

## 分析测试

# 洗发水和沐浴液中1,4-二噁烷含量测定溶剂的选择研究

赵田甜, 席绍峰, 李慧勇, 王继才, 谭建华, 贾芳, 宋伟  
(广州市质量监督检测研究院, 广东 广州 510110)

**摘要:** 采用了顶空-GC-MS测定化妆品中的二噁烷。比较了不同质量分数的5种盐溶液: 碳酸钾、氯化钠、硫酸钠、硫酸铵和硫酸镁溶液作为溶剂对二噁烷产生的盐析效果。实验结果表明, 碳酸钾溶液有利于提高二噁烷在顶空瓶中的浓度, 具有较好的盐析效果。同时, 比较了不同质量分数和体积的碳酸钾溶液对顶空瓶中二噁烷浓度的影响, 确定样品处理方法为: 顶空瓶中加入2 g待测样品和3 g碳酸钾固体, 用水稀释定容至10 mL。该方法对检测二噁烷含量具有较高的准确度, 回收率为97.6%~110.5%, 相对标准偏差为3.75%~9.34%, 检出限为1.0 mg/kg。

**关键词:** 二噁烷; 碳酸钾溶液; 洗发水; 沐浴液

**中图分类号:** TQ658

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2010)12-0091-02

## Study on selectivity of solvent for determination of 1,4-dioxane in shampoo and bath lotion

ZHAO Tian-tian, XI Shao-feng, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, TAN Jian-hua, JIA Fang, SONG Wei  
(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)

**Abstract:** Determination with headspace-gas-chromatography-mass spectrometry for dioxane in shampoo and bath lotion is developed. Potassium carbonate, sodium chloride, sodium sulfate, ammonia sulfate and bitter salt solutions are compared as solvents to produce salting-out. The results indicate that potassium carbonate solution increases the concentration of dioxane in headspace bottles. Comparing the effect of different mass fractions and volumes of potassium carbonate solution on dioxane in headspace bottles, the pretreatment measure of samples is selected: 2 g of sample and 3 g of potassium carbonate with water to 10 mL in headspace bottle. The recovery rates of dioxane are 97.6% - 110.5%. The RSDs of dioxane are 3.75% - 9.34%. The low detection limit of the method is 1.0 mg/kg.

**Key words:** dioxane; potassium carbonate solution; shampoo; bath lotion

二噁烷, 又名1,4-二氧杂环己烷, 20℃时蒸发相当快, 是一种无色挥发性液体, 溶于水及一般溶剂。香波、沐浴液等化妆品使用的表面活性剂主要是脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES), 二噁烷是生产该类表面活性剂时产生的副产物。二噁烷能通过蒸汽形式被吸入人体, 侵害人的肝、肾等多个器官, 是一种致癌物质, 被国际癌症检测机构(IARC)列为对实验动物有致癌性的化学物质<sup>[1-2]</sup>。而中华人民共和国国家标准化化妆品卫生标准亦明确规定, 二噁烷为化妆品组分中禁用物质。

现有研究多是对二噁烷的检测方法进行研究选择, 而对于样品前处理的方法, 尤其是对作为溶剂的盐溶液, 对实验结果的影响却少有报道<sup>[3]</sup>。故本文比较了5种常见的盐溶液: 碳酸钾、氯化钠、硫酸钠、硫酸铵和硫酸镁溶液, 研究了其种类及质量分数对二噁烷检测的影响, 以求得到了对二噁烷具有较好盐析效果的盐溶液。

研究表明, 碳酸钾溶液对二噁烷具有较好

的盐析效果, 能很好地增加二噁烷在顶空瓶中的浓度。经过比较不同质量分数、体积的碳酸钾溶液对顶空瓶中二噁烷浓度的影响, 确定样品处理方法为: 顶空瓶中加入2 g待测样品和3 g碳酸钾固体, 用水稀释定容至10 mL, 加盖待测。此方法可以较为准确地测定化妆品中的二噁烷含量, 检出限为1.0 mg/kg。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国安捷伦公司 Agilent 7890A GC/5975MSD; 顶空进样器: 美国安捷伦公司产品; 二噁烷: 纯度99.5%; 分析纯碳酸钾、氯化钠、硫酸钠、硫酸铵和硫酸镁。

### 1.2 GC/MS 条件

DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序: 初始温度40℃, 保持5 min。载气He(纯度为99.999%), 1.0 mL/min; 进样口温度210℃, 进样量1.0 mL, 分流比10:1。质谱接口温度

280℃;电子轰击(EI)离子源;电离能量 70 eV;电子倍增器电压 1 200 V;选择离子监测(SIM)方式。

### 1.3 顶空进样器条件

气化室温度为 70℃;气液平衡时间为 40 min;定量管温度为 150℃;传导线温度为 200℃;进样时间为 1 min。

### 1.4 标准溶液的配制

准确称取二噁烷标准品 0.01000 g 置于 10 mL 容量瓶中(精确到 0.00001 g),用水溶解定容,振荡均匀,即得质量浓度为 1 0000 mg/L 的二噁烷标准储备液。

