

# TG-WAXMS应用于口腔护理产品中二甘醇的测定

徐培辉 金琦芸

赛默飞世尔科技（中国）有限公司，上海

## 关键词

二甘醇，口腔护理，TG-WAXMS，牙膏

## 摘要

本文采用赛默飞气相色谱柱TG-WAXMS配合Trace1310 GC-FID气相色谱仪，针对口腔护理产品中二甘醇的测定进行了色谱条件的优化处理，建立了牙膏及漱口水中二甘醇快速测定气相方法。

结果表明：本方法二甘醇在2.00-100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性关系良好，相关性系数 $r^2 > 0.9999$ 。二甘醇方法检出限为20.0mg/kg，定量限为50.0 mg/kg。漱口水和牙膏基质20.0mg/kg、50.0mg/kg、200mg/kg三水平加标回收率在95.0%-110%之间，相对标准偏差在1%-5%之间（n=6）。本方法简单快速，适合口腔护理产品中二甘醇的测定。

## 1. 引言

二甘醇（Diethylene glycol），一种多元醇类，无色、有着辛辣的甜味，无腐蚀性无臭、透明、吸湿性的粘稠液体，有着辛辣的甜味，无腐蚀性，低毒，能与水、乙醇、乙二醇、丙酮、氯仿、糠醛等混溶。二甘醇属于低毒类化学物质，进入人体后由于代谢排出迅速，无明显蓄积性，迄今未发现致癌、致畸和诱变作用的证据，但大剂量摄入会损害肾脏。

在牙膏生产中，二甘醇是一种保湿剂，能够使牙膏中的成分遇水后迅速溶化，提高牙膏品质。早期国内牙膏生产企业使用甘油作为牙膏中的保湿剂，后来由于国内甘油供应不足，开始用二甘醇和甘油的混合物作为牙膏保湿剂。2007年6月1日美国食品和药品管理局发布进口警报称，从中国的牙膏中检出了最高含有4%的二甘醇，并警告消费者不要使用中国制造的牙膏，同时，对从中国进口的牙膏采取了扣留措施。之后国家相继出台了相关标准<sup>[1][2]</sup>，如GB/T21842-2008、GB/T32115-2015。本方法参照上述国标，对口腔护理产品中的二甘醇项目进行了方法优化和方法学确认，赛默飞TraceGold系列色谱柱TG-WAXMS是一款以聚乙二醇



为固定相的极性色谱柱，聚合物紧密覆盖在极性的、去活表面，具备极佳的热稳定性，在口腔护理产品二甘醇的测定中，有高的灵敏度和低的检出限，特别是对于复杂基质牙膏有好的分离度，完全满足国标要求的二甘醇检出浓度20mg/kg。

## 2. 实验部分

### 2.1 仪器、色谱柱与试剂

2.1.1 Thermo Fisher Trace1310 气相色谱仪

2.1.2 超声波清洗仪（Fisherbrand™ FB15065）

2.1.3 色谱柱Thermo Fisher TraceGold TG-WAXMS，

30m×0.25mm，0.25 $\mu\text{m}$  (P/N: 26088-1420)

2.1.4 甲醇（色谱纯，Thermo Fisher）；氯化钠（分析纯，国药）

2.1.5 微孔过滤器 (Thermo Fisher), Titan3亲水PTFE, 17mm×0.2μm (P/N: 42213-NPL)

2.1.6 二甘醇, CAS号111-46-6, 纯度99.9%, 1mL, 批次号FS1612613 (天津阿尔塔科技有限公司)

2.1.7 漱口水, 牙膏, 超市采购

## 2.2 标准品溶液配制

2.2.1 标准储备液: 精确称取二甘醇10.0mg, 甲醇溶解并定容至10.0mL, 即得标准储备液1.0mg/mL。

2.2.2 系列标准曲线: 甲醇作为溶剂, 配制系列标准2.00μg/mL、5.00μg/mL、10.0μg/mL、20.0μg/mL、50.0μg/mL、100μg/mL。

