

應用氣相層析法分離鑑定噴氣式化粧品中 FREON 11及 FREON 12等成分

連美華 邵清益 孫慈悌

第一組

摘 要

利用氣相層析法(GC)，採用 Porapak S 為填充劑，管柱為玻璃管 6' X ¼" X 2mm 檢出器為火焰離子化檢出器(FID)，分離並鑑別噴霧劑中 Freon 11, Freon 12, Propane, Isobutane, Butane 等五種賦壓推進劑。利用本法檢驗市售噴髮膠28件，結果發現有2件含 Freon 12，占抽購檢體之7.1%，其它類賦壓推進劑則未檢出。

鍵語：Freon 11 (Trichlorofluoromethane), Freon 12 (dichlorodifluoromethane), Gas Tight Syringe, Syringe Adapter, Crimp Top Vials

前 言

Freon 為一系列鹵化碳氫化合物之通稱，因元素組成之百分比不同，分別於 Freon 後加阿拉伯數字，以茲區別。因其具不可燃性，毒性低，且無色無臭，故於1930年代起被用做冷媒¹。也因為大多數 Freon 的沸點低，在室溫下之蒸氣壓高，可用作化粧品中自動噴霧製劑之賦壓推進劑，通常配方者多將 Freon 11及 Freon 12以適當比例混合，以調節壓力。但是近年來科學家們發現大氣中之 Freon 昇達同溫層時，會將臭氣層破壞，致由太空到達地球表面之紫外線量大增，因而影響生態環境與人類健康²。我國已於七十二年五月公告禁止 Freon 使用於化粧品中³。

Freon 的分析方法從早期的 Raman Spectra^{4,5}及 Spectrophotometer Method⁶，到近年來的 IR⁷，GC，GC/MS⁸等方法，其中以 GC 方法之研究已成爲偵測 Freon 的主流，我們以 Porapak S 填充劑，FID 檢出器，用於

鑑別市售噴髮膠是否含有 Freon 11, Freon 12, Propane, Isobutane 及 Butane 等五種常用之賦壓推進劑。

材料與方法

一、標準品：

1. Freon 11, Freon 12：ガスクロ 工業株式會社，99%
2. Propane：ガスクロ 工業株式會社，99.5%
3. Isobutane：ガスクロ 工業株式會社，6.38%
4. n-Butane：Matheson，99.0%

二、器具：Syringe Adapter：Analab.

Gas Tight Syringe：Hamilton
1710-TLL

Crimp Top Vials：Shimadzu(見圖一所示)

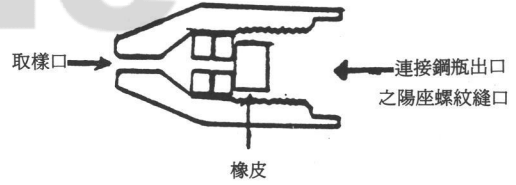
三、儀器裝置——氣相層析儀：Varian 3300

1. 檢出器：FID

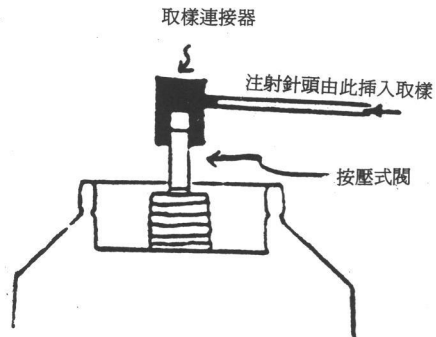
應用氣相層析法分離鑑定噴氣式化粧品



圖一



圖二



圖三

- 2. 層析管：玻璃製，6'X ¼" X2mm
- 3. 充填劑：Porapak S (Waters)，80/100 mesh
- 4. 積分儀：Varian 4290
- 5. 操作條件：

溫度：

注射部位：200°C

層析管：Program I：Initial 70°C，hold 10 min.，Program rate 10°C/min，Final 120°C，hold 10 min.

Program II：Initial 60°C，Hold 10 min.，Program rate 10°C/min.，Final 120°C，hold 5 min.

