

化妆品中塑料微珠的定性定量分析

FTIR-068

摘要：本文参考《化妆品中塑料微珠的定性定量分析》征求意见稿，用溶剂将塑料微珠从化妆品样品中分离，烘干后使用岛津高性能红外 IRTracer-100 配置衰减全反射附件 ATR 测试化妆品中塑料微珠的种类，重量法定量。测试结果显示塑料微珠为聚乙烯，含量在 1%-5% 不等。红外 ATR 测试谱图质量良好，检索匹配度高。

关键词：红外光谱法 ATR 化妆品 塑料微珠

塑料微珠是指任何小于 5 毫米的固体塑料颗粒，是一种合成的塑料珠，主要以聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酸甲酯及尼龙制造。它广泛用于洗面奶、按摩霜、去角质霜、牙膏、沐浴露等化妆品和个人护理品种。

这种在化妆品界红极一时的塑料微粒，却对海洋及整个生态系统有着强大的破坏力。近年来，各国相继出台相关法规，禁止塑料微粒在化妆品中使用。加拿大，美国，英国，瑞典已立法规定 2018 年 7 月 1 日

起禁止销售含塑料微珠的化妆品。意大利，欧盟规定在 2020 年前全面禁止销售，2018 年 1 月 1 日，中国台湾地区正式禁止生产和进口含微珠产品，并在同年 7 月 1 日起禁售，同时发布了微珠定性扫描测试方法草案。目前我国大陆地区由深圳计量质量研究院负责制定化妆品中塑料微珠的测定方法，即将实施，本文即按照其征求意见稿方法，使用岛津红外 IRTracer-100 配置衰减全反射附件 ATR，测试了三种不同属性化妆品中塑料微珠的种类，重量法定量其含量。

■ 实验部分

1.1 实验原理

将获得的塑料微珠，于 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘干至恒重，计算塑料微珠含量。

将获得的不溶物直接用于光谱分析，透射法或反射法记录红外光谱图，与标准参比图库进行比较定性。

1.2 仪器和设备

岛津 IRTracer-100，ATR（金刚石晶体），岛津分析天平：感量 0.1 mg，抽滤装置，烘箱，玻璃器皿等。



图 1 岛津 IRTracer-100 红外光谱仪



图 2 衰减全反射附件 (ATR)

1.3 分析条件

波长范围：4000~650 cm^{-1}

分辨率：4 cm^{-1}

扫描次数：20 次

附件：衰减全反射附件 (ATR, 金刚石晶体)

1.4 样品及试剂

样品：去角质啫喱，磨砂膏，洁面膏

试剂：95% 乙醇，无水乙醇，乙醇水溶液（乙醇：水 = 1:2 (V/V)）等

■ 分析过程

2.1 样品前处理

以下前处理步骤在第一次抽滤或分离前均应将溶液经过孔径 5 mm 的筛网，收集滤液用于后续的处理，除非没有大于 5 mm 的固体颗粒，则可以省略此步骤。可以使用适当的溶剂进行处理，以溶解化妆品中除塑料微珠以外的其它基体。

(1) 磨砂膏 --- 乳化型膏、霜和乳液类化妆品。

称取 1 g (精确至 1 mg) 样品于已称重的烧杯中，量取 50 mL 乙醇水溶液加入到烧杯中，搅拌均匀后置于水浴中加热至样品完全溶解在乙醇溶液中，趁热用已称重的中速定量滤纸抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分 3 次每次用 20 mL 乙醇溶液冲洗烧杯中的不溶物并抽滤。接着分别用 10 mL 无水乙醇淋洗滤渣 3 次并抽滤。抽滤完毕，将烧杯、滤纸与不溶物一并放置 60 ± 2 °C 烘箱中烘干至恒重，放置干燥器中恢复室温，称量，收集不溶物待测。

