

Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート キャピラリー GC カラムによる 歯磨き剤中のグリコール類の GC 分析

アプリケーションノート

香料・一般消費財

著者

Yun Zou
Agilent Technologies, Ltd
Shanghai

概要

このアプリケーションノートでは、歯磨き剤中のグリコール類の分析を通して、Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート (UI) GC カラムの卓越した不活性性能を実証します。DB WAX UI カラムは、ポリエチレングリコール (PEG) を固定相とする他の GC カラムよりも優れた耐久性と一貫した分析結果が得られました。

はじめに

一般的な歯磨き剤は、研磨剤、フッ化物、洗浄剤、アメリカ食品医薬品局 (US-FDA) 承認の香料や甘味料など、さまざまな成分で構成されています。一般に、歯磨き剤の保湿剤および甘味料には、プロピレングリコール (PG)、ソルビトール、およびグリセリンが使用されています。

一方、ジエチレングリコール (DEG) は、不凍液で広く使用されている有機溶媒です [1、2]。DEG は有毒物質に分類され、急性腎不全や死にいたる複数の全身性疾患の原因物質であることが指摘されています [3]。DEG は、グリセリンや PG に近い物理的および化学的特性を持ち、グリセリンや PG よりも安価で取り引きされています。一部の国では、咳止めシロップや歯磨き剤の成分として DEG が販売されており、グリセリンに代わる偽成分として DEG が違法使用されるケースが増加しています。

さらに、DEG は、エチレンオキシドとエチレングリコール (EG) の反応によって合成されるため、有毒な EG が不純物として含まれている可能性もあります [4]。US-FDA では、DEG への長期的な曝露による潜在的なリスクに懸念を示しています。また、特定の地域では、子供や、腎疾患または肝疾患を持つ個人に対する DEG の曝露も危惧されています。歯磨き剤に含まれる DEG は微量ですが、その毒性および危害のリスクは深刻です。US-FDA は、歯磨き剤に含まれる DEG および EG の濃度を測定するための推奨メソッドを公表しています [5]。



Agilent Technologies

このメソッドでは、低濃度の DEG、EG、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、およびグリセリンを測定しました。これらの化合物は、その化学的特性、具体的には活性の高い複数のヒドロキシ (-OH) 基により、PEG を固定相とする従来の GC カラムで分析すると、一般にピークテーリングが生じます。そのため、結果の一貫性と信頼性を確保するには、カラムの不活性度が重要になります。Agilent J&W DB-WAX ウルトライナートカラムは、優れたピーク形状が得られるよう設計されています。また、厳しい試験プローブを用いた厳格な試験によって、最高レベルの不活性度が確保されています。このアプリケーションノートでは、J&W DB-WAX ウルトライナートカラムを用いて、歯磨き剤中の活性化化合物を GC/MSD 分析した結果を紹介し、また、他社製の PEG カラムとの性能の比較も示します。

実験方法

サンプル前処理は、US-FDA メソッド [5] に従って実施しました。歯磨き剤サンプルは、近隣のスーパーマーケットで購入しました。

化学薬品および試薬

試薬と溶媒はすべて HPLC または分析グレードのものを使用しました。アセトニトリル (ACN) は、J&K Scientific 社 (中国北京) から入手しました。水は、J. T. Baker 社から入手しました。1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、EG、DEG、グリセリンなどの化学薬品は、ANPEL Scientific Instrument 社 (中国上海) から入手しました。

溶液および標準試料

内部標準 (IS)

1, 3-プロパンジオール溶液は、50 % (v/v) アセトニトリル水溶液で 5.0 mg/mL に調製しました。

混合標準溶液

DEG および EG は、50 % (v/v) アセトニトリル水溶液で各成分が 5.0 mg/mL になるように調製しました。

低濃度標準溶液

混合標準溶液を、各分析対象物が 0.1 mg/mL になるように希釈しました。この標準溶液 0.50 mL をオートサンブラバイアルに移し、内部標準 0.05 mL を加えました。

高濃度標準溶液

混合標準溶液を、各分析対象物が 0.5 mg/mL になるように希釈しました。この標準溶液 0.50 mL をオートサンブラバイアルに移し、内部標準 0.05 mL を加えました。

