

气相色谱法测定化妆品用原料聚乙烯醇中甲醇含量

杨 铭¹, 张丽华², 胡 丹¹, 王晨蕾¹, 任承方¹

(1. 浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 欧诗漫生物股份有限公司, 浙江 湖州 313000)

摘要:建立了气相色谱法测定化妆品用原料聚乙烯醇(固体)中甲醇含量的方法。研究发现顶空法较蒸馏法、直接稀释法更适合用于测定化妆品用原料聚乙烯醇中甲醇含量。分别考察了溶剂和盐析剂对测定结果的影响,发现最佳的溶剂和盐析剂分别为10 mL水和0.5 g氯化钠。结果表明甲醇质量浓度在10~1 000 mg/L范围内线性关系良好,相关系数可达0.999 5,其回收率为92.6%~104.8%,相对标准偏差在1.2%~6.5%之间,检出限为5 mg/L。实验结果证明,该方法适用于化妆品用原料聚乙烯醇中甲醇含量的检测。

关键词:化妆品原料;聚乙烯醇;顶空气相色谱;甲醇

中图分类号:TQ658 文献标识码:A 文章编号:1001-1803(2018)06-0352-04

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2018.06.010

Determination of methanol in polyvinyl alcohol used in cosmetics by gas chromatography

YANG Ming¹, ZHANG Li-hua², HU Dan¹, WANG Chen-lei¹, REN Cheng-fang¹

(1. Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

2. Zhejiang Osmum Biological Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang 313000, China)

Abstract: A gas chromatography method was established for the determination of methanol in polyvinyl alcohol used in cosmetics. It is found that headspace method is more suitable than distillation method and direct dilution method to determine the methanol in polyvinyl alcohol used in cosmetics. The factors of solvent and salting-out agent were investigated and the appropriate conditions are 10 mL water and 0.5 g sodium chloride, respectively. Results indicate that the linear relationship of methanol in the range of 10-1 000 mg/L is good, with correlation coefficient of 0.999 5. The recoveries are ranged from 92.6% to 104.8%, while the relative standard deviations are ranged from 1.2% to 6.5% and the detection limit is 5 mg/L. The results prove that this method is suitable for the determination of methanol in polyvinyl alcohol used in cosmetics.

Key words: cosmetic ingredients; polyvinyl alcohol; headspace gas chromatography; methanol

聚乙烯醇是一种应用广泛的水溶性高分子聚合物,简称PVA,白色片状、絮状或粉末状固体,溶于水(95℃以上),不溶于乙醇、苯等常见溶剂。目前聚乙烯醇的生产工艺主要为乙烯法、天然气乙炔法和电石乙炔法等^[1],工艺特点决定其产品中不可避免会含有甲醇^[2]。当其中一些型号被当做原料用在化妆品中的面膜等产品中^[3,4],化妆品中就引入了甲醇,且由于聚乙烯醇在面膜成分中占据较大比例,因此其中的甲醇含量不可忽视。甲醇对人体的危害较大,会经消化道、呼吸道或皮肤摄入从而影响神经系统和血液系统,

产生毒性反应,损害人的呼吸道黏膜和视力^[5],《化妆品安全技术规范》(2015年版)已明确将甲醇列入禁用物质,规定其限量为2 000 mg/kg。因此对化妆品用原料聚乙烯醇中甲醇含量的检测刻不容缓。目前国内外已报道甲醇的测定方法主要有气相色谱法^[6-10]、气质联用法^[11]、比色法^[12,13]和气相-傅里叶变换红外光谱法^[14,15],其中应用最广的是气相色谱法。而目前文献报道甲醇的检测对象多为液态或膏状类,未见固态类物质中甲醇含量检测技术的报道,因此本文采用气相色谱法对固态类聚乙烯醇原料中甲醇含量的检测进行研究。

