

应用毛细管气相色谱技术测定化妆品中防腐剂苯甲醇含量^{*}

作者

1. 上海市质量监督检验技术研究院/国家食品质量监督检验中心(上海), 上海 200233;
2. 上海出入境检验检疫局, 上海 200123
..... 周耀斌¹ 彭亚锋¹ 雷涛¹ 严罗美²

作者简介

周耀斌,男,高级技师,从事食品安全与化妆品检测研究。
电话:021-54263357;
Email:zhouyib777@hotmail.com

摘要

采用超声抽提法对化妆品中的苯甲醇进行了气相色谱测定的研究,建立了一种简单、快速、准确测定化妆品中苯甲醇的测定方法。结果表明,该方法能够有效地提取化妆品中的苯甲醇,并可对其进行测定。苯甲醇加标回收率为99.08%~104.47%($n=15$),相对标准偏差0.971%~3.53%($n=15$),检出限为0.005%。

关键词

气相色谱 化妆品 苯甲醇

Determination of Benzyl Alcohol in Cosmetics by Gas Chromatography^{*}

ZHOU Yaobin¹ PENG Yafeng¹ LEI Tao¹ YAN Luomei²

(1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research/ National Food Quality Supervision and Inspection Center (Shanghai), Shanghai 200233, China; 2. Shanghai Entry-Exit Inspection And Quarantine Bureau, Shanghai 200123, China)

Abstract Gas chromatography has been used to analyze benzyl alcohol in cosmetics. The results indicated that ultrasonic extraction and gas chromatography have been used to analyze benzyl alcohol in cosmetics effectively. A simple, rapid and accurate method for the determination of benzyl alcohol in cosmetics has been established. The results showed that the method could effectively extract and determine benzyl alcohol in cosmetics. The mean recovery rate for cosmetic sample are 99.08%~104.47% ($n=15$), the standard deviations are 0.971%~3.53% ($n=15$), and the limit of detection was 0.005%.

Key words gas chromatography cosmetics benzyl alcohol

苯甲醇又称苄醇(benzyl alcohol),是一种芳香族醇,在多种化妆品中用作芳香族组分、防腐剂、溶剂和降粘剂,是近几年来新增的防腐剂。由于苯甲醇毒性较强,所以在某些方面已受到各国的限制。化妆品中使用苯甲醇在我国标准《化妆品卫生标准》(GB 7916-1987)和欧盟化妆品指令中有相应的规定,其最大允许浓度为1.0%。但目前还没有相应的检测方法标准。因此,开展化妆品中苯甲醇的检测方法研究具有重要的意义^[1-3]。

1 实验部分

1.1 原理

试样经无水乙醇超声提取,离心沉淀分离后,以氮气为载气,采用毛细管气相色谱柱分离,FID检

测器检测,外标法定量。

1.2 试剂和材料

无水乙醇,分析纯;苯甲醇,色谱纯;标准储备液:准确称取苯甲醇标样0.10 g(精确至0.1 mg)于100 mL的容量瓶中,用乙醇溶解并定容至刻度,此溶液1 mL相当于1.0 mg苯甲醇;化妆品。

1.3 仪器和设备

分析天平(精确度为0.1 mg),METTLER TOLEDO AL204;分析天平(精确度为0.01 g),Sartorius BS2202S;容量瓶(10 mL、100 mL);10 mL具塞离心刻度试管;超声振荡器,上海科导SK8210L HC;气相色谱仪(带氢火焰离子化检测器),美国安捷伦6890N;离心机,美国热电CENTRIFUGE CR3i MULTIFUNCTION。

1.4 分析步骤

1.4.1 气相色谱条件

^{*}基金项目:国家质量监督检验检疫总局项目资助 上海市质量技术监督局基金项目(2008-30)

收稿日期:2009-5-12

①色谱柱:HP-5 60 m ×0.53 mm ×1.0 μm 柱温:100 ℃保持 3 min,以 10 ℃/min 的速率升温至 240 ℃,后在 280 ℃运行 6 min;②汽化室温度:180 ℃;③检测器温度:250 ℃;④载气:N₂,纯度 ≥99.99 %;⑤燃气,H₂,纯度 ≥99.99 %;⑥载气流速:4.0 mL/min;⑦进样方式:分流进样,分流比1 :20。

