

# 超声辅助盐析结合顶空-气相色谱法测定免洗消毒凝胶中乙醇的含量

朱磊<sup>1</sup>, 陈松辉<sup>2</sup>, 张杰<sup>1</sup>, 何奕璠<sup>1</sup>

(1. 江苏农牧科技职业学院, 泰州 225300; 2. 泰州市产品质量监督检验院, 泰州 225300)

中图分类号: O657.7

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2024)10-1079-03

后疫情时代, 随着全社会健康意识的不断增强, 个人消毒防护用品备受关注。其中, 携带方便、清爽高效的乙醇类免洗消毒凝胶成为日常抗菌防病毒的热销品之一。乙醇是广泛使用的消毒剂, 可通过促使蛋白质变性、破坏细胞壁以及干扰微生物酶系统等作用杀死多种病原体<sup>[1]</sup>。《新型冠状病毒感染诊疗方案(试行第十版)》明确指出75.0%(体积分数)乙醇溶液可有效灭活病毒<sup>[2]</sup>。GB/T 26373—2020《醇类消毒剂卫生要求》规定乙醇消毒剂中乙醇体积分数不低于60.0%<sup>[3]</sup>。

免洗消毒凝胶制备工艺中常以酸性高分子聚合物卡波姆为增稠剂, 随后用三乙醇胺中和形成稳定的高分子结构, 以获得增稠、保湿的效果<sup>[4-5]</sup>。但是, “封锁”的凝胶结构及保湿剂(如甘油)、抗氧化剂(如维生素E)、抗菌剂(如Ag<sup>+</sup>)、感官调节剂(如玫瑰精油)等添加剂的加入增加了免洗消毒凝胶中乙醇含量的测定难度。

目前, 免洗消毒凝胶中乙醇含量测定的研究报道较少, 直接进样-气相色谱内标法(内标物为叔丁醇或正丙醇)是已有报道常采用的方法<sup>[6-9]</sup>。GB/T 26373—2020附录A提供了一种用水稀释样品后, 直接采用气相色谱法测定乙醇含量的方法<sup>[3]</sup>, 但是该方法在检测免洗消毒凝胶时, 会出现严重的乳化现象(可能与工艺中三乙醇胺的过量添加有关<sup>[10-11]</sup>), 极大地增加了样品的前处理难度。此外, 将含高分子聚合物的提取液直接注入色谱仪, 可能降低色谱仪的分离、响应性能, 缩短色谱柱以及检测器等的使用寿命。为此, 本工作优化了样品前处理方法, 采用超声辅助盐析结合顶空-气相色谱法测定

消毒凝胶中乙醇的含量, 该方法简便、快捷、重复性好, 适用于免洗消毒凝胶产品的生产研发以及市场监管的批量检测。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A型气相色谱仪, 配7697A顶空装置以及氢火焰离子化检测器(FID); Elma S100H型超声波发生仪; IKA MS3 DIGITAL振荡器; BSA224S型电子天平。

乙醇标准溶液系列: 取100, 150, 250, 500, 1 000  $\mu\text{L}$ 乙醇标准品于5个50 mL容量瓶中, 以饱和氯化钠溶液稀释并定容, 摇匀, 得到体积分数分别为0.2%, 0.3%, 0.5%, 1.0%, 2.0%的乙醇标准溶液系列。分取上述溶液各5.0 mL于5个20 mL顶空瓶中, 密封后待测。

乙醇标准品纯度不小于99.8%; 甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、氯化钠均为分析纯; 试验用水为超纯水, 由Milli-Q IQ7000型纯水仪制备。样品为市售8个品牌免洗消毒凝胶, 其密度参照GB/T 13531.4—2013《化妆品通用检验方法 相对密度的测定》测定。

### 1.2 仪器工作条件

#### 1.2.1 顶空条件

顶空温度70  $^{\circ}\text{C}$ ; 平衡时间20 min; 定量环温度80  $^{\circ}\text{C}$ ; 传输线温度90  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量1.0 mL; 进样持续时间0.5 min。

#### 1.2.2 色谱条件

Agilent DB-624毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm, 1.80  $\mu\text{m}$ ); 载气流量1 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>; 进样口温度200  $^{\circ}\text{C}$ ; 分流进样, 分流比20:1; 检测器温度250  $^{\circ}\text{C}$ 。柱升温程序: 初始温度40  $^{\circ}\text{C}$ , 保持1 min; 以速率10  $^{\circ}\text{C}\cdot$ min<sup>-1</sup>升温至120  $^{\circ}\text{C}$ ; 以速率40  $^{\circ}\text{C}\cdot$ min<sup>-1</sup>升温至220  $^{\circ}\text{C}$ , 保持5 min。