## 2.3 样品前处理

准确称取漱口水和牙膏各1.0 g (精确至0.01 g) 于50 mL离心管中, 加入2.0 g氯化钠, 再用甲醇溶解定容至10.00 mL, 旋紧盖子, 涡旋分散30 s, 室温下水浴超声提取20min。取上清液过0.2 μm亲水PTFE微孔滤膜, 滤液上机测试。

## 2.4 仪器色谱条件

### Trace 1310 GC和AS1310自动进样器参数

进样模块和模式	SSL液体进样, Split分流
衬管	LinerGOLD Precision Liner Quartz Wool, P/N: 453A1255-UI
进样针	10μL Syringe, fixed needle, P/N: 36520060
进样口温度, °C	250
分流比	10: 1
恒流模式, 载气流速, mL/min	氮气, 1.5 mL/min
进样体积, μL	1.0 μL

### 程序升温

升温速率, °C/min	温度, °C	保持时间, min
	140	2
10	170	2
30	250	8

### FID

温度, °C	250
空气流速, mL/min	350
氢气流速, mL/min	35

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1 色谱条件的优化

#### 3.1.1 样品基质分离度的优化

牙膏基质较为复杂, 在7.3min附近有明显的基质干扰, 二甘醇与杂质分离度为2.5, 调整程序升温, 并在170°C设置温度平台, 如图1所示, 二甘醇与杂质分离度升高至3.1。

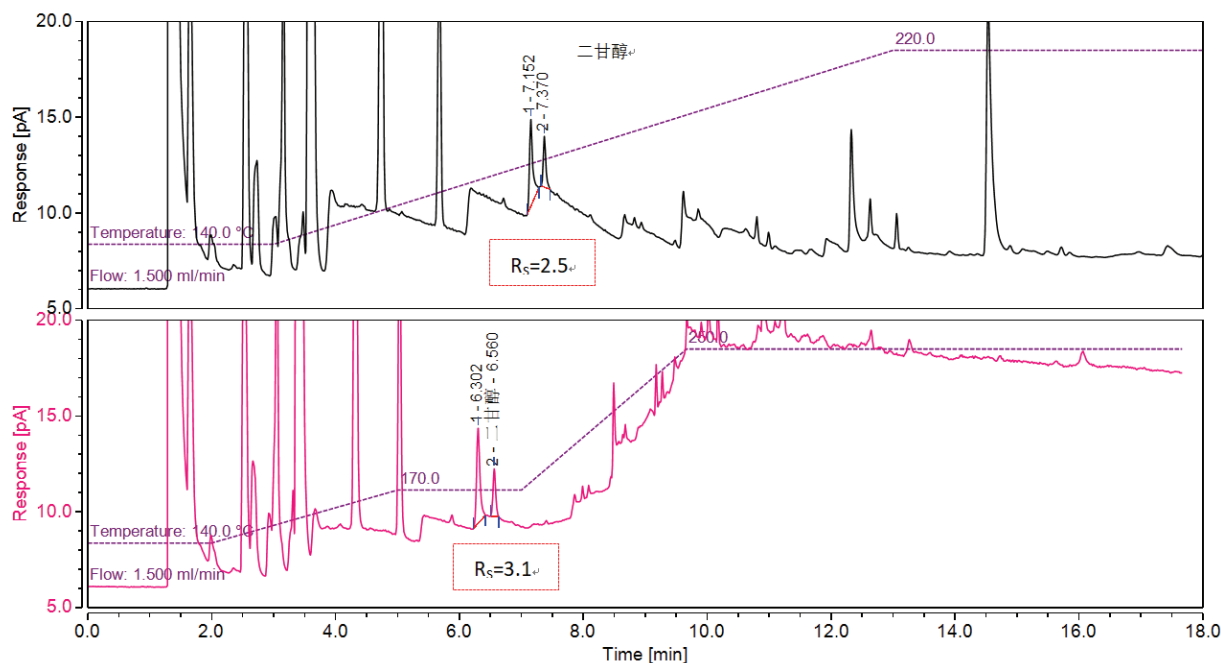


图1 牙膏基质10倍检出限加标色谱图, 原始程序升温 (上), 调整的程序升温 (下)

