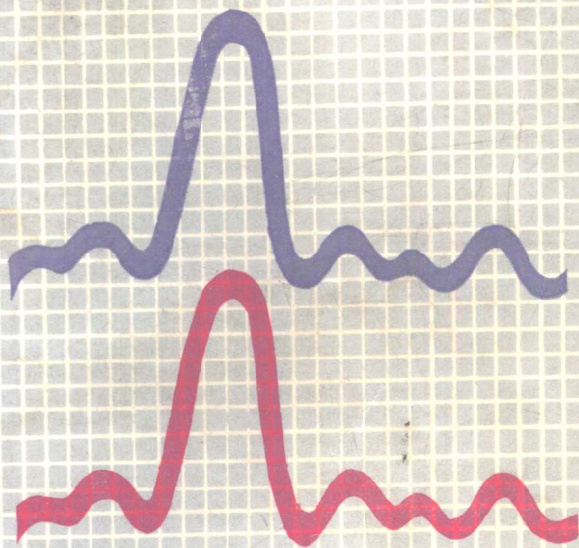


化妆品分析



- [美] A·J·森泽尔 编
- 曾仲韬 周恒荣 徐卫明 译
- 金佩璋 校
- 轻工业出版社

7265
1

化 妆 品 分 析

[美] A. J. 森泽尔 编

曹仲韬 周恒荣 徐卫明 译

金佩璋 校

轻工业出版社

内 容 提 要

本书系根据《Newburger's Manual of Cosmetic Analysis》第二版译出，共二十二章。前三章介绍了现代最新的仪器分析技术，包括色谱、光谱以及质谱和核磁共振等基本原理及其在化妆品分析中的应用。其余各章详尽地叙述了各种化妆品的化学和仪器的定性、定量分析方法，还涉及了牙膏的分析，化妆品中的颜料、防腐剂以及微生物的测定和检验。

本书可供从事化妆品和各种化妆品原料方面工作的科研人员、生产人员、院校师生及其它化学分析工作的人员使用或参考。

Newburger's Manual of Cosmetic Analysis

Alan J. Senzel, Editor

Association of Official Analytical Chemists, Inc.

Second Edition—1977

化 妆 品 分 析

〔美〕A. J. 森泽尔 编

曾仲韬 周恒荣 徐卫明 译

金佩璋 校

*

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

重庆新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张：9²⁰/₃₂ 字数：208千字

1987年4月第一版 第一次印刷

印数：1—6,000 定价：2.35元

统一书号：15042·2085

译 者 的 话

本书系根据美国分析化学协会(AOAC)出版, Alan J. Senzel编辑的《Newberger's Manual of Cosmetic Analysis》第二版(1977年)译出的。书中所述分析方法是美国食品药品监督管理局(FDA)化妆品工艺科实验室设计并使用过的。该实验室是世界第一流化妆品实验室之一。

在该书第一版(1962年)到第二版(1976年)的十五年中,化妆品分析领域经历了一个异常活跃的时期,发生了深刻变化。因而,第二版在内容与篇幅上都较第一版有较多的增加和补充。前三章几乎是崭新的内容,介绍了近代最新的仪器分析技术及其在化妆品分析中的应用,包括薄层色谱、气相色谱、高压液相色谱、红外光谱、紫外和可见光光谱、荧光光谱、X射线衍射、质谱及核磁共振等。除此之外,还新增加了化妆品中颜料、防腐剂及微生物的测定和检验,香料和香精的分析,牙膏的分析等五章,使内容更全面和系统。该书对各种化妆品的化学和仪器定性、定量分析都有较为详尽的论述。并且除了提供常规分析方法外,还介绍了一些特殊专门的分析程序,是一本有一定参考价值的工具书。我们把它介绍给读者,以期对我国的化妆品科研、生产有所裨益。译稿完成后,特请谢毓英同志审阅了第二十一章“化妆品的微生物检验”,在此表示感谢。

