

# GCMS 法测定化妆品中 19 种防腐剂含量

## GCMS-418

**摘要：** 本文利用岛津气相色谱质谱联用仪建立了化妆品中 19 种防腐剂的测定方法。样品经甲醇超声萃取、离心并过滤后上机分析。分析结果表明：在 0.2~10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  校准曲线浓度范围内，线性相关系数均大于 0.999，线性良好。取浓度为 0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差小于 7%，重复性良好。对面霜类化妆品进行检测并加标，加标浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{g}$ ，加标回收率在 76~111% 之间，3 次加标实验相对标准偏差小于 5%。本方法参考国家药品监督管理局起草的《化妆品中防腐剂检测方法》，检出限、线性、重复性等满足标准相关要求，可以用于化妆品中防腐剂的测定。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 防腐剂 化妆品

化妆品在生产的过程中会加入各种营养物质，这些营养物质是微生物增生和繁殖的培养基地，因此在化妆品生产、使用和保存的过程中，会受到细菌的污染使产品出现异味和改变外观，为了抑制细菌的滋生和繁殖，必须在生产的过程中加入适量的防腐剂。过量的防腐剂对人体是有一定的伤害的，如苯氧乙醇在中等浓度下是有毒的，会对大脑和神经系统产生影响。欧盟化妆品 (Regulation(EC)1223/2009) 及《化妆品安全技术规范》2015 版中严格规定可在化妆品中使用的

防腐剂种类及使用限量，并提供了部分防腐剂的检测方法。

2021 年 2 月国家药品监督管理局组织起草了《化妆品中防腐剂检测方法》，其中部分化合物采用气相色谱法或气相色谱质谱联用法检测，相比于《化妆品安全技术规范》2015 版中防腐剂检测方法，检出限更低，且检测防腐剂种类更多。本文参考此标准方法进行实验，结果表明检出限、线性、重复性等满足标准相关要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱：InertCap Pure Wax, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_80 $^{\circ}\text{C}$  \_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_230 $^{\circ}\text{C}$  (1 min) \_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_260 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样量：1  $\mu\text{L}$

载气控制模式：恒流

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱流量：1 mL/min)

接口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

分流比：5:1

采集模式：SIM，具体采集参数见表 1。

### 1.3 样品前处理

准确称取 1.0 g 样品至 15 mL 离心管中，加入 10 mL 甲醇，涡旋 1 min，超声 20 min，10000 r/min 离心 5 min，上清液经滤膜过滤后，GCMS 检测。