(2) 洁面膏 --- 非乳化型、含有表面活性剂的膏类化妆品。

称取约 5 g (精确至 1 mg) 试样至已称重的 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 无水乙醇，搅拌均匀，放置于沸水浴上加热溶解，用已称量的中速定量滤纸趁热抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分三次每次用 20 mL 热 95% 乙醇溶液洗涤烧杯中的不溶物并抽滤，不溶物尽量留在烧杯中。不溶物加入去离子水 100 mL，水浴加热促进溶解，抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分 3 次每次用 20 mL 热去离子水冲洗烧杯中的不溶物并抽滤。再分别用 10 mL 无水乙醇淋洗滤渣 3 次并抽滤。抽滤完毕，将烧杯、滤纸与不溶物一并放置在 60 ± 2 °C 烘箱中烘干至恒重，放置干燥器中恢复室温，称量，收集不溶物待测。

(3) 去角质啫喱 --- 啫喱类化妆品。

称取 1 g (精确至 1 mg) 样品于已称重的烧杯中，量取 50 mL 乙醇水溶液，先往烧杯中加入约 10 mL 乙醇溶液，搅拌至无凝胶状，再将剩余的 40 mL 乙醇溶液倒入烧杯中，搅拌均匀，静置，将烧杯中的溶液缓慢倒入到已称重的中速定量滤纸抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分 3 次每次约 20 mL 乙醇溶液冲洗烧杯中的不溶物并抽滤，接着分别用 10 mL 无水乙醇淋洗滤渣 3 次并抽滤。抽滤完毕，将烧杯、滤纸、不溶物一并放置在 60 ± 2 °C 烘箱中烘干至恒重，放置干燥器中恢复室温，称量，收集不溶物待测。

