

顶空 -GC/GCMS 法测定化妆品中有毒溶剂

GC-042

摘要：建立了化妆品中苯系物、二氯乙烷类、二氯乙烯类等 15 种有毒溶剂的顶空 - 气相色谱测定方法。试样用纯水充分溶解，移取适量样品溶液经顶空处理，通过气相色谱仪进行分析。采用程序升温，保留时间定性，外标法定量。并用气相色谱质谱联用法进行确证。方法准确可靠，重复性好。

关键词：化妆品 有毒溶剂 顶空气相色谱法 气相色谱质谱联用法

随着化妆品工业迅猛发展，化妆品中使用的原材料和各种功能性的添加剂日趋增多。化妆品组分中有毒挥发性有机溶剂既可从原材料中带入造成残留，亦可由化妆品生产者改善产品的性能而人为地加入造成残留，从而形成了对消费者潜在的危害。

《化妆品卫生规范》(2007 年版)中明确规定了苯、氯仿、四氯化碳、四氯乙烯、二氯乙烷类、二氯乙烯类等有机溶剂禁止用于化妆品生产。对于二氯甲烷是限用的，而其他一些有毒的有机溶剂如甲苯、二甲苯、乙苯等则没有表明禁用或限用。由于该卫生规范中并没有针对有毒挥发性有机溶剂的检测方法，为此国家食品药品监督管理局于 2011 年专门颁布了化妆品中挥发性有机溶剂的检测方法。

本实验采用纯水提取化妆品样品，经顶空处理，利用岛津 GC-2010Plus 气相色谱仪进行分析，并通过气相色谱质谱联用法确证。方法准确可靠，重复性好。

实验部分

1.1 仪器

顶空进样器 (DANI HSS-86.50)
岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪 (配 FID 检测器)
岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

1.2 色谱、质谱条件

1.2.1 GC/FID 条件

进样口温度: 220°C
色谱柱: Rtx-1ms30m × 0.25mm × 0.25μm
柱温程序: 35°C (5min) 5°C/min 100°C 35°C /
min 260°C (5min)
载气: 氮气

载气控制方式: 恒线速度

柱流量: 1 mL/min

进样方式: 分流

分流比: 10:1

进样量: 1 mL

FID 检测器温度: 300°C

空气流量: 400 mL/min

氢气流量: 40 mL/min

尾吹气流量: 30 mL/min

1.2.2 顶空条件

平衡温度: 60°C

平衡时间: 30 min

定量环温度: 70°C

传输线温度: 80°C

1.2.3 GCMS 条件

载气: 氦气

气相色谱条件同 1.2.1

离子源: EI 源

离子源温度: 230°C

色谱质谱接口温度: 260°C

采用全扫描 SCAN 方式进行定性分析

样品前处理

称取样品约 1.0 g (精确至 1 mg) 于 100 mL 容量瓶中，加入纯水充分溶解并定容至刻度。此溶液作为待测样液备用。取 10 mL 样品待测液于已加入 1 g NaCl 的顶空瓶内，立即盖上瓶盖摇匀，经顶空处理后，通过气相色谱仪进行分析。