1.4.2 标准系列溶液的配制

准确吸取标准溶液储备液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙醇稀释至刻度。配制成浓度为 0、100、200、300、400、500 μg/mL 的标准系列溶液。

1.4.3 试样处理

称取 1.00 g (精确至 0.01 g) 样品于 10 mL 容量瓶中,加入 5 mL 无水乙醇,超声振荡 20 min。用乙醇定容至刻度,充分混匀后,转移至 10 mL 刻度离心管中,以 3 000 r/min 离心 10 min。

1.4.4 试样溶液的测定

按 1.4.1 的色谱条件,取上清液进样,得到试样溶液的峰面积。从标准曲线上查得试样溶液中苯甲醇的含量。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围和检出限

按 1.4.1 色谱条件,用标准系列溶液各 1.0 μL 进行进样检测。以标准系列溶液的浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,作标准曲线,并进行线性回归得到标准曲线方程 $C = 0.670193A + 1.371682$ 相关系数: $CV = 0.999994$ (见图 1)。以色谱峰响应值是基线噪声的 3 倍计算检出限,检出限为 0.005 %。

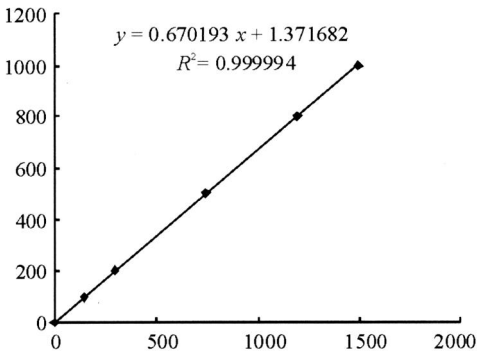


图 1 苯甲醇标样标准曲线

2.2 方法的加标回收和精密度试验

准确称取 1.000 g 同一瓶润肤乳 75 份,加标水平为 0.005 %、0.010 %、0.10 %、0.20 %、0.50 %。按样品前处理方法制成待测溶液测定,每一水平平行测定 15 次,进行精密度试验和计算回收率及相对标准偏差,结果见表 2。

表 2 样品中苯甲醇含量测定的加标回收率及精密度 (n = 15)

标准加入量/ %	本底值 / %	测定值 / %	回收率 / %	相对标准偏差 RSD/ %
0.005	未检出	0.005106	102.26	0.971
0.010	未检出	0.01048	104.74	4.50
0.10	未检出	0.10404	104.04	3.53
0.20	未检出	0.20794	103.06	1.91
0.50	未检出	0.49534	99.08	2.61

2.3 实际样品测定

用本方法测定了膏霜类、化妆水类、润肤乳液类、洗面奶类、染发剂类等化妆品共近 100 份样品。苯甲醇检出率为 30 %左右,含量范围在 0.022 %~0.976 %之间,结果见表 3。苯甲醇标样及样品色谱图见图 2、图 3。

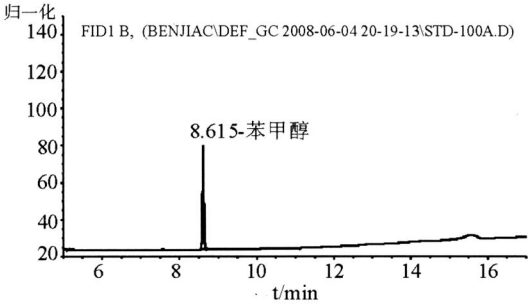


图 2 苯甲醇标样色谱图

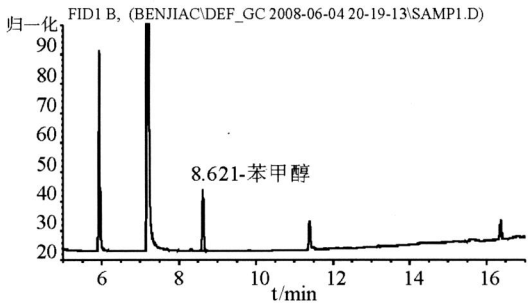


图 3 苯甲醇样品测试色谱图

表 3 实际样品测定

序号	样品名称	苯甲醇含量/ %
1	芦荟润肤露	0.025
2	去痘水	0.976
3	雪肤亮白霜	0.034
4	珍珠霜	0.023
5	修护精华液	ND
6	油染发霜	ND

注:ND:未检测到

(下转第 13 页)

