

# 顶空气相色谱法测定日用化学品中的二噁烷

肖时俊

(江苏天瑞仪器股份有限公司 苏州 215300)

**摘要** 建立了采用顶空气相色谱法测定日用化学品(化妆品、洗涤剂、洗发水等)中二噁烷含量的方法。用建立的方法随机抽样,对一些样品分类进行测定,平均加标回收率为96.8%~102.0%之间,相对标准偏差小于3%,最低检出限为0.04 ppm。本方法简便、快捷,具有较好的精密度与更低的检出限,对日用化学品中二噁烷含量的测定具有一定的参考价值。

**关键词** 顶空气相色谱法;日用化学品;二噁烷

中图分类号 TH833

## Determination of Dioxane in Daily Chemicals by Headspace Gas Chromatography

Xiao Shijun

(Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd., Suzhou 215300)

**Abstract** A method for determination of dioxane in daily chemicals (cosmetics, detergents, shampoo) using headspace gas chromatography is established. Random samples were determined by this method, the recovery of these samples were 96.8%~102.0%, and the RSD was less than 3%, detection limit was 0.04 ppm. The method is simple, rapid, sensitive with lower detection limit, which has the reference value on analyzing dioxane in daily chemicals.

**Key words** Headspace gas chromatography; Daily chemicals; Dioxane

二噁烷,化学名为1,4-二氧六环,为无色带有醚味的透明液体,是聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂(AES)的副产物,而AES是日用化学品(化妆品、洗涤剂、洗发水等)中的有效成分。二噁烷是目前被公认的强烈致癌物质,经口摄入,对肝细胞有明显致癌活性,能导致小鼠鼻甲骨肿瘤,严重的还导致肾损害和肾细胞癌<sup>[1]</sup>。我国化妆品卫生规范(GB7916-1987)规定二噁烷为化妆品组分中的禁用物质,我国出入境检验检疫局也于2006年出台了进出口化妆品中二噁烷残留的限量标准和判定规则<sup>[2]</sup>。

目前,二噁烷的检测方法方法比较多,有GC、HPLC和GC-MS<sup>[3]</sup>法,而顶空进样与气相色谱(HS-GC)分析,作为一种较为常用和成熟的方法,对于日用化学品(化妆品、洗涤剂、洗发水等)的常规分析,具有良好的效果。我们在文献<sup>[4]</sup>的基础上,利用国产仪器,分别考察了不同的基质、顶空条件和前处理方法对测试结果的影响,取得了良好的结果,对二噁烷的最低检出限可达0.04 ppm。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

仪器:GC5400 气相色谱仪(江苏天瑞仪器股份

有限公司),AHS 自动顶空进样器(北京华谊三谱),氢气发生器 AYH-300(北京天雨泽科技有限公司),空气发生器 AYK-2000(北京天雨泽科技有限公司)  
样品瓶 20mL 具塞顶空瓶  
试剂标样:二噁烷(分析纯);氯化钠(分析纯)

### 1.2 色谱条件

色谱柱:DB-5 石英毛细管柱(30m\*0.32 mm\*1.0 μm),进样口温度 210,检测器温度:250,柱温箱温度:40 (5min)<sup>5</sup> /min→100 (5min),分流模式:分流,载气:高纯氮气;

顶空条件:柱前压 0.1MPa 分流至 0.08 MPa,样品平衡温度:70

### 1.3 标准溶液的配制

准确称取二噁烷 0.5000g,置于 500mL 容量瓶中,用水定容至刻度,振荡摇匀,即可得到浓度为 1000μg/mL 的二噁烷标准储备液,依次逐级稀释至 500μg/mL,100μg/mL,50μg/mL,10μg/mL,1μg/mL,0.5μg/mL。标准溶液储存在冰箱中,可使用两个月。

### 1.4 样品处理

准确称取混匀样品 0.4g,精确至 0.001g,置于顶

收稿日期 2012-10-24

作者简介:肖时俊(1983-),男,湖北黄冈人,硕士,应用方法开发工程师,主要从事色谱分析和仪器的应用工作

空进样瓶中,加入 1g 氯化钠固体,并加入 2mL 超纯水,密封后轻轻摇匀,置于顶空进样器中,在 70 °C 下平衡 1.5h。取气液平衡后的上部气体顶空自动进样,进入色谱仪检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的选择