性能試験サンプル

1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール (内部標準)、DEG、EG、グリセリンなどの分析対象物がそれぞれ 0.1 mg/mL で含まれる性能試験サンプルを 50 % (v/v) アセトニトリル水溶液で調製しました。

サンプル調製

マトリックスブランク

歯磨き剤を約 1.0 g 計量し、15 mL のポリプロピレン製遠心分離チューブに入れました。

水 5 mL を加え、1 分間攪拌しました。攪拌中、発泡が始まったところでアセトニトリル 2.5 mL を 2 回加え、発泡を抑制しました。サンプルを完全に混合した後、4,000 rpm で 10 分間遠心分離しました。次に、上澄み 0.50 mL をオートサンブラバイアルに移し、内部標準 0.05 mL を加えました。

添加サンプル

歯磨き剤を約 1.0 g 計量し、15 mL のポリプロピレン製遠心分離チューブに入れ、混合標準溶液 0.20 mL を加えました。以降の手順は、マトリックスブランクの調製方法と同じです。

機器

表 1 に、分析に使用した機器と分析条件を示します。また、表 2 に、流路に用いた消耗品を示します。

表 1. 分析条件

パラメータ	値
GC システム	Agilent 7890B GC と Agilent 5977A シリーズ GC/MSD システム
カラム	Agilent J&W DB-WAX UI、30 m × 0.25 mm、0.25 μm (p/n 122-7032UI) 他社製 WAX カラム: 30 m × 0.25 mm、0.25 μm
チューブ	Agilent Ultimate Plus 不活性化 FS チューブ、 5 m × 0.25 mm (p/n CP802505)
オートサンブラ	Agilent 7693B オートサンブラおよびサンプルトレイ、 5 μL シリンジ (p/n G4513-80213)、注入量 1 μL
キャリアガス	ヘリウム、35 cm/s、定流量モード
注入口	スプリット/スプリットレス、250 °C、スプリット比 20:1
オープン	100 °C (1 分間)、10 °C/min で 250 °C まで加熱 (4.00 分間保持)
MSD	Agilent 5977A シリーズ GC/MSD システム
溶媒ディレイ	4.0 分
MS 温度	230 °C (イオン源)、150 °C (四重極)
トランスファーライン	250 °C
MS	EI、スキャンモード、スキャン範囲 29 ~ 400 amu

表 2. 使用した消耗品

パラメータ	値
バイアル	茶色、ラベル付き、認定済み、2 mL、スクリュートップバイアルパック (p/n 5182-0554)
セブタム	ノンスティック BTO セブタム (p/n 5183-4757)
カラムナット	セルフタイト、注入口/検出器 (p/n 5190-6194) セルフタイト、MS インターフェース用 (p/n 5190-5233)
内部ナット	CFT キャピラリーフィッティング (p/n G2855-20530)
ユニオン	Ultimate ユニオン (p/n G3182-60581)
フェアラ	15 % グラファイト:85 % ベスベル、ショート、内径 0.4 mm、0.1 ~ 0.25 mm カラム用 (10 個、p/n 5181-3323) UltiMetal Plus フレキシブルメタル、0.1 ~ 0.25 mm カラム用 (10 個、p/n G3188-27501)
ライナ	Agilent ウルトライナートスプリットライナ、ガラスウール入り (p/n 5190-2295)
注入口シール	ウルトライナート、金メッキ、ワッシャ付き (p/n 5190-6144)

結果と考察

一般的な歯磨き剤の分析を通して、Agilent J&W DB-WAX ウルトライナートカラムと他社製 WAX カラムの不活性性能を評価することを目的としました。

歯磨き剤の分析

グリセリンおよび PG は、歯磨き剤に広く使用されている成分です。グリセリン、PG、DEG、および EG は、甘味や粘度などの物理的特性が類似しており、このことが偽和物混入プロセスに拍車をかけています。今回実

施した分析では、DEG および EG をターゲット化合物としました。それは、これらの成分が工業用溶媒として、また不凍液で広く使用されている毒物であり、歯磨き剤で検出されてはならない成分だからです。1,2-プロパンジオールは関連化合物であり、グリセリンは歯磨き剤で一般的に使用されている成分です。1,3-プロパンジオールは、US-FDA メソッドに従って内部標準 (IS) として使用しました。これらの化合物は、活性の高い複数のヒドロキシ (-OH) 基を持つことから、従来の分析手法では、良好なピークを得ることがきわめて困難でした。図 1 は、各活性化合物 0.1 mg/mL を含むサンプルで得られた左右対称のピーク形状です。この優れた対称性は、J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムの高度な不活性度を表しています。

