

# GC/GCMS 法测定牙膏中的丙二醇、乙二醇和二甘醇

GC-037

**摘要：**建立了气相色谱法检测牙膏中丙二醇、乙二醇和二甘醇的分析方法。试样用甲醇提取过滤后，取上清液直接注入气相色谱仪进行分析。采用程序升温，保留时间定性，外标法定量。并采用气相色谱 - 质谱联用法进行确证。方法操作简便快速，结果稳定可靠。

**关键词：**气相色谱法 气相色谱 - 质谱联用法 牙膏

丙二醇、乙二醇和二甘醇是牙膏中常用的添加剂，但过量使用会存在潜在的危险。研究表明，高浓度的丙二醇和乙二醇暴露，会严重损害健康。二甘醇多年前曾被作为一种使配方稳定的添

加剂加入到牙膏中，但大量摄入二甘醇能引起中枢神经的抑制和肝肾的损害。目前，很多国家包括中国都已明令禁止或限制二甘醇的使用。乙二醇具有一定的保湿作用，对动物有毒性，人类致死剂量约为 1.6 g/kg。由于乙二醇极易随其他原料作为杂质被带入牙膏成品中，因此国标《牙膏用原料规范》（GB 22115-2008）规定禁止其作为牙膏原料，随原料带入的二甘醇和乙二醇之和应为  $\leq 0.1\%$ 。目前我国已有《牙膏中二甘醇的测定》（GB/T 21842-2008）国家标准，尚无牙膏中乙二醇的国家标准检测方法。因此建立一套行之有效的快速检测牙膏中丙二醇、乙二醇和二甘醇含量的分析方法，就显得尤为重要。

本文采用甲醇提取牙膏样品，过滤后直接注入气相色谱仪对牙膏中的丙二醇、乙二醇和二甘醇进行分析，并采用气相色谱 - 质谱联用法进行确证。方法操作简便快速，结果稳定可靠。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪 (配 FID 检测器)

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 色谱、质谱条件

#### 1.2.1 GC/FID 条件

进样口温度：250 °C

色谱柱：Rtx-WAX 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：80°C (1 min) 30°C / min 150°C 5°C / min  
210°C (10 min)

载气：氮气

载气控制方式：恒线速度

线速度：37 cm/sec

进样方式：分流

分流比：10:1

进样量：1 μL

FID 检测器温度：280°C

空气流量：400 mL/min

氢气流量：40 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

#### 1.2.2 GCMS 条件

载气：氮气

气相色谱条件同 1.2.1

离子源：EI 源

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：270°C

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析

## 样品前处理

准确称取 2.5 g 样品，加入 20 mL 甲醇，旋涡混合 5 min，超声提取 20 min，用甲醇定容至 25 mL。静置，过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜待测。

## 结果与讨论

### 3.1 混合标准品色谱图

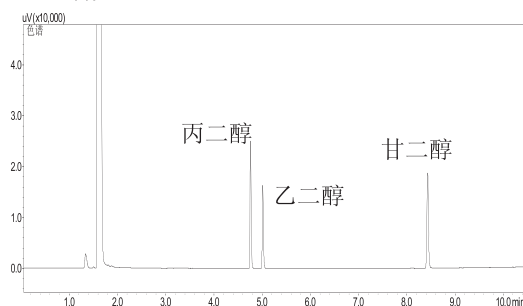


图 1 混合标准品的 GC-FID 色谱图

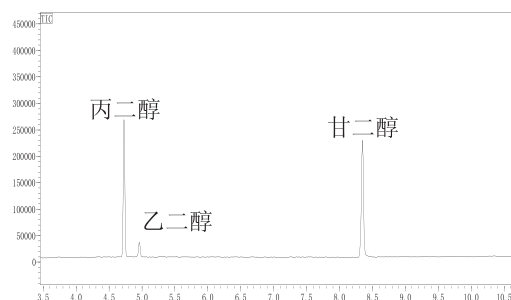


图 2 混合标准品的 GC-MS 总离子流图

### 3.2 线性范围、检出限及定量限

准确称取丙二醇、乙二醇和二甘醇标准品，用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度为 10、50、100、500、1500  $\mu\text{g/mL}$ 。各组分标准曲线如图 3 所示。以三倍噪声计算检出限，以十倍噪声计算定量限，检出限和定量限见表 1。

