

# 高效毛细管电泳-安培检测法测定牙膏中丙三醇和山梨醇\*

方晓明 谢征宇 叶建农 方禹之\*\*

(华东师范大学化学系 上海 200062)

**提要** 用高效毛细管电泳-安培检测装置,以 $200\mu\text{m}$ 铜圆盘电极为工作电极,在碱性介质中,建立了分离测定丙三醇和山梨醇的最佳实验条件。结果表明:平均理论塔板数为 $2.4 \times 10^5/\text{m}$ ,丙三醇和山梨醇的浓度检测限分别为 $300\mu\text{g}/\text{L}$ 和 $200\mu\text{g}/\text{L}$ ,线性范围接近3个数量级。在 $5.00 \sim 50.0\text{mg}/\text{L}$ 内,丙三醇和山梨醇的相关系数分别为0.9997和0.9995。样品测定结果与用高效液相色谱法测定的结果基本一致,回收率在92%~104%之间。

**关键词** 高效毛细管区带电泳,安培检测,铜电极,丙三醇,山梨醇,牙膏

## 1 前言

牙膏是人们日常生活必备的护齿、洁齿品,主要成分为磨擦剂、保湿剂、表面活性剂、除渍剂及芳香剂等。其中保湿剂起着保湿的功效,使牙膏色、香、味俱佳,口感良好。因此,保湿剂是评定牙膏质量优劣的一个重要指标。大部分牙膏主要以丙三醇和山梨醇作为保湿剂<sup>[1]</sup>,测定它们在牙膏中的含量,对控制产品质量具有实际意义。由于丙三醇和山梨醇在紫外可见光区内无明显吸收,且沸点较高,因此采用吸收光度法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[3]</sup>和高效液相色谱法<sup>[4]</sup>一般须经预处理后才能测定。

近年来毛细管电泳作为一种高效、快速的分离手段受到人们的青睐。用毛细管电泳激光干涉折射法<sup>[5]</sup>和安培检测法<sup>[6]</sup>分别测定了多元醇,但对牙膏中的多元醇测定则未见报道。本文用高效毛细管电泳-安培检测法(HPCE-AD)对牙膏中的丙三醇和山梨醇的测定进行了研究。结果表明:方法简便、可靠、灵敏,可直接用于检测,适合于牙膏中丙三醇、山梨醇的常规分析。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器及试剂

实验仪器为自行组装<sup>[7]</sup>,其中有 $0 \sim 30\text{kV}$ 高压电源(上海原子核研究所),恒电位仪(ZF-3,上海电子元件二厂),微电流测量仪(WD-1,上海延中电器厂),微操纵器(四维可调,自制),X-t记录仪(XWTD-164,上海大华仪表厂),石英毛细管( $80\text{cm} \times 25\mu\text{m}$  i. d., Polymicro Technologies, Phoenix,

AZ)和 $200\mu\text{m}$ 铜圆盘电极(自制)。山梨醇为生化试剂,其它试剂为分析纯,二次重蒸馏水。

### 2.2 样品制备

准确称取牙膏样品 $0.1000\text{g}$ ,移入 $250\text{mL}$ 容量瓶中,用 $\text{H}_2\text{O}$ 稀释至刻度,在超声波下充分溶解提取后经 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤。吸取 $5.00\text{mL}$ 滤液于 $5\text{mL}$ 容量瓶中,用 $0.20\text{mol/L}$  NaOH溶液稀释至刻度,待测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 工作电极电位的选择

试验了山梨醇、丙三醇在不同浓度的NaOH介质中的循环伏安行为,结果发现电位在 $+0.50\text{V}$ 至 $+0.70\text{V}$ (对Ag/AgCl)间有一明显的不可逆氧化峰,在 $0.01 \sim 0.25\text{mol/L}$  NaOH介质中,该峰峰电流与浓度呈线性关系。在HPCE-AD测定中,改变工作电位,氧化电流随铜电极电位的增加而增大。但在大于 $+0.68\text{V}$ 时,基线噪音增大,稳定性降低。为使工作电极具有较高的灵敏度和稳定性,电极电位选择 $+0.65\text{V}$ 为宜。

### 3.2 电泳液浓度的选择

山梨醇和丙三醇属于弱酸性多元醇,pKa分别为13.6和14.2,因此在碱性溶液中有部分解离。根据Henderson-Hasselbalch方程式<sup>[8]</sup> $\text{pH} = \text{pKa} \pm \log(1/a - 1)$ 可知,在pKa值附近,pH的变化对解离度(a)有明显的影 响,使各组分所带的有效电荷数不同,电泳淌度出现差异,从而得到了分离。

