

# GCMS 法测定化妆品中甲基丙烯酸酯单体残留

## GCMS-130

**摘要：**建立了气质联用仪同时检测化妆品（指甲油）中 3 种甲基丙烯酸酯单体残留的分析方法。在 1~100  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内，各甲基丙烯酸酯的相关系数均在 0.998 以上。对 5  $\mu\text{g/mL}$  的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 均小于 7.0%，3 种甲基丙烯酸酯的最低检出限（LOD）在 0.13  $\mu\text{g/mL}$  以下。在 100 和 1000 mg/kg 的加标浓度下，各甲基丙烯酸酯的加标回收率在 105.9~124.4% 之间，满足日常检测对化妆品中甲基丙烯酸酯单体残留分析的要求。

**关键词：**GCMS 甲基丙烯酸酯 化妆品

甲基丙烯酸酯（methyl methacrylate）常被用于通过单体的聚合反应制作合成树脂，德国联邦风险评估机构（BfR）已确认，在一些进口美甲产品中存在高含量的该单体化学物质。甲基丙烯酸酯会引起接触性过敏反应，并通过炎症妨碍指甲的生长，在使用含有高浓度甲基丙烯酸酯的美甲产品过程中会对健康造成危害。虽然聚合物是安全的，但是单体残留物质仍会存在于美甲产品中。其他丙烯酸酯，如甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯，都会引起接触性皮炎和眼部刺激。德国联邦风险评估机构（BfR）对美甲产品制造商发出提醒，要求避免在自动硬化的两种粉末或液体成分中使用单体甲基丙烯酸酯。

目前，国内和国际上都没有专门管控指甲油有害物质的法律法规，只有相关行业标准。但是指甲油在化妆品法规的管控范围之内，如甲醛最大允许含量。去年 12 月 20 日，国家工业和信息化部公布了 QB/T 2287-2011《指甲油》标准，并已于今年 7 月 1 日开始实施。

由于化妆品的组成成分复杂，对样品中的甲基丙烯酸酯残留进行直接测定时，传统的 GC 检测器如 FID 在灵敏度、抗干扰方面不能满足要求。而顶空分析也有局限性，除了考虑目标组分的沸点，组分本身化学性质的影响也至关重要。甲基丙烯酸酯单体虽然易挥发，但在光照、加热等条件下极易聚合，因此顶空进样也不能满足分析要求。气相色谱-质谱联用因其分析结果更准确、可靠、灵敏，适合应用于甲基丙烯酸酯残留分析。

### 实验部分

#### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2010 Ultra  
（岛津公司）

#### 1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱：Rtx-5Sil ms, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$   
进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$   
柱温程序：35 $^{\circ}\text{C}$  (5 min) \_ (30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) \_ 280 $^{\circ}\text{C}$   
(2 min)  
恒压方式：51.9 kPa  
进样方式：分流进样 分流比：30 : 1  
离子源：200 $^{\circ}\text{C}$   
传输线：250 $^{\circ}\text{C}$   
检测器电压：0.9 kV  
溶剂切割时间：2.5 min  
SIM 采集条件见表 1

