

脂溶性化妆品原料中溴代十六烷检测方法的研究

于建, 郑荣, 王枚博, 王柯*

(上海市食品药品检验所, 上海 201203)

摘要: **目的** 建立配备电子捕获检测器的气相色谱法(gas chromatography, GC)测定脂溶性化妆品原料中溴代十六烷杂质残留的方法。**方法** 样品经甲醇超声溶解, 加水滤去原料主成分后, 经水饱和的正己烷萃取, 加硫酸净化后进行GC测定。GC采用DB-1色谱柱分离, 以外标法定量。**结果** 溴代十六烷在0.0951~1.902 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内线性关系良好, 相关系数为0.9999; 方法检出限为0.19 $\mu\text{g}/\text{g}$, 在低中高3浓度加标水平下, 平均回收率为87.9%~92.3%, 相对标准偏差为2.5%($n=2$)。**结论** 本方法准确度高、重现性好, 适用于脂溶性化妆品原料中溴代十六烷残留量的检测。

关键词: 化妆品原料; 溴代十六烷; 气相色谱法; 电子捕获检测器; 卤代烃

Determination of 1-bromohexadecane in liposoluble cosmetics ingredients

YU Jian, ZHENG Rong, WANG Mei-Bo, WANG Ke*

(Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 1-bromohexadecane in liposoluble cosmetics ingredients by gas chromatography (GC) with electron capture detector. **Methods** The sample was processed by ultrasonic dissolving with methanol, added water in the solution and filtered out the principal component of ingredients, extracted by hexane which was saturated by water and purified with sulphuric acid, and then analyzed by GC. The target compound was separated by DB-1 chromatographic column and qualified by external standard. **Results** 1-bromohexadecane had a good linear relationship in the range of 0.0951~1.902 $\mu\text{g}/\text{mL}$ with the correlation coefficient of 0.9999. The limit of detection (LOD) of the method was 0.19 $\mu\text{g}/\text{g}$. The average recoveries of the method were ranged in 87.9%~92.3% and RSD were 2.5% ($n=2$). **Conclusion** This method has high accuracy and good reproducibility, which is suitable for the determination of 1-bromohexadecane in liposoluble cosmetics ingredients.

KEY WORDS: cosmetics ingredients; 1-bromohexadecane; gas chromatography; electron capture detector; halogenated hydrocarbon

1 引言

溴代十六烷, 又名鲸蜡基溴, 属卤代烃的一种, 常用于有机合成、生产表面活性剂、杀菌剂和去污剂等。卤代烃是一类难降解、具有特殊气味的有毒物质, 一般比其母

体烃类的毒性更大, 经皮肤吸收后, 侵犯神经中枢或作用于内脏器官, 引起中毒且具有强烈的致癌、致畸、致突变作用, 危害极大^[1,2]。溴代十六烷是脂溶性化妆品原料的合成原料之一, 可能会因反应不完全而存在于成品中, 对使用者产生危害, 故须建立有效的定量检测方法。

*通讯作者: 王柯, 主任药师, 主要研究方向为食品化妆品质量与安全。E-mail: wksifdc@163.com

*Corresponding author: WANG Ke, Chief Pharmacist, Shanghai Institute for Food and Drug Control, Pudong District, Shanghai 201203, China. E-mail: wksifdc@163.com

目前卤代烃的检测主要有气相色谱氢火焰离子化检测器法(gas chromatography with flame ionization detector, GC-FID)^[3-6]、气相色谱电子捕获检测器法(gas chromatography with electron capture detector, GC-ECD)^[7-10]和气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[11-14]。结合文献^[15],本研究选用对卤素有选择性、高灵敏度的电子捕获检测器,建立配备电子捕获检测器的气相色谱定量检测脂溶性化妆品原料中溴代十六烷杂质含量的方法。

2 材料与方法

2.1 材料

脂溶性化妆品(鲸蜡酯类)原料3批,香奈儿公司提供,批号分别为031208、031210和031211。

2.2 仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪(配有电子捕获检测器,美国安捷伦公司);Agilent 5973N 质谱仪(美国安捷伦公司);BP211D 型和 CP224S 型天平(德国赛多利斯公司);B5500S-MT 型超声波清洗器(美国必能信公司);MS3 型涡旋仪(德国 IKA 公司);5810R 型离心机(德国艾本德公司)。

溴代十六烷标准品,香奈儿公司提供,批号:YD5AI-Cl,纯度98.7%;甲醇、正己烷,气相色谱级,德国 Merck 公司;无水硫酸钠,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;水为超纯水。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的制备

