

HS-GCMS-QP2010E测定洗发水中的二恶烷

GCMS-056

摘要：本文建立HS-GCMS-QP2010E方法检测洗发水中的二恶烷，检测限为0.5 mg/kg，样品添加回收率在90~105%之间，标准曲线的相关系数为0.9998，连续6次进样，峰面积的RSD值分别为4.59%，精密度良好。

关键词：二恶烷 顶空 气相色谱-质谱联用仪

二恶烷(dioxane)，别名二氧六环、1,4-二氧己环。无色液体，稍有香味。属微毒类，对皮肤、眼部和呼吸系统有刺激性，并且可能对肝、肾和神经系统造成损害，急性中毒时可能导致死亡。主要用作溶剂、乳化剂、去垢剂等。它广泛存在于牙膏、洗发精、除臭剂、漱剂、化妆品等个人护理用品中，它并不是原料，而是乙氧基化生产聚氧乙烯烷基硫酸钠、油醇聚醚(Oleth)、人参醇(Xynol)和鲸蜡硬脂醇聚醚(Cetareth)等化合物时，所使用的试剂环氧乙烷(有致癌性)发生二聚生成的副产物。

近期，媒体连续爆出洗发用品中含致癌二恶烷的报道，让人对化妆品的卫生安全状况更加担忧。根据2007年卫生部颁发的《化妆品卫生规范》要求，二恶烷(1,4-二氧杂环己烷)属于化妆品中禁止使用物质，目前内地以及香港地区对二恶烷含量限定并无明确标准，而美国FDA对化妆品中1,4-二恶烷含量要求< 20 mg/kg。

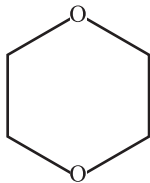


图1 二恶烷的结构式

本文采用HS-GCMS-QP2010E对洗发水中的二恶烷进行定量分析。

实验部分

1.1 样品前处理

准确称取1 g样品于20 mL顶空瓶内，加入1 g氯化

钠，9 mL超纯水，压盖后振荡混匀。

1.2 仪器条件

顶空条件

仪器：DANI HSS86.50 顶空进样器

顶空平衡温度：70℃

顶空平衡时间：40 min

进样系统温度：80℃

传输线温度：110℃

进样量：1 mL

GCMS条件

仪器：GCMS-QP2010E(EI源)

进样口：210℃

色谱柱：Rtx-5ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：35℃(5 min) 30℃/min 230℃(5 min)

进样方式：分流(5:1)

载气：He

载气流速：36 cm/sec

离子源：250℃

接口温度：280℃

采集方式：SCAN/SIM同时采集

SCAN扫描范围：m/z 40~150

SIM选择离子定量：m/z 88, 58, 43

结果与讨论

2.1 二恶烷标品谱图

准确称取1 g 200 mg/kg标液于顶空瓶中，加入1 g氯化钠，9 mL超纯水，压盖后振荡混匀，经70℃，40 min平衡后，1 mL顶空气体进样，得到图2所示TIC图。

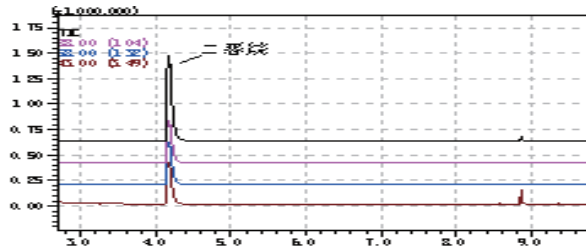


图2 二恶烷标品TIC图

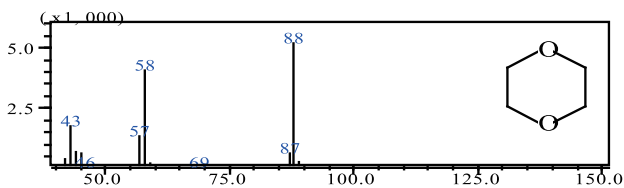


图3 二恶烷标准质谱图

表1 二恶烷标品谱图信息

化合物名称	保留时间	定量离子
二恶烷	4.191	88

2.2 标准曲线

配制1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mg/kg标准浓度系列, 按上述顶空条件进样, 得到二恶烷标准曲线如图4所示, 标准曲线线性方程为 $Y=9378.905X+6584.678$, 相关系数为0.9998。