檢出器：200°C.

載送氣體及流速：氮氣，20ml/min.

Range：10⁻¹⁰

四、實驗步驟：

(一)標準品(標準品氣體)之取樣：

1. 在 Freon 11, Freon 12 之鋼瓶出口接上 Syring Adapter (如圖二)，使用 Gas Tight Syringe 直接插入 Adapter 抽取 Freon 後注射至 GC

2. 於 Propane, Isobutane, Butane 之鋼瓶出口處連接一取樣連接器(如圖三)，將 Gas Tight Syringe 直接伸入管內抽取後注射到 GC.

(二)檢品(檢品氣體)之配製：

將 Crimp Top Vials 空瓶密封後連同噴

髮膠檢體一起放入冷凍櫃中，冷凍後取出，將取樣連接器凹槽的一端連接噴髮膠罐上方噴口處(即按壓式閥出口)，取樣連接器一端連注射針底端，注射針頭則經 Crimp Top Vials 上之橡皮片插入 Crimp Top Vials 中，壓取噴髮膠水約0.5ml 到 Crimp Top Vials 中，再將 Crimp Top Vials 置於25°C水鍋中放至室溫後，作為氣相層析用檢品。

(三)分析測定：

使用 Gas Tight Syringe 取標準品氣體或配製好之檢品氣體約50ul 注入氣相層析儀，依上節三之5的操作條件進行分析，就檢品所得波峰之滯留時間與標準品比較以鑑別之。

結果與討論

一、採文獻⁹使用20% di-n-butylmaleate on Shimalite (60/80 mesh) 為填充劑，玻璃層析管規格為6'×¼"×2mm 載送氣體為氮氣，偵測器為 TCD。則實驗結果顯示此種管柱之吸附力低，被檢物之滯留時間過於相近，易造成鑑別上的誤判，故不擬採用。

藥物食品檢驗局調查研究年報(Ann. Rept. NLFD)

二、Porapak 系列填充物質為多孔性高分子聚合物，不易碎裂，不需覆蓋液相，比表面積大，利用吸附原理，可用來分析氣體及大部份有機化合物。因而我們選擇本局發表過的「噴髮膠中甲醇的檢驗法¹⁰」所使用的 Porapak S 供本研究之試驗。

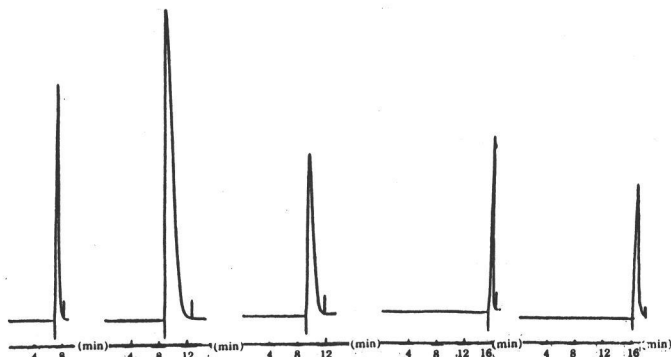
三、本實驗在25°C下取氣體檢體進行檢驗，不取液體部份之原因，為25°C時 Freon 為氣體，而噴髮膠中之其他成分多屬不易氣化，可減除 Freon 以外成分之混入，增加分析之困難。

四、表一是層析上述五種賦壓劑之滯留時間，以 Temp. Program I 及 Temp. Program II 兩條件測定之結果。其層析圖則

表一 氣相層析結果

| 成分 | Temp. program I ^a RT ^c | Temp. Program II ^b RT ^c |
|-----------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Propane | 7.40 | 10.44 |
| Freon 12 | 8.87 | 14.54 |
| Freon 11 | 9.74 | 16.66 |
| Isobutane | 15.69 | 23.94 |
| Butane | 16.87 | 25.47 |