US-FDA メソッドでは、1 mg/g (重量で 0.1 %) 以上の濃度で含まれる DEG および EG の評価に、30 m × 0.25 mm、0.25 μm の WAX カラムと 5 m のガードカラムが使用されています。今回の分析では、ガードカラムとして 5 m × 0.25 mm の Agilent Ultimate Plus 不活性化 FS チューブを使用し、Agilent DB-WAX ウルトライナート 30 m × 0.25 mm、0.25 μm GC カラムに接続しました。Agilent J&W DB-WAX UI GC カラムを単独で、また 5 m のガードカラムを装着して、低濃度 (0.1 mg/mL) および高濃度 (0.5 mg/mL) 標準溶液を GC/MSD のフルスキャンモードで分析しました。その結果、EG および DEG については、ガードカラムの有無に関わらず、どちらの DB-WAX UI GC カラムでも同様に左右対称のピーク形状とレスポンスが得られました。これは、高度な Agilent イナートフローパス技術の優れた効果を表しています。一方、分析困難な 1,3-プロパンジオールについては、ガードカラムを連結した DB-WAX UI GC カラムでは、ピークテーリングがほとんど生じませんでした。

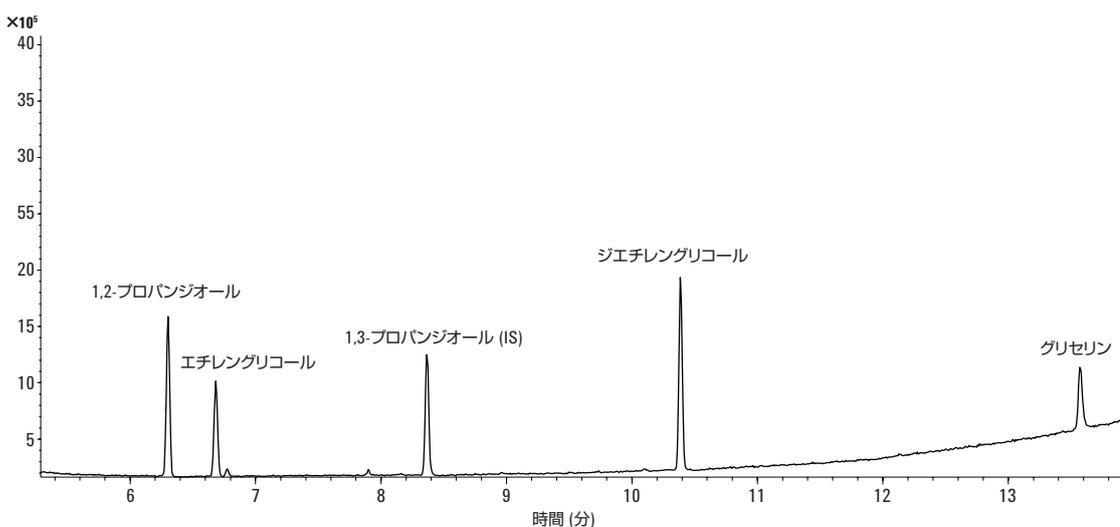


図 1. 濃度 0.1 mg/mL の分析対象物および関連化合物の GC/MS トータルイオンクロマトグラム。Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート、30 m × 0.25 mm、0.25 μm GC カラムでの分析結果。

図2は、DB-WAX ウルトライナート 30 m × 0.25 mm、0.25 μm GC カラムにガードカラムを装着した場合と未装着の場合に得られた結果の比較です。