#### 2.1.1 色谱条件的选择

在文献<sup>[5]</sup>的基础上,分别选择了不同类型的色谱柱,如 PEG-20M、SE-30 等,通过对比发现,采用 DB-5 毛细管柱的分离效果最佳。考虑到顶空进样

的特点,我们最开始采用了不分流的模式,发现二噁烷色谱峰峰形较差,与杂质峰分离条件不好,于是适当的进行了分流,效果更佳。

在所选的实验条件下,标准溶液的色谱分离情况见图 1。

#### 2.1.2 顶空条件的选择

结合本分析方法的研究目的、顶空的特性和目标化合物的理化性质,我们考察了不同的样品平衡温度和平衡时间对分析结果的影响,发现在 50 ~ 70 °C 之间,温度升高,二噁烷响应值增加明显,温度在 70 °C 以上,对响应值基本无影响。因此,我们选择 70 °C 作为样品的最佳平衡温度。

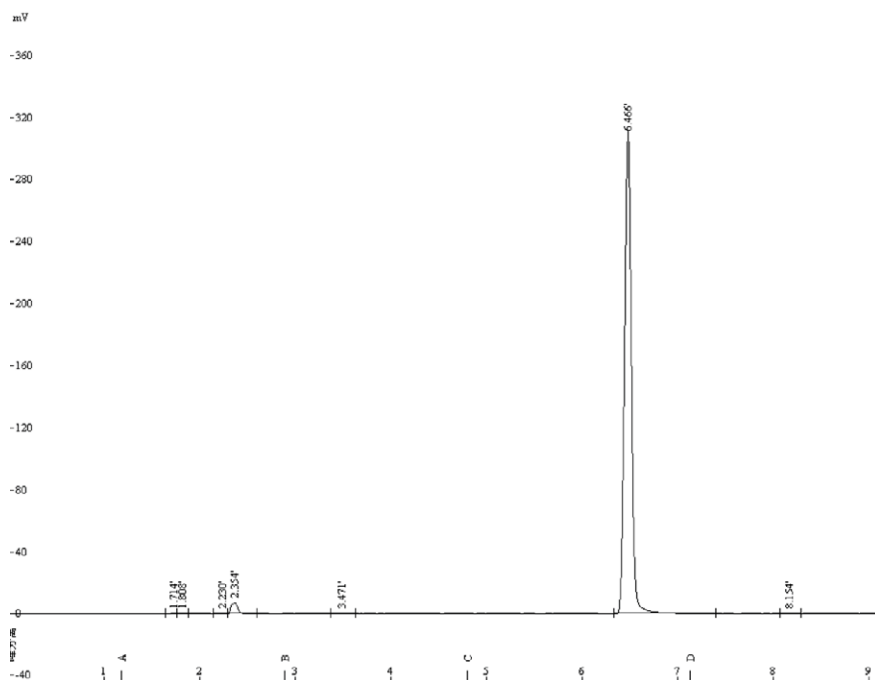


图 1 二噁烷的标准样品色谱图

在 70 °C 的条件下,分别选取了不同浓度的二噁烷标液在 0.5h, 1h, 1.5h, 2h 和 2.5h 下平衡后进样分析测试,观测平衡时间对峰面积的影响。发现随着平衡时间的延长,不同浓度的二噁烷的峰面积均逐渐增大,而当平衡时间超过 1.5h 时,峰面积增加的效果不明显,因此最佳平衡时间为 1.5h。

