

气相色谱-质谱法同时测定氧化型染发剂中的多种染料中间体

朱 英, 杨艳伟, 李 静

(中国疾病预防控制中心 环境与健康相关产品安全所, 北京 100021)

关键词 : 气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry); 染料中间体(dye intermediate); 氧化型染发剂(oxidation hair dyes); 化妆品(cosmetics)

中图分类号 : O658 文献标识码 : B 文章编号 : 1000-8713(2005)05-0566-01

氧化型染发剂是广泛使用的永久性染发剂。因其多具致敏性或致癌性, 因此我国《化妆品卫生规范》对其作了限量使用规定, 并采用高效液相色谱法(HPLC)测定其中 8 种染料中间体^[1], 但在实际应用中由于样品基体复杂, 导致分离效果不理想、定性困难等问题。《欧盟化妆品规程》采用的薄层色谱法能很好地分离和鉴别各种染料组分, 但对其进行精确定量存在一定困难^[2]。我国行业标准推荐的气相色谱法只能测定其中对苯二胺一种组分^[3], 故使用价值不高。本文采用气相色谱-质谱法(GC/MS)同时测定染发剂中的(1)邻苯二胺、(2)对苯二胺、(3)对氨基酚、(4)间氨基酚、(5)对苯二酚、(6)间苯二酚、(7)2, 5-二氨基甲苯硫酸盐及(8)4-甲苯酚硫酸盐等 8 种氧化型染料中间体, 可满足化妆品监督管理的需求。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与分析条件

岛津 QP5050 气相色谱-质谱联用仪, 配 NIST 谱库。上述 8 种氧化型染料中间体标准品为 Sigma 产品。乙醇(纯度 95%)为分析纯, 水为重蒸水。染发剂样品由生产厂家提供。

色谱条件 : DB-225 气相色谱柱(30 m × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm); 柱温为程序升温 : 140 °C(2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 °C(3 min); 接口温度和进样口温度 230 °C ; 载气为高纯氮气, 流速 0.8 mL/min, 进样量 1 μL ; 分流比 10:1。

质谱条件 : 电离方式为电子轰击(EI); 电子能量 70 eV ; 扫描范围 40 ~ 350 u。

1.2 标准溶液的配制及样品的前处理

准确称取上述 8 种染料中间体标准品各约 0.1 g, 除 7[#]和 8[#]染料中间体用重蒸水稀释外, 其余 6 种用乙醇溶液稀释, 均稀释到 100 mL, 作为标准储备液。

取上述标准储备液各 5 mL, 制成含 8 种组分各约 500 mg/L 的混合标准液。用乙醇-水(体积比为 1:1, 下同)溶液将混合标准液逐级稀释为 250, 100, 50 和 25 mg/L 系列质量浓度。此标准系列现用现配。

准确称取染发剂样品约 0.2 g, 用乙醇-水溶液定容至 10 mL, 混匀, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 备用。

2 结果与讨论

2.1 线性范围及检出限

按选定分析条件进行测定, 染发剂标准溶液的总离子流色谱图见图 1。以标准系列质量浓度 C (mg/L)为纵坐标、峰面积 A 为横坐标绘制标准曲线, 8 种染料中间体在 25 ~

500 mg/L 范围内均有良好的线性关系。1[#] ~ 8[#]染料中间体的线性方程、相关系数 r 和检出限(以 3 倍信噪比计算)依次为 $C = 1.17 \times 10^{-5} A - 3.99$, 0.998 9, 4 mg/L ; $C = 1.12 \times 10^{-5} A - 5.58$, 0.999 4, 4 mg/L ; $C = 9.82 \times 10^{-6} A + 2.41$, 0.999 3, 5 mg/L ; $C = 6.35 \times 10^{-6} A - 1.39$, 0.999 1, 3 mg/L ; $C = 6.90 \times 10^{-6} A - 1.03$, 0.999 4, 4 mg/L ; $C = 7.78 \times 10^{-6} A + 1.48$, 0.998 2, 5 mg/L ; $C = 1.80 \times 10^{-5} A - 0.26$, 0.999 4, 4 mg/L ; $C = 7.08 \times 10^{-6} A + 3.54$, 0.999 6, 4 mg/L。

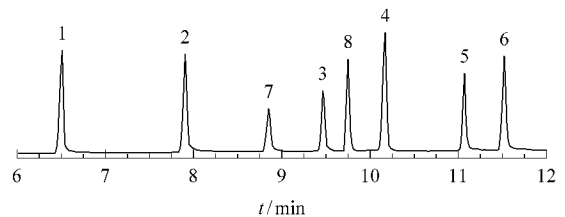


图 1 8 种氧化型染料中间体混合标准溶液(250 mg/L)
的总离子流色谱图

峰序号对应染料中间体序号(见本文第一段所述)。

2.2 精密度和回收率

对某企业提供的染发剂样品连续测定 6 次, 考察方法的精密度。结果表明, 该样品含 2[#], 3[#], 4[#], 6[#]和 7[#]中间体, 其含量测定的相对标准偏差(RSD)依次为 3.26%, 2.60%, 5.90%, 4.75% 和 1.03%, 基本能满足分析要求。

准确称取 3 份上述样品各约 0.2 g, 分别加标为 0, 0.1, 2.0 mg, 重复测定 6 次, 结果表明, 8 种染料中间体的回收率为 83.3% ~ 109.9%。

2.3 样品测定

本实验测定了 6 种染发剂样品, 同时考虑到配方的真实性而用 HPLC 进行核实。结果表明, 其中 3 种样品的测定结果与配方及 HPLC 的结果基本吻合, 误差小于 15% ; 另 3 种样品中部分物质与配方不符, 但与 HPLC 结果吻合, 误差小于 8%。经 t 检验, 在 95% 的置信区间内, GC/MS 和 HPLC 之间不存在显著性差异, 说明样品配方存在谎报的可能性。

参考文献 :

- [1] 中华人民共和国卫生部. 化妆品卫生规范. 北京 : [出版者不详], 2002. 211
- [2] European Commission. The Rules Governing Cosmetic Products in the European Union. Vol 2. Methods of Analysis. [s. l.] : [s. n.], 1999. 35
- [3] QB/T 1863-93