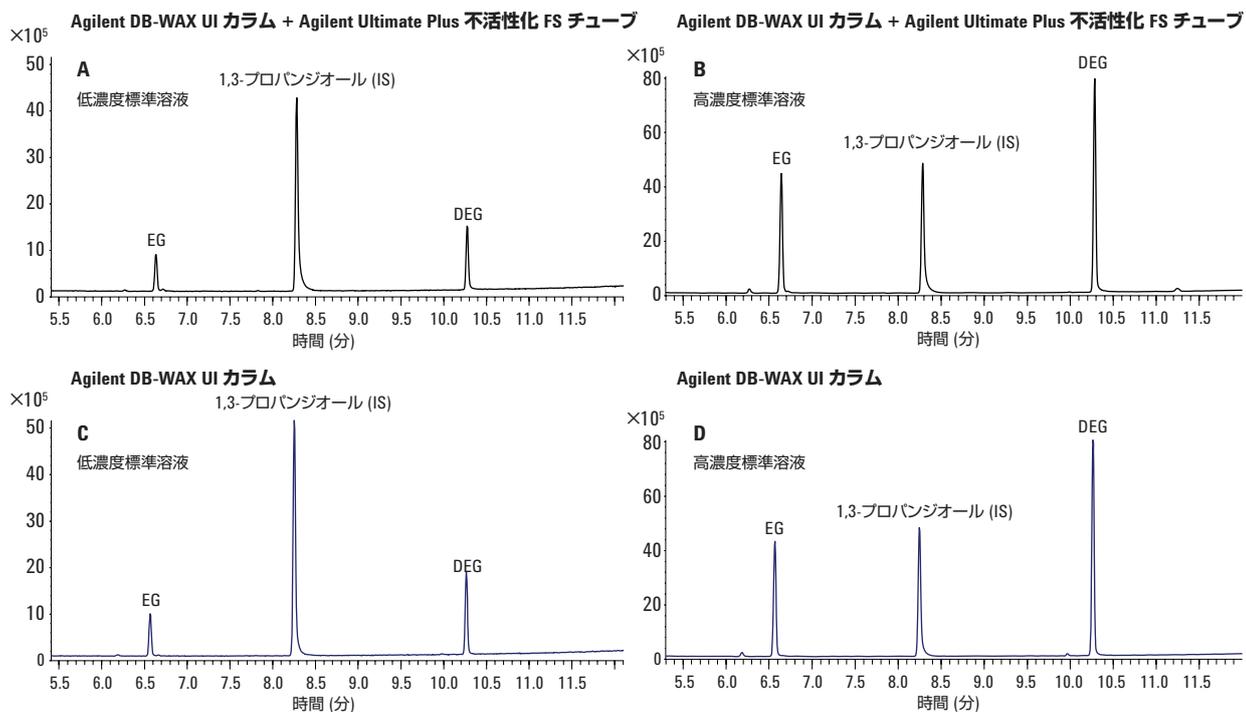


図2. ガードカラムを装着した Agilent DB-WAX ウルトライナート GC カラムおよび未装着の Agilent DB-WAX ウルトライナート GC カラムによる低濃度 (0.1 mg/mL) および高濃度 (0.5 mg/mL) 標準溶液の GC/MS トータルイオンクロマトグラム

歯磨き剤サンプルに DEG および EG を 1 mg/g で添加したサンプルを、ガードカラムを装着した DB-WAX UI GC カラムで分析しました。図 3 に、マトリックスブランクと添加サンプルのクロマトグラムを示します。歯磨き剤のマトリックスブランクサンプルには、DEG および EG が存在していませんでした。サンプルでは、酢酸メンチル、1,2-プロパンジオール、メントール、グリセリン、チモール、メチルパラベンなど多数の成分が同定されましたが、DEG および EG の分析の妨げにはなりませんでした。図 3 に示すように、これらすべての活性化化合物について、優れたピーク形状が得られました。