## ■ 结果讨论

### 2.1 标准溶液色谱图

19种防腐剂标准溶液色谱图如图1所示，质量色谱图如图2所示。

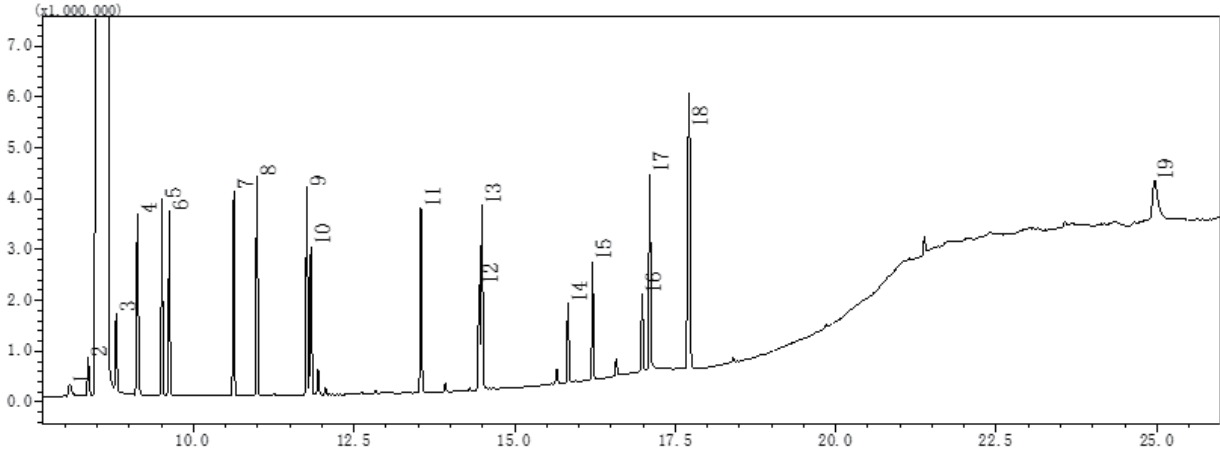
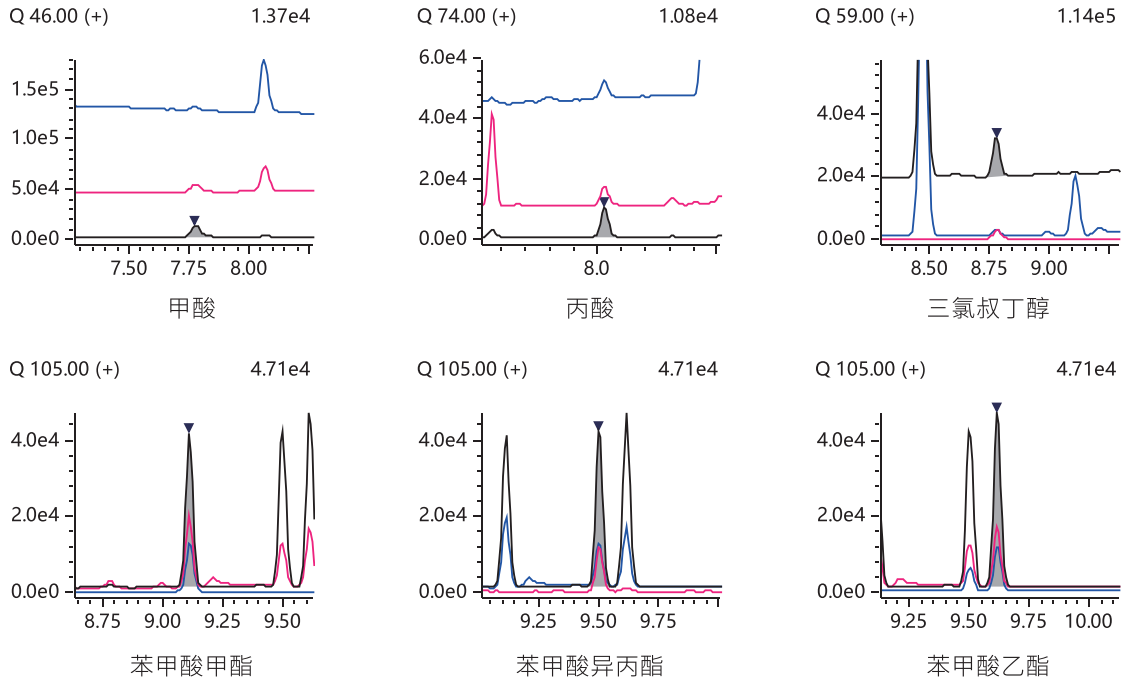


