

# GCMS 法测定化妆品中二甲基噁唑烷等限用防腐剂含量

## GCMS-535

**摘要：** 本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，参考相关国家标准，建立了化妆品中限用防腐剂二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷含量的检测方法。样品经四氢呋喃超声提取，采用 SIM 模式进行检测。在 2.5~100 mg/L 浓度范围内，各组分线性相关系数在 0.999 以上，线性良好。取浓度为 2.5 mg/L 的混合基质标准溶液，连续进样 5 次，峰面积的相对标准偏差小于 3.0%，重复性良好。在 50 mg/kg 的实际样品加标水平下，各组分的加标回收率在 88%-95%。本方法可为有效监控化妆品中二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷的含量。

**关键词：** 气质联用仪 二甲基噁唑烷 7-乙基双环噁唑烷 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷 化妆品

### 技术特点：

- ❖ 化妆品样品采用超声提取方法，前处理简单。
- ❖ 使用基质溶液配标，定量结果更为准确。

化妆品中添加防腐剂的作用是防止化妆品在生产、使用和存储过程中被微生物污染，发生腐败变质，并防止二次污染。但化妆品用防腐剂多为化学物质，由于大多数防腐剂对人体均有一定毒性，可能会导致皮肤刺激，过敏甚至致癌。所以防腐剂在化妆品中的应用受到一定限制，但使用不当，可能会导致皮肤刺激，过敏甚至致癌。

为了消费者的健康与利益，对人体有害的或者危害的物质在化妆品生产过程中均禁止或被限制使用，欧盟化妆品法规 (EC)No1223/2009 允许在欧盟使用的化妆品防腐剂有 56 种，我国《化妆品安全技术规范》（2015 年版）中允许在我国使用的化妆品防腐剂

有 51 种，并给出了限用条件。

化妆品的种类繁多，常见的检测方法有气相色谱法、气相色谱质谱联用法和高效液相色谱法等。

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，参照《GB/T 39993-2021 化妆品中限用防腐剂二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷的测定》标准，建立了化妆品中二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷的检测方法，该方法前处理简单、快速，可有效监控化妆品中二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷的含量。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

|         |   |
|---------|---|
| 色谱柱：    | SH-I-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm                    |
| 柱温程序：   | 65°C (6 min)_10°C /min_200°C _15°C /min_280°C (5 min) |
| 进样口温度：  | 220°C   |
| 载气控制方式： | 恒线速度  |
| 线速度：    | 36.6 cm/s   |
| 进样方式：   | 不分流进样   |
| 进样量：    | 1 μL  |
| 离子化方式：  | EI  |
| 离子源温度：  | 230°C   |
| 接口温度：   | 280°C   |
| 检测器电压：  | 调谐电压 +0.1 kV  |
| 采集模式：   | SIM, 离子信息见表 1   |