由于推行法定计量单位,本书中涉及的非法定计量单位请读者自行换算: 1英寸=25.4mm; 1英尺=0.3048m; 1磅=0.454kg; 1大气压=101325Pa; 1英钱=1.77lg。

尽管我们已作了一定的努力，限于译者水平，书中一定还会有许多不当和错误之处，恳切希望读者批评指正。

译 者

第二版前言

《化妆品分析》第二版的出版是特别值得令人高兴的，因为它为许多人为满足长期需要而进行合作与努力的结果。

正如第一版的情况一样，包括在第二版里的分析方法也没有被深入认真的研究。但它们已在食品医药管理局(FDA)化妆品工艺科的实验室里成功地使用过。书中标出介绍了分析化学家协会的标准分析方法(第12版，1975年)以供参考。

过去的十五年是化妆品分析领域很活跃的年代，因而第二版的内容要比第一版更为丰富。第二版的前三章关于化妆品分析的现代仪器技术几乎是崭新的内容。第一版的每一章都经过充分的修改。除此之外，新增加了化妆品中的微生物学、香料和香精、防腐剂和牙膏等五章，这五章是化妆品科学中的重要部分，部分是由于FDA最近越来越多地参与化妆品的管理。我们希望这将导致更进一步的研究，继而产生更多的用于化妆品分析的标准方法。

在这里谨向FDA化妆品工艺科的成员表示感谢，特别向编辑委员会表示感谢，没有他们的艰巨的努力——职责范围以外的——这项计划是不可能取得成功的。

A.J.森泽尔(Alan J.Senzel)

1976. 11.

序 言

为了实施食品医药和化妆品条例(FD & C Act)、包装和标签条例(FP & L Act)以及隶属于这些条例的规则,在有必要时须对化妆品进行分析化验,而食品医药管理局(FDA)化妆品工艺科就是负责指导这些产品的分析化验的。1938年食品医药和化妆品条例中有关化妆品部分明文禁止掺假和冒牌的化妆品进入州际贸易市场。一种化妆品如果含有在正常使用条件下,对使用者会造成损害的有毒或有害物质,或者已在某种程度上被污染而使得它对健康有害,这种化妆品就被认为是掺假货或劣等货;如果一种化妆品的标签是伪造的或欺骗性的,或者没有提供所要求的标签资料,或者是假包装,这种化妆品就被认为是冒牌货。另外,包装法和标签条例中还颁布了一些避免消费者受骗上当并容易进行对比的必要规则。

自1962年该书第一版出版以来,分析化学又取得了很多新进展并已应用到了化妆品、梳妆品与香精的分析上。与此同时,在过去十年期间,由于FDA颁布了一系列规则的结果,在美国,化妆品中的各成分已普遍向公众公开。其中更富有意义的是所有直接出售给消费者的化妆品,须将其中所含成分按用量多少递降顺序列成表。这些规则1976年生效,这势必对未来的美国化妆品市场有巨大的影响。

此外,由于“联邦规则法典”第21篇720部分(Part 720 of Title 21 of the Code of Federal Regulation)的规定,化妆品行业自愿呈请FDA把许多化妆品产品的成分备案。这

样,大多数的化妆品和梳妆品的成分不再象以前那样,笼罩着神秘气氛和保密。因而,化妆品分析化学家将面临的是一个与以往显然不一样的问题。他们将经常地被要求定量测定化妆品中某一指定成分的含量。由于大多数化妆品原料的复杂性,这将不是一个轻而易举的任务。同时还必须对原料成分本身进行深入详尽的研究,以确定成分安全检验的程序以及制定一个精确的标准和规格。

