

溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱测定 指甲油中的邻苯二甲酸酯

王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 用毛细管气相色谱法检测指甲油中 5 种邻苯二甲酸酯(酞酸酯): 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)。干指甲油采用超声振荡溶解, 色谱分析使用高稳定性高分离能力的溶胶-凝胶毛细管柱, 采用内标法定量。在检测的 6 个不同商标的指甲油中有 5 个商标含有邻苯二甲酸酯。测定结果表明: 检测限为 0.16~0.50 ng, 回收率为 95.4%~100.4%; 样品质量百分含量测定的变异系数为 1.17%~2.91%。

[关键词] 溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱, 邻苯二甲酸酯, 指甲油

[中图分类号] O 675.8 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2009)04-0053-04

Determination of the Amount of Phthalates in Nail Polishes on a Sol-Gel Gas Chromatographic Capillary Column

Wang Dongxin

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The amount of 5 phthalates in nail polishes including DMP, DEP, DBP, DEHP and DOP were measured by capillary gas chromatography. The dried nail polishes were dissolved in acetone with ultrasonication. The chromatographic analysis was carried out on a sol-gel capillary column which showed high stability and excellent separation. Inner standard method was applied in quantitative analysis. The detection limits were 0.16—0.50 ng. The recoveries for phthalates were 95.4%—100.4%. The relative standard deviations for the amount of phthalates in nail polishes were 1.17%—2.91%.

Key words sol-gel gas chromatographic capillary column, phthalate, nail polish

邻苯二甲酸酯(酞酸酯)类化合物被广泛用于各类化妆品中用以改善化妆品的某些性能。例如, 指甲油中加入邻苯二甲酸酯可使其脆性降低而不容易破碎; 含有此类化合物的发胶易在头发外面形成柔软而坚韧的膜; 一些含香料的化妆品若含有邻苯二甲酸酯可减慢香味的挥发。但此类化合物能干扰人与动物的内分泌, 通常被称为环境激素。人们对化妆品接触的亲密程度仅次于食品。长期接触邻苯二甲酸酯类化合物会增加女性患乳腺癌的机会, 易引起孕妇流产及胎儿性畸形。哺乳期的母亲接触邻苯二甲酸酯类化合物, 孩子成年后也可能会有生殖系统的缺陷^[1, 2]。而处于育龄阶段的年轻女性特别青睐色彩艳丽的指甲油。但其所引起的危害不容忽视。本研究采用自制的溶胶-凝胶毛细管色谱柱用气相色谱法分析了市售指甲油中的邻苯二甲酸酯的含量, 分析中采用了内标法。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

装有 FID 检测器的安捷伦 4890D 气相色谱仪(美国安捷伦公司); KQ 218 超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司); WH-2 微型旋涡混合仪(上海沪西分析仪器厂); 800 型离心机(上海手术器械厂); 自制的气体压力填充装置; 弹性石英毛细管 0.53 mm i.d.(河北省永年锐泽色谱器件有限公司); 端羟基聚二甲基

收稿日期: 2008-12-28

通讯联系人: 王东新, 博士, 教授, 研究方向: 新型气相色谱柱的研制。E-mail wangdongxi@njnu.edu.cn

硅氧烷(端羟基 PDM S)、甲基三甲氧基硅烷、含氢硅油 (PMHS) (武汉大学有机硅材料有限公司); 二氯甲烷 (AR, 上海宏图化学试剂厂); 三氟乙酸 (AR, 中国西药 (集团) 上海化学试剂公司); 丙酮 (南京化学试剂一厂); 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) (AR, 成都科光化工试剂厂); 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP), 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP), 邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP), 邻苯二甲酸二正辛酯 (DOP) (全部来自上海化学试剂公司); 萘乙酸 (AR, 永华特种化学试剂厂); 各种品牌的指甲油.

1.2 溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷石英毛细管柱的制作

采用 15 m × 530 μm i d 石英毛细管、端羟基聚二甲基硅氧烷、甲基三甲氧基硅烷、含氢硅油、三氟乙酸、二氯甲烷制备溶胶-凝胶色谱柱. 具体制作过程和溶胶凝胶法的基本原理请见参考文献 [3].