精密称取溴代十六烷标准品10 mg,置10 mL容量瓶中,用正己烷溶解并稀释至刻度,摇匀,作为标准储备溶液(1 mg/mL);

精密量取标准储备溶液1 mL,置100 mL容量瓶中,用正己烷稀释至刻度,摇匀,作为标准中间溶液(10 μg/mL)。

分别精密量取一定体积的标准中间溶液于10 mL容量瓶中,用正己烷稀释并定容至刻度,摇匀,再分别加入1 mL硫酸,摇匀,静置使分层,取上清液,得到浓度为0.1、0.2、0.5、1.0和2.0 μg/mL的系列标准工作溶液。

2.3.2 样品前处理

取本品1 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,加入甲醇50 mL,密塞,超声提取15 min至完全溶解,冰浴5 min,加入水10 mL,轻轻振摇,滤过,用8 mL甲醇-水(5:1, V:V)分2次清洗滤器及残渣,合并滤液及洗液,置分液漏斗中,用水饱和的正己烷萃取2次,每次10 mL,合并正己烷,经预先装有少量无水硫酸钠的漏斗滤过,滤器及无水硫酸钠用4 mL正己烷清洗,合并滤液及洗液置蒸发皿中,室温挥至近干,用正己烷溶解并定容至2 mL容量瓶中,摇匀,转移至玻璃离心管中,加入硫酸1 mL,涡旋30 s,以4000

r/min离心5 min,取上清液,待测。

2.3.3 仪器条件

色谱柱:DB-1 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),美国安捷伦公司;升温程序:初始温度60℃,保持1 min,以30℃/min速率升温至200℃,保持5 min,再以30℃/min速率升温至250℃,保持5 min;进样口温度:220℃;检测器温度:300℃;载气:氮气;进样量1 μL;进样模式:不分流进样;流速1.5 mL/min。

3 结果与分析

3.1 溶剂的选择

原料略溶于乙醇,不溶于水。为了准确测定原料中溴代十六烷的残留量,需将样品完全溶解。分别采用甲醇、乙腈、无水乙醇、正己烷、二氯甲烷、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷进行了实验。结果表明,样品在乙腈、正己烷、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷中无法完全溶解,1 g样品可以溶解于50 mL的甲醇或无水乙醇中,1 g样品可以溶解于10 mL的二氯甲烷中,故选取甲醇、无水乙醇、二氯甲烷继续进行试验。

3.2 提取方法的考察

取1 g原料,按3.1中的比例分别用甲醇、无水乙醇及二氯甲烷超声溶解提取,将此3种溶液直接进样,结果色谱图基线较高,无法准确积分,且多次进样后,样品溶液中的原料主成分会析出,污染进样口及色谱柱,不适合批量样品的测定。故考虑采取液液萃取的方法去除原料主成分的干扰,富集样品中的溴代十六烷。

根据溴代十六烷易溶于正己烷的性质,选用正己烷为萃取试剂。试验表明,甲醇提取液加水稀释后可以很好地与正己烷分层,故样品用甲醇提取溶解后,采用冰浴的方法降低原料中主成分的溶解度使之沉淀,加水过滤,用正己烷萃取滤液中的溴代十六烷。经试验,若定容后直接进样,供试品溶液图谱上会有较多杂质峰,影响定量的准确性,尝试加1 mL硫酸磺化后杂质峰明显减少,且目标化合物峰面积不变,故采取硫酸净化。再分别对不加水、加入5 mL水和加入10 mL水,20 mL正己烷提取一次、10 mL正己烷提取2次、10 mL正己烷提取3次以及是否用水饱和的正己烷提取进行考察,最终确定了2.3.2中的各项条件。

3.3 分析方法的考察

分别用气相色谱氢火焰离子化检测器法、气相色谱电子捕获检测器法和气相色谱-质谱联用法对相同浓度标准溶液进行分析,结果表明,氢火焰离子化检测器和质谱对溴代十六烷测定的检出限均高于1 μg/g,灵敏度低于电子捕获检测器,故选用气相色谱电子捕获检测器法进行分析。试剂空白溶液在标准品出峰位置无干扰,如图1所示。