■ 结果与讨论

3.1 15种挥发性有机溶剂混合标准溶液色谱图

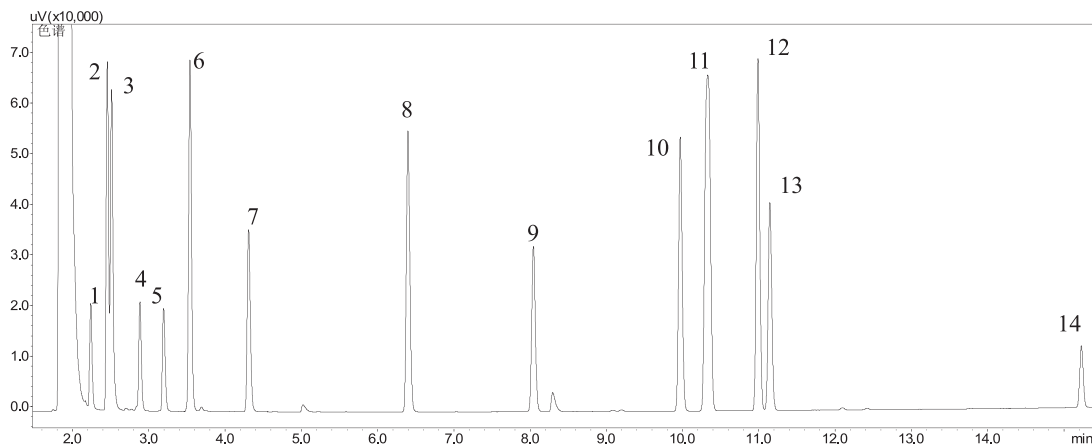


图1 15种挥发性有机溶剂混合标准溶液的GC-FID色谱图

1: 二氯甲烷、2: 1,1-二氯乙烷、3: 1,2-二氯乙烯、4: 三氯甲烷、5: 1,2-二氯乙烷、6: 苯、7: 三氯乙烯、8: 甲苯、9: 四氯乙烯、10: 乙苯、11: 间+对-二甲苯、12: 苯乙烯、13: 邻-二甲苯、14: 异丙苯

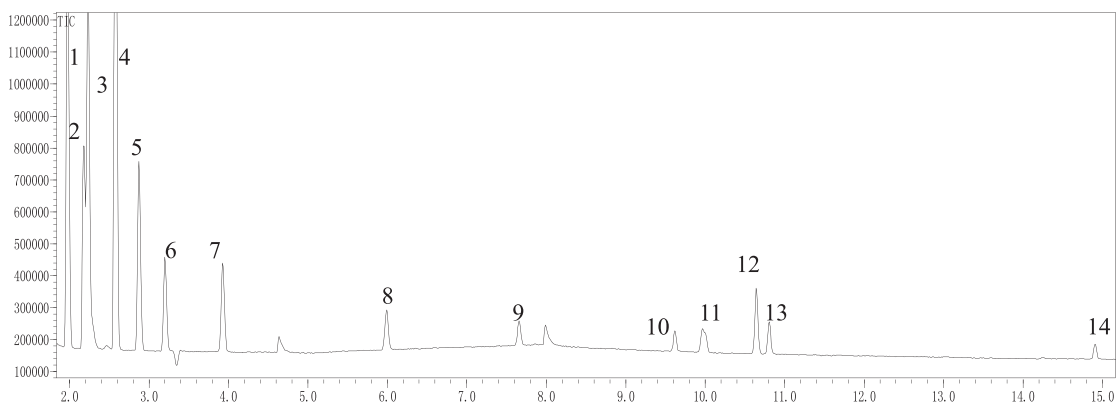
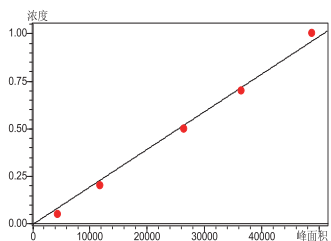


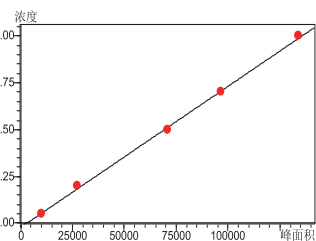
图2 15种挥发性有机溶剂混合标准溶液的GC-MS总离子流图

3.2 线性范围及检出限

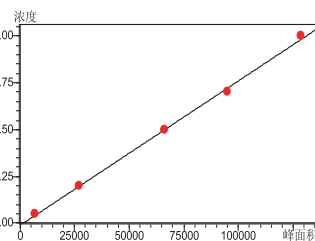
准确移取15种标准溶液，用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液，用纯水稀释配制出标准系列。分别取标准系列溶液10 mL于已加入1 g NaCl的顶空瓶内，立即盖上瓶盖摇匀，经顶空处理，通过气相色谱仪进行分析，得到各组标准曲线如图3所示。结果表明在0.01~1.00 mg/L范围内各组线性关系良好，线性相关系数均大于0.999。以三倍噪声计算检出限，得到检出限结果完全满足化妆品中挥发性有机溶剂检测方法的要求，检出限结果见表1。



二氯甲烷 (R = 0.9991)



1,1-二氯乙烷 (R = 0.9995)



1,2-二氯乙烯 (R = 0.9994)

