriers for high-efficiency controlled drug release [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(19): 3541-3549.
- [19] Wang X, Yakovlev A, Ohulchanskyy T Y, et al. Efficient erbium-sensitized core/shell nanocrystals for short wave infrared bioimaging [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(20): 1800690.
- [20] Ma Q, Fu T, Yin L, et al. Constructing macroscopic core@shell catalyst to boost tandem catalysis of methanol to aromatic [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142252.
- [21] Kurus N N, Milekhin A G, Sklyar R I, et al. Phonons in core-shell CdSe/CdS nanoplatelets studied by vibrational spectroscopies [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(16): 7107-7116.
- [22] Li J F, Zhang Y J, Ding S Y, et al. Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(7): 5002-5069.
- [23] Wang T, Wang S, Cheng Z, et al. Emerging core-shell nanostructures for surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of pesticide residues [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130323. ■

(上接第 238 页)

- [10] Oliveira K, Teixeira A, Fernandes J M, et al. Multiplex SERS phenotyping of single cancer cells in microdroplets [J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(1): 2201500.
- [11] Yang C W, Zhang X, Yuan L, et al. Deciphering the microheterogeneous repartition effect of environmental matrix on surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) analysis for pollutants in natural waters [J]. Water Research, 2023, 232: 119668.
- [12] Fu J, Lai H, Zhang Z, et al. UiO-66 metal-organic frameworks/gold nanoparticles based substrates for SERS analysis of food samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1161: 338464.
- [13] Zhou S, Hu Z, Zhang Y, et al. Differentiation and identification structural similar chemicals using SERS coupled with different chemometric methods: The example of fluoroquinolones [J]. Microchemical Journal, 2022, 183: 108023.
- [14] Hu W, Xia L, Hu Y, et al. Recent progress on three-dimensional substrates for surface-enhanced Raman spectroscopic analysis [J]. Microchemical Journal, 2022, 172: 106908.
- [15] Xu K, Zhou R, Takei K, et al. Toward flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics [J]. Advanced Science, 2019, 6(16): 1900925.
- [16] Pandikumar A, Lim S P, Jayabal S, et al. Titania@ gold plasmonic nanoarchitectures: An ideal photoanode for dye-sensitized solar cells [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60: 408-