

工作简报

气相色谱测定化妆品中甲醇

郭 华, 张卫国*, 汪思顺, 黄培林

(贵州省疾病预防控制中心, 贵阳 550004)

摘 要: 应用气相色谱法测定了化妆品中甲醇。低黏度样品(如香水、花露水等)可直接进样,高黏度样品则需用稀释法或蒸馏法预处理。按文中所述 3 种方法处理样品,从所得溶液中分取 2 μL 进样进行气相色谱分析,用火焰离子化检测器进行检测。方法的线性范围在 20.0~2 000.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,检出限(3S/N)为 6.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。按标准加入法做回收试验,所测得回收率在 94.3%~101.0% 之间。

关键词: 气相色谱法; 甲醇; 化妆品

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)11-1296-03

Determination of Methanol in Cosmetics by Gas Chromatography

GUO Hua, ZHANG Wei-guo*, WANG Si-shun, HUANG Pei-lin

(Guizhou Provincial Center for Control and Prevention of Diseases, Guiyang 550004, China)

Abstract: Methanol in cosmetics was determined by gas chromatography. Samples with low viscosity (e. g. , perfume, toilet water etc. ,) were introduced directly into the instrument for GC analysis. Samples with high viscosity were pretreated by dilution or by distillation. Two μL of the sample solution (obtained by either of the 3 ways as described in the paper) were introduced for GC analysis, with FID detection. Linearity range of the method was kept between 20.0 to 2 000.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with detection limit (3S/N) of 6.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Tests for recovery were made by standard addition method, giving values of recovery in the range of 94.3%—101.0%.

Keywords: Gas chromatography; Methanol; Cosmetics

甲醇进入人体后,主要作用于中枢神经系统,引起视神经萎缩而导致双目失明。因甲醇毒性较大,我国化妆品卫生标准规定了化妆品中含甲醇量不得超过 0.2%。因此建立化妆品中甲醇的检测方法,对维护消费者的健康和权益具有重要意义。目前测定化妆品中甲醇的方法主要有分光光度法^[1]、气相色谱法^[2]等。分光光度法设备简单,在基层实验室易推广应用,但由于样品需进行繁琐的化学分离,测定结果难以获得足够的准确度和理想的重复性。气相色谱法具有准确、快速、灵敏度高等特点。本工作提出了采用气相色谱法,用氢火焰离子化检测器测

定化妆品中甲醇的含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GC-14B 型气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器(FID)。

乙醇: 取乙醇 1.0 μL 经气相色谱法检测,应无杂峰出现。

甲醇标准储备溶液: 称取甲醇 1.000 0 g 于 100 mL 容量瓶中,加入无甲醇的乙醇 10 mL,用纯水稀释至刻度,配成 10.000 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准储备溶液。

甲醇标准使用溶液: 取甲醇标准储备溶液 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入无甲醇的乙醇 1.0 mL,用纯水稀释至刻度,配成 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准工作溶液。

甲醇为色谱纯,氯化钠为分析纯。

收稿日期: 2011-01-13

作者简介: 郭 华(1978—),女,山东人,副主任技师,博士,从事卫生化学检验和科研工作。

* 联系人

1.2 色谱条件

玻璃填充色谱柱(3 mm×1 m), 铬姆沙伯-101 (75~180 μm); 色谱柱温 125 $^{\circ}\text{C}$, 进样口温度 180 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 氮气流量 45 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流量 300 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 氢气流量 45 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 2 μL 。

1.3 试验方法

1.3.1 样品预处理^[3]

直接法:将香水、花露水等低黏度的化妆品摇匀后, 直接取 2 μL 进样(必要时过滤)。

稀释法:将摩丝样品摇匀后缓缓按压喷嘴称取 3.00 g 试样于烧杯中, 沿烧杯内壁加入少量乙醇(75+25)溶液溶解, 并在水平面作圆周摇动使泡沫完全消失, 移入 25 mL 容量瓶中, 用乙醇(75+25)溶液定容后作为样品溶液。发胶及啫喱水样品按质量体积比 1:4 用乙醇(75+25)溶液定容于 25 mL 容量瓶中作为样品溶液。

蒸馏法:称取乳液、弹力素等黏度较大的化妆品 10.0 g 于 250 mL 蒸馏瓶中, 加纯水 50 mL, 氯化钠 3 g, 消泡剂 2 滴和无甲醇的乙醇 50 mL, 在沸水浴上蒸馏, 收集蒸馏液至不再蒸出, 加乙醇(75+25)溶液定容至 50 mL 后作为样品溶液。