1.3 色谱工作条件

载气: N₂ 流动速度 14 mL / m in H₂ 流速 30 mL / m in 空气流速 385 mL / m in 程序升温: 初始温度 80℃, 以 20℃ / m in 速度升温至最后温度 270℃; 进样口温度: 220℃; 检测器温度: 270℃; 分流比 10: 1; 进样量: 1 μL

1.4 溶液配制

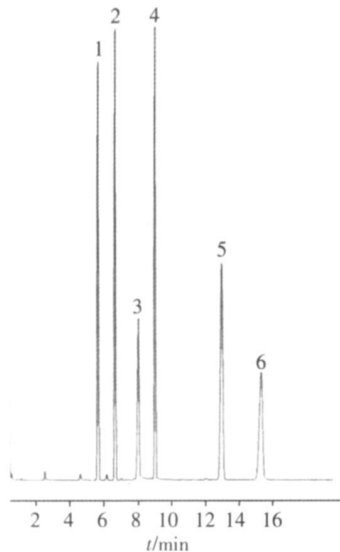
内标溶液: 准确称取内标萘乙酸固体约 1.4 g (准确到 0.000 2 g), 将其转移至 100 mL 的容量瓶中, 加入丙酮使其溶解并继续加入丙酮至刻度线且摇匀.

标准溶液的配制: 用微量连续可调取液器 (移液枪) 移取 DMP, DER, DBR, DEHP, DOP, 将其移入 10 mL 的容量瓶中, 使第一个容量瓶中所含上述 5 种化合物的质量均为 0.02 g (准确到 0.000 2 g), 在其余 4 个 10 mL 的容量瓶中其质量则依次为 0.04 0.06 0.08 和 0.10 g 然后向各瓶移入 4.5 mL 内标溶液, 再加入丙酮至刻度, 摇匀备用.

样品处理及溶液的配制: 准确称取已完全干燥硬化的 6 种指甲油 0.3 ~ 0.6 g 之间 (准确到 0.000 2 g), 分别放入 6 个 10 mL 的容量瓶, 每个瓶中移入 4.5 mL 内标溶液, 再加入适量丙酮后摇晃振动使指甲油溶解, 然后超声波振荡提取 30 m in 由于超声振荡时温度升高, 待溶液冷却后再加入丙酮至刻度并摇匀. 将容量瓶放置 24 h 后取出少许溶液在 1.5 mL 离心管中离心约 8 m in (8 000 r / m in), 上层清液经微孔滤膜 (有机相滤膜, 0.45 μm) 过滤后备用. 对每种指甲油配制 5 个平行的样品.

1.5 测定

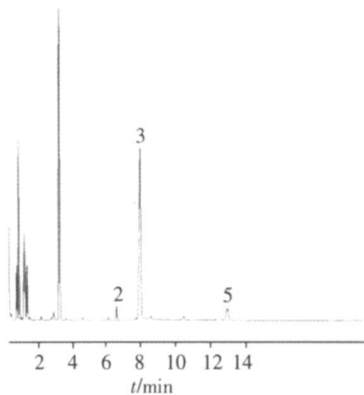
定性测定: 将上述 5 个标准溶液在 1.3 的色谱条件下进样并分析, 色谱图如图 1 所示. 再将上述配制的指甲油样品# 1 的溶液进样, 可得色谱图 2 图 2 表明该指甲油样品含 DEP 和 DEHP.



峰号对应物: 1. DMP; 2. DEP; 3. 萘乙酸; 4. DBP; 5. DEHP; 6. DOP
色谱条件如 1.3 所述

图 1 邻苯二甲酸酯标准样品的色谱图

Fig.1 Chromatogram of standard sample of phthalates on sol-gel capillary column



色谱条件与图 1 相同

图 2 指甲油样品的色谱图

Fig.2 Chromatogram of phthalates in nail polish

定量分析: 在和定性分析相同的色谱条件下, 多次进样 1 μL 标准溶液, 直至待测物与内标峰面积之比不变, 再对标准溶液和样品溶液逐个测定, 可以按式 (1) 计算样品中待测物的含量:

待测物的含量 % = (W'_i × P × A_i × A'_s) / (W_i × A'_i × A_s) × 100%,

式中, W'_i 为标准样品的质量; P 为标准样品的纯度; W_i 为样品的质量; A_i 为样品溶液中待测物的峰面积; A_s 为样品溶液中内标的峰面积; A'_i 为标准溶液中待测物的峰面积; A'_s 为标准溶液中内标的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 样品处理过程中的注意事项

指甲油在处理前一定要从瓶中取出让其干透. 如果没有干透就进行称量或处理, 由于指甲油中大量挥发的溶剂持续挥发, 其总量就无法确定, 测定的指甲油中邻苯二甲酸酯的百分含量将不可靠. 但是当指甲油加了内标并溶解在丙酮中制成样品溶液后, 在处理过程中即使丙酮挥发也不会影响测定结果, 因为内标苯乙酸与测定目标物邻苯二甲酸酯都是非挥发性的, 如果溶剂挥发而导致浓度增大, 但两者的相对量是不会改变的.

2.2 线性关系和检测限

将浓度不同的标准溶液分别进样 1 μL 进行色谱分析, 以被分析物与内标物峰面积之比为纵坐标, 质量之比为横坐标绘图, 得 5 条直线. DMP 的直线如图 3 所示. 各种邻苯二甲酸酯的线性回归方程与线性相关系数 r 如表 1 所示.

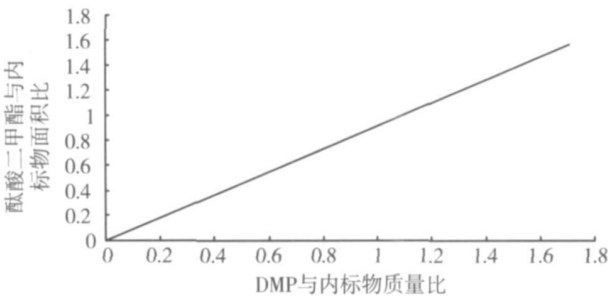


图 3 DMP 的线性关系

Fig.3 The Linearity of Phthalate

表 1 邻苯二甲酸酯的线性回归方程与线性相关系数

Table 1 The linear equations of phthalates and correlation coefficients

化合物	线性回归方程	线性相关系数 (R)
DM P	Y= 0.922 9X - 0.006 6	0.999 0
DEP	Y= 1.017 7X - 0.000 3	0.999 4
DBP	Y= 1.123 2X + 0.009 9	0.999 5
DEHP	Y= 1.145 8X + 0.005 8	0.999 4
DOP	Y= 0.930 3X + 0.006 9	0.999 2

根据 IUPAC 定义, 在信噪比 (S/N) 为 3 时测定 DMP 的检测限为 0.16 ng DEP 为 0.23 ng DBP 为 0.24 ng DEHP 为 0.50 ng DOP 为 0.48 ng.

2.3 精密度

将 1.4 中配制的 5 份 3 号样品分别进样 1 μL 并用式 (1) 计算各种邻苯二甲酸酯的百分含量, 并且求出平均含量、标准偏差以及变异系数. 测定结果列如表 2 所示. 其它指甲油样品也作同样测定.

表 2 邻苯二甲酸酯含量测定的精密度

Table 2 Measurement precision of phthalates

化合物	含量 %	平均含量 %	标准偏差 SD	变异系数 RSD %
DM P	0.233 0.245 0.242 0.237 0.241	0.240	0.004 67	1.94
DEP	0.214 0.211 0.208 0.213 0.215	0.212	0.002 77	1.31
DBP	—	—	—	—
DEHP	0.646 0.666 0.665 0.658 0.668	0.661	0.008 99	1.36
DOP	—	—	—	—

注: 表中“—”表示未测出.

2.4 准确度 (回收率)

再次配制 5 份 2 号指甲油样品溶液, 2.3 的测定表明其中不含邻苯二甲酸酯. 将邻苯二甲酸酯标准样品加入, 使每份样品中各种邻苯二甲酸酯的含量都为 4~8 mg 样品处理方法与 1.4 中处理的方法完全相同. 在 1.3 色谱条件下测定样品的加入量, 结果如表 3 所示.

