

# 牙膏中二醇类化合物的气相色谱分析

使用 Agilent J&W DB-WAX 超高惰性毛细管气相色谱柱

## 应用简报

香精、香料与消费品

### 作者

Yun Zou  
安捷伦科技有限公司  
上海

### 摘要

本应用简报展现了 Agilent J&W DB-Wax 超高惰性气相色谱柱在牙膏中二醇类化合物的分析中的优异惰性性能。与其它的 PEG 固定相气相色谱柱相比，DB-Wax UI 色谱柱耐用性更好，分析结果更加一致。

### 前言

典型的牙膏配方由多种成分组成，包括研磨剂、氟化物、清洁剂以及一系列 US-FDA 批准的香料和甜味剂。牙膏中的保湿剂和甜味剂通常采用丙二醇、山梨醇和甘油。

二甘醇 (DEG) 是常用于防冻剂中的一种有机溶剂 [1,2]，与丙二醇和甘油的化学性质相似。相关机构将 DEG 归类为有毒材料，事实表明它引起的多种系统性疾病可导致急性肾衰甚至死亡 [3]。DEG 的理化性质与甘油和丙二醇的性质非常接近。在商业上，甘油和丙二醇均比 DEG 昂贵。这使得一些国家中有人非法将 DEG 假冒甘油使用，将其作为止咳糖浆和牙膏中的一种成分进行销售。

DEG 是通过环氧乙烷与乙二醇的合成反应得到的。因此，DEG 中可能包含乙二醇 (EG) 这种毒性杂质 [4]。US-FDA 担心的是 DEG 长期接触带来的潜在风险。另外一个担心是对某些人群患有肾脏或肝脏疾病的儿童和个体与 DEG 的接触。牙膏中的 DEG 毒性和身体损伤的风险虽然较低，但影响深远。US-FDA 已经发布了测定牙膏中 DEG 和 EG 浓度的推荐方法 [5]。



Agilent Technologies

该方法可测定低浓度的 DEG、EG、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和甘油。鉴于这些化合物的化学性质，尤其是多个活性羟基 (-OH) 官能团，当采用传统聚乙二醇 (PEG) 固定相气相色谱柱进行分析时，它们的峰时常拖尾。色谱柱的惰性对于获得一致和可靠的结果非常重要。Agilent J&W DB-Wax 超高惰性色谱柱为提供更好的峰形而设计，并经过最严格的测试混标测试以验证其一流的惰性。本文展示了在 GC/MSD 中使用 J&W DB-Wax 超高惰性色谱柱分析牙膏中的活性化合物。本文还将其与其他供应商的 PEG 色谱柱性能进行了比较。

## 实验部分

样品前处理按照 US FDA 方法进行 [5]。牙膏样品购自当地的一家超市。

### 化学品与试剂

所有试剂和溶剂均为 HPLC 或分析纯级。乙腈 (ACN) 购自北京百灵威科技有限公司。水来自 J. T. Baker。包括 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、乙二醇 (EG)、二甘醇 (DEG) 和甘油在内的化学品均购自上海安谱科学仪器有限公司。

### 溶液与标准品

#### 内标 (IS)

用 50% (v/v) 的乙腈水溶液制备浓度为 5.0 mg/mL 的 1,3-丙二醇溶液。

#### 混合标准品

用 50% (v/v) 的乙腈水溶液制备 DEG 和 EG 溶液，每种成分的浓度均为 5.0 mg/mL。

#### 低浓度标准品

将混合标准品稀释至每种分析物的浓度均为 0.1 mg/mL，并将 0.50 mL 该标准品转移至自动进样器样品瓶中，然后加入 0.05 mL 内标。

#### 高浓度标准品

将混合标准品稀释至每种分析物的浓度均为 0.5 mg/mL，并将 0.50 mL 该标准品转移至自动进样器样品瓶中，然后加入 0.05 mL 内标。

### 性能测试样品

采用 50% (v/v) 乙腈水溶液制备的低浓度标准品，每种分析物的浓度均为 0.1 mg/mL，包括 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇（内标）、DEG、EG 和甘油。

### 样品前处理

#### 基质空白

称取约 1.0 g 牙膏，置于 15 mL 聚丙烯离心管中。

加入 5 mL 水，涡旋混合 1 min。刚开始出现泡沫时，加入 2 × 2.5 mL 乙腈抑制泡沫的产生。将样品充分混匀，并以 4000 rpm 的转速离心 10 min。然后将 0.50 mL 上清液转移至自动进样器样品瓶中，再加入 0.05 mL 内标。