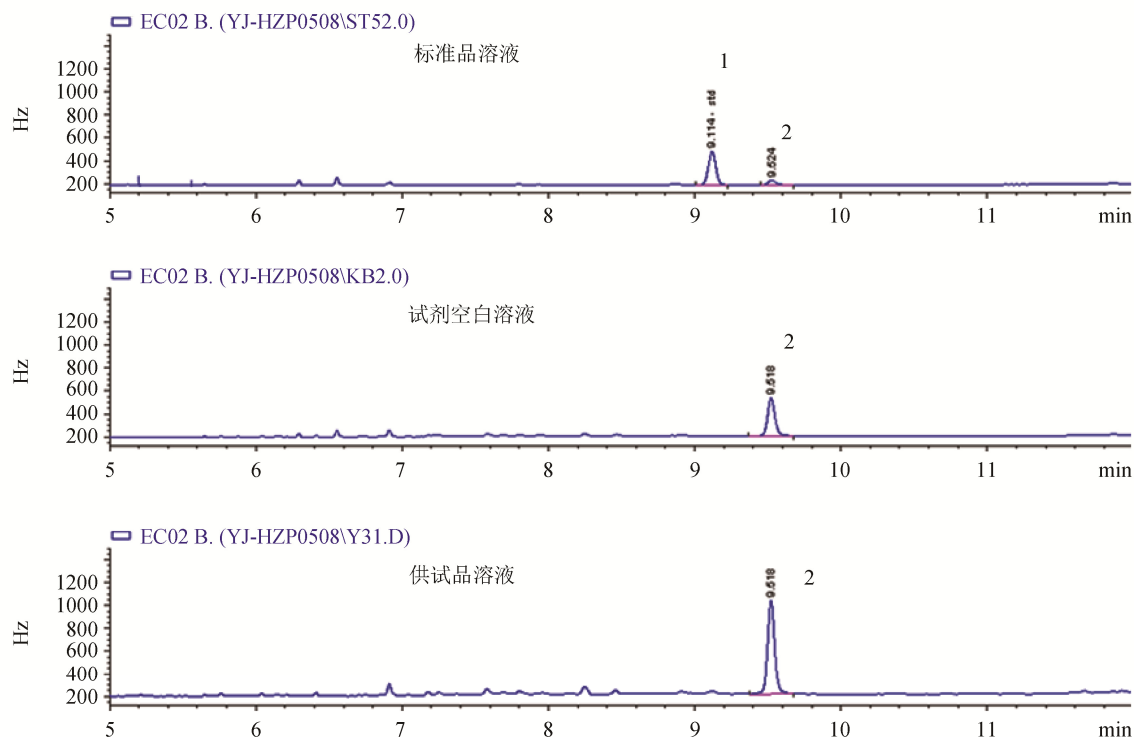


图 1 标准溶液、试剂空白溶液及供试品溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of standard, reagent blank and sample solution

备注: 1-溴代十六烷, 2-杂质

Note: 1: 1-bromohexadecane, 2: impurity

3.4 线性范围

按照 2.3.1 制备系列标准工作溶液(标准品称样量为 9.64 mg, 折算纯度后, 与理论值的比值为 0.951), 进样分析, 以标准溶液质量浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准工作曲线, 得到的线性方程为 $Y = 561.6896X + 24.3220$, 相关系数 $r^2 = 0.9999$, 结果表明, 在 0.0951 ~ 1.902 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 线性范围内, 线性关系良好。

取标准工作溶液(0.951 $\mu\text{g}/\text{mL}$)连续进样 6 次, 溴代十六烷峰面积结果为 579.46 ± 10.94 , 由此可知, 仪器精密度良好。

3.5 检出限和样品测定

精密称取样品(批号 031211, 未检出溴代十六烷)1 g 置具塞锥形瓶中, 准确加入 1.902 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液 0.1 mL, 其余同 2.3.2 制备, 作为检出限试验供试品溶液。经测定, 信噪比为 3.2, 则本方法的检出限为 0.19 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

对 3 批化妆品原料进行检测, 均未检出溴代十六烷。

3.6 回收率和重复性

精密称取本品(批号 031211)1 g, 平行 6 份, 以 2 份为一组, 置具塞锥形瓶中, 再分别加入 1.902 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液 0.2、0.5 和 1 mL, 其余同 2.3.2 制备, 分别作为低、中、

高浓度的回收率试验, 结果见表 1。

表 1 回收率结果($n=2$)
Table 1 Results of recoveries ($n=2$)

编号	回收率	
低浓度	1	88.45%
	2	87.37%
中浓度	1	87.64%
	2	90.14%
高浓度	1	92.09%
	2	92.53%
平均值	89.70%	
RSD	2.50%	