图1 19种防腐剂标准溶液色谱图



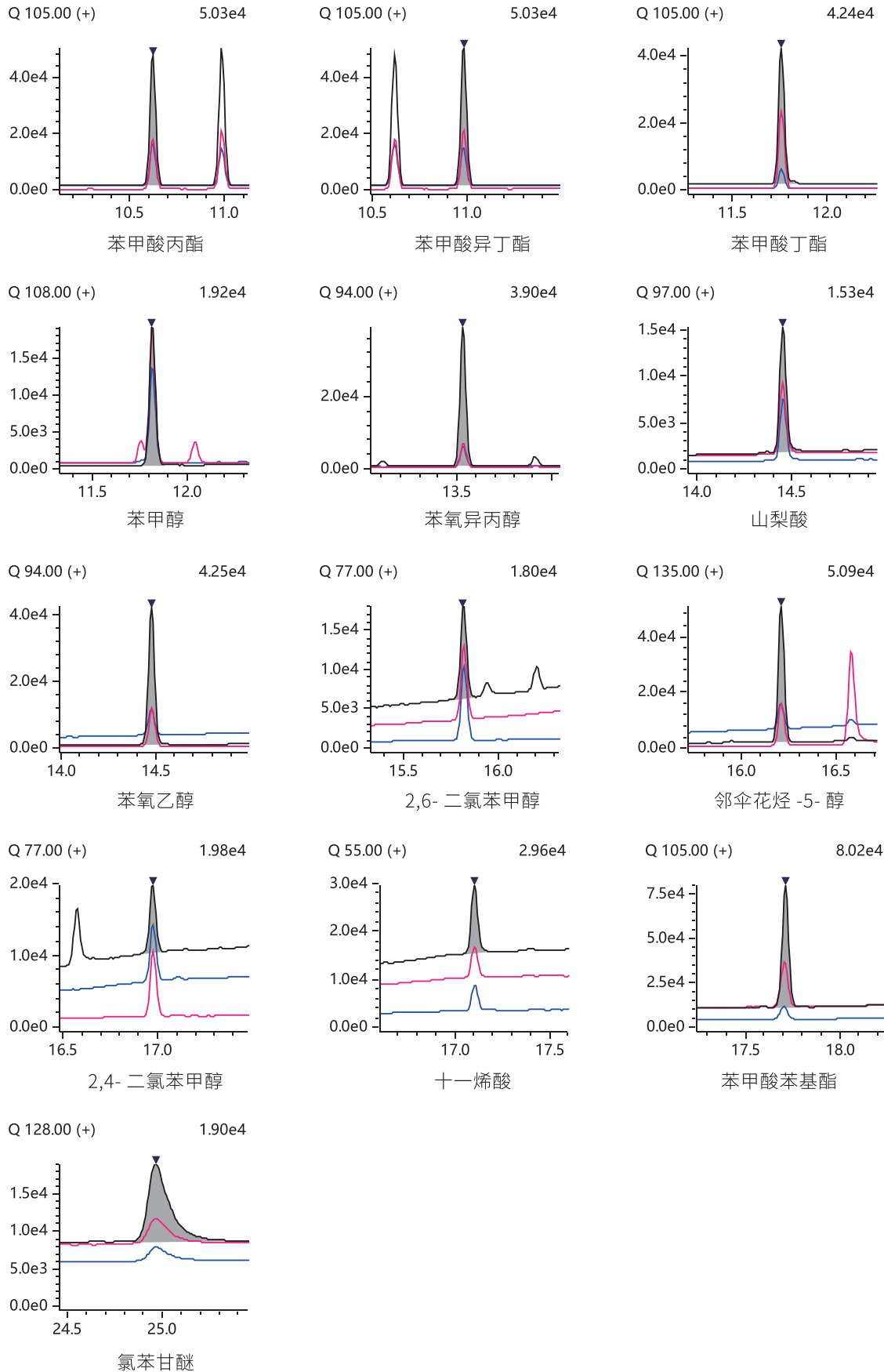


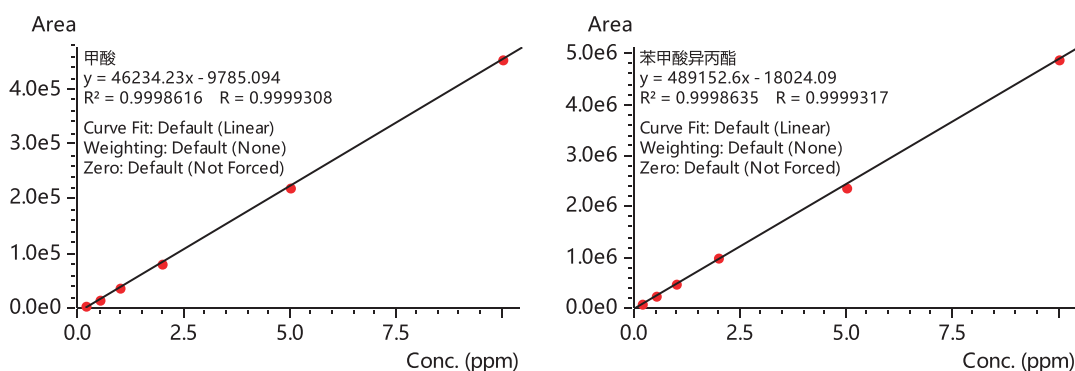
图 2 19 种防腐剂质量色谱图 (0.2 μg/mL, 甲酸浓度为 1 μg/mL)

