

衍生-顶空气相色谱法测定化妆品中游离甲醛

王斌, 李金花, 汪国权

摘要: [目的] 以五氟苯肼(PFPH)衍生化, 建立简单、高效的化妆品中游离甲醛的衍生-顶空气相色谱测定方法, 以满足实验室日常检测的需要。[方法] 采用水进行液-液提取, 用PFPH进行衍生, 顶空气相色谱进行分离, 氢火焰离子化检测器进行检测。[结果] 通过衍生能有效去除干扰, 该方法加标浓度在8.0~40.0 mg/kg范围内, 平均回收率为106%, 精密度范围为1.8%~5.2% ($n=6$)。方法检出限为0.6 mg/kg。[结论] 本方法测定化妆品中游离甲醛, 快速、简单、可靠, 可满足实验室日常检测需要。

关键词: 甲醛; 化妆品; 衍生; 气相色谱

Determination of Dissociate Formaldehyde in Cosmetics by Derivatization-Headspace-Gas Chromatography WANG Bin, LI Jin-hua, WANG Guo-quan (Lab of Hygiene Monitoring, Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a simple and efficient method for determination of dissociate formaldehyde in cosmetics samples by derivatization-headspace-gas chromatography, and to meet requirements of daily inspections. [Methods] Dissociate formaldehydes were extracted by liquid-liquid extraction technique using water and derivatized with pentafluorophenylhydrazine (PFPH). The derivatives were separated by gas chromatography and measured by hydrogen flame ionization detector. [Results] The derivatization reaction effectively removed interferences. The spiked concentrations of this method were 8.0-40.0 mg/kg. The average recovery was 106% and the relative standard deviation (RSD) ranged from 1.8% to 5.2% ($n=6$). The detection limit was 0.6 mg/kg. [Conclusion] This method for dissociate formaldehyde determination in cosmetics is simple, quick and accurate. It can meet routine laboratory testing requirements.

Key Words: formaldehyde; cosmetics; derivatization; gas chromatography

甲醛又称蚁醛, 为无色液体, 有刺激性气味。甲醛对皮肤、眼、呼吸器官的粘膜有刺激作用。低浓度甲醛可引起过敏性接触皮炎。卫生部《化妆品卫生规范》(2007年版)规定甲醛为限用物质, 游离甲醛的浓度不得大于0.2%^[1-2]。

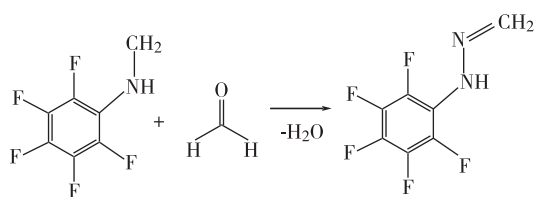
化妆品中甲醛的定性方法有薄层色谱法、变色酸法; 定量方法有比色法、气相色谱法和高效液相色谱法^[2-6]。卫生部《化妆品卫生规范》(2007年版)中采用乙酰丙酮分光光度法, 该方法虽简便、灵敏, 但易受基体的干扰^[3], 测定时不能区分游离甲醛和结合甲醛。本方法拟采用衍生-顶空气相色谱测定化妆品中游离甲醛, 本文报道该实验结果。

1 材料与方

1.1 原理

以水提取化妆品中游离甲醛, 经五氟苯肼(PFPH)衍生反应^[1], 衍生产物五氟苯肼用顶空气相色谱进行分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 以峰面积进行定量。衍生

反应方程如下:



1.2 仪器与试剂

美国安捷伦公司6890plus型气相色谱仪, 带氢火焰离子化检测器(FID)和7694型顶空自动进样器; 毛细管色谱柱DB-5[30 m(长度)×0.53 mm(直径), 膜厚1.0 μm]; 超声波仪(美国Branson公司)。