这本书的第二版绝大部分保留了S. H.纽伯格(Sylvan H. Newberger)在第一版中所创立的对化妆品分析有指导意义的方法,同时对原有的一些章节进行了进一步的修改、补充,并且在这一版中还编入关于化妆品中香精、防腐剂、颜色添加剂,以及牙膏分析的新章节。与第一版纯粹分析化学内容不完全一致的是在这一版中包含了化妆品微生物学的章节,之所以新增加这一章有三点理由:第一,在过去的十年期间,化妆品微生物学在化妆品科学中占据越来越重要的作用;第二,希望新增加的这一章能促进、刺激在这一重要领域进一步研究和发展,以期改进化妆品使用的安全性;第三,事实上,大多数化妆品公司的现场化验室除履行质量控制、简单分析以及包装检验职能外,已包括对产品的微生物学检验。

对于化妆品分析化学家来说,这本书为以一个合乎逻辑和系统的方法探讨化妆品、梳妆品、香精的分析,既提供了特殊的程序又提供了一般方法。但是,在实际过程中,分析化学家仍然必须用在产品的实际分析中所得到的实验室经验增补各种分析方法。使用这本书的化学家应充分掌握分光光度法和色谱法。我们希望,具有经验的化妆品分析化学家将发现这本书能给予他们以启发,能扩大他们的视野,从而能

增大他们的研究范围。

我们充分认识到FDA化妆品工艺科三个以前成员为丰富本书内容所作的重要贡献,他们在政府机构服务了许多年,致力于发展化妆品分析科学。此外,正是在S. H. 纽伯格(Sylvan H. Newberger), J. H. 琼斯(John H. Jones)以及后来的迈耶多·林斯基(Meyer Dolinsky)的指导下,编辑委员会的成员们获得了在化妆品分析领域中应具有的经验。为了恰如其分的肯定S. H. 纽伯格在这本书和在化妆品科学领域上的杰出贡献,第二版书名定为《Newburger's Manual of Cosmetic Analysis》,以对S. H. 纽伯格表示赞赏。

J.A. 温宁格

1976. 12

目 录

第二版前言

序 言

第一章 化妆品的气相色谱分析 1

一、气-液色谱.....1

二、填充柱的制备.....10

三、样品的制备.....14

四、鉴定.....16

五、测定.....17

六、检测器.....19

参考文献.....21

第二章 化妆品分析中其它色谱技术.....24

一、吸附色谱.....24

二、分配色谱.....28

三、离子交换色谱.....31

四、高压液相色谱.....35

五、薄层色谱.....35

参考文献.....39

第三章 化妆品的光谱分析.....41

一、红外光谱.....41

二、紫外及可见光谱.....46

三、荧光测定.....51

四、质谱法.....52

五、核磁共振.....	53
参考文献.....	54
第四章 霜膏和乳液的分析.....	56
一、常规分析.....	56
二、特殊类型乳化体的分析.....	72
参考文献.....	84
第五章 唇膏的分析.....	85
参考文献.....	91
第六章 香波的分析.....	92
一、常规分析.....	92
二、皂香波.....	95
三、烷基硫酸盐香波.....	95
四、红外光谱.....	101
五、对离子交换树脂分析法的评论.....	103
六、烷基芳基聚醚醇香波.....	105
参考文献.....	106
第七章 指甲油的分析.....	107
一、常规分析.....	107
二、红外光谱分析.....	113
三、气-液色谱.....	115
参考文献.....	121
第八章 指甲补充剂的分析.....	122
第九章 头发固形剂的分析.....	125
一、气溶胶制品.....	126
二、其它类型.....	137
参考文献.....	137
第十章 冷烫液的分析.....	138

参考文献	147
第十一章 冷烫液中中和剂的分析	148
一、氧化中和剂	148
二、与氧化中和剂共用的其它物质	149
三、非氧化的中和剂	150
参考文献	151
第十二章 巯基乙酸盐头发整型剂的分析	152
第十三章 脱毛剂的分析	155
第十四章 抗汗剂和除臭剂的分析	158
一、液状制品	158
二、气溶胶	162
三、膏状制品	166
四、棒状制品	167
五、滚擦制品	168
参考文献	168
第十五章 防晒制品的分析	170
第十六章 染发剂的分析	172
一、铅-硫型	172
二、头发洗净剂(粉状制品)	181
三、头发洗净剂(水溶液制品)	182
四、金属粉末	183
五、气溶胶产品中的金属粉末	184
六、含有其它着色剂的染发剂	185
七、芳胺氧化物染发剂	187
八、硝酸银-连苯三酚染发剂	195
参考文献	196
第十七章 香粉的分析	197

