

气相色谱法测定化妆品中的乙醇胺

肖时俊, 张丹青, 黄龙娣
(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 苏州 215300)

[摘要]建立一种用气相色谱法测定化妆品中单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)含量的方法。在选定的实验条件下,单、二、三乙醇胺能较好的分离,加标回收率在90.9%~96.9%之间,相对标准偏差小于3%。此方法简单、精密度高、分析快速。

[关键词]乙醇胺; 化妆品; 气相色谱法

[中图分类号]065

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2011)04-0144-01

Determination of Ethanolamines in Cosmetic by Gas Chromatography

Xiao Shijun, Zhang Danqing, Huang Longdi
(Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd., Suzhou 215300, China)

Abstract: Established a method for determination of monoethanolamine(MEA), diethanolamine(DEA), triethanolamine(TEA) in cosmetic by gas chromatography. Under the selected experiment condition, the three ethanolamines could be separated completely, the recovery of these samples were 90.9%~96.9%, and the RSD was less than 3%. The method was simple, high precision and quick analysis.

Keywords: ethanolamine; cosmetic; gas chromatography

乙醇胺是一种重要的精细化工原料,包括单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)和三乙醇胺(TEA)。它作为环氧乙烷重要的衍生物之一,是氨基醇中最有实用价值的产品,产量占氨基醇总产量的90%~95%,广泛应用于聚氨酯制品、表面活性剂、医药、气体净化、橡胶加工、纺织等领域,是化妆品中常用的有机碱。乙醇胺也被广泛用于各类洗涤剂和美容护肤品(包括皮肤洗涤、眼胶、保湿、洗发剂等)中的pH平衡剂。它的挥发性低,很难由于吸入而中毒,但手部皮肤直接接触可能引起皮炎和湿疹。欧洲药典和我国化工行业标准^[1]都将三乙醇胺中单乙醇胺和二乙醇胺列为质量控制指标,中国也于2009年出台了化妆品中乙醇胺的限量标准和判定规则^[2-3]。

在符合行业标准^[3]的基础上,我们利用国产气相色谱仪同时测定乙醇胺混合溶液中的单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的含量。通过对毛细管柱和色谱条件的筛选,经过多次实验,最终确立了一种利用弱极性的SE-54色谱柱同时测定这三种组分的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

仪器: GC5400 气相色谱仪(江苏天瑞仪器股份有限公司), AYH-300 氢气发生器(北京天雨泽科技有限公司), AYK-2000 空气发生器(北京天雨泽科技有限公司), 超声波清洗器(张家港神科超声电子有限公司), 台式高速冷冻离心机 TGL20M(湖南

凯达科学仪器有限公司), 1 μL 液体进样针; 试剂: 无水乙醇(HPLC), 无水 Na₂SO₄(AR), 单乙醇胺, 二乙醇胺和三乙醇胺标准品(AccuStandard, inc)。

1.2 分析条件

色谱柱: SE-54 毛细管柱(30 m × 0.53 mm × 1.0 μm)。柱温: 75 °C, 保持 3 min; 以 15 °C/min 升至 180 °C, 保持 5 min; 进样口温度: 280 °C; 检测器温度: 300 °C; 载气: 高纯氮气; 柱前压: 3.2 圈分流至 0.04 MPa; 进样量: 0.6 μL。

1.3 标准溶液的配制

分别准确称量 100 mg 单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺, 加入到 100 mL 容量瓶中, 用乙醇定容, 并将其稀释, 分别配制成 50, 100, 200, 500, 1000 mg/L 的标准溶液, 摇匀备用, 放冰箱中冷藏保存。

1.4 样品处理

称取化妆品试样 1.0 g, 精确到 0.001 g, 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 准确加入 10 mL 乙醇, 在超声波清洗器中超声提取 10 min。取 5 mL 溶液放入离心管中, 在 5000 r/min 离心 15 min, 取上清液加入 3 g 无水硫酸钠脱水, 静置后经滤膜过滤, 所得滤液供气相色谱测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