甲醛标准溶液100 mg/L(国家环境保护总局标准样品研究所); 五氟苯肼溶液(0.3 mg/mL): 称取30 mg五氟苯肼(瑞士Fluka公司, 纯度大于95%)溶解在100 mL纯水中, 在溶液中加入0.2 mL磷酸; 氯化钠为分析纯。

1.3 分析步骤

1.3.1 仪器条件 色谱条件: 初始柱温40℃保持5 min, 以20℃/min升至280℃; 检测器温度: 250℃; 进样口温度: 250℃; 流速: 5 mL/min, 分流比1:1。顶空条件: 顶空温度

[作者简介] 王斌(1969—), 男, 学士, 主管技师; 研究方向: 化妆品风险物质检测; E-mail: bwangscdc@163.com

[作者单位] 上海市疾病预防控制中心卫生检测室, 上海 200336

40℃, 传输线温度 150℃, 恒温时间 25 min, 进样时间 1 min。

1.3.2 标准曲线制备 取甲醛标准溶液 10 mL, 用水稀释至 100 mL, 此标准溶液浓度为 10 mg/L。临用前用水稀释成标准系列 0、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L。准确吸取 0.5 mL 标准系列液于 10 mL 顶空瓶中, 加入 1.0 mL 五氟苯肼溶液 (0.3 mg/mL), 加入约 0.5 g 氯化钠, 密封顶空瓶超声 10 min。在上述仪器条件下测定, 以保留时间定性, 测定峰面积。

1.3.3 样品测定 准确称取 0.500 g 样品于 25 mL 比色管中, 加 10 mL 去离子水, 置于超声波清洗器中超声提取 15 min, 使样品充分混匀。离心分离, 取水相为待测液。取 0.5 mL 待测液与标准同样操作。以保留时间定性, 测定峰面积。

2 结果

2.1 线性范围与检出限

甲醛的标准系列浓度为 0、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 时, 标准曲线回归方程为 $Y=206X-23.8$, 相关系数 (r)=0.997 8。以标准曲线最低点的 1/3 作为方法检出限, 检出限为 0.6 mg/kg。

2.2 回收率与精密度

对水剂类、乳霜类和指甲油类化妆品中加入高、低两种浓度的甲醛标准溶液, 进行加标回收实验, 该法的平均加标回收率低浓度在 90.0%~115.0%, 高浓度在 104.0%~115.0%。结果满意, 见表 1。

表 1 加标样品中游离甲醛的回收率与精密度 ($n=6$)

样品类型	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)		平均测定值 (mg/L)		平均回收率 (%)		相对标准偏差 (%)	
		低浓度	高浓度	低浓度	高浓度	低浓度	高浓度	低浓度	高浓度
水剂类	3.05	0.40	2.0	3.51	5.13	115.0	104.0	3.8	4.3
乳霜类	0.43	0.40	2.0	0.79	2.72	90.0	114.0	5.2	3.0
指甲油	0.13	0.40	2.0	0.55	2.25	105.0	106.0	1.8	2.5

2.3 衍生试剂用量、衍生时间、衍生温度选择

选取 0.3 mg/mL 五氟苯肼溶液 0.1~2.0 mL, 分别对甲醛标准系列最高点进行实验。由图 1 可见, 采用浓度为 0.3 mg/mL 五氟苯肼溶液 0.5 mL 进行衍生, 可衍生完全。相同衍生条件下, 衍生时间对峰面积的影响见图 2, 可见, 衍生时间 25 min 可衍生完全。本实验参考文献 [1] 选衍生温度定为 40℃, 因温度过高可能会使样品中某些成分分解产生甲醛。