表 1 化合物信息

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)
1	甲酸	64-18-6	8.065	46	45, 44
2	丙酸	79-09-4	8.066	74	73, 45
3	三氯叔丁醇	6001-64-5	8.818	125	125, 77
4	苯甲酸甲酯	93-58-3	9.152	105	77, 136
5	苯甲酸异丙酯	939-48-0	9.550	105	123, 77
6	苯甲酸乙酯	93-89-9	9.663	105	77, 122
7	苯甲酸丙酯	2315-68-6	10.681	105	123, 77
8	苯甲酸异丁酯	120-50-3	11.052	105	123, 77
9	苯甲酸丁酯	136-60-7	11.830	105	123, 122
10	苯甲醇	100-51-6	11.869	108	79, 107
11	苯氧异丙醇	770-35-4	13.601	94	152, 108
12	山梨酸	110-44-1	14.541	97	67, 112
13	苯氧乙醇	122-99-6	14.55	94	138, 77
14	2,6- 二氯苯甲醇	15258-73-8	15.902	77	113, 141
15	邻伞花烃 -5- 醇	39660-61-2	16.291	135	150, 91
16	2,4- 二氯苯甲醇	1777-82-8	17.064	77	141, 113
17	十一烯酸	112-38-9	17.212	55	69, 96
18	苯甲酸苯基酯	93-99-2	17.830	105	77, 51
19	氯苯甘醚	104-29-0	25.181	130	130, 202

## 2.2 校准曲线和检出限

以甲醇为溶剂，配制 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液，分析后得到各化合物标准曲线如图 3 所示，线性相关系数大于 0.999，根据 0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液信噪比计算仪器检出限，具体线性相关系数及仪器检出限如表 2 所示。