收稿日期:2017-12-11;修回日期:2018-05-16

作者简介:杨 铭(1985-),男,浙江人,硕士,电话:(0571)85126980,E-mail:yangming 0116@126.com。

通讯联系人:胡 丹,高级工程师,E-mail:31839038@qq.com。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甲醇、乙醇,色谱纯,德国默克公司;氯化钠、硫酸钠、柠檬酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验中使用的聚乙烯醇原料及面膜样品均为市售;实验用水均为一级水。7890A 气相色谱仪,美国安捷伦公司;Milli-Q 超纯水纯化系统,美国 Millipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器条件

顶空条件:汽化室温度 70 °C;气液平衡时间 30 min;传输线温度 100 °C;进样量 1 mL。

色谱条件:HP-INNOWAX 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm);柱温 40 °C,保持 6 min,35 °C/min 升至 200 °C,保持 5 min;进样口温度 200 °C;检测器温度 250 °C;载气: N₂ 流量 40 mL/min, H₂ 流量 30 mL/min, 空气流量 350 mL/min;流速 1 mL/min;分流比 30:1。

1.2.2 标准曲线绘制

称取甲醇标准品 1 g(精确到 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,用水定容,得 10 g/L 甲醇标准储备溶液。分别移取甲醇标准储备溶液 0.01, 0.05, 0.1, 0.4, 0.6 和 1.0 mL 于顶空瓶中,添加水至 10.0 mL,再加入 0.5 g 氯化钠,顶空盖密封摇匀,按照 1.2.1 条件进行测定,以峰面积和标准质量浓度作图,绘制标准曲线。

1.2.3 样品前处理

称取约 1 g(精确到 0.000 1 g)样品于 20 mL 顶空瓶中,加入 10.0 mL 水,再加入 0.5 g 氯化钠,顶空盖密封后摇匀,备用。

2 结果与讨论

2.1 顶空法、蒸馏法及直接稀释法的比较

按照《化妆品安全技术规范》(2015 年版)分别采用顶空法、蒸馏法及直接稀释法对聚乙烯醇原料 A 样品进行甲醇含量测定,平行测定 6 次,测定结果见表 1。

表 1 3 种方法的测定结果
Tab. 1 Results of three methods

方法	甲醇含量/(mg · kg ⁻¹)	RSD/%
蒸馏法	5 316	8.6
直接稀释法	5 295	9.3
顶空法	5 648	5.5

由表 1 可以看出,蒸馏法和直接稀释法测得的聚乙烯醇中甲醇含量偏低,重复性较差,顶空法测得的甲醇含量较高,且重复性较好。经比较发现,蒸馏法操作复杂,耗时长,且由于聚乙烯醇在蒸馏加热过程中发生溶胀,导致蒸馏体系黏度很大,传质效果不佳,后期甲醇不易蒸出,导致测定结果偏低,重复性变差。直接稀释法稀释过程需在 95 °C 下加热 30 min 才能将聚乙烯醇溶解,由于甲醇沸点低,此过程难免发生甲醇损失,导致结果偏低,平行性变差。顶空法操作简单,干扰小,重复性好,因此本文选择使用顶空法作为聚乙烯醇中甲醇含量的检测方法,其色谱图见图 1。

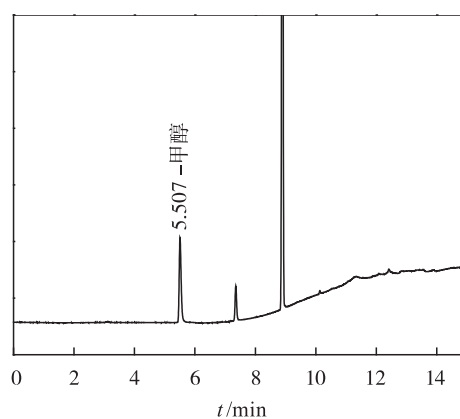


图 1 聚乙烯醇中甲醇色谱图

Fig. 1 Chromatogram of methanol in polyvinyl alcohol

2.2 溶剂的选择

不同的溶剂会对甲醇的挥发产生影响,从而影响测定结果。本文称取约 1 g(精确到 0.000 1 g)聚乙烯醇原料 A 样品于 20 mL 顶空瓶中,选择无溶剂、无水乙醇、50%乙醇、75%乙醇、水作为溶剂考察因素(溶剂添加量均为 10 mL),实验结果见图 2。实验结果表明在不添加任何溶剂的情况下,甲醇处在聚乙烯醇包裹中,不易挥发,因此甲醇测得值较低。聚乙烯醇不溶

