

GCMS 法测定化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的含量

GCMS-279

摘要：本文建立了气相色谱 - 质谱法测定化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯含量的方法。在线性范围内，各组分流性相关系数均在 0.999 以上。0.5 mg/L 和 2 mg/L 标准工作液分别连续进样 3 次，峰面积相对标准偏差均小于 3.4%，重复性良好。实际样品在 10 mg/kg 的加标浓度下，平均回收率在 80.8%-103.2% 之间。该方法操作简单，分析速度快，适用于化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯含量检测。

关键词：气质联用仪 化妆品 硫酸二甲酯 硫酸二乙酯

化妆品与人类生活密切相关，近几年化妆品市场增长迅速，巨大的市场发展潜力对化妆品的质量控制提出了更高的要求。化妆品工业生产中有可能会引入硫酸二甲酯和硫酸二乙酯，其中硫酸二甲酯属于高毒性化合物，其作用与芥子气类似，毒性比氯气大 15 倍，硫酸二乙酯也可能引起遗传基因损害和致癌。基于上述原因，我国现行的《化妆品安全技术规范》中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯为禁用成分，欧盟 REACH 法规也将硫酸二甲酯和硫酸二乙酯列入高关注物质清单。因此开发硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的检测方法有着重要的现实意义。

目前，硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的检测方法主要有气相色谱法、气相色谱 - 质谱法、气相色谱 - 串联质谱法等。本文参照《GB/T 35771-2017 化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的测定气相色谱 - 质谱法》，前处理采用简单的溶剂萃取方式，建立了气相色谱 - 质谱法检测化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯含量的方法，该方法结果准确可靠、回收率和稳定性均能满足检测要求，适用于大批量样品的检测。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS 30 m×0.25 mm
×0.25 μm
进样口温度：250℃
柱温程序：50℃ (2 min)_10℃ /min_130℃_30℃
/min_280℃ (2 min)
载气控制方式：恒线速度
线速度：39.7 cm/sec

进样方式：分流
分流比：5:1
进样量：1 μL
离子源温度：230℃
接口温度：280℃
检测器电压：调谐电压 +0.3 kv
采集方式：SIM，特征离子见表 1。

1.3 样品前处理

准确称取 0.1 g 化妆品样品于 5 mL 的离心管中，加入 2 mL 的乙酸乙酯和 0.25 g 的无水硫酸钠，涡旋振荡 2 min，5000 r/min 离心 5 min，取清液过 0.22 μm 滤膜，待测定。

结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

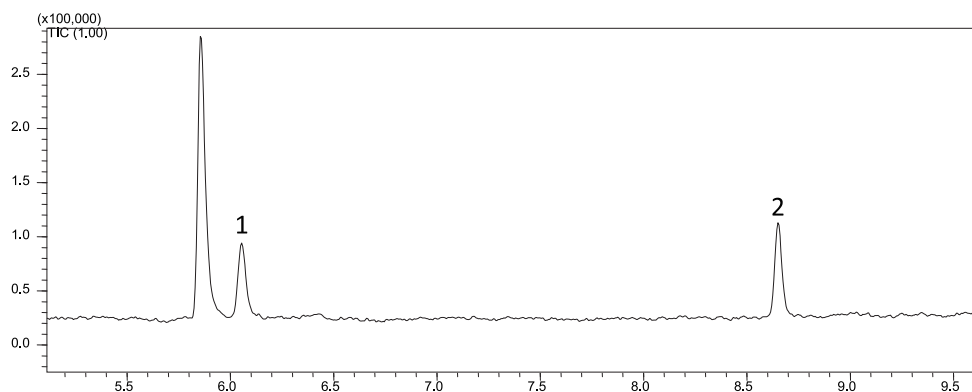


图1 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯标准品的色谱图(50mg/L)

表1 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯保留时间及选择离子信息

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	硫酸二甲酯	77-78-1	6.055	95	96	66
2	硫酸二乙酯	64-67-5	8.651	125	111	139

2.2 标准曲线

准确量取和称取一定量的硫酸二甲酯和硫酸二乙酯标准品用丙酮定容，得到 50 mg/L 的标准储备液。取以上述标准储备液用化妆品空白基质逐级稀释至 0.25、0.5、1、2、5 mg/L。利用 SIM 模式采集上述标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的外标曲线如图 2 所示。

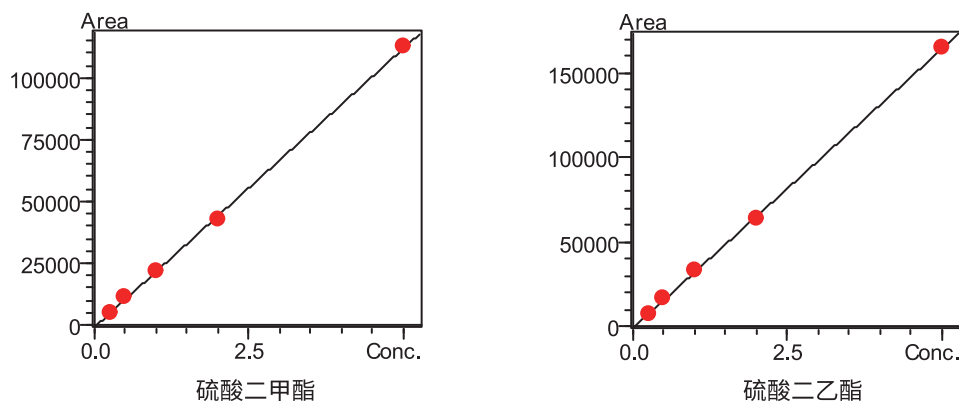


图2 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的标准曲线

根据线性浓度最低点标准溶液数据，计算各组分检出限（3 倍信噪比计算），相关信息如表 2 所示。

表2 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的标准曲线相关系数、检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限(mg/L)
1	硫酸二甲酯	0.9999	0.03
2	硫酸二乙酯	0.9997	0.05

