

食品中多元醇的测定 气相色谱-质谱法

Determination of Polyols in Foods

Gas Chromatography-Mass Spectrometry

2018-08-21 发布

2018-09-01 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和材料	1
4.1 试剂及试剂的配制	1
4.2 标准品及标准溶液的配制	1
5 仪器和设备	2
6 分析步骤	2
6.1 试样提取	2
6.2 衍生化	2
6.3 试剂空白	2
6.4 标准溶液的制备	2
6.5 仪器条件	3
6.6 测定	3
7 结果计算	3
8 精密度	4
9 其他	4
附录 A（资料性附录） 6 种多元醇的 CAS 号、分子式和相对分子质量	5
附录 B（资料性附录） 标准溶液和样品中 6 种多元醇选择离子流色谱图	6

前 言

本文件依据GB/T 1.1-2009规则编制。

本文件由深圳市食品药品监督管理局归口。

本文件起草单位：深圳市计量质量检测研究院。

本文件主要起草人：张协光、肖伟敏、刘文丽、杨国武、兰全学、郑彦婕、朱丽、罗伟、邓梦雅、彭祖茂。

本文件为首次发布。

食品中多元醇的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了食品中6种多元醇含量的测定方法。

本文件适用于食醋、饮料、糖果、饼干、糕点、乳制品中的6种多元醇含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

样品经乙腈提取，将葡萄糖肟化，以降低糖类在乙酰化过程中发生缩聚反应产生的背景干扰。然后，样品中的多元醇经乙酸酐乙酰化，用气相色谱-质谱联用仪测定，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 试剂及试剂的配制

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 4.1.1 水，GB/T 6682 规定，一级。
- 4.1.2 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。
- 4.1.3 吡啶（ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ）。
- 4.1.4 盐酸羟胺（ HONH_2Cl ）。
- 4.1.5 乙酸酐（ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ）。
- 4.1.6 三氯甲烷（ CHCl_3 ）。
- 4.1.7 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。
- 4.1.8 80%乙腈水溶液：量取 800 mL 乙腈（4.1.2），加水稀释至 1000 mL，混匀。

4.2 标准品及标准溶液的配制

- 4.2.1 赤藓糖醇（ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ ）：纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 4.2.2 阿拉伯糖醇（ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ ）：纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 4.2.3 木糖醇（ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ ）：纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 4.2.4 肌醇（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）：纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 4.2.5 甘露醇（ $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ）：纯度 $\geq 99.0\%$ 。

4.2.6 山梨醇 (C₆H₁₄O₆) : 纯度 ≥99.0%。

注: 6种多元醇的CAS号、相对分子质量和结构式参见表A.1。

4.2.7 多元醇(赤藓糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、肌醇、甘露醇、山梨醇)混合标准储备液(1 mg/mL): 称取赤藓糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、肌醇、甘露醇、山梨醇标准品各0.05 g(精确至0.0001 g), 置50 mL量瓶中, 加入80%乙腈水溶液(4.1.8)溶解定容。

4.2.8 多元醇(赤藓糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、肌醇、甘露醇、山梨醇)混合标准工作液(10 μg/mL): 吸取标准储备液(4.2.7) 1 mL至100 mL容量瓶中, 用80%乙腈水溶液(4.1.8)定容。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)。

5.2 色谱柱: DB-35 ms 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 或相当者。

5.3 电子天平(感量0.0001 g)。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 恒温箱或其它恒温加热器(控温范围: 室温10℃~250℃)。

5.6 离心机: 转速不低于4000 r/min。

5.7 旋涡振荡器。

5.8 微孔滤膜: 0.45 μm, 有机系。

6 分析步骤

6.1 试样提取

称取约1 g样品(精确至0.001 g), 置10 mL比色管中, 加8 mL乙腈(4.1.2), 用水定容至10 mL。混匀, 转移至15 mL离心管中, 4000 r/min离心5 min, 取上清液5 mL, 旋转蒸发至近干, 105℃烘干。

6.2 衍生化

6.2.1 取1 mL吡啶(4.1.3), 0.1 g盐酸羟胺(4.1.4), 加入蒸馏瓶中, 塞上瓶塞, 90℃脎化0.5 h。

6.2.2 取1 mL乙酸酐(4.1.5)加入脎化后产物中, 135℃下反应1.5 h。

6.2.3 取出蒸馏瓶, 放至室温, 加5 mL水, 10 mL三氯甲烷(4.1.6), 涡漩混合30 s, 使两相分离。取有机相, 加少量无水硫酸钠(4.1.7), 振摇, 放置15 min以上。取上清液, 微孔滤膜(5.8)过滤至样品瓶中, 供GC-MS测定。