收稿日期: 2023-02-08

基金项目: 江苏省高校自然科学基金面上项目(21KJB150008); 江苏农牧科技职业学院校级科研项目(NSF2023CB11)

### 1.3 试验方法

免洗消毒凝胶样品经混匀后,分取0.5 g(精确至0.000 1 g),加入30 mL饱和氯化钠溶液,超声10 min,冷却后用饱和氯化钠溶液定容至50 mL,摇匀,分取5.0 mL于20 mL顶空瓶中,按照仪器工作条件测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理条件的选择

#### 2.1.1 提取溶剂及其浓度水平

试验所用样品为含高分子聚合物的水凝胶,由聚合物溶胀制成<sup>[12]</sup>。水、乙醇等小分子分散在凝胶内,但是凝胶样品在水溶液中的流动性较低,乙醇检出难度较大。因此,试验比较了水、饱和氯化钠溶液、甲醇、DMF和DMSO等5种常用溶剂的提取效果(未超声)。结果显示,以上5种提取溶剂所得样品中乙醇的体积分数分别为45.0%,61.1%,15.3%,18.7%,12.6%,不同溶剂对凝胶中乙醇的提取效率存在显著差别,水溶液较有机溶剂的提取效果好,饱和氯化钠溶液较水的提取效果好,推测卡波姆类聚合物会吸水溶胀,促进了乙醇扩散,而盐析后凝胶崩散,进一步促进了乙醇的扩散<sup>[13]</sup>。因此,试验选择的提取溶剂为饱和氯化钠溶液。

凝胶样品在氯化钠的离子化作用下盐析崩散,聚合物沉降,乙醇提取量增加,因此氯化钠溶液质量分数的选择很重要。试验比较了分别采用10%(质量分数),20%(质量分数)以及饱和氯化钠溶液提取时样品中乙醇的体积分数,所得结果分别为51.6%,63.2%,70.6%,乙醇的提取量随着氯化钠溶液质量分数的增加而升高,以饱和氯化钠溶液提取时乙醇的体积分数接近75.0%,这是由于饱和氯化钠溶液能够有效抑制样品乳化,从而降低移液、定容等过程的操作难度,提高前处理过程的便捷性和方法的准确度。因此,试验选择的提取溶剂为饱和氯化钠溶液。

#### 2.1.2 超声时间

超声波的机械效应直接作用于水凝胶,在传质的同时增强样品的盐析程度<sup>[14]</sup>,因此超声时间的选择很关键。试验比较了超声时间分别为0,10,20 min时提取的样品中乙醇的体积分数,所得结果分别为68.7%,74.2%,73.4%,超声时间为10 min时乙醇的测定值接近标签值。因此,试验选择的超声时间为10 min。

• 1080 •

### 2.2 仪器工作条件的选择

免洗消毒凝胶中含有高分子聚合物,如果将其提取溶液直接进样分析,可能影响气相色谱仪的稳定性;在《中华人民共和国药典(2020年版)》四部中,有关卡波姆聚合物相关残留物的检测方法也未采用直接进样方式。顶空进样具有便捷、重复性好等优点,常被用于残留溶剂的检测<sup>[15-16]</sup>。综合考虑样品基质的复杂性以及目标物乙醇的极性大、易挥发等特性,试验采用顶空进样+极性毛细管色谱柱分离+低温程序升温方式检测免洗消毒凝胶中的乙醇。

### 2.3 方法学考察

#### 2.3.1 专属性试验

按照仪器工作条件分析饱和氯化钠溶液、乙醇标准溶液以及样品溶液,结果见图1。

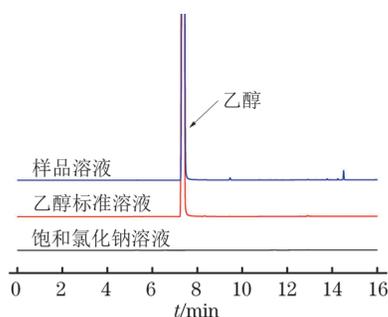


图1 专属性试验色谱图

Fig. 1 Chromatograms for test of specificity

由图1可知,饱和氯化钠溶液对乙醇测定无干扰,且样品中共存成分与乙醇能够完全分离,表明本方法具有良好的专属性。

#### 2.3.2 标准曲线和测定下限

按照仪器工作条件测定乙醇标准溶液系列,以乙醇的体积分数为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果显示:乙醇的体积分数在0.2%~2.0%内和峰面积呈线性关系,线性回归方程为 $y=3.549 \times 10^4 x + 1.020 \times 10^3$ ,相关系数为0.9997。