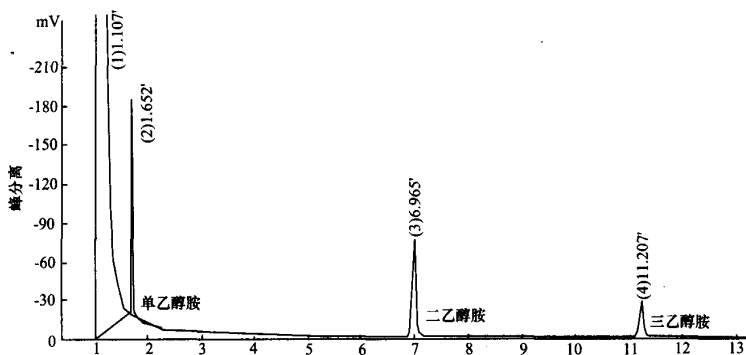


图1 标准样品色谱图
Fig.1 Chromatogram of standard sample

由于乙醇胺蒸汽压低, 沸点高, 醇胺分子中的羟基和胺基具有很强的极性, 能与固定液分子中的电负性原子以及硅氧

体中的硅醇或硅醚结构形成氢键, 具有较强的亲和力, 致使

(下转第 155 页)

[收稿日期] 2011-01-11

[作者简介] 肖时俊(1983-), 男, 湖北黄冈人, 硕士, 主要从事色谱方法研究工作。

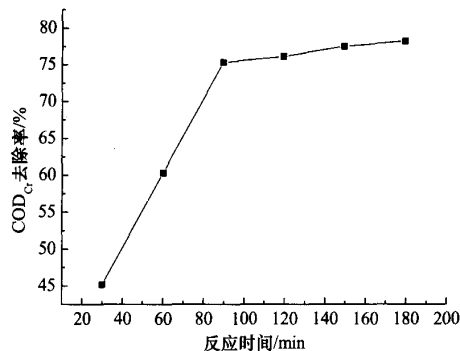


图7 氧化时间对COD_{Cr}去除率的影响

Fig.7 Effect of oxidation time on COD_{Cr} removal rate

2.6 Fenton反应时间对COD_{Cr}去除率的影响

在进水pH为4.0, H₂O₂投加量为5 mL/L的条件下, 考察了不同反应时间对COD_{Cr}去除效果的影响, 结果见图7。由图7可以看出, 反应前期, 废水COD_{Cr}去除率随着反应时间的延长而迅速提高, 说明Fenton反应进行得更充分, 但当反应时间大于90 min时, COD_{Cr}去除率增加缓慢。这是因为到反应后期, 溶液中Fenton试剂被消耗的所剩无几, 再延长对去除率影响不大。因此, 综合考虑COD_{Cr}的去除率和经济因素, 故采用90 min作为Fenton氧化的最佳反应时间。

2.7 碱中和和混凝沉淀反应

将经曝气微电解-Fenton氧化处理后的废水中加入石灰水, 调整pH到8.5~9.0, 形成Fe(OH)₃混凝剂, 然后加入絮凝剂(PAM), 形成大量沉淀物, 固液分离, 混凝沉淀过程COD_{Cr}去除率为37.1%~39.3%, 整个曝气微电解-Fenton氧化-混凝

沉淀COD_{Cr}去除率为93.2%~95.9%, 出水可达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中一级标准。

3 结论

(1)曝气微电解-Fenton氧化法处理制药废水具有良好的效果, 曝气微电解阶段COD_{Cr}去除率为38.2%~42.5%, Fenton氧化阶段COD_{Cr}去除率为69.5%~75.3%, 混凝沉淀阶段COD_{Cr}去除率为37.1%~39.3%, 整个曝气微电解-Fenton氧化-混凝沉淀COD_{Cr}去除率为93.2%~95.9%。

(2)曝气微电解-Fenton氧化法的最佳工况条件为: 铁炭质量比为1:1、进水pH为2.5~3.0、曝气微电解反应时间为60 min、H₂O₂投加量为5 mL/L、Fenton氧化时间为90 min。

(3)采用该方法对高盐度、难降解制药废水进行处理具有设备简单、COD_{Cr}去除率高、操作方便、成本低廉等特点, 出水可达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中一级标准, 该方法具有较好的实际应用价值。

参考文献

- [1]楼菊青. 制药废水处理进展综述[J]. 重庆科技学院学报, 2006, 8(4): 13-16.
- [2]叶长青, 王军, 曾庆福, 等. 内电解接触氧化还原法对制药废水预处理研究[J]. 武汉科技学院学报, 2003, 16(1): 39-42.
- [3]吴克明, 丁倩倩, 蒋卫, 等. 铁炭内电解法处理印染废水的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2010, 33(2): 222-224.
- [4]安莹, 孙力平, 陈修辉. 铁炭微电解-Fenton氧化预处理啞啞生产废水[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(4): 36-39.
- [5]潘咏琴, 吴锦峰, 王健. 强化催化铁炭内电解处理高质量浓度焦化废水[J]. 江苏大学学报, 2010, 31(3): 348-352.
- [6]姜兴华, 刘勇健, 金亮基. 铁炭微电解-Fenton试剂联合氧化深度处理印染废水的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(9): 1074-1077.