2.5 6种指甲油的测定结果

对 6 种指甲油中邻苯二甲酸酯进行测定, 结果如表 4 所示.

表 4 指甲油样品中邻苯二甲酸酯的含量 (W/W%)

Table 4 The percentage of phthalates in nail polishes

样品	化合物					
	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6
DMP	—	—	0.240	—	0.092 1	0.102
DEP	0.564	—	0.212	0.452	1.53	1.15
DBP	—	—	—	0.335	0.186	0.164
DEHP	1.01	—	0.661	—	—	—
DOP	—	—	—	—	—	—

注: 表中“—”表示未测出; * 表中数据为各自平均含量, 其变异系数 (相对标准偏差) 为 1.17% ~ 2.91% 不等.

3 结论

本研究中由于样品是不含有挥发性的溶剂的干指甲油, 测定容易得到稳定而准确的含量. 采用高稳定性与高分离能力的溶胶-凝胶毛细管柱^[4, 5]以及样品制取过程中的超声振荡, 测定结果精密度好, 灵敏度高. 6 个样品中只有一个样品不含邻苯二甲酸酯的事实表明, 在指甲油中添加此类化合物是比较普遍的做法, 劣质产品尤其如此.

表 3 5 种邻苯二甲酸酯的回收率

Table 3 The recoveries of five phthalates

化合物	加入量 /g	测得量 /g	回收率 /%	平均回收率 /%
DM P	0.007 1	0.007 2	101.4	100.4
	0.005 0	0.005 1	102.0	
	0.007 8	0.007 7	98.7	
	0.004 7	0.004 6	97.9	
	0.004 8	0.004 9	102.1	
DEP	0.005 4	0.005 2	96.3	99.5
	0.004 6	0.004 5	97.8	
	0.006 7	0.006 9	103.0	
	0.005 2	0.005 3	101.9	
	0.006 2	0.006 1	98.4	
DBP	0.005 1	0.005 0	98.0	98.7
	0.004 9	0.004 9	100.0	
	0.005 3	0.005 1	96.2	
	0.006 1	0.006 2	101.6	
	0.004 8	0.004 7	97.9	
DEH P	0.007 7	0.007 5	97.4	97.1
	0.005 2	0.005 0	96.2	
	0.005 4	0.005 3	98.1	
	0.004 8	0.004 6	95.8	
	0.004 5	0.004 4	97.8	
DOP	0.006 3	0.006 0	95.2	95.4
	0.005 3	0.005 1	96.2	
	0.007 1	0.006 9	97.2	
	0.007 5	0.007 1	94.7	
	0.006 6	0.006 2	93.9	

[参考文献] (References)

[1] 丁鹏, 赵晓松, 刘剑峰. 酞酸酯类化合物 (PAES) 研究新进展 [J]. 吉林农业大学学报, 1999, 21(3): 119-123, 128
Ding Peng, Zhao Xiaosong, Liu Jianfeng. Advances in the research of phthalate esters[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 1999, 21(3): 119-123, 128 (in Chinese)
[2] 刘慧杰, 舒为群. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害 [J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1 778-1 781.
Liu Huijie, Shu Weiqun. Toxicological effect and risks of phthalate acid esters on the health of population[J]. Acta Academiae Medicinae Militaris Tertiae, 2004, 26(19): 1 778-1 781. (in Chinese)
[3] Wang D X, Chohg S L, Malik A. Sol-Gel column technology for single step deactivation, coating and stationary-phase immobilization in high-resolution capillary gas chromatography[J]. Anal Chem, 1997, 69(22): 4 566-4 576
[4] 王东新, Malik A. 溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱热稳定性的考察 [J]. 分析化学, 2003, 31(4): 467~ 471.
Wang Dongxin, Malik Abdul. The inspection of the thermostability of the sol-gel capillary column in gas chromatography[J]. Chinese Journal of Anal Chem, 2003, 31(4): 467~ 471. (in Chinese)
[5] 王东新, Malik A. 溶胶-凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱 [J]. 色谱, 2002, 20(3): 279-282
Wang Dongxin, Malik Abdul. Preparation of capillary gas chromatographic columns for separation of polar organic compounds by sol-gel method[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2002, 20(3): 279-282 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]