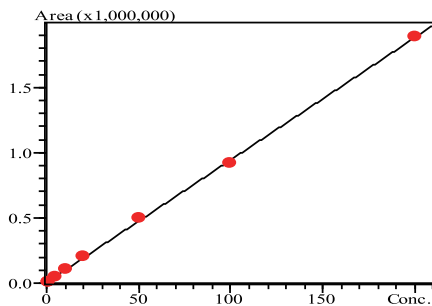


图4 二恶烷标准曲线

2.3 精密度实验

20 mg/kg的标液连续测定6次, 考察仪器精密度, 得到保留时间和峰面积的RSD值如表2所示。

表2 二恶烷重现性数据

序号	保留时间	峰面积
1	4.191	136262
2	4.192	133061
3	4.159	144477
4	4.167	144296
5	4.189	146029
6	4.192	150659
平均值	4.182	142464
RSD%	0.35	4.59

2.4 添加回收结果

将二恶烷标准溶液分别添加于某四种品牌市售洗发水样品中, 添加浓度为20 mg/kg, 并测试四种洗发水样品的空白值, 考察方法回收率, 结果见表3所示。

表3 添加回收结果

样品名称	空白值(mg/kg)	测定值(mg/kg)	回收率(%)
品牌 A	13.15	33.80	104.92
品牌 B	2.69	22.54	94.69
品牌 C	3.96	23.62	91.25
品牌 D	9.27	29.41	101.91

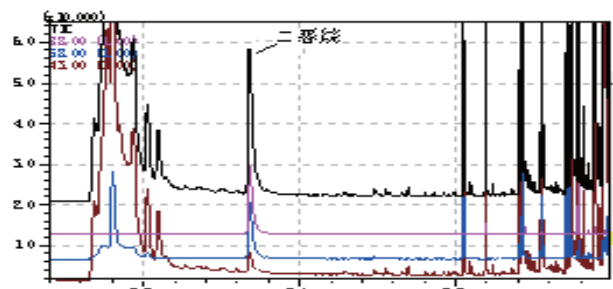


图5 品牌A洗发水TIC图

2.5 检测限

通过稀释二恶烷标准溶液, 按上述顶空条件进样, 得出二恶烷的检测限为0.5 mg/kg, 如图6所示。

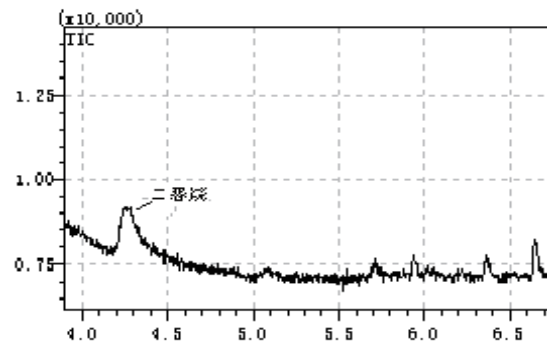


图6 二恶烷检测限TIC图

讨论

本方法使用HS-GCMS-QP2010E检测洗发水中的二恶烷, 样品处理简单, 检测限为0.5 mg/kg, 方法回收率在90~105%之间。在1~200 mg/kg的范围内标准曲线线性良好, 相关系数为0.9998。连续6次测定, 保留时间和峰面积的RSD值分别为0.35%和4.59%, 精密度良好。本方法可有效的检测洗发水中二恶烷的含量。