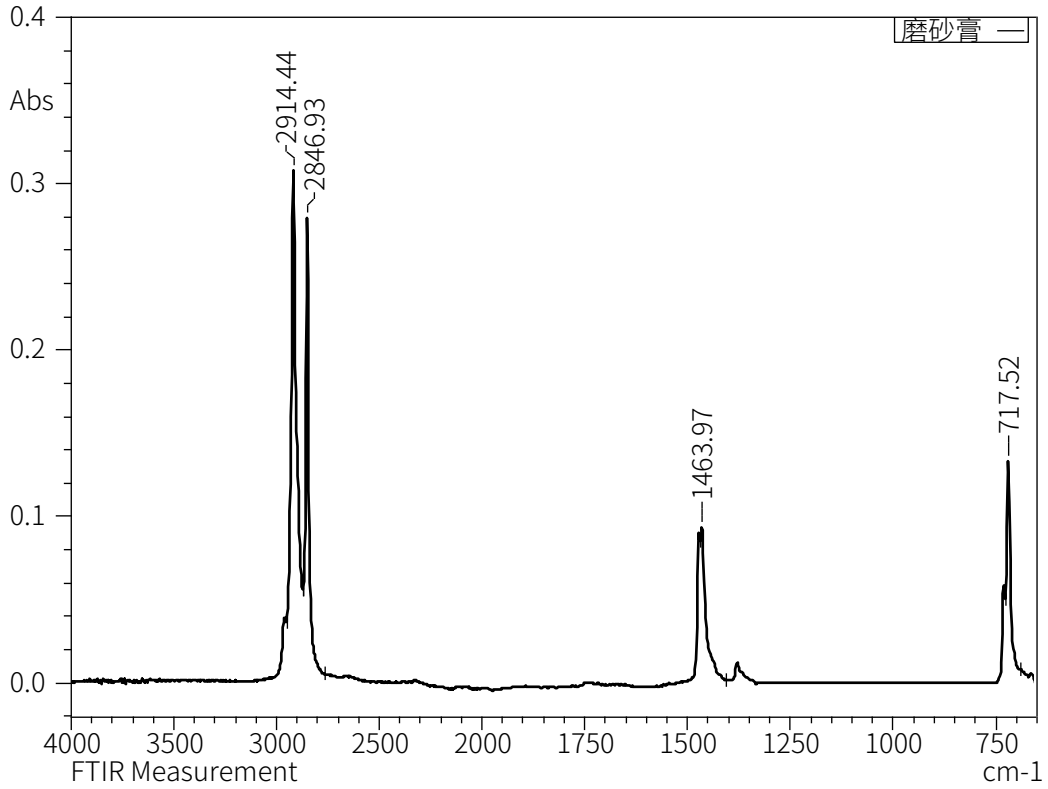
■ 结果与讨论

3.1 塑料微珠红外谱图分析。

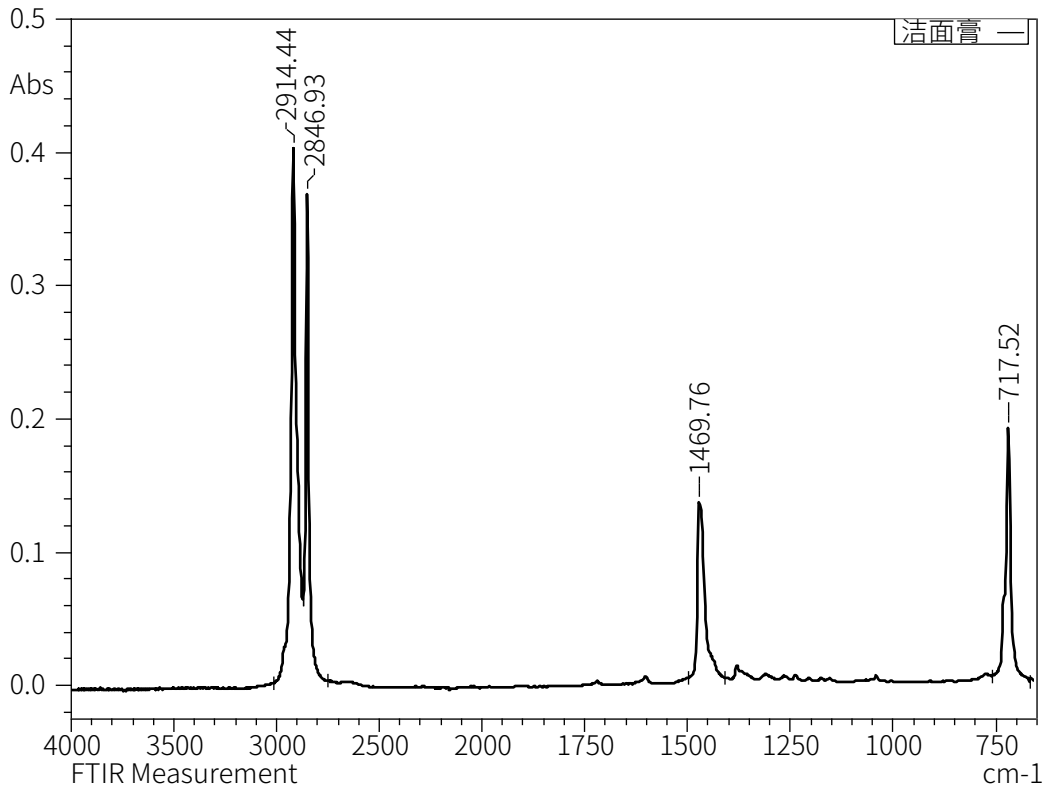
扫描未知样品的红外光谱图，与标准谱库中的参比光谱图谱比较。特征吸收谱带与参比光谱结合使用，以确认主要的吸收谱带。如果样品疑似含有塑料微珠，但是该物质不在已有的标准谱库中，应扫描标准物质作为参比光谱图。

从待测化合物的红外光谱特征吸收频率（波数），初步判断属于何种化合物，然后与该类化合物的标准红外光谱图比较，待测化合物的红外光谱与标准化合物的红外光谱一致，即两者光谱吸收峰位置及相对强度基本一致时，则可判定待测化合物是该化合物或近似的同系物。