第十八章 化妆品中防腐剂的测定	198
一、色谱和光谱分析	198
二、汞	209
三、维生素E	216
四、高压液相色谱法	220
五、季铵化合物	222
六、吡硫铜锌(ZPT)	224
参考文献	227
第十九章 化妆品中颜料的测定	229
参考文献	246
第二十章 香料和香精的分析	248
参考文献	259
第二十一章 化妆品的微生物检验	260
参考文献	279
第二十二章 牙膏分析	281
参考文献	292

第一章 化妆品的气相色谱分析

一、气-液色谱

自从该书初版以来,气相色谱已成为一种用于分离、鉴定、定量以及离析各种复杂的化妆品成分日渐重要的工具。采用这种技术,各种组分可以得到迅速的分离(通常少于1小时)。并且在许多情况下能进行低含量成分的鉴定和测定。

实际上,气相色谱有两种不同的分离类型,其一是基于吸附作用(气-固色谱, GSC),另一种是基于分配作用(气-液色谱, GLC)。因为大多数分离是利用GLC进行的,因此, GLC将是本章的重点。而GSC主要用于常温下气体混合物的分离,在本章中不予讨论。

在GLC中,用一种轻质惰性载气,如氦气或氮气作为“流动相”。流动相连续流过铜、玻璃或不锈钢柱,柱内装有大量小颗粒的惰性固体微粒(担体),将相对不挥发的固定液成膜状涂布在固体颗粒上,或是将此液膜直接涂布在柱内壁。由于填充柱经常用于化妆品的分析并具有分析、制备双重功能,所以,本章着重讨论这种柱。而固定液直接涂布在内壁上的毛细管柱(内径0.01~0.05英寸)能成功地处理极微量的样品,为此,将它专门用于分析方面。在气相色谱中,任何填充柱都支承在恒温加热箱中。因此,它可以保持在预选温度或其他适当的温度范围之内。

固态、液态或气态样品导入色谱仪时,经由一个“注样

口”。这里通常保持较高的温度以帮助样品的挥发(对具有较高蒸汽压的样品,如气体、低沸点液体,较低的“注射口”温度就足够了)。在某些情况下,必须将样品制备成化学衍生物,使形成的产物有足够的挥发性,从而可利用GLC进行分离。此外,所采用的气化温度应不使组分分解,即不遭到破坏。涂有固定液的载体应容易被流动的载气流渗入。固定液在柱操作温度下,其蒸汽压应极小或没有。

当混合物被流动的载气带过柱时,其挥发组分的分离受许多因素的影响。在柱前部,被蒸发的混合物的每个组分在载气和固定相之间进行各自的分配平衡。当载气将溶质带过柱时,这些多重平衡不断地建立。每种溶质与液相相互作用程度取决于各种的电子结合力,而这些电子结合力使每一组分受到有选择性的阻滞,直至它作为一种被分离的实体从柱口流出为止。因此,分离是以挥发溶质在液相和气相间不断再分配为基础的。溶质中各成分在柱内的速度,数值上与其分配系数K有关,K是每一组分被液相保留程度的量度,对于给定的溶质A:

$$K = \frac{\text{固定相中溶质A的浓度}}{\text{流动相中溶质A的浓度}}$$

柱效能

峰宽、峰形以及相邻峰的分离度是评价柱效能的最重要的指标。当某组分从柱中流出后,所给出的峰越窄,柱效能就越高。而分辨率,可通过两个相邻峰的分离程度来测量。

峰变宽是由于溶质在气相和液相间非瞬间分配所引起的,精确的数学处理在此不作讨论。柱效率是以理论塔板数和塔板高来定义的。影响峰宽的因素(柱效率)有柱长、载气类型、载气流速、载体与固定液的比率、柱温、载体的粒度、