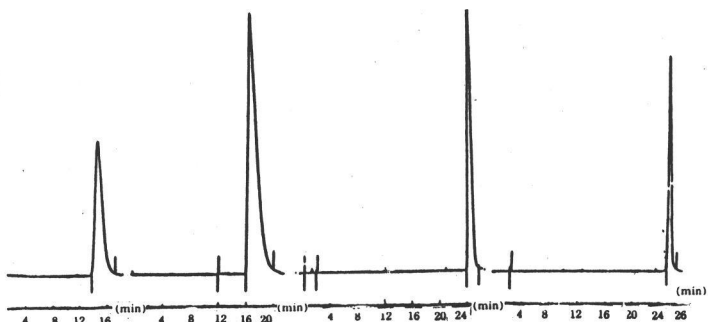
a. Temp. Program I: Initial 70°C, hold 10 min., Program rate 10°C/min, Final 120°C, hold 10 min
 b. Temp. Program II: Initial 60°C, hold 18 min., Program rate 10°C/min, Final 120°C, hold 5 min
 c. RT: Retention Time (min.)



圖四 Temp. Program I 標準品之氣相層析圖

層析管操作條件: Initial 70°C, hold 10 min., Program rate 10°C/min., Final 120°C, hold 10 min.

a. Propane b. Freon 12 c. Freon 11 d. isobutane e. butane



圖五 Temp. Program II 標準品之氣相層析圖

層析管操作條件: Initial 60°C, hold 18 min., Program rate 10°C/min., Final 120°C, hold 5 min.

a. Propane b. Freon 12 c. Freon 11 d. isobutane e. butane

應用氣相層析法分離鑑定噴氣式化粧品

見圖四、圖五。由圖五知，Freon 12之滯留時間為14.54分鐘，Freon 11之滯留時間為16.66分鐘。Freon 12，Freon 11依此可以完全分離鑑別。為了解市售噴髮膠中所用之賦壓推進劑是否含有 Freon 乃抽購市售檢體28件予以檢驗，結果發現二件含 Freon 12，均屬國產化粧品，其中一件具備案字號，另一件則未向地方衛生機關核備，不合格率佔7.1%，而其它類噴霧推進劑則全部未檢出。

參考文獻

1. Thomas Misdgley, Jr.; Albert L. Henne; 1930, Ind. Eng. Chem. **22**, 542-5.
2. Molina, M.J.; F.S. Rowland, 1974, Nature, **249**, 810-812.
3. 謝彭生, 1984, 化粧品衛生試驗法注解(增

訂第二版), 25-28。

4. George Glocker; J. H. Bachmann, 1939, Phys. Rev. **55**, 669.
5. Geo. Glocker; G.R. Leadr, 1939, J. Chem. Phys. **7**, 278-9.
6. Aok; Toshio; Okaich; Tomotoshi; Och; Tadashi; 1968, Nippon Kaisui Gakkai-Shi, **22**(2), 199-203 (Japan).
7. Paul Selverman, James Marcis, Clyde N. Schmidt; 1967, Soap Chem. Spec. **43**(1), 155-6, 158-9 (Eng).
8. Rudolph, J.; C. Jebsen, 1983, Int. J. Environ. Anal. Chem., **13**(2), 129-139 (Eng.).
9. 日本藥學會編, 1980, 衛生試驗法·注解, p.680-681, 金原出版株式會社。
10. 謝彭生, 邵清益, 林春惠, 林澄琴等, 1983, 藥檢局調查研究年報, 第3號, p.100-103。

SEPARATION OF FERON 11 AND FERON 12 IN
SPRAY USING GAS CHROMATOGRAPGY

MEI-HWA LAIN, CHING-YIH SHAW AND TSI-TEE SUEN

DEVESION OF DRUG CHEMISTRY

ABSTRACT

A Gas Chromatographic analysis was developed for simultaneous separation and determination of Freon 11, Freon 12 and another three kinds of propellent: Propane, Isobutane and Butane.

Chromatographic separation was performed on a 6'×1/4"×2 mm glass column which was filled with porapak S and con-

nected to a Flame Ionization Detector. This method was applied in the analysis of twenty eight samples of hair spray. It was found that only two case samples out of twenty eight (7.1% of 28) were Freon 12 positive and all other samples were Freon 11 negative.