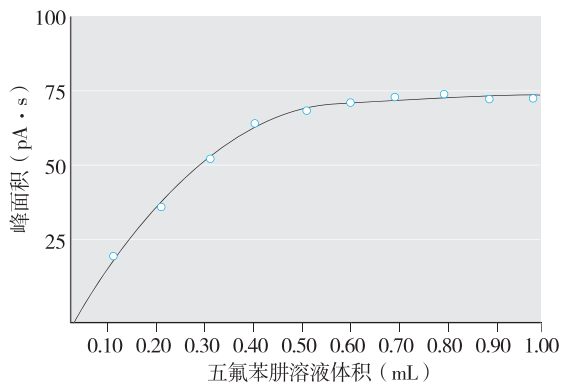


图 1 不同量五氟苯肼溶液对峰面积的影响

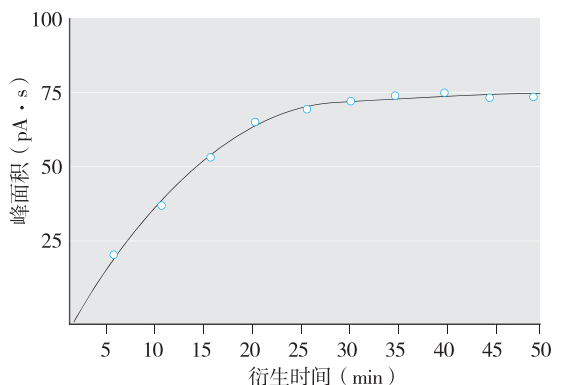


图 2 衍生时间对峰面积的影响

2.4 干扰实验

卫生部《化妆品卫生规范》(2007 年版) 中限用防腐剂 2-溴-2-硝基丙烷-1, 3 二醇、5-溴-5-硝基-13-二噁烷、甲醛苄醇半缩醛、双(羟甲基)咪唑烷基脲、DMDM 乙内酰脲、咪唑烷基脲、乌洛托品、聚季胺盐-15、羟甲基甘氨酸钠属于甲醛释放型防腐剂。选取双(羟甲基)咪唑烷基脲、DMDM 乙内酰脲、咪唑烷基脲、乌洛托品, 采用衍生-顶空气相色谱法与比色法对照。将上述防腐剂按卫生限值配制于纯水中 [2], 并调节 pH 值。由表 2 可见, 乙酰丙酮比色法会产生干扰, 与游离甲醛和结合甲醛都产生显色反应, 而衍生-顶空气相色谱测定只检测出游离甲醛。非甲醛释放型防腐剂的对照实验结果见表 3, 同样显示衍生-顶空气相色谱法不受样品基体干扰。

表 2 甲醛释放型防腐剂用衍生-顶空气相色谱法与比色法测定甲醛结果

防腐剂	pH 值	气相色谱法 (mg/L)	乙酰丙酮比色法 (mg/L)
咪唑烷基脲 (0.6%)	2.18	0.061	35.6
	3.84	0.032	40.4
	6.73	0.026	53.0
	8.25	0.025	43.1
乌洛托品 (0.15%)	2.20	0.020	59.6
	3.89	0.020	71.0
	5.39	0.021	41.5
	8.13	0.020	58.7
双(羟甲基)咪唑烷基脲 (0.5%)	2.20	0.019	102.0
	4.75	0.019	106.0
	7.57	0.019	102.0
	8.34	0.018	103.0
DMDM 乙内酰脲 (0.6%)	2.05	0.018	69.0
	5.63	0.018	39.8
	7.47	0.016	42.1
	8.26	0.017	97.8

表 3 非甲醛释放型防腐剂用衍生-顶空气相色谱法与
比色法测定甲醛结果

防腐剂	pH 值	气相色谱法 (mg/L)	乙酰丙酮比色法 (mg/L)
甲基异噻唑啉酮 (0.01%)	2.10	0.012	<0.5
	3.88	0.022	<0.5
	6.70	0.020	<0.5
	8.27	0.018	<0.5
	2.24	0.008	<0.5
2-溴-2-硝基丙烷-1, 3-二醇 (0.1%)	3.85	0.008	<0.5
	5.79	0.006	<0.5
	8.18	0.007	<0.5
苯甲醇 (1.0%)	2.20	0.005	<0.5
	4.77	0.001	<0.5
	6.59	0.004	<0.5
	8.32	0.008	<0.5
	2.15	0.008	<0.5
4-羟基苯甲酸乙酯 (0.4%)	5.68	0.012	<0.5
	7.27	0.016	<0.5
	8.28	0.015	<0.5