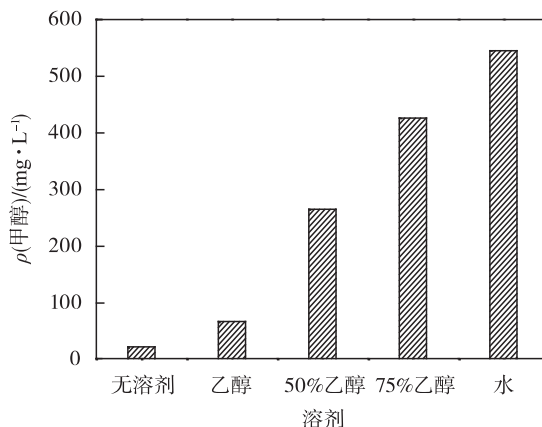


图 2 溶剂对甲醇测得值的影响

Fig. 2 Influence of solvents on the measured value of methanol

于乙醇,溶于水,因此,随着水含量的逐渐加大,甲醇也不断挥发,从而其测得值也增大。因此本文选择水作为溶剂。此外,本文在其他条件不变的情况下,考察了加水量分别为1,5,10和15 mL时对检测结果的影响,结果如图3所示。由图3可以看出,随着加水量的增加甲醇测得值增大,加水量为10和15 mL时测得的结果基本一致。因此,实验选择添加10 mL水作为溶剂。

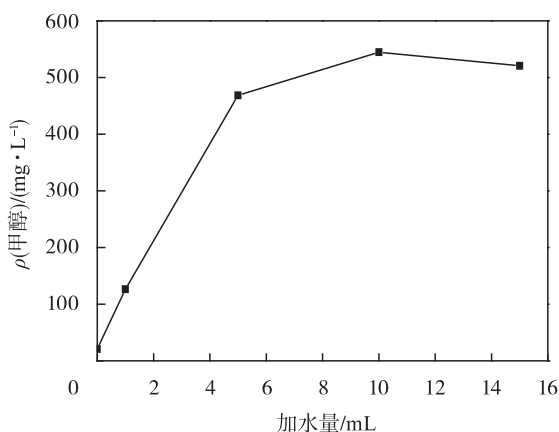


图3 加水量对甲醇测得值的影响

Fig. 3 Influence of water volume on the measured value of methanol

2.3 盐析剂的选择

添加盐析剂能降低甲醇与溶剂的氢键作用,增加活度系数,从而有利于甲醇从溶剂中挥发出来。本研究称取约1 g(精确到0.000 1 g)聚乙烯醇原料A样品于20 mL顶空瓶中,准确加入10 mL水,考察了氯化钠、硫酸钠、柠檬酸钠不同盐析剂(添加量均为0.5 g)对检测结果的影响,结果见图4,实验结果表明氯化钠效果略好。随后对氯化钠的添加量进行了考察,结果见图5。由图5可以看出,甲醇测得值随着氯化钠加入量的增加而增大,当加入量为0.5~1 g时,甲醇测得值趋于不变,因此实验选择加入0.5 g氯化钠作为盐析剂。