#### 1.3 样品制备

##### 1.3.1 标准溶液配制：

称取一定量的各甲基丙烯酸酯标准品，用丙酮稀释成 1000  $\mu\text{g/mL}$  混标作为使用液备用。

##### 1.3.2 样品处理方法：

样品前处理具体步骤见下图 1 所示。

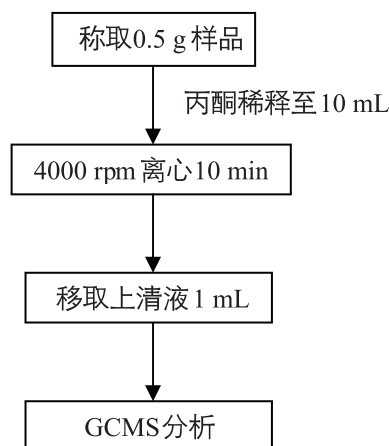


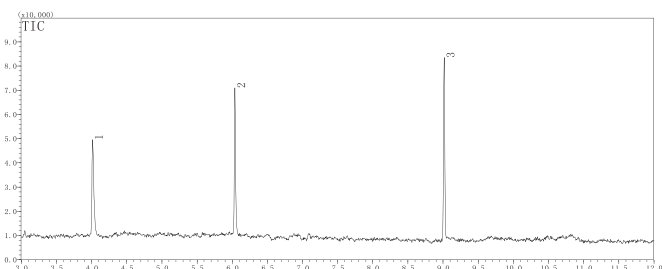
图 1 样品前处理流程图

表 1 甲基丙烯酸酯组分保留时间及 SIM 参数

编号	保留时间	甲基丙烯酸酯 中英文名	目标离子	参考离子
1	4.013	甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	69	41, 100
2	6.037	甲基丙烯酸乙酯 (EMA)	69	41, 99
3	9.017	甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)	69	41, 87

## 结果

### 2.1 标准样品的 TIC 图



1) 甲基丙烯酸甲酯, 2) 甲基丙烯酸乙酯, 3) 甲基丙烯酸羟乙酯

图 2 混合标准溶液的 TIC 图

### 2.2 标准曲线

使用丙酮分别配制浓度为 1、5、10、20、50、100  $\mu\text{g/mL}$  的混合甲基丙烯酸酯标准溶液。以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线如下图所示, 相关系数及检出限见表 2。

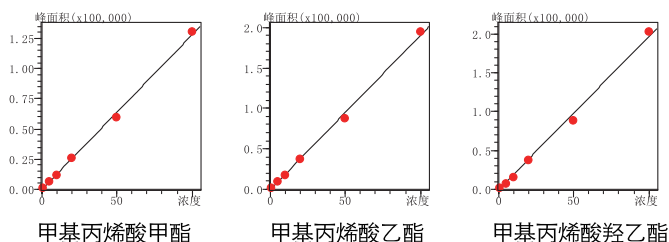


表 2 各甲基丙烯酸酯相关系数及最低检出限 (LOD)

编号	化合物名称	相关系数 r	LOD ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	甲基丙烯酸甲酯	0.9989	0.129
2	甲基丙烯酸乙酯	0.9986	0.111
3	甲基丙烯酸羟乙酯	0.9981	0.060

### 2.3 重复性测试

配制的 5  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准溶液, 重复进样 6 次, 重复性结果见表 3。

表 3 峰面积重复性结果

编号	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD%
1	甲基丙烯酸甲酯	6227	6076	6644	6499	6704	6569	3.85
2	甲基丙烯酸乙酯	9178	8986	9996	9374	9707	9669	3.94
3	甲基丙烯酸羟乙酯	7805	8267	9534	8717	9057	8704	6.93

### 2.4 回收率测试

分别在空白的指甲油基质中加入甲基丙烯酸酯混标, 添加浓度为 100 和 1000  $\text{mg/kg}$ , 分别平行处理 3 份, 加标回收率 (3 次平行样平均回收率及 RSD%) 结果见表 4。

表 4 加标回收率

编号	化合物名称	加标浓度 100 $\mu\text{g/g}$		加标浓度 1000 $\mu\text{g/g}$	
		平均回收率	RSD%	平均回收率	RSD%
1	甲基丙烯酸甲酯	124.4	1.39	117.1	3.42
2	甲基丙烯酸乙酯	124.3	0.98	118.5	2.60
3	甲基丙烯酸羟乙酯	105.9	2.01	115.1	2.35

## 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪对指甲油中 3 种甲基丙烯酸酯单体残留进行定性定量分析, 该方法操作简单快捷, 重复性好, 选择性强, 在 100 和 1000  $\text{mg/kg}$  加标浓度下, 甲基丙烯酸酯的回收率在 105.9% ~ 124.4% 之间, 完全满足美甲产品中的甲基丙烯酸酯残留分析工作。