2.3 重复性结果

对 0.5 mg/L、2 mg/L 的硫酸二甲酯和硫酸二乙酯标准溶液重复进样 3 次，各组分峰面积 RSD% 如表 3 所示。

表3 峰面积重复性结果 (n=3)

No.	组分名称	峰面积 RSD%	
		0.5 mg/L	2 mg/L
1	硫酸二甲酯	1.96	3.31
2	硫酸二乙酯	1.20	2.32

2.4 样品测试结果及加标回收率

选取市售某水基类和乳液类化妆品，按 1.3 处理方法进行样品前处理；在进行加标回收试验时，加标浓度为 10 mg/kg，按照 1.3 处理方法平行处理 3 份。样品测定结果及回收率见图 3、4 及表 4、5。

表4 水基类化妆品加标回收率

No.	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	加标浓度 10 mg/kg	
			平均回收率 (%)	RSD%
1	硫酸二甲酯	N.D	80.8	1.92
2	硫酸二乙酯	N.D	93.6	0.46

表5 乳液类加标回收率

No.	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	加标浓度 10 mg/kg	
			平均回收率 (%)	RSD%
1	硫酸二甲酯	N.D	89.6	2.11
2	硫酸二乙酯	N.D	103.2	1.93

注：N.D 为未检出

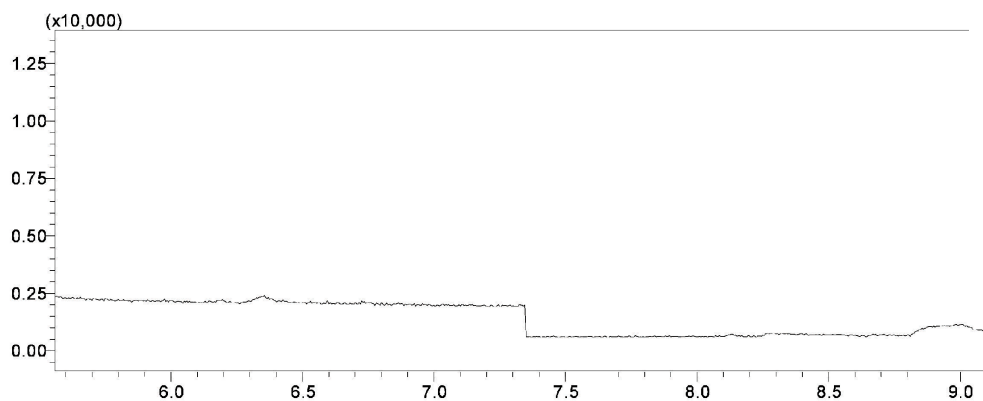


图3 水基类化妆品色谱图

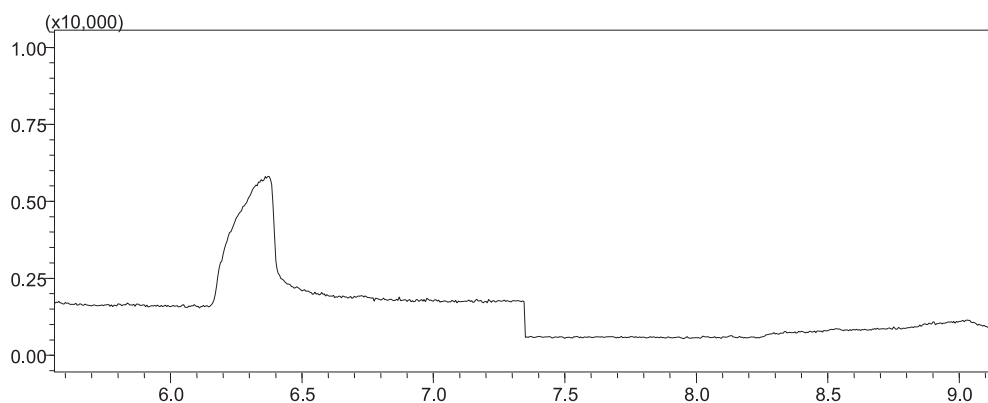


图4 乳液类化妆品色谱图

■ 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2020 气质联用仪建立了化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的检测方法。样品经乙酸乙酯萃取后经 GCMS 分析。该方法操作简单，硫酸二甲酯和硫酸二乙酯线性良好，相关系数在 0.999 以上，0.5 mg/L 和 2 mg/L 标准工作液分别连续进样 3 次，峰面积相对标准偏差均小于 3.4%，重复性良好，样品加标平均回收率在 80.8%-103.2% 之间。结果表明，本方法适用于化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯含量的检测。