形状以及微孔的结构、柱直径、柱前后的压降和进样量。上述所有的因素都影响柱效能，尤其是溶质A和B分配系数的差别。这种差别可以很容易地通过选择固定液加以改变。在柱效能这一节中，将简短地评价这些变量来说明它们的作用。

随着柱长的增加，柱效率和分辨率都得到了改善。然而柱长是有限制的，因为柱加长使得载气在柱的出口和进口间造成的压力差加大，这种压降对柱效能是不利的。这样的压力影响，每单位长度填充柱里要比涂壁毛细管柱显著得多，这就是毛细管柱的平均长度可以比填充柱大得多的缘故。

载气应是轻质、惰性和粘度低的，以使产生的压降减至最小限度。流动相也应与所使用的各种类型的检测器相匹配。氮、氦、氩是最常选用的载气。流速对柱效能有非常重要的影响。对一根直径已定的柱来说，载气流速应进行预选，以便容易地得到最佳柱效能。通常，直径 $1/8"$ 的柱，在流速为 $35\sim 40\text{ml/min}$ 下操作； $1/4"$ 柱，约为 80ml/min ； $3/8"$ 柱，约为 180ml/min 。为了测定一根柱的最佳流速，可用流速对柱效能作图。流速一经选择好，就可用压力调节器如减压阀使之保持恒定。如果分析时间过长，可适当地降低柱效率，增大载气流速。

由于两个化合物的分配系数差别增大，对它们进行分离时，那些具有较长“保留时间”（较高分配系数）的化合物从柱中洗提出来的时间就较长，并产生较宽的不对称形状趋势过大的峰。该问题可以通过增高温度、改变固定液或缩短柱长加以校正。当温度降低时，因为在液相里溶质的溶解度不成比例地减小，相邻峰的分离度有增大的趋势。正如它们在分配系数上有较大的差别所反映的那样。

当柱内单位长度(或重量)载体内的固定液量发生变化时,任何一个峰的峰宽也随之改变。虽然固定液量减少时,峰宽一般地是变窄,但也会因此引起某些不利因素。固定液较少的柱,必须减少进样量以防止柱“过载”,这样使得对某些痕量组分的检测变得更为困难。此外,由于挥发而引起固定液大量流失,使柱的寿命缩短,并且使得由载体本身所固有的不利的吸附作用增强。由于上述原因,如果用低固定液进行测定时,相对保留时间可能会不准确。

如同前面评述的那样,降低柱温,通常会改善两相邻峰的分离(效能),并增加两者的保留时间。因此,必须选择一个适宜的温度,既能改善分离效能,又可以缩短分析时间。固定液的熔点或固化点为设定的最低的恒温加热箱的极限温度。

载体的微孔结构决定了固定液的分布,从而决定了涂渍载体的活性以及溶质在气液两相间质量传递速度。具有过多孔隙的颗粒如硅胶,是不适宜涂渍固定液的。使用这种多孔性颗粒,增加了溶质的吸附作用,导致了不希望的拖尾峰——在这种情况下,峰的拖尾边是一条长的逐渐下降的斜坡,而上升边却是陡坡。这样,使定性不正確定量有误差。

一种理想的载体是由硬球形颗粒组成的。这些颗粒有一个粘附固定液的粗糙表面。这种颗粒也应有一个不被渗透的中心。那些微孔嵌入其内部太深的微粒,即使涂布了固定液,也将阻碍溶质在气液两相之间的质量传递,这本身也导致了峰形的增宽。

虽然,较小的颗粒有较大的表面积,能保持较多的成膜固定液,但使载气的压降增加,导致相反的效果,从而使填