### 3.1.2 运行时间的优化

由于前处理较为简单，220℃高温保持5min，在基质后插入一针方法空白溶液发现，高温段有杂质出现，如图2所示，将高温段调整至250℃，保持时间延长至8min，高温保持时间增加更有利于色谱柱的抗污染能力，考虑整体运行时间，将温度平台前后的升温速率分为两段，第一段升温速率调整为10℃/min，第二段升温速率调整为30℃/min，整体运行时间保持不变。

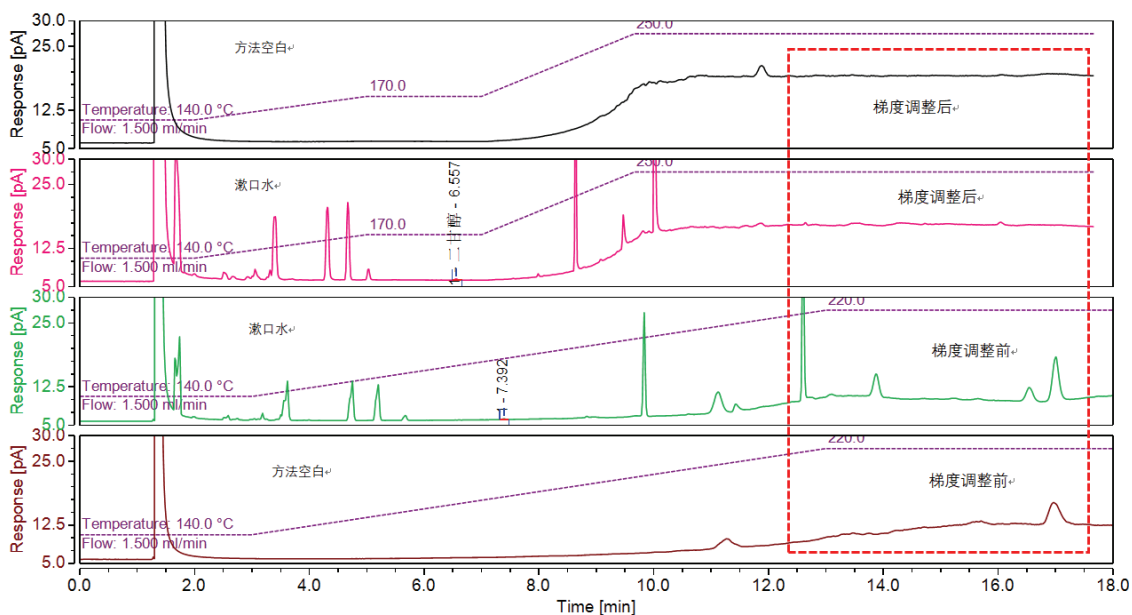


图2 方法调整前后漱口水基质与方法空白色谱图

## 3.2 线性范围、方法检出限及方法定量限

### 3.2.1 线性范围

在优化的色谱条件下，以甲醇作为标准品稀释液，采用逐级稀释法配制得到二甘醇系列标准工作溶液，线性范围2.00-100  $\mu\text{g/mL}$ ，线性方程 $y=0.0066x-0.0045$ ，线性相关系数 $r^2=0.99994$ ，线性关系良好。二甘醇线性方程图及标准曲线点叠加色谱图，见图3