表 1 5 种盐溶液不同质量分数对应的二噁烷峰面积

盐的种类	质量分数/%									
	5	10	20	25	30	35	40	50	60	80
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20755	27795	52330	56926	87043	114611	181595	345524	587905	—
NaCl	19246	22968	29712	—	42006	44852 *	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22467	27888	46202	—	67936 *	—	—	—	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	39186	—	—	—	76820	109296	165628	224249 *
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	—	20765	21960	—	24336	—	27722	29002	—	—
纯水	14016									

注:所有数据均为 6 组平行数据的平均值,“\*”表示为饱和溶液。

实验结果表明,5 种盐溶液对二噁烷的析出均有一定促进作用,随着盐溶液质量分数的增加,二噁烷析出量逐渐增大。同时,盐的种类对实验结果有较大的影响,随着 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 质量分数的增大,二噁烷析出变化较小,盐析效果差;而在相同质量分数的情况下,以 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液作为溶剂,最有利于二噁烷的析出。考虑到顶空瓶的体积及样品体积,在接下来的实验中选用质量分数为 30% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液作为溶剂。

### 2.2 溶剂体积的选择

溶剂的体积对二噁烷的检测也有影响:定容体积太小时,样品混合不均匀、溶解不完全,影响检测结果;定容体积太大时,二噁烷被稀释到低于仪器检测限,检测不出其含量。

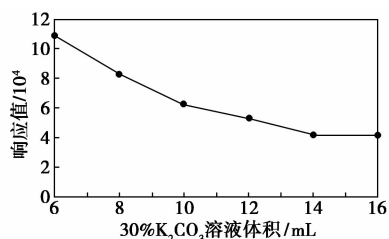


图 1 溶剂体积与二噁烷峰面积的关系

在顶空瓶中分别加入 6、8、10、12 mL 和 14 mL

## 2 结果与讨论

### 2.1 盐溶液类别比较

实验中选用了 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 5 种盐进行了比较。

室温 25℃ 时,在 100 mL 水中加入不同质量的盐,配制成不同质量分数的盐溶液,取 8 mL 盐溶液于顶空瓶中,加入 20 μg(取 100 μL 200 mg/mL 的二噁烷标准溶液)二噁烷,按 1.2、1.3 所示条件进样。同时在 8 mL 纯水中加入等量二噁烷检测进行比较。实验结果如表 1 所示。

30% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液和 50 μg 二噁烷。实验结果表明,随着溶剂体积的增加(见图 1),顶空瓶中相同量的二噁烷的响应值逐渐降低,考虑到样品溶解均匀性及较高的响应值,故采用 10 mL 作为定容体积。

### 2.3 GC/MS 条件及线性关系

对质谱条件进行了研究,在进行全离子扫描时,灵敏度较低;而选用选择离子扫描时,灵敏度提高,且经谱库检索确认为二噁烷。应用 1.2 中 GC/MS 条件,选用的特征离子分别为:m/z 88、58、43,得到 SIM 质谱图,见图 2。二噁烷在 3.54 min 出峰,峰形良好,与质谱库图基本一致。

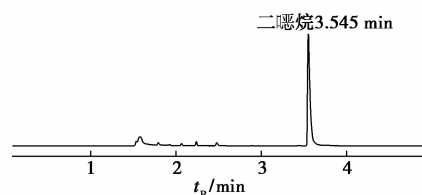


图 2 二噁烷标样的 GC/MS 选择离子图

在该检验方法所确定的实验条件下,取一系列标准溶液( $n = 6$ ),质量浓度依次为:20、50、100、200、500、1 000 mg/L,进行顶空-气相色谱串联质谱测定,以峰面积( $Y$ 轴)对相应的二噁烷含量( $X$ 轴)

(下转第 93 页)

## 国外动态

### 由废气生产丁二醇

新西兰新公司 LanzaTech 宣布,利用其气体发酵技术生产化学原料 2,3-丁二醇。这家利用一氧化碳生产乙醇的公司于 2005 年成立,他们称 2,3-丁二醇由工业废气生产而成。2,3-丁二醇非常容易转化为丁烯、丁二烯以及甲基乙基酮等中间体,用于制备碳氢燃料以及一系列化学品,包括高聚物、合成橡胶、塑料和纺织品。

LanzaTech 公司 CEO Jennifer Holmgren 说,“新型商用路线的可行性需要整合多种方法,这意味着我们的工艺在销售高附加值产品的同时控制温室气体排放,获得可观的经济收益。Holmgren 在加入 LanzaTech 公司之前曾在 UOP 可再生能源与化学品企业事业单位任职。

LanzaTech 公司称,该工艺可削弱化学品对石油和珍贵食物资源的依赖,因为该工艺使用的是非食物、低价值的气体原料,包括工业废气如炼钢厂、炼油厂、煤炭生产厂、垃圾填埋废弃物以及重