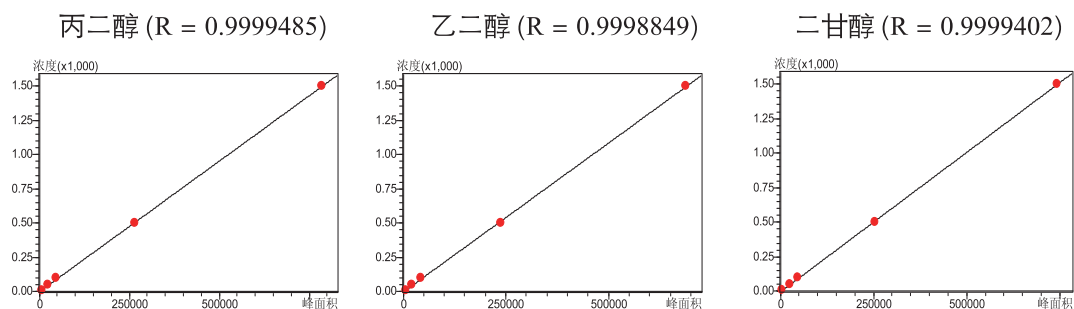


图 3 各组分标准曲线图

表 1 各化合物检出限和定量限

化合物名称	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/kg}$ )
丙二醇	0.26	0.88
乙二醇	0.32	1.04
二甘醇	0.47	1.55

## ■ 重复性测试

取 100  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准溶液连续测定 5 次, 进行重复性测定。测定结果见表 2、表 3。结果表明重复性结果良好。

表 2 面积重复性结果

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
丙二醇	47597	48413	44603	45709	46377	3.24
乙二醇	42350	42698	39850	41709	41133	2.70
二甘醇	45947	46848	43609	43895	44010	3.22

表 3 保留时间重复性结果

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
丙二醇	4.547	4.546	4.546	4.546	4.546	0.02
乙二醇	4.791	4.790	4.790	4.791	4.790	0.01
二甘醇	8.064	8.065	8.063	8.062	8.063	0.01

### 3.4 气相色谱 – 质谱分析

丙二醇、乙二醇和二甘醇在气质联用实验中特征离子选择如表 2 所示。按气相色谱 – 质谱条件, 丙二醇、乙二醇和二甘醇的混合标准溶液的总离子流图如图 2 所示。在实际牙膏样品的测定中, 如果遇到根据保留时间很难定性确定时, 可用 GC-MS 进行确证, 应用谱库检索辅助进行定性判断, 排除可能出现的错误结果。

表 2 各化合物选择离子

化合物名称	选择离子 (m/z)
丙二醇	45, 43, 61
乙二醇	43, 61, 62
二甘醇	45, 75, 76

### 3.5 回收率测试

分别取 2.5 g 牙膏样品三份, 将混合标准溶液添加于样品中, 样品加标浓度为 150  $\mu\text{g/kg}$ , 按照前述方法前处理与分析。考察方法回收率, 结果见表 5。

表 5 加标回收率

化合物名称	实测值 1 ( $\mu\text{g/kg}$ )	实测值 2 ( $\mu\text{g/kg}$ )	实测值 3 ( $\mu\text{g/kg}$ )	平均回收率 (%)
丙二醇	143.8	147.2	139.9	95.8
乙二醇	144.7	137.9	140.6	94.0
二甘醇	148.3	142.5	146.3	97.1

### 3.6 样品测定

对市场销售若干品牌的牙膏进行测定，其中有一个品牌的牙膏检测出丙二醇，图4为该牙膏样品 GC-MS 总离子流图。其余牙膏样品均未检测出丙二醇、乙二醇和二甘醇。

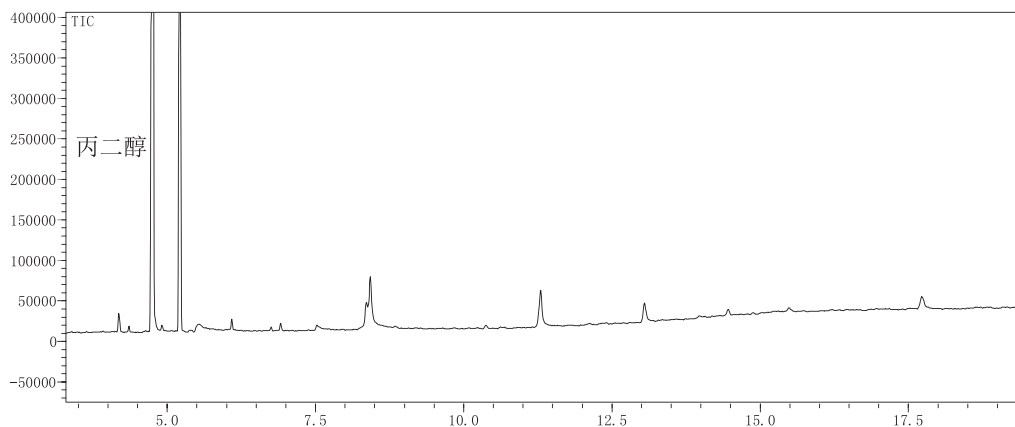


图4 某牌子牙膏样品 GC-MS 总离子流图

### ■ 结论

采用岛津公司气相色谱仪检测牙膏中丙二醇、乙二醇和二甘醇，并通过气相色谱-质谱联用法进行确证。方法操作简便快速，平均回收率在 94%~98% 之间，结果稳定可靠。