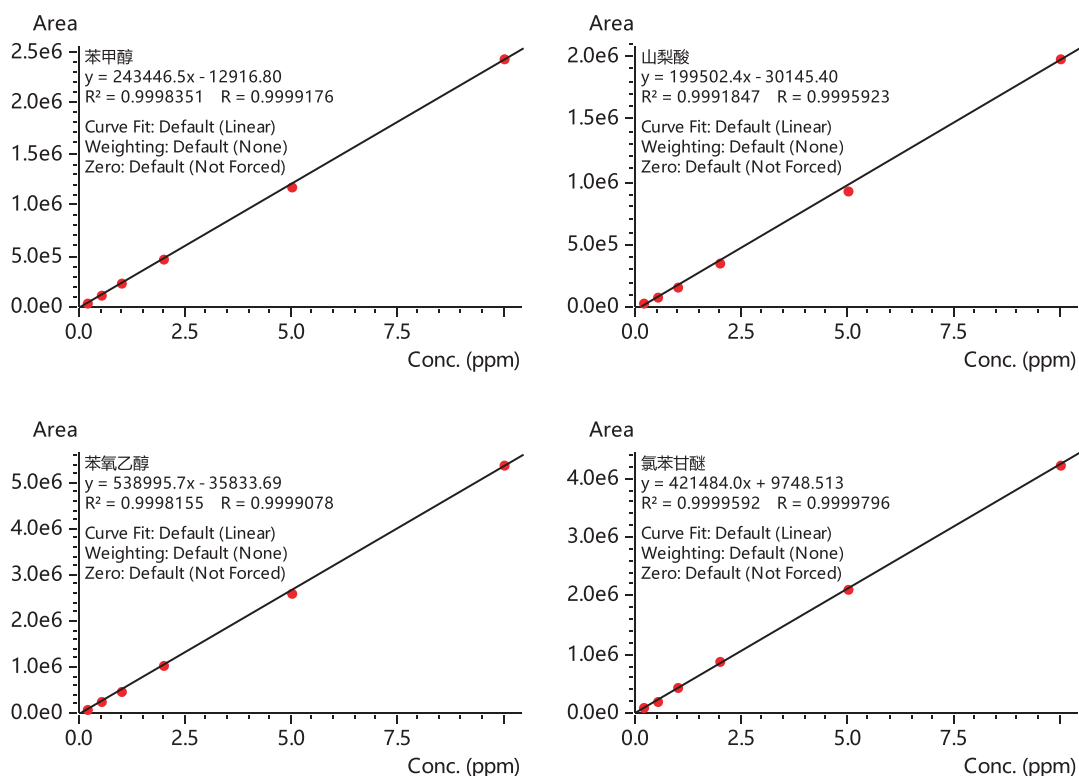


图 3 部分化合物标准曲线

表 2 线性相关系数和仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	仪器检出限 (µg/mL)
1	甲酸	0.9998	0.030
2	丙酸	0.9999	0.002
3	三氯叔丁醇	0.9999	0.029
4	苯甲酸甲酯	0.9999	0.0012
5	苯甲酸异丙酯	0.9998	0.0011
6	苯甲酸乙酯	0.9999	0.0009
7	苯甲酸丙酯	0.9999	0.0007
8	苯甲酸异丁酯	0.9999	0.0007
9	苯甲酸丁酯	0.9999	0.0011
10	苯甲醇	0.9998	0.0018
11	苯氧异丙醇	0.9998	0.0009
12	山梨酸	0.9991	0.0041
13	苯氧乙醇	0.9998	0.0004
14	2,6- 二氯苯甲醇	0.9999	0.023
15	邻伞花烃 -5- 醇	0.9999	0.0021
16	2,4- 二氯苯甲醇	0.9999	0.015
17	十一烯酸	0.9997	0.011
18	苯甲酸苯基酯	0.9999	0.0016
19	氯苯甘醚	0.9999	0.0065

### 2.3 重复性结果

取浓度为 0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液，重复分析 6 次，考察仪器重复性，具体结果见表 3。

表 3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	甲酸	6517	7544	7704	6670	7127	7055	6.57
2	丙酸	21806	22303	21007	22383	22955	23924	4.44
3	三氯叔丁醇	27437	28584	27742	28673	29699	32656	6.52
4	苯甲酸甲酯	89940	89828	89742	92673	92364	96153	2.74
5	苯甲酸异丙酯	85098	89249	88821	91345	91285	95051	3.67
6	苯甲酸乙酯	96280	98709	100025	102471	101216	106248	3.38
7	苯甲酸丙酯	97511	100825	101428	103736	103809	109011	3.75
8	苯甲酸异丁酯	101299	106335	106615	108939	108266	113319	3.65
9	苯甲酸丁酯	87575	91226	91321	94478	93284	98020	3.8
10	苯甲醇	42580	44438	43616	45322	45442	46438	3.12
11	苯氧异丙醇	82672	85467	85705	88139	88480	93278	4.14
12	山梨酸	30811	32986	33403	31989	34946	36863	6.43
13	苯氧乙醇	94020	96488	97178	99995	100186	104891	3.82
14	2,6- 二氯苯甲醇	26519	27444	27673	27931	27638	29576	3.59
15	邻伞花烃 -5- 醇	110823	109750	110161	112911	113776	119165	3.11
16	2,4- 二氯苯甲醇	21267	22637	22233	22956	23307	24176	4.33
17	十一烯酸	37334	36232	34262	37704	36620	37450	3.47
18	苯甲酸苯基酯	161134	170092	170278	173876	173755	182273	4.00
19	氯苯甘醚	78763	82237	85721	87742	88106	92918	5.75