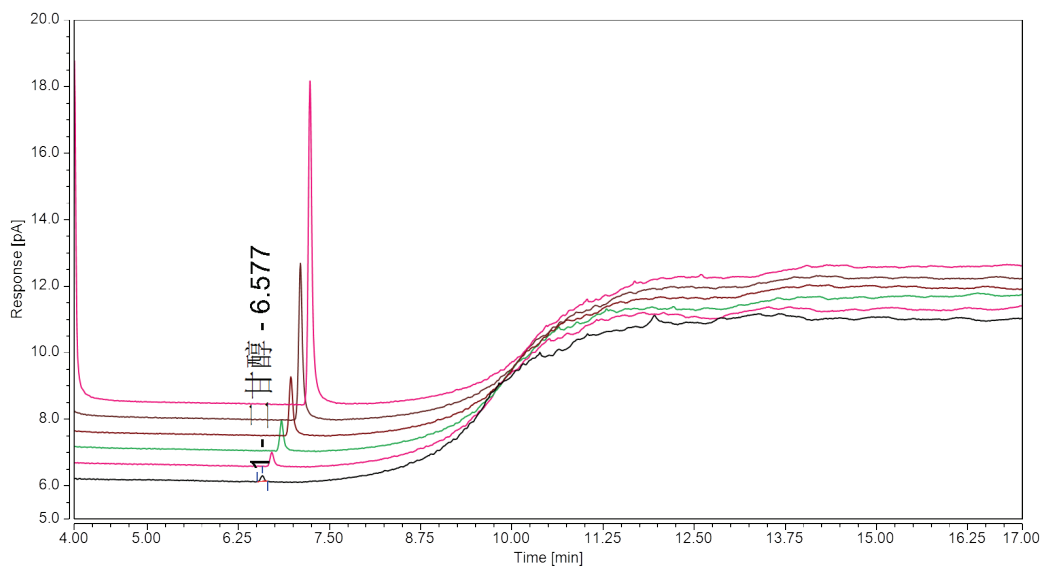


图3 二甘醇标准曲线点叠加色谱图及线性方程

### 3.2.2 方法检出限及方法定量限

在优化的色谱条件下，向空白基质漱口水中添加不同浓度的二甘醇标准品，以二甘醇峰高为S，采用Chromeleo数据处理软件计算信噪比S/N，结果如表1所示。以3倍信噪比（ $S/N \geq 3$ ）加标浓度为方法检出限，以10倍信噪比（ $S/N \geq 10$ ）加标浓度为方法定量限。将信噪比为3时的平均峰面积，代入线性方程即得 $x=2.0$ ，即得 $c=2.0 \mu\text{g/mL}$ 。

表1. 方法检出限信噪比及峰面积

进样次数	MDL1	MDL2	MDL3	MDL4	MDL5	MDL6	平均值	RSD / %
信噪比 S/N	3.3	3.1	3.1	3.5	3.0	3.2	3.2	5.6
峰面积 A	0.0093	0.0099	0.0083	0.0092	0.0089	0.0095	0.0092	5.9

称样量为1.00 g，定容体积为10.00 mL，根据公式 $X=cV/m=10c$ ，当进样浓度 $c=2.00 \mu\text{g/mL}$ 时，样品浓度 $X=20.0 \text{ mg/kg}$ ，即方法检出限为 20.0 mg/kg。当加标浓度 $c=5.00 \mu\text{g/mL}$ 时，即方法定量限 50.0 mg/kg，信噪比平均值为10.7。因此，优化仪器方法后的方法检出限和方法定量限均满足标准要求。

### 3.3 回收率及精密度

本次加标回收率验证选择方法检出限20.0 mg/kg，方法定量限50.0 mg/kg和10倍方法检出限200 mg/kg三水平进行试验，二甘醇标准品、漱口水和牙膏样品及样品加标叠加谱图，如图4所示。