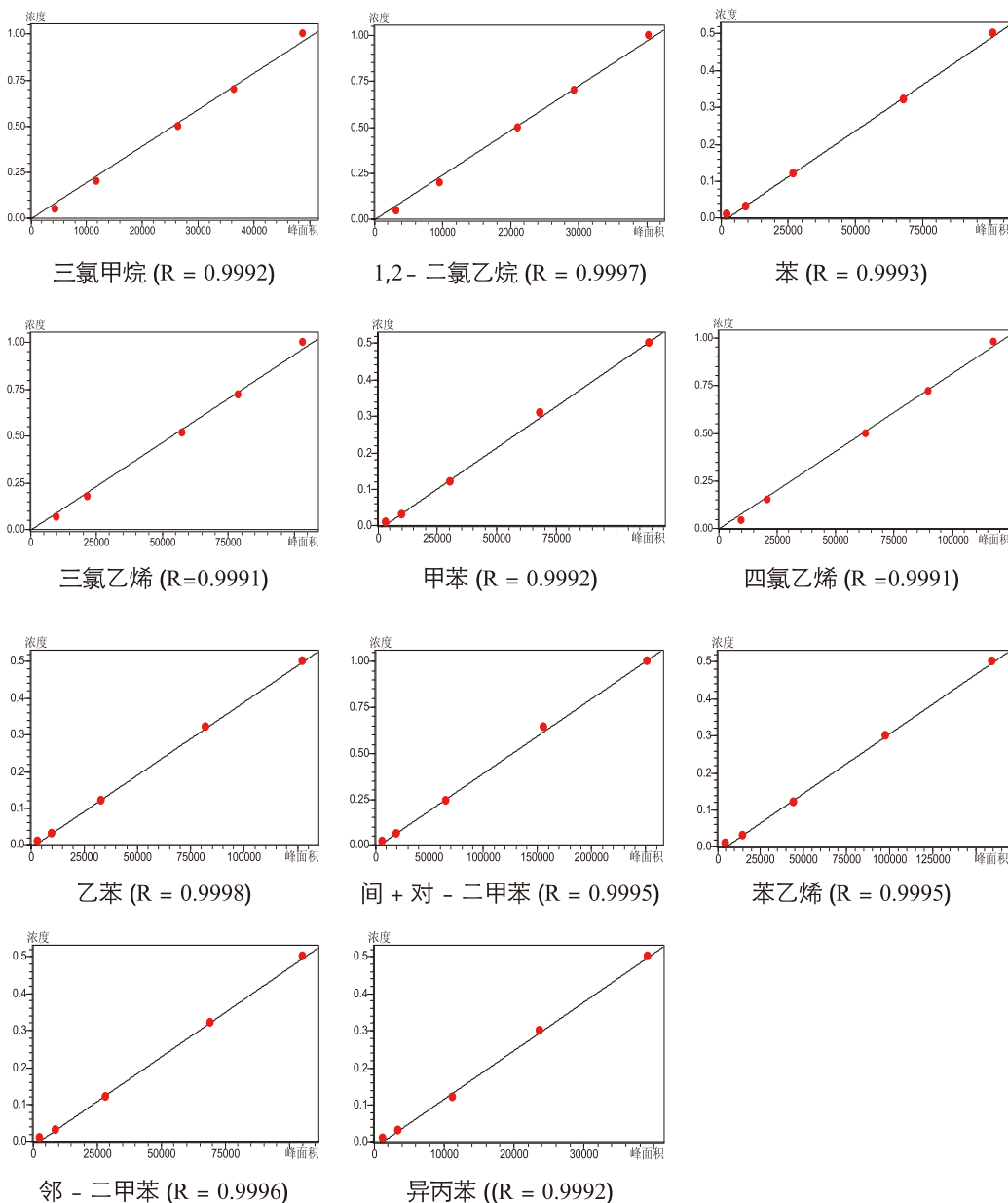


图 3 各组分标准曲线

表 1 各化合物检出限

序号	化合物名称	检出限 (μg/g)	序号	化合物名称	检出限 (μg/g)
1	二氯甲烷	0.30	8	甲苯	0.06
2	1,1-二氯乙烷	0.12	9	四氯乙烯	0.17
3	1,2-二氯乙烯	0.17	10	乙苯	0.06
4	三氯甲烷	0.25	11	间+对-二甲苯	0.10
5	1,2-二氯乙烷	0.33	12	苯乙烯	0.09
6	苯	0.06	13	邻-二甲苯	0.15
7	三氯乙烯	0.15	14	异丙苯	0.09

