

试验与研究

熔化提取毛细管气相色谱法测定乙二醇硬脂酸酯中乙二醇的残留量

张晨辉¹, 贾埂美², 唐福伟¹, 王月芬², 王新荣¹

(1. 浙江皇马科技股份有限公司, 上虞 312363; 2. 浙江合诚化学有限公司, 上虞 312363)

摘要: 提出了毛细管气相色谱法测定乙二醇硬脂酸酯中乙二醇残留量的方法。样品在 50 °C 熔化, 经甲醇超声浸提, 以丙二醇为内标, 采用 HP-5 毛细管色谱柱分离, 用火焰离子化检测器测定。乙二醇的质量浓度在 102.6~1 026.0 mg·L⁻¹ 范围内呈线性, 方法的检出限(3S/N) 为 30 mg·L⁻¹。应用此方法分析乙二醇硬脂酸酯, 回收率在 93.7%~103.2% 之间。

关键词: 毛细管气相色谱法; 乙二醇; 丙二醇; 乙二醇硬脂酸酯; 熔化提取

中图分类号: O657.7 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2011)09-1012-03

Capillary Column-GC Determination of Residual Amount of Ethylene Glycol in Ethylene Glycol Stearate with Fusion Extraction

ZHANG Chen-hui¹, JIA Geng-mei², TANG Fu-wei¹, WANG Yue-fen², WANG Xin-rong¹

(1. Zhejiang Huang Ma Technology Co., Ltd., Shangyu 312363, China;

2. Zhejiang He Cheng Chemical Co., Ltd., Shangyu 312363, China)

Abstract: Residual amount of ethylene glycol in ethylene glycol stearate was determined by capillary column GC. The sample was melted at 50 °C ultrasonically and extracted with methanol. Propylene glycol was used as internal standard. An aliquot of the extract was separated on HP-5 capillary column and determined with FID. Linearity range of ethylene glycol was kept from 102.6 to 1 026.0 mg·L⁻¹, with value of detection limit (3S/N) of 30 mg·L⁻¹. The proposed method was applied to the analysis of ethylene glycol stearate, values of recovery found were in the range of 93.7% - 103.2%.

Keywords: Capillary column-GC; Ethylene glycol; Propylene glycol; Ethylene glycol stearate; Fusion extraction

乙二醇硬脂酸双酯的商品名为珠光剂、珠光片、珠光片双酯。它是配制珠光香波、沐浴露等常选用的珠光剂, 珠光片对皮肤绝无损害, 可用于化妆品及药品的制造^[1]。

乙二醇属低毒类产品, 但长期接触, 可导致慢性危害, 它的毒性主要由其代谢产物引起, 病变可累及肾、脑、肺等多个器官, 有研究表明乙二醇有致畸作用^[2-5]。

乙二醇与乙二醇硬脂酸酯的性质相差甚远, 因此无法利用气相色谱测定, 用面积归一化法进行计算。本工作采用毛细管气相色谱法, 以丙二醇作内标, 在熔化状态下, 经甲醇超声浸提, 浓缩定容后, 进行气相色谱分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 配火焰离子化检测器(FID); 超声波清洗器。

甲醇、1-2 丙二醇(以下称丙二醇)、乙二醇为分析纯(纯度均大于 99.9%)。

收稿日期: 2010-08-03

作者简介: 张晨辉(1984-), 男, 浙江天台人, 助理工程师, 主要从事表面活性剂的分析。

1.2 色谱条件

HP-5(5% 苯基甲基硅氧烷) 毛细管色谱柱(0.53 mm × 15.0 m, 1.50 μm); 进样口温度230 °C, 检测器温度250 °C, 分流比10比1, 载气为高纯氮气, 载气流量0.8 mL · min⁻¹, 进样量0.1 μL。程序升温: 柱初始温度90 °C, 保持2 min, 以3 °C · min⁻¹速率升至120 °C, 再以30 °C · min⁻¹速率升至220 °C, 保持20 min。