图1a, b为山梨醇、丙三醇在不同浓度NaOH介质中的电泳图。实验表明:NaOH浓度增大时,组分

\* 中科院长春应用化学研究所电分析化学开放实验室资助课题  
\*\* 通讯联系人  
本文收稿日期:1995年8月31日,修回日期:1995年12月30日

迁移时间增加,分离度提高。为了达到基线分离和缩短分析时间,实验时选用了 0.10m ol/L NaOH。

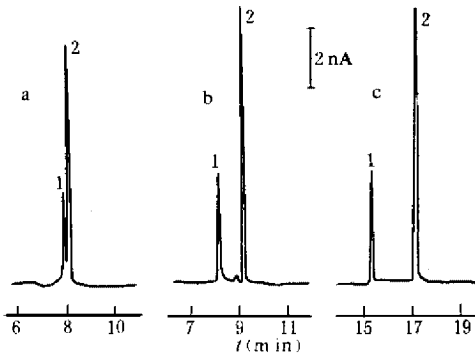


图 1 10.0mg/L 丙三醇(1)和山梨醇(2)的毛细管电泳图

Fig. 1 Electropherograms of 10.0mg/L glycerol(1) and sorbitol(2)

石英毛细管: 80cm × 25μm i. d.; 工作电极: 200μm 铜圆盘电极在 + 0.65V(对 Ag/AgCl)时; 电泳电压和介质: (a) 0.020m ol/L NaOH, 30kV, (b) 0.10m ol/L NaOH, 30kV, (c) 0.10m ol/L NaOH, 25kV; 电动进样: 30kV, 6s。

Fused silica capillary: 80cm × 25μm i. d.; working electrode: 200μm Cu disk electrode at + 0.65V (vs. Ag/AgCl); electrophoretic voltage and medium: (a) 0.020m ol/L NaOH, 30kV, (b) 0.10m ol/L NaOH, 30kV, (c) 0.10m ol/L NaOH, 25kV; injection by electromigration: 30kV, 6s。

3.3 电泳电压的选择

电泳电压对组分的分离有明显的影 响。由图 1 中(b)和(c)可见,降低电压可以提高分离度,但分析时间相应增加。本实验电泳电压置于 30kV。

3.4 理论塔板数、检测限、线性范围及重现性

在所选择的实验条件下(见图 1b), 丙三醇和山

梨醇的理论塔板数(根据半峰宽度计算)分别为 2.2 × 10<sup>5</sup>/m 和 2.5 × 10<sup>5</sup>/m。当信噪比为 3 时,测得丙三醇和山梨醇的浓度检测下限分别为 300μg/L 和 200μg/L。根据丙三醇的迁移时间推算进样量为 4.8nL,相应质量检测限为 1.4pg 和 0.96pg。

在 100mg/L 的浓度范围内,测得峰高 H (cm) 与浓度 C (mg/L) 呈线性关系,其中在 5.00 ~ 50.0mg/L 范围内的回归方程: 丙三醇为 H = 0.56 + 0.31C (r = 0.9997, n = 6); 山梨醇为 H = 1.33 + 0.77C (r = 0.9995, n = 6)。

对 10.0mg/L 丙三醇和山梨醇的混合液连续 11 次测定,峰高相对标准偏差分别为 2.2% 和 2.5%。

3.5 样品测定

图 2 为某一牙膏样品按选定实验条件测得的毛细管电泳图。由图 2 可见,牙膏中其它组分对丙三醇、山梨醇的测定无干扰,显示了本方法的高选择性。6 种不同品牌牙膏样品按外标法进行定量并在样品中添加适量标准液进行回收试验,结果列于表 1。由表 1 可见,测定结果与用 HPLC 测定基本一致,回收率在 92% ~ 104% 之间,结果令人比较满意。

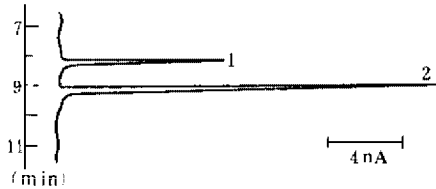


图 2 牙膏样品的毛细管电泳图

Fig. 2 Typical electropherogram of a tooth paste sample

条件同图 1b, all conditions as in Fig. 1b.

