

文章编号: 1001-5914(2007)06-0449-02

化妆品中甲基异噻唑啉酮及其氯代物的高效液相色谱测定法

王超, 张青, 王星

摘要:目的 建立化妆品中甲基异噻唑啉酮及其氯代物的高效液相色谱法测定分析方法。方法 样品以甲醇为溶剂,经超声提取,以甲醇-水(体积比为 25/75)为流动相进行分离,流速为 1.0 ml/min,二极管阵列检测器在 276 nm 波长处检测。结果 氯化甲基异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮的线性范围分别为 0.05~100 $\mu\text{g/ml}$ 和 0.0125~25 $\mu\text{g/ml}$,方法检出限分别为 0.20 和 0.08 μg ,实际样品的加标回收率分别为 88.3%~92.9%和 84.5%~93.9%,RSD 分别为 2.9%~5.8%和 2.5%~9.4%($n=6$)。结论 该方法简便、快速、准确,可用于化妆品中甲基异噻唑啉酮及其氯代物的分析测定。

关键词:化妆品;高效液相色谱法;甲基异噻唑啉酮;氯化甲基异噻唑啉酮

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Determination of Methylisothiazolinone and Chloro-methylisothiazolinone in Cosmetics by High Performance Liquid Chromatography WANG Chao, ZHANG Qing, WANG Xing. Institute of Industrial Product Inspection, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China

Abstract: Objective To develop a high performance liquid chromatography method for the determination of methylisothiazolinone and chloro-methylisothiazolinone in cosmetics. Methods The cosmetic samples were extracted with methanol. The analytes were separated with the mobile phase of V(Methanol)/V(Water)=25/75 at the flow rate of 1.0 ml/min and detected at the wavelength of 276 nm. Results The linear range of the method was 0.05-100 mg/ml for methylisothiazolinone and 0.0125-25 mg/ml for chloro-methylisothiazolinone. The limit of detection of methylisothiazolinone and chloro-methylisothiazolinone were 0.08 and 0.2 μg respectively. The recovery rates were 84.5%-93.9% with the RSD of 2.5%-9.4% ($n=6$) for methylisothiazolinone and 88.3%-92.9% with the RSD of 2.9%-5.8% ($n=6$) for chloro-methylisothiazolinone. Conclusion The method is simple, rapid, accurate and is suitable for the determination of methylisothiazolinone and chloro-methylisothiazolinone in cosmetics.

Key words: Cosmetics; High performance liquid chromatography; Methylisothiazolinone; Chloromethyl-isothiazolinone

甲基异噻唑啉酮及其氯代物类通常作为防腐杀菌剂,活性成分为 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CIT)、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT),广泛用于化妆品、个人护理品、涂料、水性高聚物、金属切割液、胶粘剂、油墨、染料、石蜡液、木材、制革、水处理、工业循环水、制浆造纸等行业防腐杀菌^[1,2]。许多欧洲国家把化妆品中含有的 CIT 和 MIT 混合物的防腐剂体系作为一种重要的化妆品过敏原,原因是其含有大量镁盐以及有致癌作用的有机氯成分,它可被含硫有机化合物以及胺氧化物中的过氧化物杂质分解、开环,对酵母菌抑制效果差,易失活,刺激性高,过敏反应概率高,仅限在洗去型化妆品(如香波、沐浴乳、洗面奶等)中使用。目前,对于 MIT 及其氯代物的应用报道较多,但其分析检测技术方面的报道却不多见。笔者建立了用甲醇超声提取,反相高效液相色谱法测定甲基异噻唑啉酮及其氯代物的分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 型高效液相色谱仪,配备在线脱气机,

作者单位:中国检验检疫科学研究院工业品检验研究所(北京 100025)

作者简介:王超(1960-),男,研究员,从事有害化学物质检测研究。

四元泵,柱温箱,二极管阵列检测器和自动进样器;KQ-100 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),CR 21G 型高速冷冻离心机(日本 Hitachi 公司)。CIT 和 MIT 标准品购自百灵威化学技术有限公司,甲醇为色谱纯(美国 Fisher 公司),水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 分析步骤

1.2.1 色谱条件 色谱柱为 Agilent C₁₈(5 μm , 4.6 mm \times 250 mm),流动相为甲醇-水(体积比为 25/75),流量为 1.0 ml/min,柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$,检测波长为 276 nm,进样量为 10 μl 。

1.2.2 标准溶液制备 准确称取一定量的 MIT 和 CIT 混合物(精确到 0.0001 g)于 50 ml 烧杯中,加适量甲醇溶解,溶液定量移入 100 ml 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,得到两物质的储备溶液,MIT 浓度为 250 $\mu\text{g/ml}$,CIT 浓度为 1000 $\mu\text{g/ml}$ 。分别取适量该标准储备液,用甲醇稀释,配制成 MIT 浓度为 0.0125、0.125、0.25、2.5、12.5、25 $\mu\text{g/ml}$,CIT 浓度为 0.05、0.50、1.0、10、50、100 $\mu\text{g/ml}$ 的标准工作溶液。