1.3 试验方法

1.3.1 校正因子的测定

称取一定量的乙二醇和丙二醇(称样量尽可能接近), 混合并用甲醇定容至10 mL, 按色谱条件进行分析, 根据下式算出乙二醇对丙二醇的相对校正因子(F):

$$F = \frac{m_Z \times A_{丙}}{m_{丙} \times A_Z}$$

式中: m_Z 、 A_Z 分别为乙二醇的质量(g)和峰面积; $m_{丙}$ 、 $A_{丙}$ 分别为丙二醇的质量(g)和峰面积。

1.3.2 样品测定

称取乙二醇硬脂酸酯0.500 0 g于10 mL离心管中, 加入丙二醇0.005 0 g和适量甲醇, 充分振荡1 min, 在50 °C温度下超声2 min后, 放入50 °C水浴中浸提, 直至溶液下层变成无色透明状(约5 min), 以3 000 r · min⁻¹转速离心5 min, 吸取上清液, 再加入适量甲醇, 重复上述提取步骤3次, 合并提取液, 在60 °C水浴中浓缩并定容至1 mL, 按气相色谱条件分析。

记录待测样品中乙二醇、丙二醇的峰面积 A_Z 和 $A_{丙}$, 按下式计算乙二醇的质量分数:

$$w = \frac{F \times m_{丙} \times A_Z}{A_{丙}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 提取剂的选择

由于乙二醇硬脂酸酯属于非极性高沸点物质, 乙二醇属于极性物质, 应用相似相容原理, 采用极性溶剂即可提取乙二醇硬脂酸酯中乙二醇。从浓缩及色谱分析考虑, 应选择低黏度、低沸点的有机溶剂, 且沸点应与待测物质相差较大, 以利于色谱分离。综合考虑溶剂的成本, 试验选取甲醇作为提取剂。

2.2 熔化温度的选择

乙二醇硬脂酸酯在50 °C超声并进行水浴浸提, 溶液呈熔化状透明液体。温度过高易使提取剂挥发损失, 影响提取效果, 并污染环境; 温度太低, 则样品

没有完全熔化, 提取剂无法有效地与样品充分接触, 影响提取效果。因此, 试验选择样品在甲醇中超声条件下的熔化临界温度50 °C作为熔化温度。在熔化条件下, 加入的甲醇提取剂可与样品完全分层, 通过振荡、超声、离心将乙二醇从样品中提取出来。

2.3 内标物的选择

内标物应与待测物质有相似的理化性质, 沸点接近, 且在气相色谱中能与目标物完全分离。由于乙二醇硬脂酸酯样品中不存在丙二醇, 乙二醇沸点为197.8 °C, 丙二醇沸点为188.2 °C, 且乙二醇与丙二醇的色谱峰完全分离(图1), 故试验选用丙二醇为内标物。

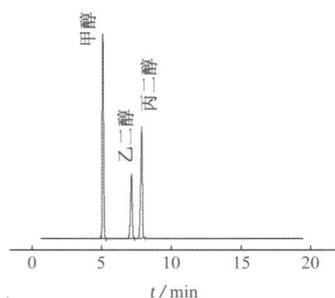


图1 乙二醇、丙二醇混合溶液色谱图

Fig. 1 Chromatogram of a mixture of ethylene glycol and propylene glycol

2.4 超声时间的选择

超声浸提能够使乙二醇硬脂酸酯与甲醇提取剂充分接触, 使粘附在乙二醇硬脂酸酯上的游离乙二醇充分溶解在甲醇中, 试验选择最佳的超声时间为2 min。

2.5 浸提温度和时间的选择

由于乙二醇硬脂酸酯(含有单酯、双酯)有乳化作用^[6], 能粘附微量的乙二醇, 并混溶在甲醇中, 造成甲醇层黏度增大, 不利于气相色谱分析, 并且容易对色谱系统造成污染(主要是高沸点的乙二醇双硬脂酸酯在进样口残留引起的污染)。

甲醇的沸点为64.5 °C, 温度太高甲醇容易挥发, 不利于吸取上层清液, 并加大了乙二醇单硬脂酸酯在甲醇中的溶解度; 温度太低, 则使上层溶液澄清的时间变长, 增加了浸提的时间。经试验, 选取浸提温度为50 °C, 浸提时间为5 min。

