

# 化妆品中烷基胺的离子色谱法测定

钟志雄 朱炳辉 罗志彬

广东省疾病预防控制中心理化检验所, 广州, 510300

**摘要:** 建立离子色谱法测定化妆品中甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺和丁胺的分析方法。样品经乙酸-乙腈溶液浸提, 固相萃取柱去除有机物、中和 $H^+$ 后进样测定。考察了提取溶液的pH、有机溶剂和共存离子对测定结果的影响。分析方法的线性范围为0.3~15 mg/L, 检出限为2.1~7.9 mg/kg, 相对标准偏差为0.54%~3.1%。采用建立的分析方法测定了清洗、润肤、柔肤、祛斑、防晒、烫发、染发以及育发类化妆品的回收率为80.2%~109.2%。方法选择性好, 灵敏度高, 抗干扰强。

**关键词:** 离子色谱法, 烷基胺, 化妆品

烷基胺有特殊的刺激气味, 对皮肤、眼睛、上呼吸道以及肺具有强烈的刺激作用, 其中二甲胺(DMA)与亚硝酸盐能形成二甲基亚硝胺致癌物。化妆品原料不纯和产品中的蛋白质分解均能产生氨和烷基胺, 而二甲基亚硝胺、二甲胺和三甲胺等烷基胺是化妆品禁用物质, 因此检测烷基胺具有重要的现实意义。文献中有关烷基胺的测定多集中在海产品、饮料、生物样品以及饲料等样品, 采用的方法主要有液相色谱法<sup>[1,2]</sup>、离子色谱法<sup>[3-5]</sup>、毛细管电泳法<sup>[6]</sup>和气相色谱法<sup>[7]</sup>等。这些方法不能同时测定多种烷基胺, 而且用于液相色谱法和毛细管电泳法测定的样品一般要经过衍生处理, 容易受复杂基体的干扰; 离子色谱法和气相色谱法测定的样品要经过繁杂的前处理操作。通常样品采用较高浓度的盐酸、高氯酸、乙酸、甲磺酸和三氯乙酸溶液浸提有机胺<sup>[8]</sup>, 不适合离子色谱直接进样测定; 固相萃取和固相微萃取法也可用于海产品、饮料中生物胺的分离, 用于液相色谱测定回收率较好, 由于要用强碱或氨水溶液洗脱, 干扰铵、甲胺和乙胺等的离子色谱法测定<sup>[9,10]</sup>。

本文建立了化妆品中甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺和丁胺离子色谱分析方法。样品用乙腈和乙酸溶解, 室温下浸提, 经固相萃取柱净化后抑制电导测定, 操作简便。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ICS-2500 离子色谱仪(DIONEX)配置有ED50 电化学检测器、AS50 自动进样器、LC30 柱温箱、CSRS-ULTRA抑制器、IonPac CS17(250 nm×4 nm I. D.)分析柱、IonPac CG17(50 nm×4 nm I. D.)保护柱、CR22G高速离心机(HITACH), 2510 BRANSON超声波清洗器, LC-SAX、LC-WAX和LC-C<sub>18</sub> 固相萃取(SPE)柱(3 mL, Supelco), OASIS MCX SPE柱(3mL, Waters)。

磷酸二氢铵、正丁胺、碳酸钠、甲磺酸、高氯酸、盐酸、磷酸、乙酸、硫酸、甲胺水溶液、二甲胺水溶液、三甲胺水溶液、乙胺水溶液和正丙胺为优级纯或分析纯, 实验用水电导率小于1 $\mu$ s/cm。

1.0 g/L甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、正丙胺和正丁胺标准储备液采用滴定法<sup>[11]</sup>标定准确浓度。

### 1.2 样品前处理

称取0.5000 g样品于25 mL比色管中, 加入5 mL乙腈溶解, 用100 mmol/L乙酸溶液定容至刻度, 振荡5 min, 超声波浸提5 min, 于14 000 r/min速率下离心10 min。取4 mL上清液过LC-SAX柱, 弃去前2.5 mL, 接取后1.5 mL溶液测定。

### 1.3 色谱条件

淋洗液及淋洗梯度程序 0~13.5 min, 1.5 mmol/L 甲烷磺酸-0.5% (体积分数, 下同) 乙腈混合液; 13.51~18.0 min, 2.25 mmol/L 甲烷磺酸-0.75% 乙腈混合液; 18.01~22.50 min, 15 mmol/L 甲烷磺酸-5% 乙腈混合溶液; 22.51~25.50 min, 1.5 mmol/L 甲烷磺酸-0.5% (体积分数, 下同) 乙腈混合液; 流速 1.0 mL/min。外接水自动抑制模式, 抑制电流 80 mA, 电导检测, 进样量 25  $\mu$ L。以保留时间定性、峰面积定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱分析条件优化

### 2.1.1 色谱柱和淋洗液的选择

化妆品成分复杂, 常见阳离子钠、钾和钙等含量较高, 而且这些离子的电导响应值较大, 容易干扰铵和烷基胺的测定。采用 CS17 色谱柱甲磺酸梯度淋洗, 能较好分离碱金属离子和胺。由于三甲胺和丁胺保留较强, 在淋洗液中加入少量乙腈, 以改善色谱保留和峰形。实验表明, 当淋洗液含有 0.5% 乙腈, 铵和烷基胺相邻色谱峰的保留时间差较大, 分离效果较好, 烷基胺的峰面积也比其他淋洗条件下的较大, 分离度均大于 1.4。