## ■ 样品前处理

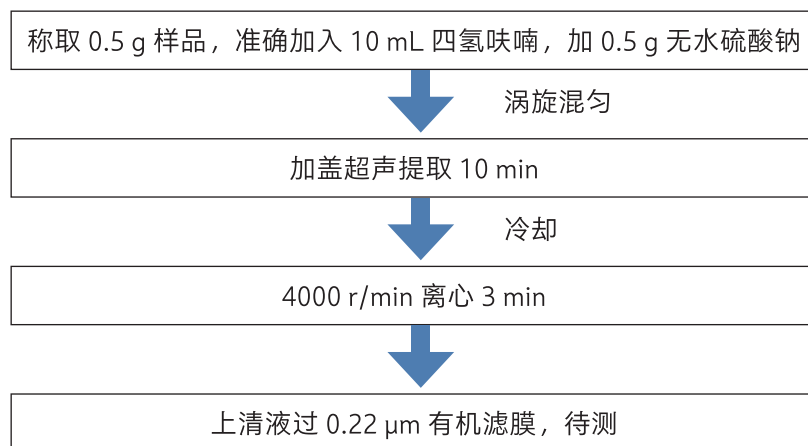


图 1 前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品色谱图

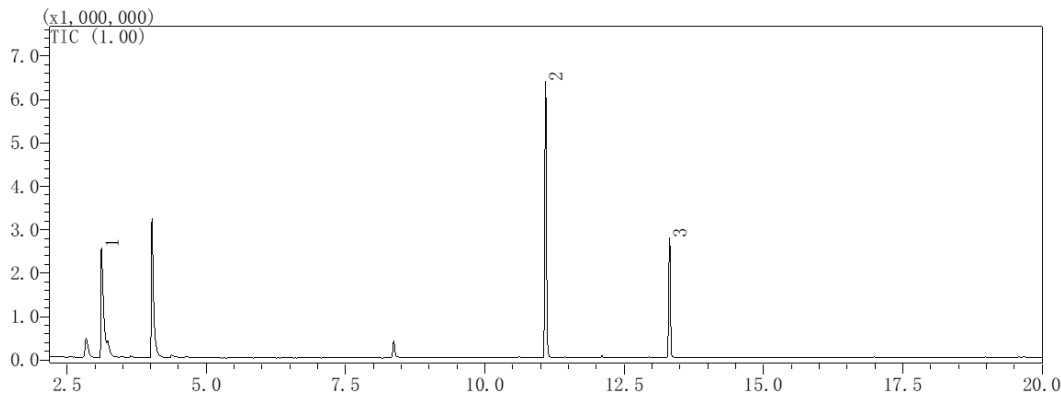


图 2 3 种防腐剂色谱图

表 1 3 种防腐剂信息

| No. | 中文名称             | 英文名称                        | CAS 号      | 保留时间 (min) | 定量离子 (m/z) | 定性离子 (m/z) |
|-----|------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 1   | 二甲基噁唑烷           | 4,4-dimethyl                | 51200-87-4 | 3.075      | 71         | 86、58、70   |
| 2   | 7-乙基双环噁唑烷        | 7-ethylbicycloox azolidine  | 7747-35-5  | 11.029     | 113        | 143、55、83  |
| 3   | 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷 | 5-Bromo-5-nitro-1,3-dioxane | 30007-47-7 | 13.246     | 135        | 137、107、85 |

### 3.2 标准曲线

用化妆品空白基质配制浓度为 2.5、5、10、20、50 和 100 mg/L 3 种防腐剂混合标准系列，取 1  $\mu$ L 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，标准曲线及质量色谱图如下所示。各化合物标准曲线线性相关系数见表 2。