2.6 线性关系及检出限

配制一系列乙二醇标准溶液, 分别加入定量的丙二醇, 以乙二醇的质量浓度为横坐标, 乙二醇与丙二醇的峰面积比为纵坐标绘制标准曲线, 乙二醇的

质量浓度在 $102.6 \sim 1\,026.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性, 线性回归方程为 $y = 0.5365x - 0.4425$, 相关系数为 0.9991。方法的检出限 ($3S/N$) 为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.7 精密度

2.7.1 相对校正因子

按试验方法计算乙二醇对丙二醇的相对校正因子 F 见表 1。

表 1 乙二醇对丙二醇相对校正因子 F 的精密度试验 ($n=6$)

Tab. 1 Test for precision of correction factor F of ethylene glycol to propylene glycol

称样量 m/mg		F
$m_{\text{乙}}$	$m_{\text{丙}}$	
772.3	682.4	1.367
687.0	781.0	1.368
452.2	526.1	1.364
390.3	471.1	1.375
496.3	814.5	1.359
511.2	652.3	1.360

乙二醇对丙二醇相对校正因子的平均值为 1.366, 相对标准偏差为 0.4%。

2.7.2 乙二醇含量

称取 6 份乙二醇硬脂酸酯样品, 按试验方法处理样品, 按色谱条件进行分析。测得样品中乙二醇的平均质量分数为 0.50%, 相对标准偏差为 3.9%。

2.8 方法的回收率

称取 6 份乙二醇硬脂酸酯样品, 分别加入定量的乙二醇标准品及丙二醇内标, 按试验方法进行回收试验, 结果见表 2。

表 2 乙二醇回收试验

Tab. 2 Test for recovery of ethylene glycol

样品测得量 m/mg	标准加入量 m/mg	测得总量 m/mg	回收率 $\%$
2.505	3.7	6.084	96.7
2.560	4.1	6.752	102.2
2.526	3.0	5.621	103.2
2.498	4.5	6.758	94.7
2.499	3.9	6.285	97.1
2.504	3.5	5.785	93.7

2.9 样品分析

称取市售及某集团生产的乙二醇硬脂酸酯, 按试验方法进行检测, 测得产品中乙二醇残留量分别

为 0.60%, 0.58%, 两者比较接近。

本工作采用熔化法甲醇超声浸提乙二醇硬脂酸酯中的乙二醇, 以丙二醇为内标, 毛细管气相色谱法测定乙二醇的含量, 方法简便、结果准确可靠, 可为科研工作提供准确的数据, 为乙二醇含量的测定、监控提供参考。

参考文献:

- [1] 余琼, 尹红, 陈志荣. 乙二醇硬脂酸型珠光剂的合成与应用研究进展[J]. 日用化学品科学, 2005, 28(4): 21-23.
- [2] 陈亚飞, 孙宇, 宋玉娟, 等. 气相色谱法测定羟乙基淀粉中乙二醇的残留[J]. 中国药事, 2007, 21(5): 327-329.
- [3] 郭登峰, 于滨, 高玉红. 大口径毛细管气相色谱法测定汽车漆中乙二醇醚乙酸酯的含量[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 20(1): 81-83.
- [4] 董杭英, 翟为雷. 乙二醇的代谢及肾脏毒性[J]. 国外医学卫生学分册, 1989, 1: 15-19.
- [5] 彭娟娟, 金复生. 乙二醇毒性效应和中毒机制研究进展[J]. 环境与职业医学, 2003, 20(5): 349-351.
- [6] 解田, 段永华. 乙二醇硬脂酸酯的合成新工艺研究[J]. 广西轻工业, 2008, 5: 12-13.

欢迎订阅《理化检验-化学分册》 电子期刊

为了倡导环保理念, 保护森林, 节约纸张, 希望广大读者踊跃订阅电子期刊, 支持环保事业, 共同携手创造绿色发展的明天!

本刊采用 PTF 格式用 E-MAIL 形式发送, 读者保存方便不占空间, 可方便打印某篇文章或某一页, 订阅费用低, 全年订阅比邮购费用低一半, 且比邮局发行快 10 天左右。如需订阅, 请您登陆 www.mat-test.com 网站填写信息, 并把订阅款项汇入指定银行或邮局, 收到款项后我们及时将电子期刊发送给您。

《理化检验-化学分册》电子期刊定价全年 80 元, 半年 45 元, 每期 15 元。

联系电话: 021-65527634; 联系人: 王敏先生。