#### 加标样品

称取约 1.0 g 牙膏，置于 15 mL 聚丙烯离心管中。然后加入 0.20 mL 混合标准品。余下步骤按前述内容进行。

### 仪器

表 1 列出了仪器和分析条件，表 2 列出了流路消耗品备件。

表 1. 分析条件

| 参数     | 值                                                                                                          |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 气相色谱系统 | Agilent 7890B GC 与 Agilent 5977A 系列 GC/MSD 系统的联用                                                           |
| 色谱柱    | Agilent J&W DB-Wax UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 122-7032UI)<br>其他供应商的 Wax 色谱柱, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm |
| 管线     | Agilent Ultimate Plus 去活熔融石英管线, 5 m × 0.25 mm (部件号 CP802505)                                               |
| 自动进样器  | Agilent 7683B 自动进样器和样品盘, 5 μL 进样针 (部件号 G4513-80213), 进样量 1 μL                                              |
| 载气     | 氦气, 流速 35 cm/s, 恒流模式                                                                                       |
| 进样口    | 分流/不分流, 250 °C, 分流比 20:1                                                                                   |
| 柱温箱    | 100 °C (1 min), 以 10 °C/min 升至 250 °C (保持 4.00 min)                                                        |
| MSD    | Agilent 5977A 系列 GC/MSD 系统                                                                                 |
| 溶剂延迟   | 4.0 min                                                                                                    |
| 质谱温度   | 230 °C (离子源), 150 °C (四极杆)                                                                                 |
| 传输线    | 250 °C                                                                                                     |
| MS     | EI, 扫描模式, 扫描范围 29 – 400 amu                                                                                |

表 2. 流路备件

| 参数     | 值                                                                                                                                                   |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 样品瓶    | 棕色，带书写签，经认证，2 mL，螺口盖样品瓶套装（部件号 5182-0554）。                                                                                                           |
| 隔垫     | 不粘连 BTO 隔垫（部件号 5183-4757）                                                                                                                           |
| 柱螺帽    | 手拧式，进样口/检测器（部件号 5190-6194）<br>手拧式，用于 MS 接口（部件号 5190-5233）                                                                                           |
| 内螺帽    | CFT 毛细管接头（部件号 G2855-20530）                                                                                                                          |
| 两通     | Ultimate 两通（部件号 G3182-60581）                                                                                                                        |
| 密封垫    | 15% 石墨: 85% Vespel，短型，0.4 mm 内径，<br>用于 0.1 - 0.25 mm 色谱柱（10/包，部件号 5181-3323）；<br>UltiMetal Plus 可塑金属，用于 0.1 - 0.25 mm 色谱柱<br>（10/包，部件号 G3188-27501） |
| 衬管     | 带玻璃毛的安捷伦超高惰性分流衬管（部件号 5190-2295）                                                                                                                     |
| 进样口密封垫 | 超高惰性，镀金，带垫圈（部件号 5190-6144）                                                                                                                          |

结果与讨论

这些测试的目的是通过典型的牙膏分析评估 Agilent J&W DB-Wax 超高惰性色谱柱与相对的其他供应商的 Wax 色谱柱的惰性性能。

牙膏分析

甘油和丙二醇 (PG) 广泛用于牙膏中。甘油、PG、DEG 和 EG 的甜度和黏度等物理性质相似，这为掺假提供了便利。DEG 和 EG

是此次分析的目标化合物，因为它们是众所周知的有毒物质，常作为工业溶剂以及防冻剂中的成分。DEG 和 EG 不应用于牙膏配方中。1,2-丙二醇是一种相关化合物，而甘油是牙膏中的常见成分。根据 US-FDA 方法，1,3-丙二醇用作内标 (IS)。由于这些化合物中存在多个活性羟基 (-OH) 官能团，一般情况下难以获得良好的峰形。图 1 展示了这些活性化合物在 0.1 mg/mL 浓度时得到的对称峰形。这种对称性表明 J&W DB-Wax 超高惰性气相色谱柱具有极高惰性。