1.2.3 样品测定 称取化妆品试样约 0.5 g(精确到 0.001 g)于 50 ml 具塞锥形瓶中,加入 15 ml 甲醇,混匀,超声提取 20 min。取约 10 ml 溶液于离心管中,以 11800 g 离心 10 min,离心后的上清液经 0.45 μm 有机相滤膜

过滤, 滤液放入自动进样瓶, 进样分析。用色谱工作站自动输出色谱曲线和色谱参数, 样品中各色谱峰的保留时间(t_R)与各对应 MIT 和 CIT 标准物质的保留时间($t_{R \text{ 标准}}$)对照定性; 用峰面积标准曲线法定量分析。

2 结果与讨论

2.1 提取液的选择

经查阅文献和试验结果表明, MIT 及其氯代物在水和醇类中溶解度较好, 综合考虑, 我们选择甲醇作为提取溶剂。

2.2 流动相的选择

当甲醇-水的体积比为 50:50 时, MIT 的保留时间为 3.01 min, 样品溶液在该保留时间附近有较多的色谱峰, 易产生干扰。降低甲醇-水的体积比有利于被测物与杂质的分离, 当其体积比为 25:75 时, MIT 的保留时间为 3.3 min, CIT 的保留时间约为 8.8 min, 二者均能与杂峰分开, 峰形良好, 见图 1。当甲醇-水的体积比为 20:80 时, 被测物峰形欠佳, 且出峰时间较长。最终确定流动相甲醇-水的体积比为 25:75。

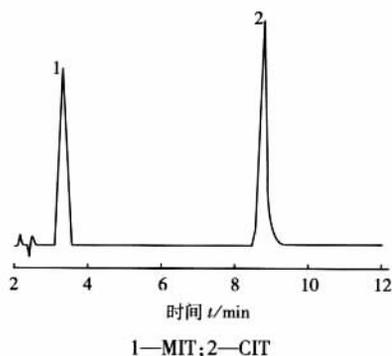


图 1 MIT 和 CIT 在甲醇:水体积比为 25:75 的流动相中的色谱图

2.3 标准曲线和检出限

在该方法的条件下, 取一系列标准溶液, MIT 浓度依次为 0.012 5、0.125、0.25、2.5、12.5 和 25 $\mu\text{g/ml}$, CIT 浓度依次为 0.05、0.5、1、10、50 和 100 $\mu\text{g/ml}$, 进行液相色谱测定, 以峰面积(y)对质量浓度(x)作图, 得到其回归方程。以信噪比为 3 计算最低检出限。结果见表 1。

表 1 标准曲线及方法检出限

化合物	回归方程	相关系数	检出限(μg)
MIT	$y=53.3257x+0.1386$	1.0000	0.08
CIT	$y=26.4383x-0.0250$	1.0000	0.20

MIT 和 CIT 的线性范围分别是 0.012 5~25、0.05~100 $\mu\text{g/ml}$ 。

2.4 方法回收率和精密度

该方法回收率实验选择不含 MIT 和 CIT 的化妆品, 设定了 3 个添加浓度: 制成添加 0.375、7.50、75.0 $\mu\text{g/g}$ MIT 和 1.50、30.0、300.0 $\mu\text{g/g}$ CIT 的实验样品。按本检测方法所确定的实验条件, 对每个浓度样品进行 6 次实验, 测得 MIT 及其氯代物的回收率在 84.5%~93.9% 之间, 室内精密度测得值在 2.5%~9.4% 之间, 回收率和精密度测定结果见表 2。

表 2 化妆品中 MIT 和 CIT 的液相色谱测定法回收率和精密度的测定结果 (n=6)

化合物	加标值($\mu\text{g/g}$)	测定值($\mu\text{g/g}$)	平均回收率(%)	RSD(%)
MIT	0.375	0.317	84.5	9.4
	7.500	6.930	92.4	6.9
	75.000	70.400	93.9	2.5
CIT	1.500	1.320	88.0	5.8
	30.000	26.600	88.7	5.8
	300.000	278.700	92.9	2.9

2.5 样品测定应用

采集市场销售的国产或合资企业的化妆品 19 件, 使用本实验方法检验, 均未检出 MIT 和 CIT。

3 小结

笔者建立了甲醇超声提取后以反相高效液相色谱法测定化妆品中的 MIT 及其氯代物的方法, 样品前处理简单, 耗用试剂少, 灵敏度、回收率高, 重现性好。

参考文献:

- [1] 莫立焕, 陈克复. 杀菌防腐剂在造纸工业中的应用概述 [J]. 造纸化学品, 2004, 2: 7.
- [2] 于良民, 姜晓辉. 异噻唑啉酮类化合物及其在海洋防污涂料中的应用 [J]. 涂料工业, 2004, 35(5): 43.

(收稿日期: 2007-01-21)

(本文编辑: 董子珍)

本刊加入台湾华艺 CEPS 中文电子期刊的声明

为扩大学术交流, 本刊自 2005 年第 1 期起被台湾华艺中文电子期刊思博网(CEPS)收录, 故凡向本刊投稿者, 均视为其文章刊登后可供该数据库收录并上网发行, 若作者不同意将文章编入该数据库, 请在投稿时声明, 本刊将做适当处理。本刊载作者的著作权使用费与本刊稿酬一次性给付, 不另付酬。

本刊编辑部