1.3.2 样品测定

吸取样品溶液 2 μL 按色谱条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

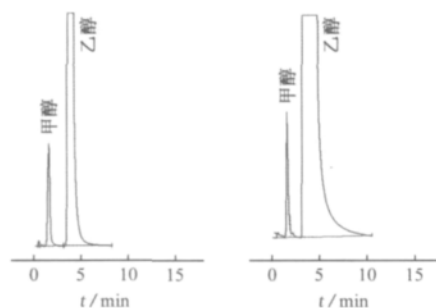
分别对填充铬姆沙伯-101(75~180 μm)、Proapak Q、GDX102(180~250 μm) 的色谱柱进行试验。结果表明: 不同类型样品中甲醇在铬姆沙伯-101 及 Proapak Q 柱上均能获得有效的分离, 且灵敏度也优于 GDX 102 色谱柱。试验选用铬姆沙伯填充色谱柱。

2.2 柱温的选择

试验在进样口温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、氢火焰离子化检测器温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 考察了甲醇在 110 $^{\circ}\text{C}$, 115 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$, 125 $^{\circ}\text{C}$, 130 $^{\circ}\text{C}$, 135 $^{\circ}\text{C}$, 140 $^{\circ}\text{C}$ 柱温下的分离效果。结果表明: 柱温为 125 $^{\circ}\text{C}$ 时甲醇与杂质峰达到基线分离, 峰形较好, 保留时间适宜(1.6 min 左右)。色谱图见图 1。

2.3 样品稀释比例的选择

分别称取摩丝、发胶、啫喱水及弹力素试样 5.000 g, 加不同量的乙醇(75+25)溶液稀释, 结果



(a) 甲醇标准溶液 (b) 样品溶液

图 1 甲醇标准溶液(a)和样品溶液(b)的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of solutions of methanol standard (a) and sample (b)

表明: 摩丝、发胶、啫喱水稀释比例在 1 比 3~1 比 6 时, 测得回收率较高。考虑到稀释比例过大会降低方法灵敏度, 试验选择该类样品用乙醇(75+25)溶液稀释的比例为 1 比 4。弹力素样品用乙醇(75+25)溶液稀释的比例为 1 比 9。

2.4 蒸气相和液相比的选择

将膏霜、乳液和弹力素样品配成含甲醇 300 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的试样, 称取试样 10.0 g 于 250 mL 短颈圆底蒸馏瓶中。加入纯水和无甲醇的乙醇后使蒸气相与液相的比例为 1 比 1~4 比 1 共 4 个相比, 考察不同气液相比对甲醇的蒸出率的影响。结果表明: 随蒸气相与液相比减小, 甲醇的回收率增加; 气液相比过大, 则回收率较低, 主要原因是分流比太高, 在蒸气未达到侧管(蒸气出口)之前, 即被外界冷却而回流, 致使无法完全蒸出^[4]。因此, 应选择短颈圆底蒸馏瓶和一定的气液相比, 还应选择蒸瓶的大小, 以控制蒸出液的体积。蒸出液体积过大, 不仅使蒸馏时间延长, 也降低溶液中甲醇的含量, 从而影响方法的检出限。试验选择 250 mL 蒸馏瓶, 加纯水 50 mL 和无甲醇的乙醇 50 mL, 使气液相比为 1.5 比 1。

2.5 甲醇标准溶液中乙醇量的选择

配制甲醇标准储备液中乙醇体积分数为 10% 和 75%, 甲醇标准使用液中乙醇体积分数为 2%, 10%, 20%, 50%, 75%, 考察在 15 $^{\circ}\text{C}$ ~20 $^{\circ}\text{C}$ 温度下甲醇在不同乙醇量的稳定时间。结果表明: 甲醇标准储备液在 10% 乙醇溶液中可稳定 1a 以上, 在 75% 乙醇溶液中仅稳定 3 个月, 主要原因是乙醇含量过大易挥发。甲醇标准使用液中在 2% 乙醇溶液中测定结果稳定, 且保存时间长。试验选择甲醇标准使用溶液中乙醇量为 2%。