US-FDA 方法使用了一根连有 5 m 保护柱的 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm Wax 色谱柱，用于测定 1 mg/g（质量浓度 0.1%）及更高浓度的 DEG 和 EG。本应用中采用 5 m × 0.25 mm Agilent Ultimate Plus 去活熔融石英管线作为保护柱，与 Agilent DB-Wax 超高惰性 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 气相色谱柱相连。研究通过 GC/MSD，采用 Agilent J&W DB-Wax UI 气相色谱柱以及连有 5 m 保护柱的 DB-Wax UI 气相色谱柱在全扫描模式下对低浓度 (0.1 mg/mL) 和高浓度 (0.5 mg/mL) 标准品进行了分析。当分析低浓度和高浓度标准品时，连有保护柱的 DB-Wax UI 气相色谱柱表现出了与单独使用 DB-Wax UI 气相色谱柱时类似的对称峰形以及 EG 和 DEG 的响应强度。这归功于先进的安捷伦惰性流路技术。虽然 1,3-丙二醇是一种棘手的化合物，但采用连有保护柱的 DB-Wax UI 气相色谱柱分析时，其色谱峰仅表现出相对较小的拖尾。

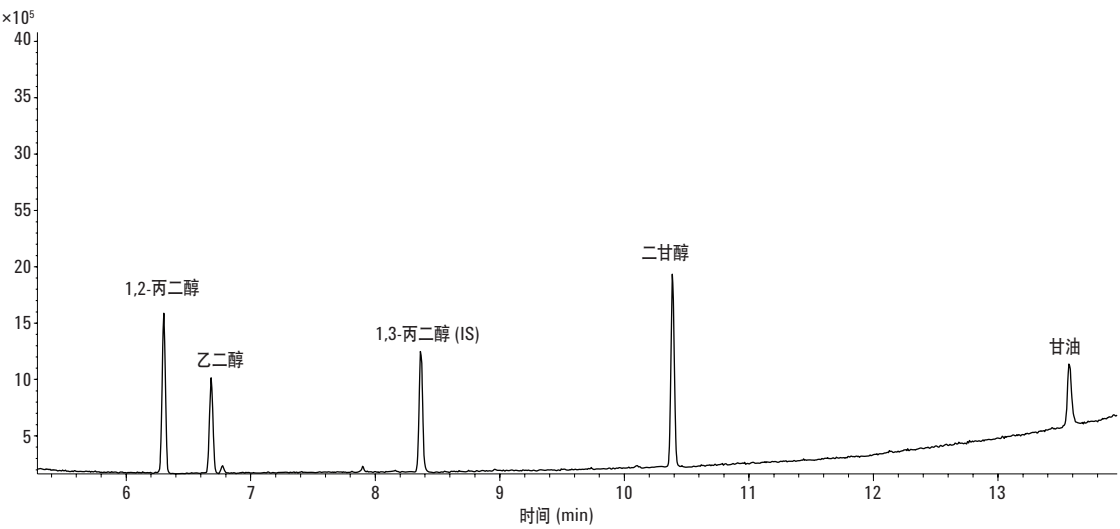


图 1. 浓度为 0.1 mg/mL 的分析物和有关物质的 GC/MS 总离子流色谱图。采用 Agilent J&W DB-Wax 超高惰性, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 气相色谱柱进行分析