在 70 °C 的条件下,样品平衡时间和峰面积的关系见图 2。

### 2.2 工作曲线和线性范围

在我们选定的色谱条件下,二噁烷在 0.5-500μg/mL 范围内成线性关系,相关系数大于 0.999,二噁烷标准溶液的工作曲线和线性关系见表 1。

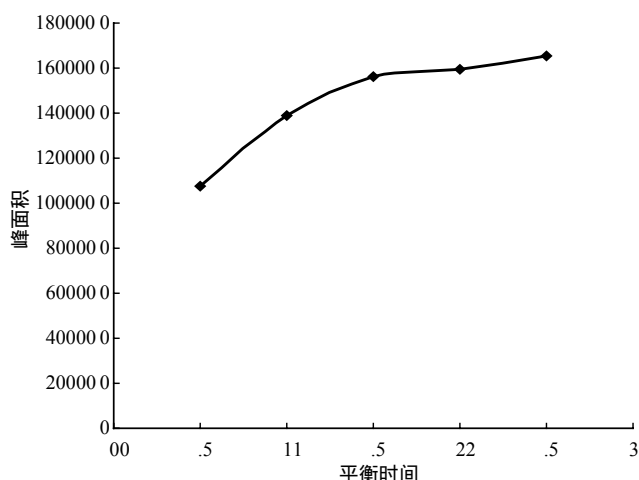


图 2 不同平衡时间对二噁烷峰面积的影响

表1 标准溶液的工作曲线和线性相关系数

Tab.1 Linear correlation coefficients and calibration curve of standard sample

化合物名称	回归方程	线性相关系数
二噁烷	$Y=3125.4x+668.88$	1.0000

### 2.3 方法的精密度和准确度

按照上述方法,准确称取定量的6份,进行精密程度实验,并对四份不同样品分别进行加标回收率实验,结果分别见表2和表3。

表2 精密度实验结果(n=6)

Tab.2 Precision of experimental data

化合物名称	样品1/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	样品2/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	样品3/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	样品4/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	样品5/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	样品6/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	RSD /%
二噁烷	0.445	0.463	0.447	0.473	0.452	0.449	2.39

表3 回收率测定结果(n=4)

Tab.3 Recovery result of test samples

样品编号	本底值 /( $\mu\text{g/mL}$ )	加入量 /( $\mu\text{g/mL}$ )	测定值 /( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 /%
1	0.45	0.5	0.960	102
2	0.38	0.5	0.864	96.8

3	0.52	0.5	1.023	100.6
4	0.49	0.5	0.979	97.8

### 3 结论

本方法利用国产气相色谱仪可简单快捷的进行日用化学品中二噁烷含量的测定,谱图简单,重现性和精密度较好,具有良好的应用价值。

### 参考文献

- [1] 田野,常宇文,曹红,曹宝森等.食品用洗涤剂中1,4-二噁烷含量检测研究进展[J].分析试验室,2008,27:289-292
- [2] SN/T 1784-2006,进出口化妆品中二噁烷残留量的测定气相色谱串联质谱法[S].北京:中国国家标准出版社,2006
- [3] 王超,王星,季美琴,陈伟等.GC和GC-MS法测定洗涤及化妆品中二噁烷残留量[J].质谱学报,2006,26(4):254-256
- [4] 奚星林,钟崇泳,陈捷,黄华军.顶空固相微萃取-气相色谱联用技术检测水相中的1,4-二噁烷[J].中国卫生检验杂志,2003,13(4):452-453
- [5] 刘彦芳,王佩维,姚晨之,梁红艳等.餐具洗涤剂中1,4-二噁烷GDX-103柱测定[J].中国公共卫生,2007,23(4):505-506

(上接第116页)

60%,此外还有10%左右的亚麻酸及其它生理活性物质,对降低人体血清中的胆固醇,防止动物粥样硬化,冠状动脉硬化和血栓的形成有着积极的作用,也值得我们大力提倡。亚麻籽油作为一种富含不饱和脂肪酸的功能性油脂,具有很好营养保健和药疗功效。

### 参考文献

- [1] 吴时敏.功能性油脂[M].北京:中国轻工业出版社,2001
- [2] 顾维雄.保健食品[M].上海:上海人民出版社,2001
- [3] 李永和.对食用油脂营养价值的新认识[J].中国油脂,1997,22(4):13-15.
- [4] 周立新,黄凤洪,等.n-1-亚麻酸和-1-亚麻酸[J].西部粮油科技,

- 2000,(6):46-48
- [5] 唐传核,徐建祥,彭志英.脂肪酸的营养与功能的最新研究[J].中国油脂,2000,25(6):20-23.
- [6] 赵国志,毕志康.MCT技能型油脂产品的开发与应用[J].中国油脂,2000,25(1):12-15.
- [7] 辞海编辑委员会编.辞海(1979年版).缩印本.上海:上海辞书出版社,1980,1302,1504
- [8] 景淑华,付渝滨.羟脂肪酸快速测定食用油主要营养必需脂肪酸[J].色谱,1998,16(1):53-55.
- [9] 陈希.食品防腐剂山梨酸和苯甲酸的GC内标法测定[J].食品发酵工业,1997,23(3):39-41.
- [10] 吴时敏.功能性油脂[M].北京:中国轻工业出版社,2001
- [11] 陈智斌,陈媛,张立伟.合理选择食用油对预防疾病的作用[J].粮油食品,2001,(2):56-58
- [12] 金霞,余纲哲.食用油脂与人体健康[J].生物学通报,2000,35,(2):13-15