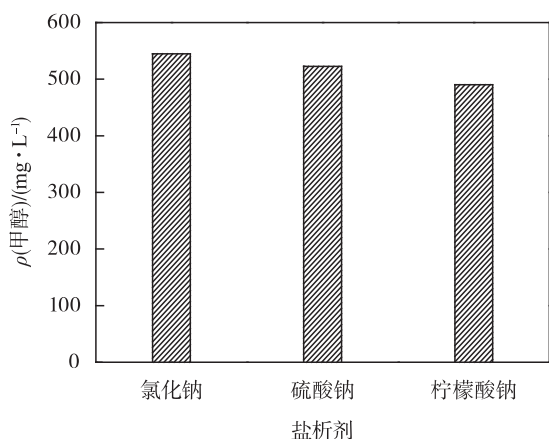


图4 盐析剂对甲醇测得值的影响

Fig. 4 Influence of salting-out agents on the measured value of methanol

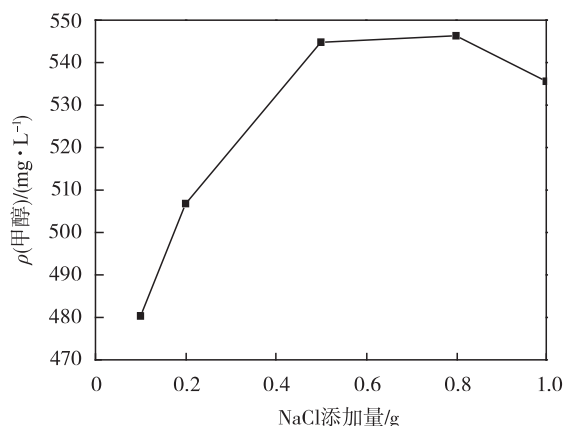


图5 NaCl添加量对甲醇测得值的影响

Fig. 5 Influence of NaCl addition on the measured value of methanol

2.4 线性关系和检出限

分别移取甲醇标准储备溶液0.01,0.05,0.1,0.4,0.6和1.0 mL于顶空瓶中,添加水至10.0 mL,再加入0.5 g氯化钠,顶空盖密封摇匀,配制成系列质量浓度10,50,100,400,600和1 000 mg/L,按照1.2.1条件进行测定,以峰面积对溶液质量浓度进行线性回归,得回归方程为: $y=0.3048x-1.4424$, $R=0.9995$,表明在10~1 000 mg/L范围内线性关系良好。以信噪比 $S/N=3$ 计算,得到的检出限为5 mg/L。

2.5 回收率和重复性

为验证该方法的可靠性和准确性,进行了加标回收实验,分别加入10,500和1 000 mg/L 3个不同质量浓度的标准溶液,每个质量浓度平行测定6次,加标回收率在92.6%~104.8%之间,相对标准偏差在1.2%~6.5%之间。

2.6 样品的测定

按照上述方法,对5批化妆品用原料聚乙烯醇及10批标称含有聚乙烯醇的化妆品进行甲醇含量测定,测得结果见表2(见下页)。结果表明,测试的聚乙烯醇原料均含有甲醇,且含量较大,标称含有聚乙烯醇的化妆品也不同程度的含有甲醇,部分已超过《化妆品安全技术规范》(2015年版)规定的2 000 mg/kg,需引起足够的重视。

3 结论

建立了顶空气相色谱法测定化妆品用原料聚乙烯醇中的甲醇含量的方法,结果表明,甲醇含量在10~1 000 mg/L范围内线性关系良好,检出限为5 mg/L,加标回收率为92.6%~104.8%,相对标准偏差在1.2%~

表 2 样品测试结果
Tab. 2 Results of samples

样品	$\rho(\text{甲醇})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	样品	$\rho(\text{甲醇})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
聚乙烯醇原料 1	5 682	吸黑头面膜 4	1 864
聚乙烯醇原料 2	20 364	吸黑头透亮面膜 5	982
聚乙烯醇原料 3	2 687	吸黑头面膜 6	2 600
聚乙烯醇原料 4	15 326	去黑头撕拉面膜 7	2 578
聚乙烯醇原料 5	8 563	清洁面膜 8	690
撕拉面膜 1	1 264	撕拉面膜 9	441
面膜泥 2	862	去黑头面膜 10	268
撕拉面膜 3	1 368		

6.5% 之间。此外,该技术路线实现了对固体类样品中甲醇含量的检测,拓展了甲醇的检测技术。

参考文献:

- [1] Jia M F, Li X, Wang S. Production situation and market prospect of polyvinyl alcohol [J]. Yunnan Chemical Technology, 2012, 39(5): 36-40.
- [2] Lei C T, Pan X Y, Yao G H, et al. Progress in water-soluble polyvinyl alcohol [J]. China Plastics Industry, 2011, 39(2): 10-13.
- [3] Wang T H, Yang F, Yu F Q, et al. Analysis and prospect of polyvinyl alcohol (PVA) [J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(2): 49.
- [4] Xu F H, Yang B X, Cheng G X. Progress in new usage of polyvinyl alcohol [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001(9): 39-42.
- [5] Liu Y F, Zhang J L. Advances in detection methods of methanol in cosmetics [J]. Detergent & Cosmetics, 2015, 38(5): 36-43.
- [6] Wang M L, Wang J T, Chong Y M. A rapid and accurate method for

- determination in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography [J]. J Food Composition and Analysis, 2004, 17(2): 187-196.
- [7] Su Y H, Liu W J. The research of determination of methanol used in industry [J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(8): 53-54.
- [8] Guo H, Zhang W G, Wang S S. Determination of methanol in cosmetics by gas chromatography and its variance evaluation [J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2012, 6(11): 242-246.
- [9] Yan J L. Determination of methanol in cosmetics by gas chromatography [J]. Analytical Chemistry, 1989, 17(10): 957.
- [10] Li J R, Ma Q, Ma H J, et al. Determination of free methanol content in cosmetics by GC-FID [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 24(6): 776-778.
- [11] Zhu W H, Lu S M, Zhu L, et al. Determination of methanol in food additives by headspace-gas chromatography/mass spectrometry method [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2013(2): 21-24.
- [12] Chen W S, Qi Z C, Chen B Y, et al. Determination of methanol in cosmetics by sulfurous acid and basic fuchsin colorimetry [J]. Journal of Environment and Health, 2004, 21(1): 58-59.
- [13] Wang M X. Study on colorimetric fuchsin sulfurous acid methanol content in the toilet water [J]. Journal of Guangdong Polytechnic Normal University, 2014(7): 71-73.
- [14] J M Garrigues, A Perez-Ponce, M De la Guardia, et al. Direct determination of ethanol and methanol in liquid samples by means of vapor phase Fourier transform infrared spectrometry [J]. Vibrational Spectroscopy, 1997, 15: 219-228.
- [15] A Perez-Ponce, F J Rambla, M De la Guardia, et al. Partial least-squares-Fourier transform infrared spectrometry determination of methanol and ethanol by vapor-phase generation [J]. Analyst, 1998, 123(6): 1253-1258.

(编辑:周 婷)

《日用化学工业》2018 年度征订启事

《日用化学工业》是国内外发行的“中文核心期刊”“中国百强科技期刊”“中国科技核心期刊”和“RCCSE 中国核心学术期刊”,已被《中国学术期刊网络出版总库》、《中国科技论文统计源期刊》、美国《化学文摘》(CA)、《英国皇家化学学会系列文摘》(RSC)等国内外多家重要数据库和检索刊物收录。

《日用化学工业》主要报道关于表面活性剂及其原料、洗涤用品(包括洗涤剂、皮肤清洁剂、头发清洗剂及肥皂等)及其专用助剂、个人护理用品(包括各类化妆品、护理品和口腔卫生用品等)及其专用添加剂以及香精香料等方面的学术论文、科研成果及技术革新成果、国内外研究进展及开发利用情况等。

《日用化学工业》为月刊,大 16 开,每期定价 20.00 元,全年 300.00 元(含邮费)。欢迎到当地邮局订阅,国内邮发代号 2-328,国外邮发代号 C4325。也欢迎向本刊发行部直接办理邮购业务。

联系人:卫海军

电话:(0351)4085741

通讯地址:山西省太原市文源巷 34 号

邮编:030001

http://www.cicdei.net.cn

E-mail:sdcinfo@163.com

开户行:中国工商银行太原市迎泽支行

账户:中国日用化学研究院有限公司

账号:0502121109036402936