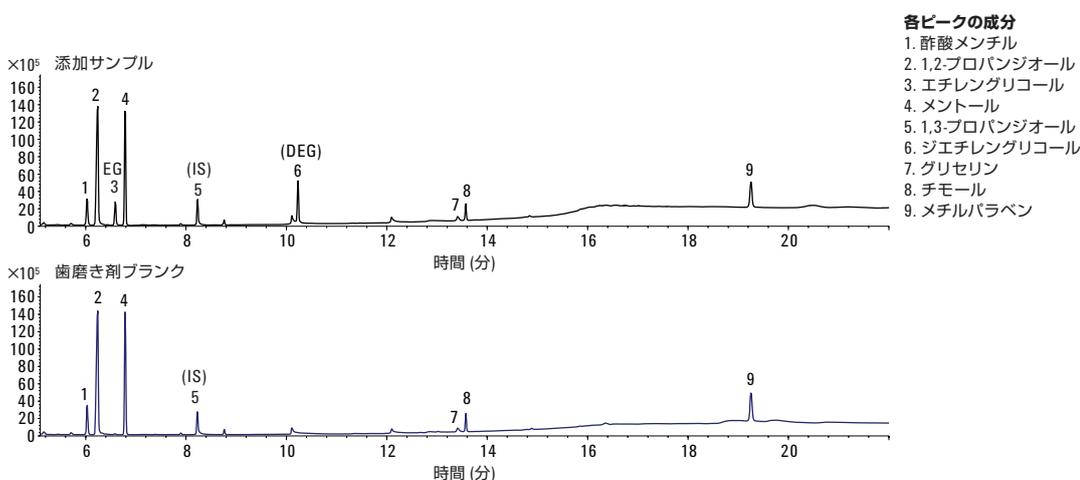


図 3. EG および DEG を 1.0 mg/g で添加した歯磨き剤サンプルと歯磨き剤マトリックスブランクの GC/MS トータルイオンクロマトグラム

他社製 WAX カラムとの比較

すべてのカラムの試験には、性能試験サンプルを使用しました。このサンプルは、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、DEG、EG、グリセリンなどの各分析対象物がそれぞれ 0.1 mg/mL になるように 50 % (v/v) アセトニトリル水溶液で調製したものです。各試験の前に、システムを調べ、必要に応じて十分にクリーニングしました。また、条件の一貫性を保つために、試験のたびに新しいゴールドシールとライナを使用しました。

全体として、各 WAX カラムでの最初の分析では、許容可能または良好なピーク形状が得られました。また、EG、DEG、および 1,2-プロパンジオールのピーク形状は、数回の注入後もほとんど変化しませんでした。一方、1,3-プロパンジオール (ピーク 3) およびグリセリン (ピーク 5) のピーク形状は大幅に劣化しました。これは、各 WAX カラムの不活性性能および熱安定性が変化したためと考えられます。

US-FDA メソッドに従って、この測定の最終オープン温度は 250 °C です。許容可能なベースラインを得るためにカラムを 2 時間以上コンディショニングしたことにより、各社の WAX カラムでは、それぞれ異なる不活性性能の低下が生じました。

図 4 および図 5 に比較結果を示します。A 社および B 社の WAX カラムは、最初の数回の注入までは、基本的に DB-WAX UI カラムと同等の性能を示しました。ところが、10 回の注入後の A 社および B 社のクロマトグラムには、1,3-プロパンジオールのピークに顕著なテーリングが現れ、レスポンスが低下しました。

一方、不活性度と熱耐久性に優れた DB-WAX UI カラムでは、評価した他の他社製 WAX カラムよりも良好なピーク形状が得られ、長期に渡って安定した分析結果がもたらされました。