### 2.4 实际样品测试及加标回收率结果

取某面霜样品进行测定，样品中检出苯甲醇和山梨酸，色谱图如图 4 所示。对实际样品加标，加标浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{g}$ ，平行 3 次，样品中防腐剂浓度及加标回收率见表 4。

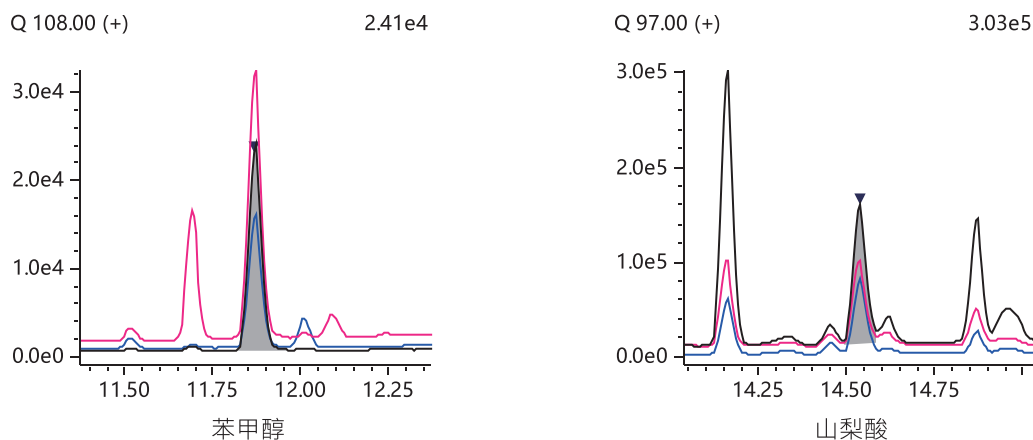


图 4 样品色谱图

表 4 样品和回收率测定结果

No.	化合物名	样品平均浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	加标后平均浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	甲酸	N.D.	18.5	92.3	2.9
2	丙酸	N.D.	22.0	110.1	4.5
3	三氯叔丁醇	N.D.	21.7	108.4	1.3
4	苯甲酸甲酯	N.D.	20.6	103.2	1.8
5	苯甲酸异丙酯	N.D.	20.3	101.3	1.6
6	苯甲酸乙酯	N.D.	20.2	101.2	1.6
7	苯甲酸丙酯	N.D.	21.9	109.7	1.8
8	苯甲酸异丁酯	N.D.	21.9	109.6	2.1
9	苯甲酸丁酯	N.D.	22.2	110.8	2.1
10	苯甲醇	5.2	24.5	96.5	2.7
11	苯氧异丙醇	N.D.	20.2	101.2	3.0
12	山梨酸	93.7	112.5	110.1	2.4
13	苯氧乙醇	N.D.	20.4	102.0	3.5
14	2,6-二氯苯甲醇	N.D.	21.7	108.6	4.0
15	邻伞花烃-5-醇	N.D.	15.6	76.1	3.1
16	2,4-二氯苯甲醇	N.D.	22.2	110.8	4.9
17	十一烯酸	N.D.	20.7	103.4	3.1
18	苯甲酸苯基酯	N.D.	20.5	102.3	4.7
19	氯苯甘醚	N.D.	16.7	83.3	4.1

备注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本文建立了岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪测定化妆品中 19 种防腐剂的方法。分析结果表明：在 0.2~10  $\mu\text{g/mL}$  标准曲线浓度范围内，线性相关系数均大于 0.999，线性良好。取浓度为 0.2  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差小于 7%，重复性良好。对面霜类化妆品进行检测并加标，加标浓度为 20  $\mu\text{g/g}$ ，加标回收率在 76~111% 之间，3 次加标实验相对标准偏差小于 5%。本方法参考国家药品监督管理局起草的《化妆品中防腐剂检测方法》，检出限、线性、重复性等满足标准相关要求，可以用于化妆品中防腐剂的测定。

岛津应用云