图 2 比较了在安装与不安装保护柱的情况下，DB-Wax 超高惰性  
30 m × 0.25 mm, 0.25 μm 气相色谱柱获得的分析结果。

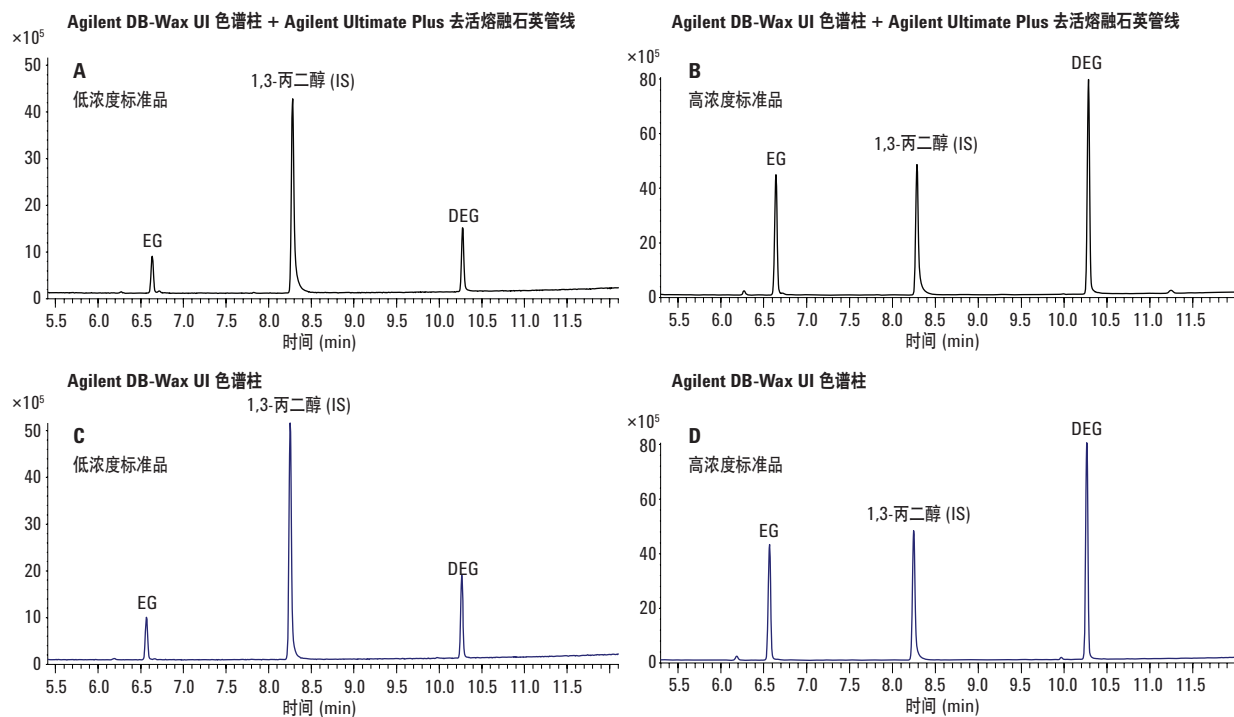


图 2. 低浓度标准品 (0.1 mg/mL) 和高浓度标准品 (0.5 mg/mL) 在连有保护柱的 Agilent DB-Wax 超高惰性气相色谱柱以及未连有保护柱的 Agilent DB-WAX 超高惰性气相色谱柱上得到的 GC/MS 总离子流色谱图

使用连有保护柱的 DB-Wax UI 气相色谱柱分析 DEG 和 EG 加标浓度为 1 mg/g 的牙膏样品。图 3 显示了基质空白和加标样品的色谱图。牙膏基质空白样品中不存在 DEG 和 EG。虽然样品中鉴定出了乙酸薄荷酯、1,2-丙二醇、薄荷醇、甘油、麝香草酚和尼泊金甲酯等许多成分，但它们均不会对 DEG 和 EG 的分析结果产生干扰。如图 3 所示，所有这些活性化合物都表现出了良好的峰形。

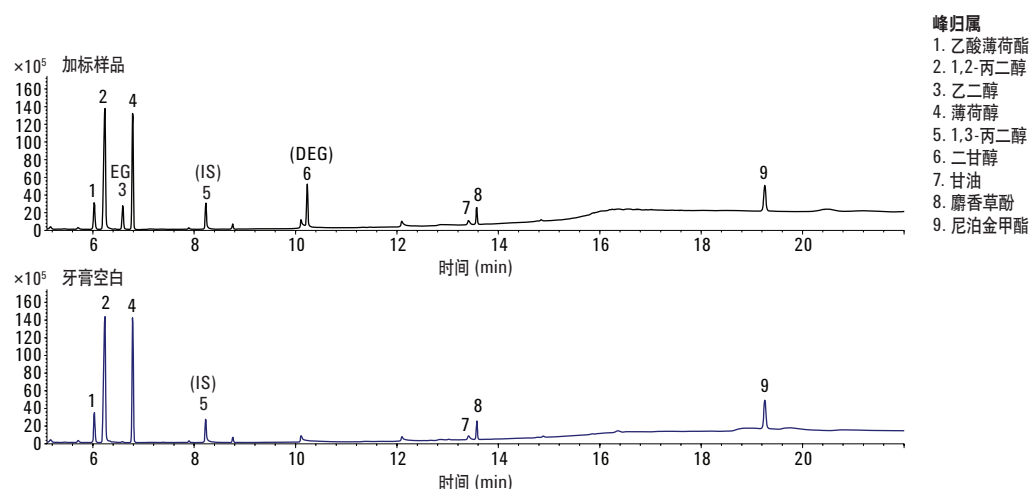


图 3. 加标 1.0 mg/g EG 和 DEG 的牙膏样品以及牙膏基质空白的 GC/MS 总离子流色谱图

## 与其他 Wax 色谱柱的比较

使用性能测试样品对所有色谱柱进行测试。其中每种分析物的浓度均为 0.1 mg/mL，包括 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、DEG、EG 和甘油，采用 50% (v/v) 乙腈水溶液制备该测试样品。必要时在每次测试前对系统进行检查与仔细清洗。为保持一致性，每次测试均使用新的分流平板和衬管。