反应温度控制在 45℃左右,物料摩尔比(丁酮:溴酸钠)为 1:1.2,反应时间维持在 5 h,考察不同酸度对 3-溴丁酮收率的影响,结果见表 2。

表 2 酸液浓度对 3-溴丁酮产率的影响

酸液浓度	5 %	10 %	15 %	20 %	30 %
产率/ %	57.6	74.2	74	68	66

从上表可以看出,随着酸度增加,收率上升,但增加到一定程度反而有所下降,这与溴酸钠在酸液中的电势有关,当达到一定的酸度,溴酸钠的氧化性最强。

2.3 温度对 3-溴丁酮产率的影响

物料摩尔比(丁酮:溴酸钠)为 1:1.2,反应时间维持在 5 h,酸浓度 10 %,考察温度对 3-溴丁酮收率的影响,结果见表 3。

表 3 温度对 3-溴丁酮产率的影响

温度/℃	20	30	45	60	70
产率/ %	26.7	56	73.8	70	65

温度低,活化能不够,所以氧化能力减弱,随着温度升高,收率逐步增加,但增加到一定程度,收率反而下降,可能是由于丁酮自身发生了聚合等副反应。

2.4 反应时间对 3-溴丁酮产率的影响

表 4 反应时间对 3-溴丁酮产率的影响

时间/h	1	3	4	6	8
产率/ %	30.5	52	74	73.6	70.5

从表 4 看出,随着时间的延长,收率增加明显,但过分延长,收率反而有所下降,可能是发生了深度氧化生成多溴化物和其他的副反应。

2.5 温度对反应时间的影响

表 5 温度对反应时间的影响

温度/℃	20	30	45	60	70
时间/h	15	8	4	3	1.5

温度升高,反应时间大为缩短,这是由于反应开始时所提供的活化能造成的,一般情况下,对于氧化反应来说,初始活化能越高,进程就会越快,反应所需的时间会越短。

3 结论

综上所述,合成乙偶姻的合适条件为物料摩尔比(丁酮:溴酸钠:氢氧化钠)为 1:1.2:1,酸浓度 10 %,反应温度 45℃,总反应时间 9 h。其益处在于使用无溶剂的水体系,比较环保,易于分离纯化,且产品收率较高,纯度很好。

参考文献

[1] 常爱霞,贾兴华,郝廷亮,等. 特香型烤烟挥发性致香物质的测定与分析[J]. 中国烟草科学,2002,1(4):1-5.
[2] 凌关庭. 食品添加剂手册[M]. 第二版. 北京:化学工业出版社,1997.
[3] Budavari S. The Merck Index[M]. Twelfth Edition. New York:Merck Research Laboratories,1996.
[4] Susan Budavari. The Merck Index [M]. Twelfth Edition. New York:Merck Research Laboratories, 1996,12.
[5] Fumio Toda, Koichi Tanaka, Hiroshi Tange. New Reduction Method of α -Diketones, Oxo amides, and Quinoned with Zn₂EtOH in the Presence of a Salt [J]. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.,1989,11(55):521-557.
[6] 任晓乾,张小舟,曾崇余. 乙偶姻合成工艺[J]. 南京化工大学学报(自然科学版),2001,23(04):54-57.
[7] Ebel,et al. Process for the preparation of acyloins:US, 5831097[P]. 1998-11-03.
[8] 胡明一,王中等. 食用香料乙偶姻[J]. 精细与专用化学品, 2002,(1):20-21.
[9] 朱卓越,杨华武等. 一种由丁酮制备乙偶姻的方法:中国专利, CN 101357882[P]. 2009-02-04.

(上接第 10 页)

2.4 小结

本方法测定化妆品中苯甲醇,方法简便、快速、灵敏、回收率高、重现性好,对于化妆品生产过程控制及实验室样品的检测具有相当的实用意义,适用于大批量样品的测定。

参考文献

[1] 李英,刘丽,等. 气相色谱-质谱法测定化妆品中多种防腐剂[J]. 色谱,2003,21(2):170-173.
[2] 刘刚,赵刚,等. 气相色谱法分析化妆品中的防腐剂[J]. 色谱, 2002,20(3):274-276.
[3] 谭平华,唐盛伟,等. 气相色谱法同时测定苯甲醛、苯甲醇和苯甲酸[J]. 天然气化工,2007,2(32):64-66.