

GCMS 结合 HS-20 顶空进样器测定化妆品中二恶烷的含量

GCMS-199

摘要：本文利用岛津公司的 HS-20 顶空自动进样器和 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了化妆品中二恶烷的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 r 达到 0.9998；峰面积重复性良好，连续 6 次测定 RSD 小于 4.70%。该方法可用于化妆品中二恶烷的快速定性定量测定。

关键词：HS-20 顶空自动进样器 气相色谱质谱联用仪 化妆品 二恶烷

二恶烷，别名二氧六环、1,4-二氧己环，无色液体，稍有香味。二恶烷有毒，对皮肤、眼部和呼吸系统有刺激性，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，并可能有致癌性。二恶烷作为表面活性剂生产的副产物广泛存在于牙膏、洗发精、除臭剂、漱剂、化妆品等个人护理用品中，2010 年“霸王”洗发水被检出含有 10ppm 左右的二恶烷，造成了广泛的影响。

中国目前没有对原料所带入化妆品中的微量二恶烷进行控制，根据 2007 年卫生部颁发的《化妆品卫生规范》要求，二恶烷属于化妆品中禁止作为生产原料添加的物质，澳大利亚卫生局的官方网站对二恶烷的评估技术文

件及推荐标准认为，除食品和药品外，在日常消费品中，二恶烷的理想限值是 30ppm，含量不超过 100ppm 时，在毒理学上是可以接受的。

2011 年实施的《GB/T 26388-2011 表面活性剂中二恶烷残留量的测定》为顶空进样气相色谱法，即将于 2014 年 11 月实施的《GB/T 30932-2014 化妆品中二恶烷残留量的测定》为顶空进样气相色谱质谱法。本文建立了一种利用顶空进样结合气相色谱质谱仪测定化妆品中二恶烷含量的应用方法，该方法操作简单，检测限低，线性范围合适，可用于企业和监管部门对化妆品中二恶烷的监测。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪
HS-20 顶空进样器 (岛津公司)

1.2 分析条件

HS-20 条件：
模式：循环
恒温炉温度：70°C，恒温时间：40min
样品流路温度：150°C，
传输线温度：200°C
样品瓶加压时间：0.5min
加压平衡时间：0.1min，平衡压力：70kPa
导入时间：0.5min，导入平衡时间：0.1min

进样时间：1min，进样针冲洗时间：0.5min

GC 循环时间：22min

GCMS 条件：

色谱柱：Rtx-624，60m×0.32mm×1.8 μ m

柱温程序：40°C (3min)_50°C /min_200°C (5min)

进样方式：分流，分流比：10:1

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度 30.0 cm/sec

接口温度：230°C

离子源温度：230°C

离子化方式：EI

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

称取 1g 样品置于 20ml 顶空瓶中，加入 7ml 超纯水和 1g 氯化钠，立即密封后待测。

结果讨论

2.1 标准品谱图

将 50mg/kg 标准品 1ml 加入顶空瓶中，再加入 7ml 超纯水和 1g 氯化钠，密封进行顶空进样质谱全扫描分析，得到图 1 的 TIC 图及图 2 的质谱图，图 3 为二恶烷标准质谱图。相关信息列于表 1 中。

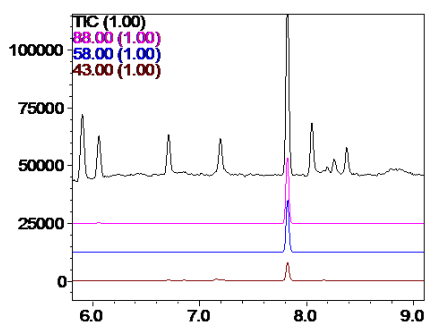


图1 50µg/ml 二恶烷 TIC 图

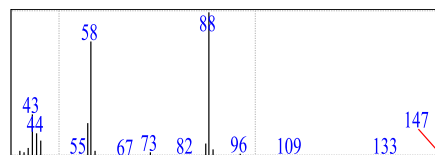


图 2. 50µg/ml 二恶烷质谱图

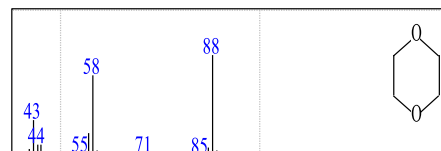


图3 二恶烷 NIST 库质谱图

表1 二恶烷标准品谱图信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS号	保留时间(min)	定量离子	定性离子1	定性离子2
1	二恶烷	Dioxane	123-91-1	7.837	88	58	43

2.2 标准曲线

配制 1、4、10、20、50、100 mg/kg 标准浓度系列，按上述顶空条件进样，得到二恶烷浓度标准曲线如图 4 所示，标准曲线线性方程为 $Y = 543.9743X$ ，相关系数为 0.9998。

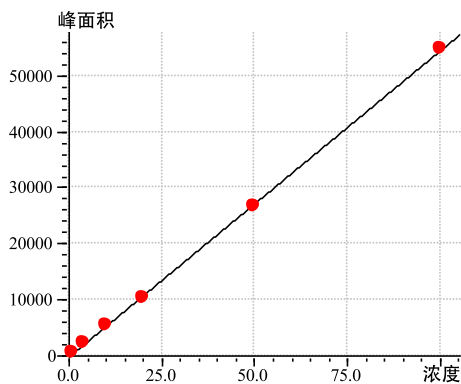


图4 二恶烷浓度标准曲线

2.3 检出限及重复性

根据 1mg/kg 标准溶液数据，计算方法检出限为 0.12mg/kg (3 倍信噪比计算)。20 mg/kg 的标准样品连续测定 6 次，考察方法重复性，得到保留时间和峰面积的 RSD 值如表 2 所示。

表2 二恶烷重复性数据

No.	保留时间(min)	峰面积
1	7.835	13730
2	7.836	13735
3	7.837	13095
4	7.837	12725
5	7.837	12673
6	7.838	12215
平均值	7.837	13029
RSD%	0.01	4.70

2.4 实际样品及添加回收结果

对一款水状和一款膏状化妆品分别进行三次取样平行测试，再对两个样品分别加 20 mg/kg 当量 (加入 20ul 1000 mg/kg 浓度标准溶液) 标准品后进行测试，所得样品测定结果及回收率见表 3。

表3 样品测定结果及回收率 (mg/kg)

样 品	1	2	3	加标测定值	回收率 (%)
水状样品	N.D.	N.D.	N.D.	18.37	91.85
膏状样品	N.D.	N.D.	N.D.	21.74	108.69

结论

采用岛津公司 HS-20 顶空进样器结合气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析化妆品中的二恶烷，方法操作简单，在 1~100mg/kg 标准曲线范围内线性良好，样品加标回收率为 91.85~108.69%。本方法可以用于化妆品中二恶烷的定性定量检测。