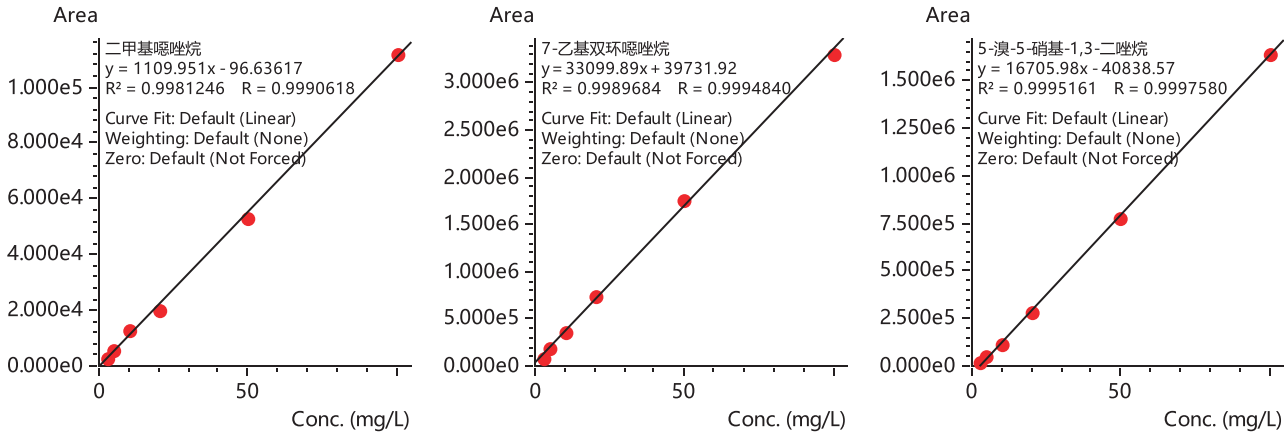


图3 3种防腐剂标准曲线

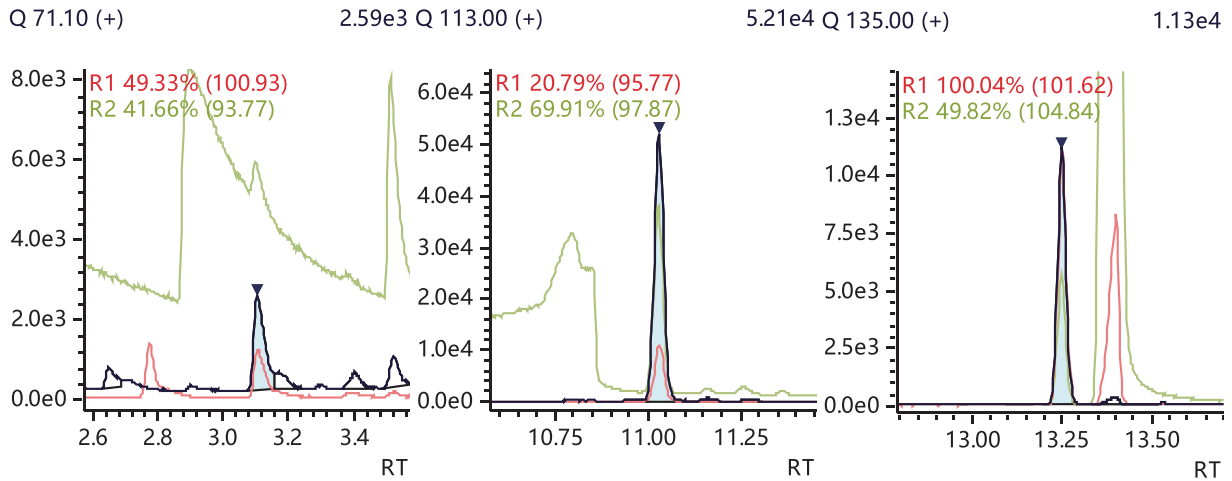


图4 3种防腐剂质量色谱图 (2.5 mg/L 基质标)

表2 二甲基噁唑烷等3种防腐剂标准曲线相关系数、仪器检出限、重复性及回收率结果

| No. | 化合物名称            | 相关系数 (R) | 检出限 (mg/L) | 峰面积 RSD (% , n=5) | 回收率结果 (%) |
|-----|------------------|----------|------------|-------------------|-----------|
| 1   | 二甲基噁唑烷           | 0.9991   | 0.326      | 2.7               | 88.1      |
| 2   | 7-乙基双环噁唑烷        | 0.9995   | 0.004      | 0.9               | 94.3      |
| 3   | 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷 | 0.9998   | 0.021      | 1.2               | 94.7      |

### 3.3 重复性测试及检出限

根据 2.5 mg/L 混合基质标准溶液的数据，计算二甲基噁唑烷等 3 种防腐剂的仪器检出限（3 倍噪声计算），取 2.5 mg/L 混合基质标准溶液连续 5 次进样，考察重复性，具体结果见表 2。

### 3.4 样品测试

称取 0.5 g 某市售化妆水样品测试，该样品色谱图如下，样品未检测出上述 3 种防腐剂。

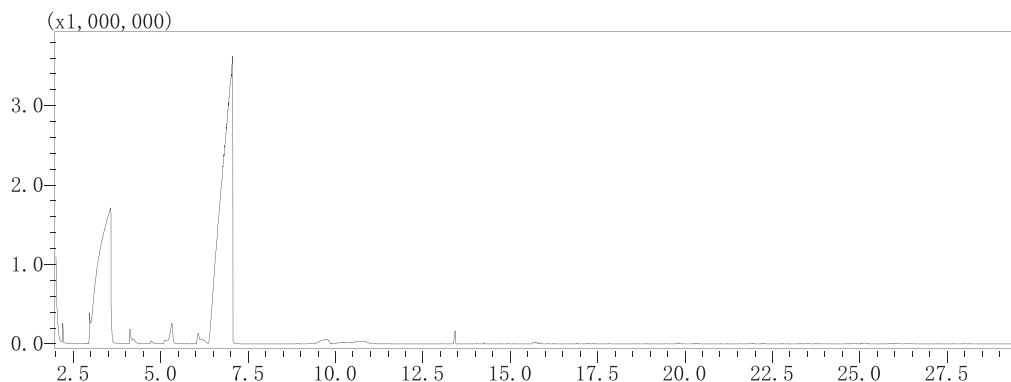


图5 实际样品色谱图

### 3.5 加标回收实验

称取 0.5 g 化妆水空白样品，在该样品中添加适量的二甲基噁唑烷等 3 种防腐剂的混合标准溶液，添加浓度为 50 mg/kg，按上述前处理步骤进行处理，取 1  $\mu$ L 进样，考察方法的回收率，添加回收结果如表 2 所示。

### ■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，参考国家标准，建立了化妆品中二甲基噁唑烷等 3 种防腐剂的检测方法。在 2.5~100 mg/L 浓度范围内，二甲基噁唑烷等 3 种防腐剂的标准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.999 以上，方法回收率在 88 ~ 95% 之间，取浓度为 2.5 mg/L 混合基质标准溶液连续 5 次进样，各化合物峰面积相对标准偏差均小于 3.0%，精密度良好。本方法能够有效的测定化妆品中二甲基噁唑烷等 3 种防腐剂的含量。

岛津应用云