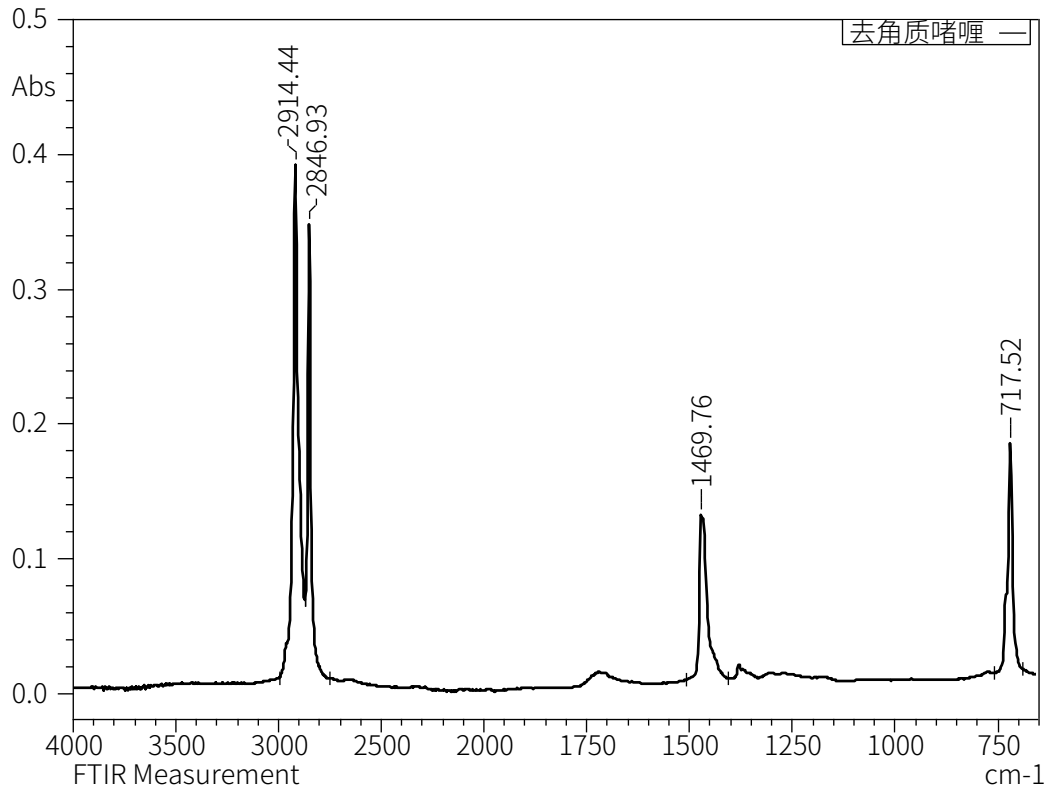
(1) 磨砂膏的红外光谱图



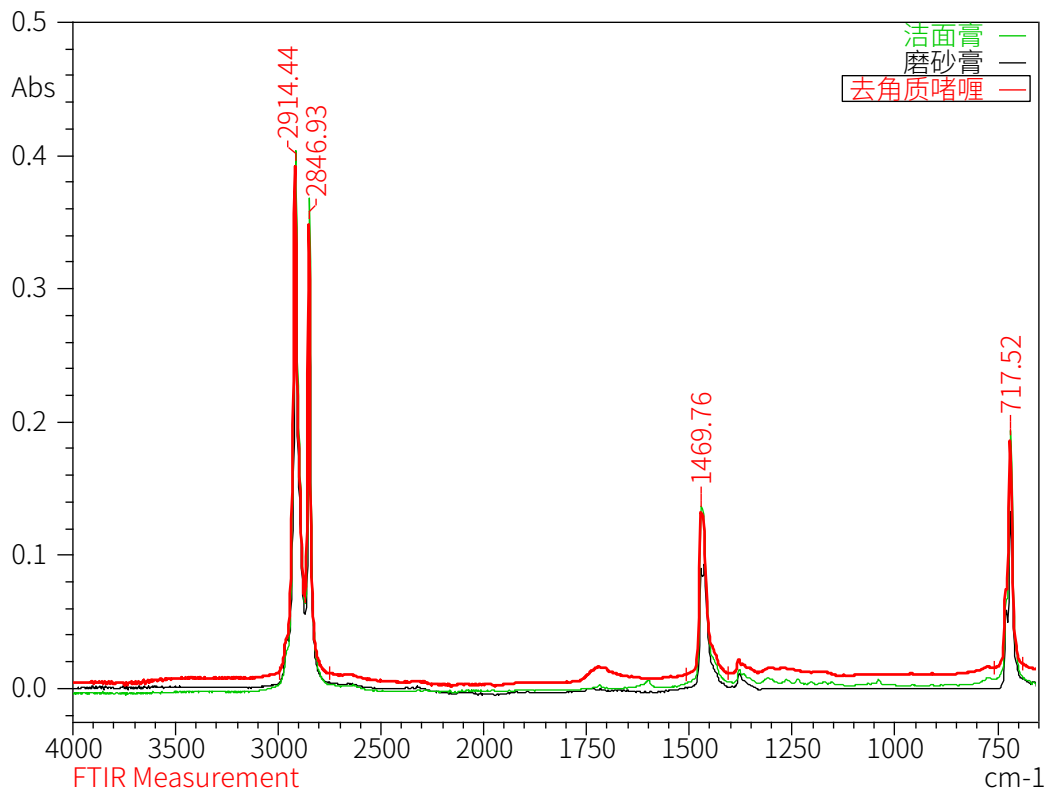
(2) 洁面膏的红外光谱图



(3) 去角质啫喱的红外光谱图

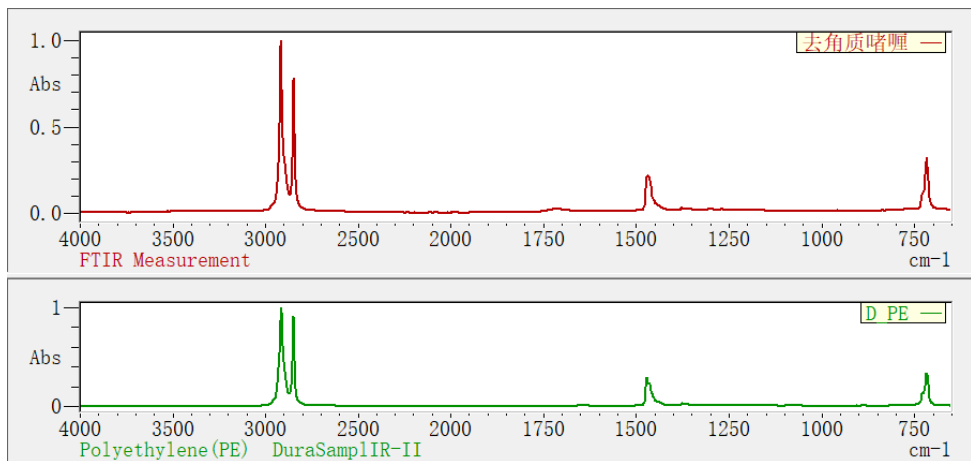


(4) 磨砂膏, 洁面膏和去角质啫喱的红外光谱叠加图



以上叠加谱图可以看到, 三种样品中的塑料微珠红外光谱一致, 可以判断, 塑料微珠为同一物质。

(5) 对去角质啫喱中的塑料微珠进行光谱检索，结果如下图：



上图中红色谱图为去角质啫喱样品的红外光谱图，绿色谱图为聚乙烯 PE 的标准光谱图，两谱图出峰位置一致，峰强度比值一致，可以判断该去角质啫喱中的塑料微粒成分为 PE。

3.2 塑料微珠含量的计算。

按照公式 (1) 塑料微珠含量 w。

$$W(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \dots \dots \dots \text{公式 (1)}$$

式中：

- W--- 化妆品中塑料微珠的含量，%；
- m₁--- 烘干后烧杯、滤纸与不溶物的重量，单位为克 (g) ；
- m₀--- 空烧杯与滤纸的重量，单位为克 (g) ；
- m--- 样品的重量，单位为克 (g) 。

3.3 塑料微粒测试结果。

表 1 塑料微粒样品测试结果

样品名称	定量结果，%		定性结果	
	测试 1	测试 2	测试 1	测试 2
去角质啫喱	4.271%	4.237%	PE	PE
磨砂膏	1.658%	1.758%	PE	PE
洁面膏	3.278%	3.232%	PE	PE

■ 结论

本文参考《化妆品中塑料微珠的定性定量分析》征求意见稿，用乙醇及乙醇水溶液将塑料微珠从化妆品样品中分离，烘干后使用岛津高性能红外 IRTracer-100 配置衰减全反射附件 ATR 测试化妆品中塑料微珠的种类，重量法定量。测试结果显示三种化妆品中的塑料微珠均为聚乙烯 PE，含量在 1%-5% 不等。红外光谱仪配置 ATR，谱图质量好，可方便快捷准确地测试样品。

岛津应用云