### 2.1.2 温度对色谱分离效果的影响

温度对 CS17 柱的分离选择性有明显影响, 固定淋洗液浓度及淋洗梯度, 改变柱温和检测温度, 进样测定标准溶液中烷基胺的保留时间、分离度、塔板数和峰面积。温度升高, 除丁胺外, 其他烷基胺保留时间均先减小后增大; 烷基胺的塔板数随温度升高均增大, 其中强保留组分丁胺和三甲胺增大较明显; 温度小于 24℃ 时, 烷基胺峰面积随温度增大而增大, 然后随温度增大而减小; 24℃ 时组分的分离度均较大, 分离效果较好。因此选择 24℃ 下分离测定。

## 2.2 样品前处理方法优化

根据文献, 固相萃取柱可用于有机胺的富集, 选取 C<sub>18</sub> 柱和 MCX 柱, 先后用甲醇和氢氧化锂溶液 (pH 值 11.0) 活化 SPE 柱, 加标 5 mg/L 铵和烷基胺的样品过柱后, 用 50% 乙腈-100 mmol/L 甲磺酸混合溶液洗脱, 接取滤液测定。锂离子色谱峰较大, 干扰甲胺的测定, 烷基胺的回收率小于 70%, 不能满足要求, 改用酸浸提法处理样品。

### 2.2.1 样品浸提溶液的 pH 值

采用化妆水配制烷基胺的加标样品, 用甲磺酸或氢氧化锂溶液调节 pH 值为 0.85~11.40, 进样测定组分峰面积。实验结果表明, 当溶液 pH 值小于 3.5 或大于 10, 6 个组分测定值明显偏小, 溶液中离子浓度超过色谱柱的容量, 峰形变差; 溶液 pH 值在 4.0~7.0 范围内变化, 6 个组分测定值恒定。因此用酸浸提样品, 溶液应经过纯化后进样测定。

### 2.2.2 样品的浸提溶液

无机酸溶液可用于海产品、生物材料等的有机胺提取, 选取润肤霜化妆品加入烷基胺制成加标样品, 分别用 20、50、100 mmol/L 的冰乙酸、高氯酸、盐酸、硫酸、甲磺酸和磷酸溶液浸提, 经固相萃取柱纯化后测定。20、50 mmol/L 高氯酸和盐酸提取铵和烷基胺的效果较好, 提取效率分别为 72.2%~126%、66.7%~123.6%; 20 mmol/L 甲磺酸、硫酸和磷酸的提取效果也较好, 提取效率分别为 88.0%~116.3%、76.1%~114.1%、65.3%~126.0%; 3 个浓度冰乙酸的提取效率为 84.3%~111.8%。

烷基胺的润肤霜加标样品, 分别用含 4%~60% 乙腈的水溶液和 100 mmol/L 冰乙酸溶液浸提, 过 SPE 柱后测定, 提取效率。样品采用 100 mmol/L 乙酸-20% 乙腈溶液提取效率为 89.6%~96.5%, 乙腈能使样品易于溶解和均匀分散到溶液中。

### 2.2.3 样品提取液的净化

样品前处理加入较多的酸, 离子浓度超过色谱柱的容量, 色谱峰变形, 干扰测定。采用 LC-SAX 和 LC-WAX 柱处理加标化妆水样品溶液。其中 LC-SAX 柱的回收率较好, 甲胺、乙胺、二甲胺、丙胺、三甲胺和丁胺的回收率范围分别为 98.6%~101.3%、91.6%~101.6%、89.0%~99.6%、95.9%~103.1%、95.6%~99.1% 和 93.1%~99.9%。因此可选择 LC-SCX 柱净化样品。

## 2.4 方法的线性范围、检出限和精密度

以烷基胺峰面积对浓度制作工作曲线, 甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺和丁胺分析方法的线性范围均为 0.3-15 mg/L, 相关系数均大于 0.999; 相对标准偏差 (RSD, n = 8) 为 0.54%~1.8%; 检出限 (LODs, 3s) 分别为 2.1~7.9 mg/kg。

## 2.5 样品测定

采用建立的分析方法测定清洗、润肤、柔肤、祛斑、防晒、育发、烫发和染发类化妆品共 33 份的铵和烷基胺含量, 以及每类 1 个化妆品的加标回收率。样品加标回收率范围为 80.2%~109.2%。

## 3 结论

本文建立了化妆品甲胺、乙胺、二甲胺、丙胺、三甲胺和丁胺离子色谱分析方法。采用乙

酸-乙腈溶液浸提法处理样品，SPE 柱净化和去除干扰成分，回收率好。对 8 类化妆品的测定结果表明，方法准确可靠，实用性强。

**参考文献:**

- [1] Odestan O U, Uren A. *Talanta*, 2009, 78: 1321
- [2] Xiao S Y, Yu P H. *Anal Biochem*, 2009, 384: 20
- [3] Zhang J J, Zhu Y. *J Chromatogr A*, 2007, 1170: 114
- [4] Ding Y S, Mou S F. *Chinese Journal of Chromatography* (丁永胜, 牟世芬. 色谱), 2004, 22(2): 174
- [5] Yu H, Li P. *Chinese Journal of Chromatography* (于泓, 李萍. 色谱), 2001, 19(2): 182
- [6] Deng Y H, Wang H, Zhong L, et al *Talanta*, 2009, 77: 1337
- [7] Chen H, Chen L, *Chinese Journal of Chromatography* (陈皓, 陈玲. 色谱), 2002, 20(1): 84
- [8] O`nal A. *Food Chem*, 2007, 103: 1475
- [9] Aznar M, Canellas E, Nerin C. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 5176
- [10] Iglesias J, Medina I. *J Chromatogr A*, 2008, 1192: 9
- [11] GB/T602-2002