2.6 标准曲线、检出限和测定下限

取 $10.000\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇标准储备液 $0.1, 0.3, 1.0, 3.0, 10.0\text{ mL}$ 于 50 mL 容量瓶中,分别加入乙醇 $0.99, 0.97, 0.90, 0.70, 0\text{ mL}$,用纯水定容至刻度,此系列甲醇标准溶液质量浓度分别为 $20.0, 60.0, 200.0, 600.0, 2\,000.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。移取标准溶液系列 $2\text{ }\mu\text{L}$ 按色谱条件进行测定。以甲醇的质量浓度(ρ)为横坐标,峰面积(y)为纵坐标进行线性回归,线性范围为 $20.0 \sim 2\,000.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,线性回归方程为 $y=1\,038.2\rho-276.3$,相关系数为 $0.999\,9$ 。将甲醇标准溶液逐级稀释,以最小出峰量(甲醇在仪器上响应的最小量)进行测定,重复测定 13 次,以峰面积对应浓度的 3 倍标准偏差为检出限, 10 倍标准偏差为测定下限,甲醇检出限为 $6.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测定下限为 $20.0\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.7 方法的精密度

按试验方法对花露水和摩丝样品进行测定,相对标准偏差结果见表 1。

表 1 方法的精密度($n=6$)

Tab. 1 Precision of the method

样品	测定平均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	标准偏差 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD /%
花露水	0.194	0.008	4.12
摩丝	1.60	0.048	3.00

2.8 方法的回收率

于不同种类香水、发胶、摩丝、啫喱水、弹力素等

样品中,加入适量甲醇标准溶液,按试验方法进行样品处理,按色谱条件测定并计算回收率,部分样品结果见表 2。

表 2 回收试验结果($n=2$)

Tab. 2 Results of test for recovery

样品	本底值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标量 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定总量 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率 /%
花露水	41.0	250	287.7	98.7
弹力素	9.82	200	198.4	94.3
摩丝	1 045	1 000	2 055.5	101.0
香水	289.8	1 500	1 762.5	98.2
啫喱水	865.9	1 500	2 315.5	96.6

本工作建立了气相色谱法测定化妆品中甲醇含量的方法,通过稀释比例、气液相比等条件的选择,解决了不同黏度化妆品的测定需求,该方法具有操作简便、灵敏度高、回收率理想、重复性好等特点。

参考文献:

- [1] 张卫国,付家华,杨丽香. 化学法测定化妆品中甲醇含量方法探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 1997,7(1):52-53.
- [2] 楼永军,陈爽. 直接进样毛细管气相色谱法测定花露水中甲醇含量的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2010,20(10):2465-2466.
- [3] 赵同刚. 化妆品卫生规范[M]. 北京:军事医学科学出版社, 2007:185-187.
- [4] 王立,汪正范,牟世芬,等. 色谱分析样品处理[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:67-74.
- [5] 量[J]. 分析试验室, 2007,26(5):115-118.
- [6] 张素霞,李俊锁,钱传范,等. 牛奶中四环素类药物多残留分析方法研-MSPD-HPLC-UV[J]. 畜牧兽医学报, 2002,33(1):51-54.
- [7] 耿志明,李鹏,陈明,等. 基质固相分散-高效液相色谱法测定鱼肉中磺胺类药物残留[J]. 江苏农业学报, 2006,22(3):310-31.
- [8] 张学炜,侯杰,吕宪禹,等. 反相高效液相色谱法测定牛乳中四环素及土霉素残留量[J]. 药物分析, 2006,26(5):667-670.
- [9] 赵军,朱晨,王晖. 反相高效液相色谱法同时测定多种 β -内酰胺类抗生素[J]. 山东大学学报:工学版, 2006,36(3):69-72.
- [10] 方从容,蒋定国,杨大进,等. 高效液相色谱法测定畜、禽肌肉中氯霉素残留量[J]. 中国食品卫生杂志, 2002,14(6):17-19.

(上接第 1295 页)

苜蓿青霉素和阿莫西林的日内相对标准偏差分别为 $4.0\%, 8.6\%, 8.6\%$; 日间相对标准偏差分别为 $9.7\%, 9.0\%, 12.0\%$ 。日内和日间的相对标准偏差均小于 15% ,符合残留分析对精密度的要求。

参考文献:

- [1] 陈杖榴. 兽医药理学[M]. 2 版. 北京:中国农业出版社, 2002:20-218.
- [2] 李俊锁,邱月明,王超. 兽药残留分析[M]. 上海:上海科技出版社, 2002.
- [3] 张海霞,朱彭龄. 固相萃取[J]. 分析化学, 2001,28(9):1172-1180.
- [4] 乌日娜,李建科. 基质固相分散在食品安全分析中的应用[J]. 食品科学, 2005,26(6):266-268.
- [5] 侯申军,郝向洪,申丽,等. 基质固相萃取-气相色谱电子捕获检测器同时测定大米中 12 种有机氯农药残留