(本文文献格式: 李宇庆, 马楫, 马国斌, 等. 曝气微电解-Fenton氧化处理制药废水实验研究[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 153-155)

(上接第144页)

醇胺在固定相中难以流出^[4], 于是我们考虑采用极性较小的色谱柱。在文献^[5]的基础上, 考察了不同的色谱柱对单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺分离的影响。结果发现, 采用非极性色谱柱时, 无法将单乙醇胺与溶剂进行有效的分离。而采用弱极性的SE-54色谱柱, 能将被测组分进行有效的分离, 峰形较好。同时我们考察了不同的程序升温方式对各峰分离的影响, 最终确立了柱温在75℃, 保持3 min, 以15℃/min升至180℃, 保持5 min的色谱条件下完成各个组分的分离效果最佳。

在所选的实验条件下, 标准溶液的色谱分离情况见图1。

2.2 工作曲线及线性范围

按照1.3所述的方法配制标准溶液, 按上述的操作方法进行, 以单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺各级标样的峰面积为纵坐标, 各级标样浓度作为横坐标绘制工作曲线, 各标准物质的工作曲线方程和线性相关系数见表1。

表1 标准样品的线性相关系数和检出限

Tab.1 Linear correlation coefficients and detection limit of standard sample

化合物	回归方程	线性相关系数	检出限/(mg·L ⁻¹)
单乙醇胺	y=560.50x-9372.6	0.9992	0.5
二乙醇胺	y=904.14x-6731.1	0.9998	0.6
三乙醇胺	y=271.47x-4547.0	0.9990	5.8

2.3 方法的精密度和准确度

准确称取定量的6份于100 mL容量瓶中, 并用无水乙醇稀释至刻度后摇匀。按照上述的方法和条件进行分析测定, 测定结果见表2。

表2 精密度实验数据

Tab.2 Precision of experimental data

组分	峰面积				平均峰面积		RSD/%	
单乙醇胺	271686	271245	267734	267748	266722	272540	269613	0.92
二乙醇胺	437047	456861	441098	465196	451986	451826	450669	2.28
三乙醇胺	148387	154280	154151	161168	157623	156123	155277	2.74

结果表明, MEA、DEA及TEA的RSD分别为0.92%、2.28%和2.74%。

对不含有被测物质的液体样品为空白样品, 准确称取后, 分别向其中加入4.5 mg标准物质, 按照1.4所述样品前处理方法提取, 并进行色谱分析。通过4次平行试验, 结果发现其加标回收率在90.9%~96.9%之间, RSD均小于3%。

3 结论

应用本方法对化妆品中的单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)进行分析检测, 分别对不同品牌和产地的化妆品进行抽查检测, 发现绝大部分化妆品中均未能测到乙醇胺类, 少量化妆品中含有三乙醇胺, 但均在三乙醇胺在非淋洗类化妆品中最大允许使用浓度的2.5%以下^[2]。本方法具

有良好的分离效果, 谱图简单, 重现性好。

参考文献

- [1]HG/T3268-2002. 工业用三乙醇胺. 中华人民共和国化工行业标准[S].
- [2]国家食品药品监督管理局. 化妆品用三乙醇胺原料要求.
- [3]sn/t2107-2008. 进出口化妆品中一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺的测定方法. 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准[S].
- [4]李华儒. 乙醇胺的气相色谱法[J]. 陕西化工, 1983, 2: 37-43.
- [5]黄尚顺, 王俊, 陈远霞, 等. 单、二、三乙醇胺混合液的气相色谱分析[J]. 现代化工, 2009, 29(21): 358-361.

(本文文献格式: 肖时俊, 张丹青, 黄龙娣. 气相色谱法测定化妆品中的乙醇胺[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 144)