6.3 试剂空白

量取80%乙腈水溶液(4.1.8) 5 mL于蒸馏瓶中, 旋干, 于105℃烘干。以下步骤与试样衍生化相同(6.2)。

6.4 标准溶液的制备

量取标准工作液(4.2.8) 5 mL 于蒸馏瓶中, 旋干, 于 105 °C 烘干。以下步骤与试样衍生化相同(6.2)。

6.5 仪器条件

6.5.1 气相色谱操作条件

- a) 色谱柱: DB-35 ms 柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 或相当者;
- b) 进样口温度: 250°C;
- c) 传输线温度: 250°C;
- e) 程序温度: 70°C 保持 1 min, 以 10°C/min 速度升至 190°C, 再以 5°C/min 的速度升至 210°C, 再以 3°C/min 的速度升至 220°C 并保持 5 min, 再以 15°C/min 的速度升至 250°C 并保持 2 min。
- f) 载气: 氦气, 恒流, 1.0 mL/min。
- g) 不分流进样, 进样体积 1 μL。

6.5.2 质谱操作条件

- a) 电离模式: 电子轰击离子源 (Electron Impact Ionization Source, EI), 能量为 70 eV。
- b) 离子源温度为 280°C。
- c) 溶剂延迟为 8 min。
- d) 扫描方式: 采用全扫描与选择离子扫描相结合的方式。全扫描范围为 50 Da~300 Da。选择特征离子为 115、145、187, 以 115 为定量离子。

6.6 测定

6.6.1 定性测定

标准溶液和样液均按 6.5 节规定的条件进行测定, 如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现, 则对其进行质谱确证。经确证分析被测物色谱峰保留时间与标准样品相一致, 并且在扣除背景后的样品谱图中, 所选择的离子均出现; 选择离子与标准样品相关离子的相对丰度一致, 相对丰度允许偏差不得超过表 1 规定的范围, 则可判断样品中存在响应的被测物。在该条件下, 6 种多元醇的 GC-MS 选择离子流谱图参见图 B.1。

表 1 GC-MS 定性确证相对离子丰度的最大允许偏差

相对丰度 (基峰)	>50%	>20%至 50%	>10%至 20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

6.6.2 定量测定

按照外标法进行定量计算。待测样品中待测物的响应值应与标准溶液的响应值接近。

7 结果计算

试样中各组分的含量按式 (1) 计算:

$$\omega_i = \frac{A_i \times C_i \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω_i ——试样中各组分的含量，单位为微克每克 ($\mu\text{g/g}$)；

A_i ——样品中各组分对应的峰面积；

C_i ——标准溶液中各组分的浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

V ——试样定容后的总体积，单位为毫升 (mL)；

A_s ——标准溶液中各组分对应的峰面积；

m ——试样质量，单位为克 (g)；

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，计算结果保留三位有效数字。

8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

9 其他

本方法检出限为：赤藓糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、肌醇、甘露醇、山梨醇均为 0.20 $\mu\text{g/g}$ ；定量限为：赤藓糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、肌醇、甘露醇、山梨醇均为 0.67 $\mu\text{g/g}$ 。

附 录 A
(资料性附录)

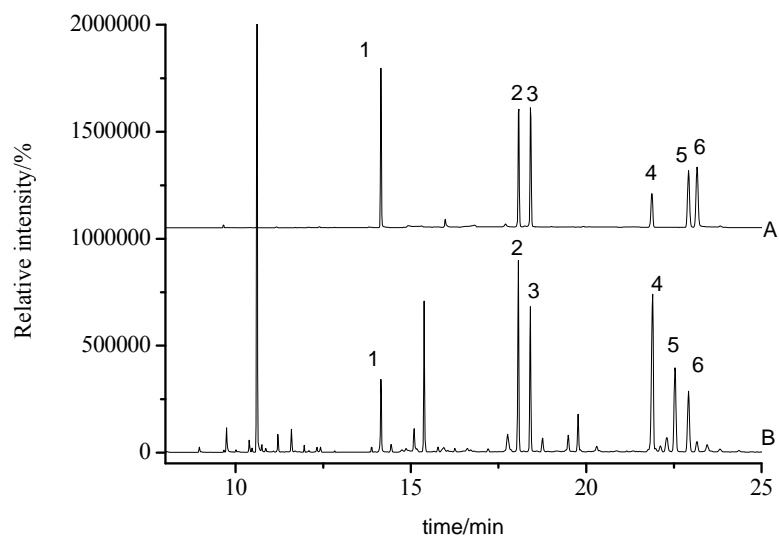
6 种多元醇的 CAS 号、分子式和相对分子质量

表 A.1 6 种多元醇的 CAS 号、分子式和相对分子质量

中文名 (英文名)	CAS 号	分子式	相对分子质量
赤藓糖醇 (meso-Erythritol)	149-32-6	C ₄ H ₁₀ O ₄	122.12
阿拉伯糖醇 (Arabitol)	6018-27-5	C ₅ H ₁₂ O ₅	152.15
木糖醇 (Xylitol)	87-99-0	C ₅ H ₁₂ O ₅	152.15
肌醇 (Inositol)	87-89-8	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16
甘露醇 (Mannitol)	87-78-5	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.17
山梨醇 (D-Sorbitol)	50-70-4	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.17

附录 B
(资料性附录)

标准溶液和样品中 6 种多元醇选择离子流色谱图



A—标准溶液色谱图; B—样品色谱图

1—赤藓糖醇; 2—阿拉伯糖醇; 3—木糖醇; 4—肌醇; 5—甘露醇; 6—山梨醇

图 B.1 标准溶液与样品中 6 种多元醇选择离子流色谱图