精密称取本品(批号 031211)1 g, 平行 6 份, 置具塞锥形瓶中, 再分别精密加入 1.902 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液 0.2 mL, 其余同 2.3.2 制备, 作为重复性试验供试品溶液。经测定, RSD 为 1.70%。

3.7 精密度和稳定性

取 3.6 中低、高浓度的回收率试验供试品溶液(浓度分

别为 0.1902 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.951 $\mu\text{g/mL}$), 连续进样 6 次, 计算测得值的相对标准偏差, 由表 2 可知日内精密度良好。

表 2 日内精密度试验
Table 2 Intra-day precision experiment

编号	溴代十六烷峰面积	
	低浓度	高浓度
1	152.73779	522.32013
2	158.55284	528.38440
3	153.95912	521.14832
4	155.65407	527.83423
5	154.64473	527.04932
6	154.22618	527.88483
RSD	1.29%	0.60%

取 3.6 中低、高浓度的回收率试验供试品溶液(浓度分别为 0.1902 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.951 $\mu\text{g/mL}$), 每 d 测定 1 次, 连续测定 3 d, 计算测得值的相对标准偏差, 代表日间精密度, 由表 3 可知日间精密度良好。

表 3 日间精密度试验
Table 3 Inter-day precision experiment

时间/d	溴代十六烷峰面积	
	低浓度	高浓度
1	152.73779	553.88885
2	160.79770	529.58539
3	160.25940	539.86121
RSD	2.85%	2.25%

取 3.6 中低、高浓度的回收率试验供试品溶液(浓度分别为 0.1902 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.951 $\mu\text{g/mL}$), 分别在 0、2、6、12、18 及 24 h 测定 1 次, 计算测得值的相对标准偏差, 代表日内稳定性, 结果见表 4。日间稳定性试验同日间精密度试验。经测定, 日间稳定性试验和日间精密度试验良好。

表 4 日内稳定性试验
Table 4 Intra-day stability experiment

时间/h	溴代十六烷峰面积	
	低浓度	高浓度
0	152.73779	553.88885
2	152.86900	562.69891
6	154.52899	550.11633
12	159.92712	558.86926
18	159.57051	560.09027
24	168.56657	539.87646
RSD	3.84%	1.51%

4 结论

本研究采用气相色谱电子捕获检测器法测定脂溶性化妆品原料中溴代十六烷的残留。该方法在前处理过程中原料样品可完全溶解, 准确度和灵敏度高、重现性较好, 可为类似化妆品原料的溴代十六烷杂质检测提供参考。

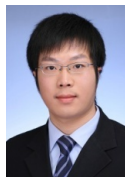
参考文献

- [1] 伍志权, 徐雯映, 罗伟. 顶空气相色谱法测定化妆品中的多种卤代烃[J]. 现代农业科技, 2014, (16): 212-214.
Wu ZQ, Xu WY, Luo W. Determination of volatile halogenated hydrocarbons in cosmetics with headspace gas chromatography [J]. Mod Agric Sci Technol, 2014, (16): 212-214.
- [2] 汪敏, 王萍, 佟丽丽, 等. 气相色谱/质谱联用法测定化妆品中卤代烃含量[J]. 香料香精化妆品, 2013, (3): 43-46.
Wang M, Wang P, Tong LL, et al. Determination of halogenated hydrocarbon in cosmetics by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Flavour Fragr Cosmet, 2013, (3): 43-46.
- [3] 臧季纳, 湛社霞, 卢佑演, 等. 顶空毛细管气相色谱法测定水中 11 种苯系物和卤代烃的方法研究[J]. 华南预防医学, 2013, 39(4): 86-87.
Zang LN, Zhan SX, Lu YY, et al. Determination of 11 benzene homolog and halogenated hydrocarbon in water by head space GC [J]. South China J Prev Med, 2013, 39(4): 86-87.
- [4] 湛社霞, 刘钢, 王翠桦, 等. 工作场所空气中 13 种卤代烃的溶剂解析气相色谱同时测定法[J]. 职业与健康, 2012, 28(8): 925-927.
Zhan SX, Liu G, Wang CY, et al. Simultaneous Determination of thirteen halogenated hydrocarbons in the air of workplace by capillary GC [J]. Occup Health, 2012, 28(8): 925-927.
- [5] 梁素丹, 陈剑刚. 工作场所空气中六种卤代烃类化合物的气相色谱同时测定方法[J]. 实用预防医学, 2012, 20(8): 1009-1011.
Liang SD, Chen JG. Simultaneous determination of six kinds of halogenated hydrocarbons in the air of workplace by gas chromatography [J]. Pract Prev Med, 2012, 20(8): 1009-1011.
- [6] 杨俊, 丁红梅, 单琳, 等. 气相色谱法同时测定溶剂型胶粘剂中苯系物及卤代烃[J]. 理化检验-化学分册, 2014, 50(3): 320-322.
Yang J, Ding HM, Shan L, et al. Simultaneous GC determination of benzene homolog and halogenated hydrocarbon in solvent adhesives [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2014, 50(3): 320-322.
- [7] 裴永强, 樊占春, 赵静, 等. 顶空固相微萃取联合气相色谱法测定土壤中 30 种卤代烃化合物的方法研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2016, 22(10): 1-14.
Pei YQ, Fan ZC, Zhao J, et al. Determination of halogenated hydrocarbon in soil by method of head space solid phase micro extraction and gas chromatography [J]. J Shanghai Univ (Nat Sci), 2016, 22(10): 1-14.
- [8] 刘茜, 余翀天. 顶空-气相色谱法(GC-ECD)测定环境水中的 24 种卤代烃[J]. 环境化学, 2014, 33(9): 1621-1622.
Liu Q, Yu CT. Determination of 24 Halogenated Hydrocarbons in Water by GC-ECD [J]. Environ Chem, 2014, 33(9): 1621-1622.
- [9] 张倩, 张吉喆. 气相色谱法测定室内空气中挥发性卤代烃[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2014, 24(5): 62-64.
Zhang Q, Zhang JZ. Determination of volatile halogenated hydrocarbons