整天然气。 Chemical Week, 2010-08-23

### 生产 Whiskey 的废弃物可用作汽车的燃料

英国苏格兰爱丁堡龙比亚大学 (Edinburgh Napier University) 发明了一种新的由 whiskey 产生的废弃物生产生物燃料的方法。这种方法可用作石油的替代物并且不需要改变摩托装置。该技术采用 2 种主要的 whiskey 工业副产物: 酒糟以及谷物残渣。研究组通过这些混合物的发酵得到了一种比乙醇效率高 30% 的燃料。

欧盟的目标是到 2020 年年底使用生物燃料的比例占到 10%, 这项发明有望很快在苏格兰的汽油泵应用方面普及。爱丁堡纳皮尔的大生物燃料研究中心的负责人 Martin Tangney 教授称: “这是在苏格兰一个最大产业之后紧跟着开发的一项更为环境友好、可持续发展的工艺, 可为苏格兰带来潜在的经济利益。”

Whiskey 生产工业可为生物燃料制造业提供丰厚的原料。每年约产生 16 亿 L 的酒糟和 187 kt 的谷物残渣, 这些材料还可以用于生产生物化学品如丙

酮, 用于家用清洁产品。

Chemical Week, 2010-08-19

### Metamaterial 用于生物传感器

波士顿大学 (University of Boston) 和塔夫斯大学 (Tufts University) 工程学院的研究人员发明了首个基于生物相容性丝的大面积 metamaterial 结构。这项新发明有助于开发新型可植入生物传感器和检测器。

这种 metamaterial 是一种由高导电金属制成的人工电磁物质, 这种物质以独特的方式对电磁波响应, 其响应方式与普通原子的作用方式大不相同。它们吸收全部光, 然后发生反应, 因此可用于释放热能损伤组织的癌症治疗领域。

研究人员通过在预先用模板制备好的丝绸膜上喷涂金基金属材料, 得到一种折叠到小微囊的复合材料。含该结构的材料在不同的响应频率下具有特定用途。

塔夫斯大学研究组的负责人 Fiorenzo Omenetto 描述了该物质可以具有“像天线一样的用途”, 这是因为胶囊壳植入到人体, 并从人体内部传输医学信息。 Chemical Week, 2010-08-18

(上接第 92 页)

作图。在 1~1 000 mg/L 内, 二噁烷的线性关系为:  $Y = 1.55 \times 10^2 X + 96$ , 相关系数为 0.9997。最低检测限为 1.0 mg/kg。

### 2.4 回收率和精密度

通过实验确定了样品的前处理方法为: 顶空瓶中加入 2 g 待测样品和 3 g 碳酸钾固体, 用水稀释定容至 10 mL, 因碳酸钾溶解放热, 应立即加盖, 以免影响检测结果。

该方法回收率实验按通常化妆品中的添加情况, 选用不含二噁烷的化妆品为基质, 设定了 3 个添加质量浓度: 50、100、500 mg/L, 制成化妆品样品。按该检验方法所确定的实验条件, 对每个浓度样品进行 6 次实验, 测得二噁烷的回收率为 97.6%~110.5%, 相对标准偏差为 3.75%~9.34%。

### 2.5 实际样品的测定

采集样品主要为包括国产及外资企业生产的洗发水和沐浴剂共 40 种 80 件, 其中中国品牌、外资品牌各 20 种。使用该检验方法检验, 其中中国品牌检出率为 95.0%, 质量含量为 1.3~20.0 mg/kg; 外资品牌检出率为 30.0%, 含量为 1.2~6.8 mg/kg。国

产洗发水、沐浴剂中的二噁烷的检出率及含量明显高于外资洗发水、沐浴剂, 且前者二噁烷较高含量所占比例显著高于后者。

## 3 结论

通过比较 5 种盐溶液不同质量分数对二噁烷盐析效果的影响, 确定质量分数 30%  $K_2CO_3$  溶液对二噁烷具有较好的盐析效果; 同时对  $K_2CO_3$  溶液体积进行了比较选择。建立了测定洗发水、沐浴液中二噁烷的样品处理方法为: 顶空瓶中加入 2 g 待测样品和 3 g 碳酸钾固体, 加水稀释定容至 10 mL。该方法灵敏度高、回收率高, 重现性好, 二噁烷的回收率为 97.6%~110.5%, 相对标准偏差为 3.75%~9.34%, 最低检测限质量含量为 1.0 mg/kg。

## 参考文献

- [1] 王超, 王星, 季美琴, 等. GC 和 GC/MS 法测定洗涤及化妆用品中二噁烷残留量[J]. 质谱学报, 2005, 26(4): 254-256.
- [2] 王鹏, 柳玉红, 高燕琳, 等. 香波、浴液与化妆品中二噁烷含量调查[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(1): 37-38.
- [3] 田野, 常宇文, 曹红, 等. 食品用洗涤剂中 1,4-二噁烷含量检测研究进展[J]. 分析实验室, 2008, 27(增刊): 289-292. ■