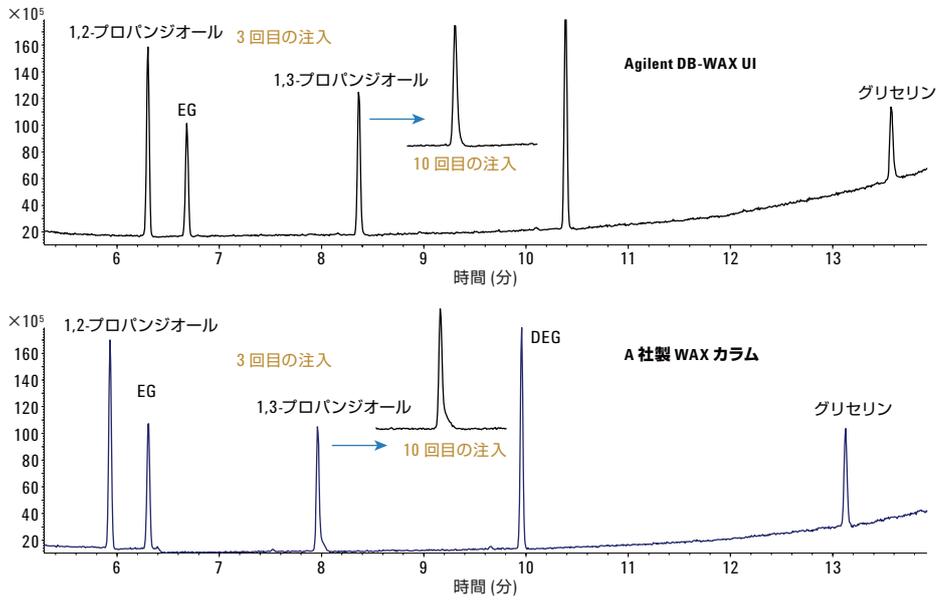


図 4. Agilent DB-WAX UI および A 社製 WAX カラムによる性能試験混合物のクロマトグラム

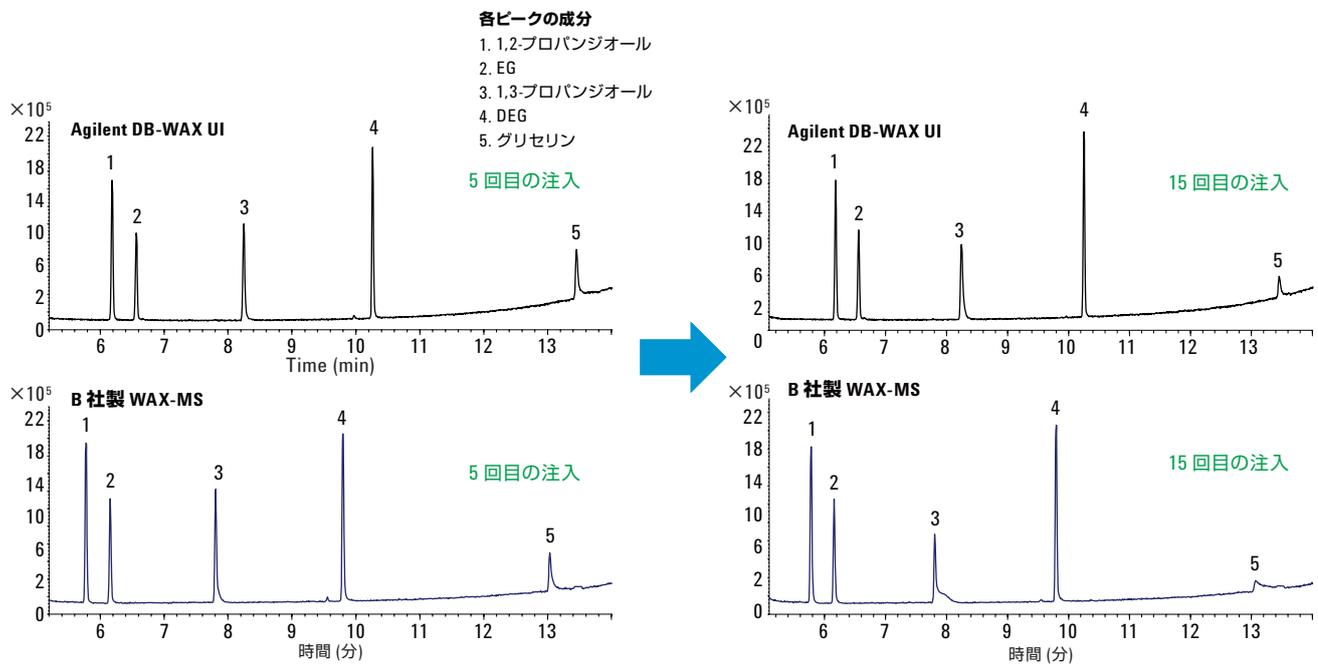


図 5. Agilent DB-WAX UI および B 社製 WAX カラムによる性能試験混合物のクロマトグラム

結論

GC/MSD による歯磨き剤サンプル中のグリコール類を分析することで、Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムの不活性性能を評価しました。

J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムでは、他社製の WAX カラムよりも優れたピーク形状が得られ、長期に渡って一貫した分析結果がもたらされました。さらに、ガードカラムとして Agilent Ultimate Plus 不活性化 FS チューブを使用するなど、流路をすべて不活性なコンポーネントで構成することで、活性化化合物の分析において、卓越した性能と信頼性の高い結果を実現することができます。

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/>

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan

March 2, 2016

5991-6637JAJP



Agilent Technologies