通常每根 Wax 色谱柱上的首次分析均可得到可接受或良好的峰形。几次进样之后，EG、DEG 和 1,2-丙二醇的峰形几乎没有变化。然而，由于每根 Wax 色谱柱具有不同的惰性和热稳定性，1,3-丙二醇（峰 3）和甘油（峰 5）的峰形质量存在不同程度的下降。

根据 US-FDA 方法得知，此次应用的最终柱温箱温度为 250 °C。在对色谱柱进行 2 h 以上的活化以获得满意基线后，其他供应商 Wax 色谱柱的惰性能均有不同程度的下降。

图 4 和 5 显示了比较结果。在开始的几次进样中，来自供应商 A 和 B 的 Wax 色谱柱最初表现出与 DB-Wax UI 色谱柱基本相当的性能。而在 10 次进样后，供应商 A 和 B 的色谱图上就出现了明显的拖尾，且 1,3-丙二醇的响应降低。

与所评估的其他 Wax 色谱柱获得的结果相比，DB-Wax UI 色谱柱因其高惰性和更出色的热稳定性可提供更好的峰形和更一致的分析结果。

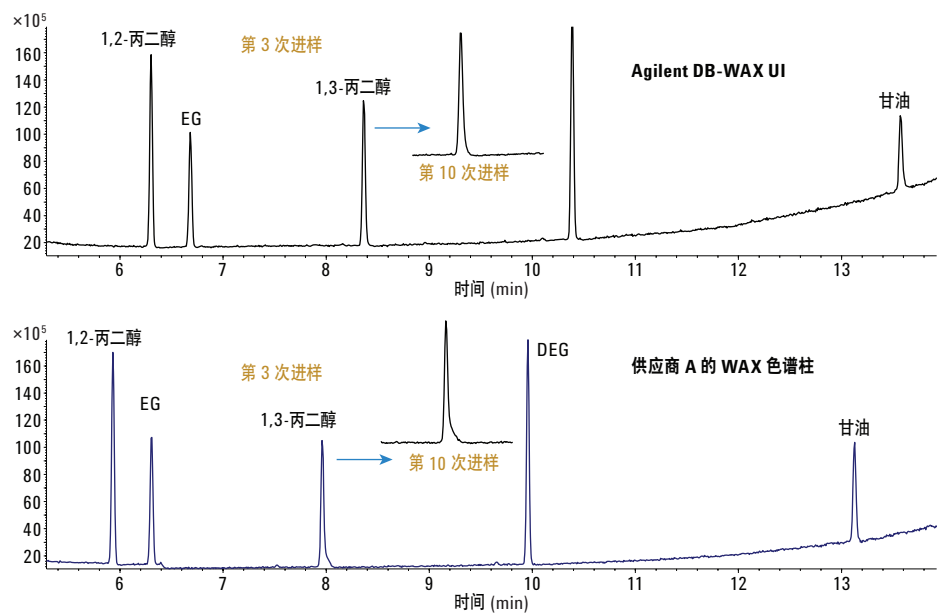


图 4. 采用 Agilent DB-WAX UI 和供应商“A”的 Wax 色谱柱得到的性能测试混标的色谱图

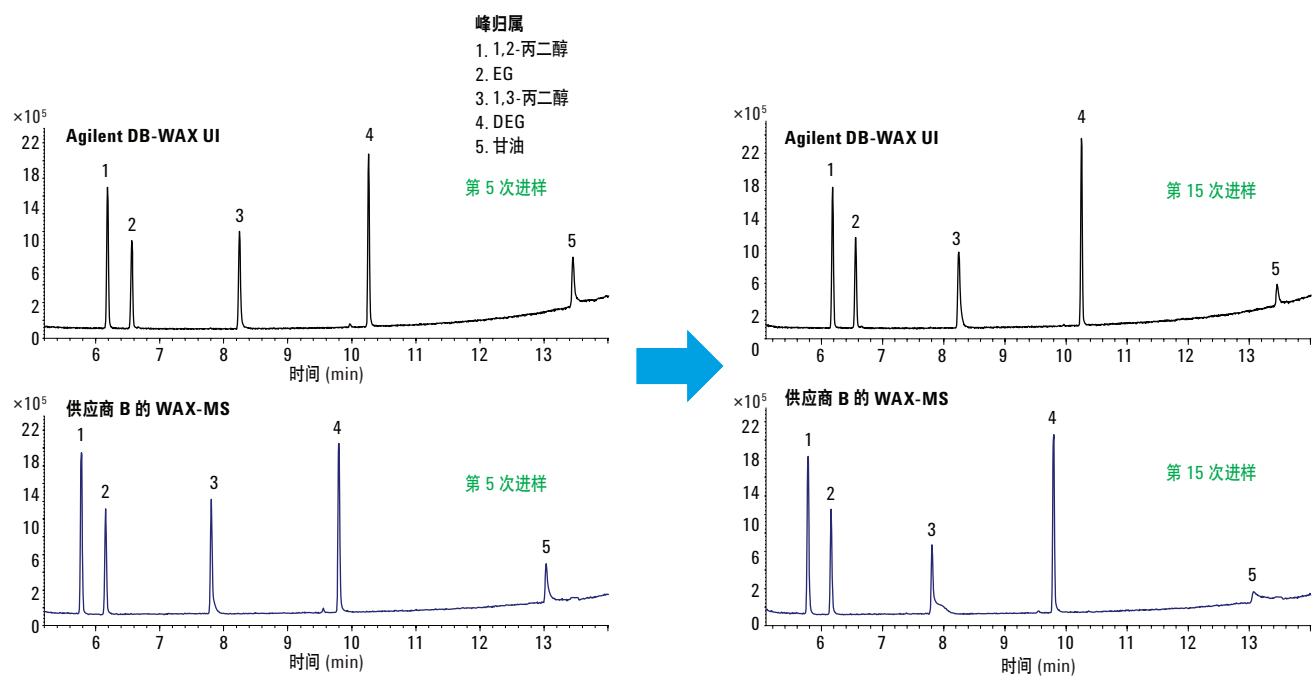


图 5. 采用 Agilent DB-WAX UI 和供应商 B 的 Wax 色谱柱得到的性能测试混标的色谱图

## 结论

通过采用 GC/MSD 分析牙膏样品中的二醇类物质评估了 Agilent J&W DB-Wax 超高惰性气相色谱柱的惰性能。

与其他供应商的 Wax 色谱柱相比，J&W DB-Wax 超高惰性气相色谱柱可获得更好的峰形以及更稳定、更一致的分析结果。与作为保护柱的 Agilent Ultimate Plus 去活熔融石英管线等所有惰性流路部件相结合，这款色谱柱可确保用户在活性化合物分析中获得优异的性能和可靠的结果。

## 参考文献

1. Marraffa, J. M.; Holland, M. G.; Stork, C. M.; Hoy, C. D.; Hodgman, M. J. Diethylene Glycol: Widely Used Solvent Presents Serious Poisoning Potential. *J. of Emergency Med.* **2007**, *06*, No. 025.
2. Reynolds, J. E. F.; Parfitt, K.; Parsons, A. V.; Sweetman, S. C. Martindale, The Complete Drugs Reference. Thirty-Fifth Edition: **2007**, 1754–1756, 2100, 2152, 2118, 2088.
3. Kraut, J. A.; Kurtz, I. Toxic Alcohol Ingestions: Clinical Features, Diagnosis, and Management. *J. Am. Soc. of Nephrology* **2008**, *3*, 208–225.
4. Dr. Temple, W. A. DEG – draft poisons information monograph for peer review. *International Programme on Chemical Safety*, October **2007**.
5. FDA method, Gas Chromatography-GC-MS Screening Procedure for the Presence of Diethylene Glycol and Ethylene Glycol in Toothpaste. <http://www.fda.gov/Food/ScienceResearch/>

## 更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com](http://www.agilent.com)。

查找当地的安捷伦客户中心：

**[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)**

免费专线：

**800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)**

联系我们：

**[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)**

在线询价：

**[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)**

**[www.agilent.com](http://www.agilent.com)**

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016  
2016 年 3 月 2 日，中国出版  
5991-6637CHCN



**Agilent Technologies**