表 1 样品测定结果(mg/g)及回收率(%)(n = 3)

Table 1 Determination results (mg/g) and recovery rates (%) of the samples of the tooth paste (n = 3)

样品 Sample	丙三醇(Glycerol)				山梨醇(Sorbitol)			
	含量* content	加入量 added	测得总量 found	回收率 recovery	含量* content	加入量 added	测得总量 found	回收率 recovery
高露洁(广州) Colgate(Guangzhou)	116(110)	100	213	97	110(105)	50	162	104
美加净(上海) Maxam(Shanghai)	134(127)	100	228	94	120(115)	50	166	92
洁银(广州) Jieyin(Guangzhou)	30(34)	100	123	93	104(111)	50	152	96
两面针(柳州) Liangmianzhen(Liuzhou)	0(0)	100	92	92	92(96)	50	139	94
黑妹(广州) Heimei(Guangzhou)	0(0)	100	95	95	134(130)	50	180	92
洁特白(上海) Jietebai(Shanghai)	183(190)	100	276	93	33(39)	50	85	104

\* 括号内数据为 HPLC-RI 测定结果(the values in parenthesis were determined by HPLC-RI)。

## 参 考 文 献

- 1 冯兰宾, 童利利. 日用化学工业, 1990; 5: 10, 1992; 3: 47
- 2 McKay D B, Tanner G P, Maclean D *et al.* Anal Biochem, 1987; 165: 392
- 3 Fenton M, Aherne F X. J Chrom atogr, 1987; 410: 480
- 4 Kinoshita T, Kam itani Y, Yoshida J *et al.* J Liq Chrom atogr, 1991; 14: 1929
- 5 任吉存, 邓延俦, 程介克. 分析化学, 1993; 21: 1374
- 6 Ye Jiannong, Baldwin R P. J Chrom atogr, 1994; 687: 141
- 7 方禹之, 方晓明, 叶建农. 高等学校化学学报, 1995; 16: 1514
- 8 埃弗雷特斯 F M, 贝克尔斯 J L, 维尔海琴 Th P E M 著. 陶宗晋, 方继康译. 等速电泳理论、仪器和应用. 北京: 科学出版社, 1984: 25

## Determination of Glycerol and Sorbitol in Tooth Paste by Capillary Zone Electrophoresis with Amperometric Detection

Fang Xiaoming, Xie Zhengyu, Ye Jiannong and Fang Yuzhi

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai, 200062)

**Abstract** Capillary zone electrophoresis coupled with amperometric detection by using a copper electrode, was employed for the determination of glycerol and sorbitol in tooth paste samples. The electrode used was a 200 $\mu$ m diameter Cu disk electrode operated in a wall-jet configuration with an applied potential of + 0.65V (vs. Ag/AgCl) and 80cm capillary (o. d. 360 $\mu$ m, i. d. 25 $\mu$ m) at 30kV in the electrophoretic medium of 0.10mol/L NaOH. Glycerol and sorbitol could be completely separated within 10 min. The detection limits, based on a signal to noise ratio of 3, were about 300 $\mu$ g/L for glycerol and 200 $\mu$ g/L for sorbitol, or corresponding to 1.4pg and 0.96pg respectively calculated from the migration time of glycerol with an injection volume of 4.8nL. The linear dynamic ranges were from the detection limits up to 100mg/L, and within the range of the linearity, calibrations were performed by injection of a set of standards of the mixed solutions varying from 5.00mg/L to 50.0mg/L, giving the following equations of regression lines as well as regression coefficients for glycerol and sorbitol, respectively:  $H(\text{cm}) = 0.56 + 0.31C(\text{mg/L})$  ( $r = 0.9997$ ) and  $H(\text{cm}) = 1.33 + 0.77C(\text{mg/L})$  ( $r = 0.9995$ ). The reproducibility of response was tested by 11 repetitive injections of 10.0mg/L of a mixed solution, and the RSD of the peak current was about 2.2% for glycerol and 2.5% for sorbitol. The analytical results of the tooth paste samples were very close to the contents gained by the HPLC method, and the recovery were in the range of 92% - 104%. The method is simple, rapid and highly reliable for routine analysis of underivatized polyols in tooth paste.

**Key words** high performance capillary zone electrophoresis, amperometric detection, copper electrode, glycerol, sorbitol, tooth paste

---

### 《现代实用高效液相色谱分析法》征购

由 R. Macrae 教授著, 曹志军等译, 天则出版社出版的新书《现代实用高效液相色谱分析法》实用性很强, 是一部当今从事 HPLC 工作的不可多得的工具书, 特别适合于食品、医药、农化、化工、环保、卫生、商检、检疫部门及高等院校等应用高效液相色谱仪的分析实验室人员使用。定价: 12.5 元, 个人订购享受八折优惠 (10.00 元), 免收邮费。欲购者请与《色谱》编辑部孙树平联系。