2.5 方法应用

衍生-顶空气相色谱法与比色法测定化妆品样品结果见表 4, 可见两种方法测定腋嗅露结果差别很大, 表明乙酰丙酮比色法测定有干扰, 而衍生-顶空气相色谱法可以消除干扰。

表 4 衍生-顶空气相色谱法与比色法测定化妆品样品对照结果

样品	气相色谱法 (mg/kg)	乙酰丙酮比色法 (mg/kg)
腋嗅露	117	410
止汗露	337	335
香体露	223	203
止汗霜	2.32	<18

3 讨论

衍生-顶空气相色谱法测定化妆品中的游离甲醛, 方法灵敏、准确、简单可行, 不受样品基体干扰。用本法能够区分游离甲醛和结合甲醛, 不会造成类似用乙酰丙酮分光光度法测定化妆品中甲醛所带来的假阳性, 从而使数据更准确可靠。本方法线性范围、检出限、回收率和精密度均满足分析的要求, 适合日常大量样品的分析检测。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

[1] RIVERO RT, TOPIWALA V. Quantitative determination of formaldehyde in cosmetics using a combined solid-phase microextraction-isotope dilution mass spectrometry method[J]. J Chromatogr A, 2004, 1029(1/2): 217-222.

[2] 赵同刚. 化妆品卫生规范[M]. 北京: 军事医学出版社, 2007: 188-189.

[3] 郑星泉. 化妆品卫生检验[M]. 天津: 天津大学出版社, 1994: 140-141.

[4] 张存玲, 于剑, 翟敏德. 居室空气中甲醛的气相色谱法分析[J]. 色谱, 1998, 16(4): 363-364.

[5] 许瑛华, 杜达安. 衍生气相色谱法测定化妆品中的游离甲醛[J]. 卫生研究, 2003, 32(4): 375-376.

[6] 戚小京, 田小青, 王欣欣. 衍生-萃取-气相色谱法测定喷墨打印墨水中的甲醛[J]. 现代仪器, 2005, 11(1): 23-24.

(收稿日期: 2012-04-19)

(英文编审: 黄建权; 编辑: 郭薇薇; 校对: 徐新春)

【精彩预告】

塑料瓶装饮料中 DBP 和 DEHP 含量及其对大学生的潜在暴露风险

陈莉莉, 李荔群, 张励倩, 等

为对大学生每日经由塑料瓶装饮料摄入邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸-(2-乙基己基)酯[di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP]的暴露量进行风险评估。研究人员通过方便抽样的方法对 196 名大学生进行塑料瓶装饮料摄入情况在线问卷调查, 并结合 114 种市售塑料瓶装饮料中 DBP 及 DEHP 的检测数据, 计算调查人群经塑料瓶装饮料摄入 DBP 和 DEHP 的慢性每日摄入量(chronic daily intake, CDI)值和安全限值(margin of safety, MOS)分布, 运用蒙特卡洛概率模型拟合大学生群体 DBP 和 DEHP 每日暴露情况并进行相应的敏感度分析。结果显示, 受访大学生经塑料瓶装饮料 DBP 和 DEHP 的暴露值均低于其每日允许摄入量(tolerable daily intake, TDI), MOS 值均小于 1。蒙特卡洛概率模型显示 99.90% 的大学生经塑料瓶装饮料摄入 DBP 的暴露量是安全的, 仅 0.10% 存在潜在生殖发育毒性风险。男、女生的生殖发育毒性风险分别为 0.02% 和 0.09%。大学生经塑料瓶装饮料摄入 DEHP 的暴露量尚不存在健康风险。由此可见, 大学生经塑料瓶装饮料 DBP 的摄入水平存在一定生殖发育毒性风险, DEHP 的摄入水平则处于安全范围。

此文将于近期刊出, 敬请关注!