- in indoor air by gas chromatography [J]. *J Environ Manag Coll China*, 2014, 24(5): 62-64.
- [10] 赵鸿雁, 郭莹莹, 李磊, 等. 食用油脂中挥发性卤代烃的 HS-SPME-GC 联用分析[J]. *食品科学*, 2011, 32(6): 242-246.
Zhao HY, Guo YY, Li L, *et al.* Determination of VHHs in edible oils by HS-SPME followed by GC-ECD [J]. *Food Sci*, 2011, 32(6): 242-246.
- [11] 王雅辉, 颜焱, 王伟华. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定土壤中挥发性卤代烃[J]. *黑龙江环境通报*, 2015, 39(3): 38-41.
Wang YH, Yan Y, Wang WH. Determination of volatile halogenated hydrocarbons in soil by purge and trap/gas chromatograph-mass spectrometry method [J]. *Heilongjiang Environ J*, 2015, 39(3): 38-41.
- [12] 和莹, 马文鹏, 周玉海, 等. 吹扫捕集/气相色谱质谱法测定固体废物中挥发性卤代烃[J]. *安徽农学通报*, 2016, 22(5): 75-76.
He Y, Ma WP, Zhou YH, *et al.* Detection of volatile halohydrocarbons organic with purge and trap gas chromatography mass spectrometry [J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2016, 22(5): 75-76.
- [13] 颜焱, 王雅辉, 李云晶. 顶空/气相色谱-质谱法测定固废浸出液中的挥发性卤代烃[J]. *黑龙江环境通报*, 2015, 39(4): 46-49.
Yan Y, Wang WH, Li YJ. Determination of volatile halohydrocarbons in solid waste leachate by headspace gas chromatography/mass spectrometry method [J]. *Heilongjiang Environ J*, 2015, 39(4): 46-49.
- [14] 谢燕湘, 肖冬梅, 沈平, 等. 静态顶空气相色谱-质谱联用法测定饮用水中 11 种卤代烃和苯系物[J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25(13): 2087-2089.
Xie YX, Xiao DM, Shen P, *et al.* Determination of 11 volatile halogenated hydrocarbons and benzene series in drinking water by static headspace extraction and GC-MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2015, 25(13): 2087-2089.
- [15] 张惠, 冷中成, 王强. 两种 GC 法测定胶粘剂中卤代烃的方法比较研究[J]. *广州化工*, 2012, 40(20): 91-93.
Zhang H, Leng ZQ, Wang Q. Comparison of two GC methods for the determination of halogenated hydrocarbons in adhesives method [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2012, 40(20): 91-93.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



于 建, 理化检验师, 主要研究方向为食品化妆品理化检验与元素分析。
E-mail: yuyujian2005@163.com



王 柯, 主任药师, 主要研究方向为食品化妆品监督检验和检测技术研究。
E-mail: wksifdc@163.com