3.3 仪器精密度测试

取 15 种挥发性有机溶剂混合标准溶液连续测定 5 次, 考察仪器精密度。测定结果见表 2。结果表明重复性良好。

表 2 峰面积重复性结果

序号	化合物名称	1	2	3	4	5	RSD (%)
1	二氯甲烷	8872	8769	8903	8756	8913	0.85
2	1,1-二氯乙烷	27346	28127	27693	26732	26094	2.94
3	1,2-二氯乙烯	27203	27549	28109	26953	27908	1.74
4	三氯甲烷	11749	11935	11638	12091	11097	3.25
5	1,2-二氯乙烷	9576	8907	8935	9403	9606	3.68
6	苯	9386	9642	9109	9223	9418	2.17
7	三氯乙烯	21720	22081	20198	21134	20998	3.41
8	甲苯	10312	10097	10075	10056	10123	1.02
9	四氯乙烯	20894	20219	19998	20675	20493	1.74
10	乙苯	10056	9986	9932	10123	10492	2.19
11	间+对-二甲苯	19704	18965	19023	18769	19963	2.69
12	苯乙烯	14981	15008	13987	14496	15091	3.18
13	邻-二甲苯	9146	8873	9432	8907	9238	2.56
14	异丙苯	3509	3611	3487	3528	3497	1.41

3.4 气相色谱质谱分析

按气相色谱质谱条件, 上述 15 种挥发性溶剂混合标准溶液的总离子流图如图 2 所示。在实际样品的测定中, 如果遇到根据保留时间很难定性确定时, 可用 GCMS 进行确证, 应用谱库检索辅助进行定性判断, 排除可能出现的错误结果。

3.5 样品及回收率测试

分别取市场销售的保湿霜、美白乳液、沐浴露样品各 1.0 g, 将 15 种挥发性溶剂混合标准溶液添加于该样品中, 样品中二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯和四氯乙烯加标浓度均为 10.0 $\mu\text{g/g}$, 样品中苯、甲苯、乙苯、间-二甲苯、对-二甲苯、苯乙烯、邻-二甲苯和异丙苯加标浓度均为 3.0 $\mu\text{g/g}$, 按照前述方法前处理与分析。考察方法回收率, 结果见表 3。在考察回收率的同时, 对该三个样品也进行测定, 该三个样品均未检测出 15 种挥发性溶剂。

表 3 回收率结果

序号	化合物名称	保湿霜			美白乳液			沐浴露		
		空白值 ($\mu\text{g/g}$)	实测值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	空白值 ($\mu\text{g/g}$)	实测值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	空白值 ($\mu\text{g/g}$)	实测值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
1	二氯甲烷	—	9.84	98.4	—	10.32	103.2	—	9.15	91.5
2	1,1-二氯乙烷	—	9.26	92.6	—	8.91	89.1	—	8.77	87.7
3	1,2-二氯乙烯	—	10.01	100.1	—	9.26	92.6	—	8.93	89.3
4	三氯甲烷	—	10.67	106.7	—	10.48	104.8	—	9.67	96.7
5	1,2-二氯乙烷	—	8.75	87.5	—	9.93	99.43	—	10.76	107.6
6	苯	—	2.66	88.7	—	3.07	102.3	—	3.21	107.0
7	三氯乙烯	—	9.38	93.8	—	9.62	96.2	—	9.11	91.1
8	甲苯	—	2.95	98.3	—	2.76	92.0	—	2.88	96.0
9	四氯乙烯	—	9.69	96.9	—	10.11	101.1	—	9.92	99.2
10	乙苯	—	2.93	97.7	—	2.91	97.0	—	2.87	95.7
11	间+对-二甲苯	—	6.10	101.7	—	5.93	98.8	—	6.25	104.2

12	苯乙烯	—	2.79	93.0	—	2.89	96.3	—	3.01	100.3
13	邻-二甲苯	—	3.22	107.3	—	3.08	102.7	—	2.96	98.7
14	异丙苯	—	3.31	110.3	—	3.26	108.7	—	3.19	106.3

■ 结论

采用岛津公司 GC-2010Plus 气相色谱仪经顶空进样检测化妆品中 15 种挥发性有毒溶剂，并通过气相色谱质谱联用法进行确证。方法操作简便快速，回收率在 87%~111% 之间，结果稳定可靠，15 种挥发性溶剂检出限完全满足化妆品中挥发性有机溶剂检测方法的要求。