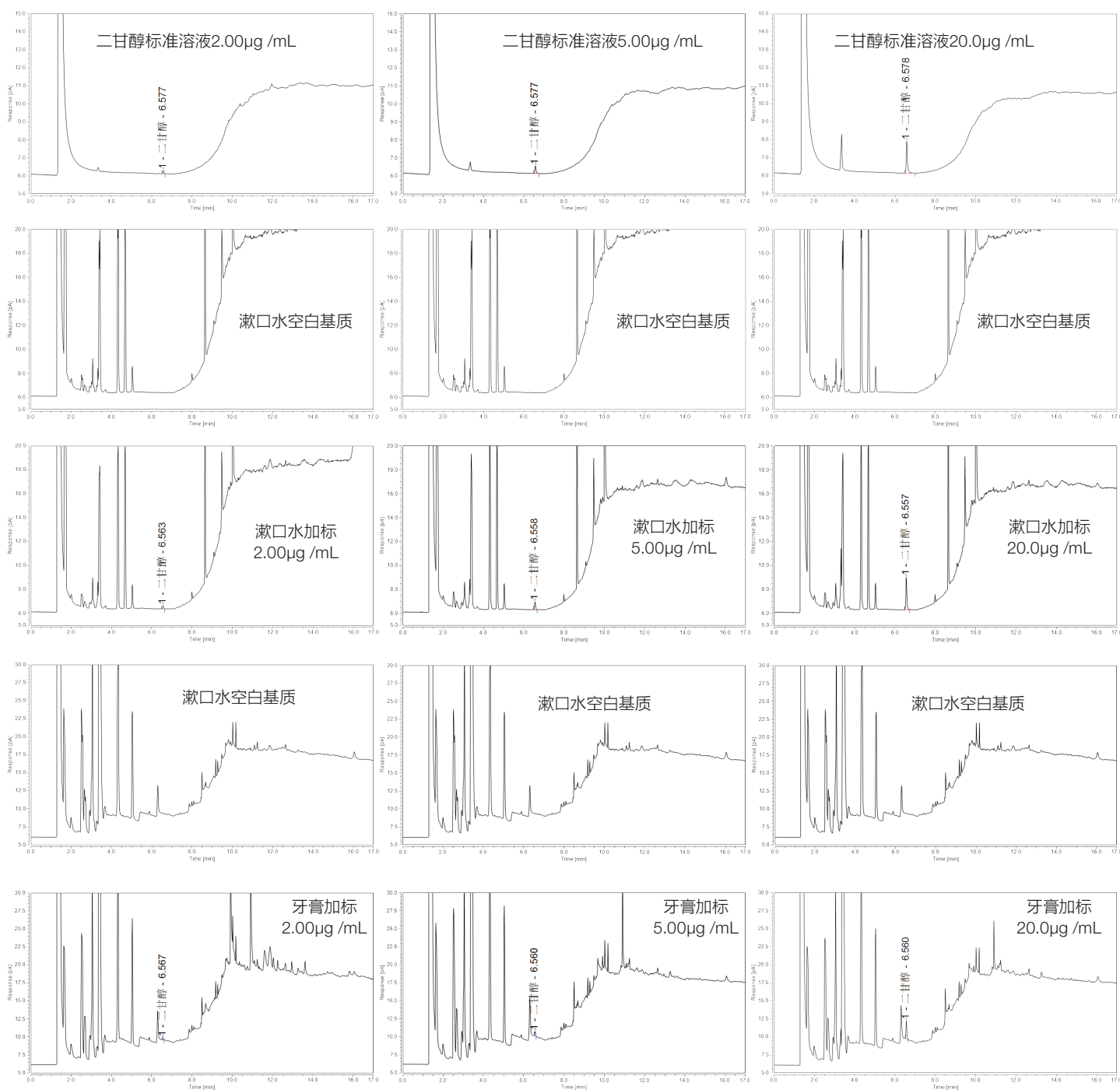


图4 二甘醇标准品、漱口水基质、牙膏基质三水平加标色谱图

如表2所示，漱口水基质20.0、50.0、200 mg/kg三水平加标回收率范围在96%~110%之间，相对标准偏差在1.3%~5%之间（n=6）。牙膏基质20.0、50.0、200 mg/kg三水平加标回收率分别为101.5%、95.19%、97.05%。

表2 漱口水基质加标回收数据汇总

加标浓度mg/kg	进样次数						平均回收率, %	RSD, %
	1	2	3	4	5	6		
20.0	104.7	108.9	96.81	104.1	101.7	106.3	103.7	4.01
50.0	109.7	98.82	104.2	100.8	105.5	108.5	104.6	4.06
200	96.96	97.44	98.88	97.25	98.81	100.6	98.32	1.39

### 3.4 结论

赛默飞气相色谱柱TG-WAXMS测定口腔护理产品中二甘醇，针对国标方法中仪器方法条件进行了优化，线性范围、方法检出限及定量限、加标回收率及精密度均能满足方法确认的要求，特别对于牙膏基质有好的分离度。

### 参考文献

- [1] GB/T 32115-2015 口腔护理产品中乙二醇与二甘醇的测定方法
- [2] GB/T 21842-2008 牙膏中二甘醇的测定
- [3] 食品化妆品专业化学分析方法验证程序



赛默飞  
官方微信

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
www.thermofisher.com