用饱和氯化钠溶液逐级稀释乙醇标准品,以10倍信噪比对应的乙醇体积分数为测定下限,结果为0.05%。

#### 2.3.3 回收试验

按照试验方法分析实际样品,乙醇测定值为105.5  $\mu$ L,对该样品进行3个浓度水平的加标回收试验,重复测定3次,并计算回收率。结果显示:加标量20  $\mu$ L下乙醇的回收率分别为92.0%,94.5%,93.5%,加标量150  $\mu$ L下乙醇的回收率分别为102%,101%,101%,加标量650  $\mu$ L下乙醇的回收率分别为98.0%,98.5%,98.8%,表明方法具有良

好的准确度。

#### 2.3.4 精密度试验

按照试验方法平行分析实际样品6次,结果显示,测定值为72.9%,测定值的相对标准偏差(RSD)为0.79%,表明该方法具有良好的精密度。

#### 2.4 样品分析

按照试验方法分析8个不同品牌的免洗消毒凝胶,结果显示,乙醇体积分数分别为76.2%,72.3%,74.1%,68.6%,70.3%,74.6%,77.0%,66.9%,符合GB/T 26373—2020规定的不低于60.0%(体积分数)的要求,但是部分样品中的乙醇体积分数低于70.0%,显示出相对较弱的抗菌防病病毒能力。

本工作以饱和氯化钠溶液为凝胶崩解剂,以极性Agilent DB-624毛细管色谱柱为固定相,采用顶空-气相色谱法测定免洗消毒凝胶中乙醇的含量。该方法操作简便、重复性好、针对性强,可为凝胶类产品中有效成分、残留物等的检测提供参考。

#### 参考文献:

[1] 刘建清,曾棋平,陈旭,等.手消毒剂的研究进展[J].中华医院感染学杂志,2014,24(8):2078-2080.  
 [2] 中华人民共和国国家卫生健康委员会.新型冠状病毒感染诊疗方案(试行第十版)[J].中国合理用药探索,2023,20(1):1-11.  
 [3] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.醇类消毒剂卫生要求:GB/T 26373—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.  
 [4] 刘忠杰,汤小群,严万春,等.三氯生-醇免洗凝胶手部

消毒剂的研究[J].工业微生物,2021,7(5):26-30.  
 [5] 郭红叶,伊博文,闫小平,等.新型辅料卡波姆在凝胶剂中应用现状[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(17):371-374.  
 [6] 梅杰,巫俊峰,钱军,等.对GB 26373《乙醇消毒剂卫生标准》中乙醇测定方法的改进[J].广东化工,2020,47(13):161-163.  
 [7] 徐纬.毛细管柱气相色谱法测定醇类消毒凝胶中乙醇含量[J].贵阳医学院学报,2015,40(11):1187-1189.  
 [8] 李媛.免洗手消毒凝胶中乙醇含量的测定方法研究[J].中国洗涤用品工业,2021(9):69-72.  
 [9] 卢山,曹艳,肖学成.气相色谱法测定酮洛芬凝胶中乙醇含量[J].中国药师,2018,21(7):1309-1311.  
 [10] 杜芹芹,王静,史元元.气相色谱-三重四极杆质谱联用法测定工业用三乙醇胺[J].现代化工,2022,42(10):252-256.  
 [11] 翟晶.三乙醇胺在微乳型乳化油中的应用[J].煤炭与化工,2018,41(11):127-129.  
 [12] 王怡菲,梁嘉琦,陈晓菲,等.生姜提取物免洗凝胶剂制备及抑菌实验研究[J].广东化工,2022,49(18):62-63.  
 [13] 翁连进,韩媛媛,郭旭.NaCl盐析法从猪血粉水解液中提取L-亮氨酸[J].化工进展,2009,28(3):481-484.  
 [14] 李敏杰,陆兆新,赵海珍.超声波辅助-盐析-水蒸气蒸馏法提取葛缕子精油的研究[J].食品工业科技,2013,34(11):99-103.  
 [15] 李亚利,王宝群,林莎莎,等.顶空-气相色谱法测定止血微球中环氧氯丙烷残留量[J].理化检验-化学分册,2022,58(3):333-335.  
 [16] 殷奕,那勃,张黎明.顶空-气相色谱法测定溶剂型油墨中22种有机溶剂[J].包装工程,2022,43(7):132-138.