

顶空 - 气相色谱质谱法测定化妆品中 37 种挥发性有机溶剂

GCMS-302

摘要: 本文利用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪, 建立了化妆品中 37 种挥发性有机溶剂的测定方法。在 0.005 mg/L~20 mg/L 浓度范围内, 校准曲线线性良好, 相关系数大部分在 0.999 以上, 对空白样品进行 5 次加标回收实验, 方法回收率在 68.9 ~ 127.0% 之间, 相对标准偏差均小于 6.0%, 精密度良好, 均能满足日常检测的要求。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 化妆品 有机溶剂

化妆品在生产过程中, 通常会加入一些有机溶剂, 用于溶解和分散香精、杀菌防腐剂、油脂、表面活性剂、营养剂及颜料等组分, 以提高产品的性能; 另外, 化妆品原料提取过程中也会带来不同程度的挥发性有机溶剂的残留。化妆品中使用的这些有机溶剂多数是有毒的, 尤其对于像苯、甲苯、二甲苯等芳香族有机溶剂而言, 其毒性较高, 严重可致癌; 即使是常用的有机溶剂, 如乙酸乙酯、丙酮、丁醇等若长期接触和使用, 亦会对人体产生毒害。

2015 版《化妆品卫生规范》中规定苯、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷类、二氯乙烯类、四氯乙烯等有机溶剂禁止用于化妆品生产; 二氯甲烷是限用的; 而其它一些有毒溶剂, 如甲苯、乙苯等则没有表明禁用或

限用。目前, 欧洲、日本、美国及中国均无化妆品中有机溶剂的标准检验方法。化妆品生产过程中违规使用有机溶剂的现象, 层出不穷, 一次成品中可能含有的溶剂种类繁多, 现有针对具体目标分析物的检测方法往往不能满足实际检测需求。因此建立一种快速有效的检测化妆品中挥发性有机溶剂的含量, 对于维护消费者的健康和权益具有重要的意义。

本文采用顶空 / 气相色谱质谱联用仪, 利用 37 种挥发性有机溶剂数据库, 只需分析一针正构烷烃, 无需分析标准样品, 即可快速的创建化妆品中 37 种挥发性有机物的分析方法, 方法简单方便, 能够有效的监控化妆品中挥发性有机溶剂。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪

HS-20 顶空仪

1.2 分析条件

HS-20 条件:

平衡温度: 60°C

定量环温度: 100°C

传输线温度: 120°C

平衡时间: 30 min

进样时间: 1 min

GCMS 条件:

色谱柱: VF-1301MS, 30 m × 0.25 mm × 1.0 μm

柱温程序: 30°C (10 min) _5°C /min_100°C
_30°C /min_220°C (5 min)

进样方式: 分流

分流比: 50:1

离子源温度: 230°C

色谱质谱接口温度: 250°C

采集模式: SIM 采集模式。

各组分选择离子见表 1。

■ 样品前处理

准确称取 1.0 g 的样品于 100 mL 的容量瓶中，加水分散并定容至刻度，涡旋 1 min，取 10 mL 样品溶液于 20 mL 顶空瓶中，加入 1 g NaCl（顶空瓶和 NaCl 均在马弗炉 550°C 下烘烤过夜），加盖密封尽快测定。

■ 结果与讨论

3.1 37 种挥发性有机溶剂分析方法创建流程

称取适量 C5、C6、C7、C8、C9、C10 和 C11 正构烷烃标准品，用甲醇溶剂并稀释至 10000 mg/L 作为储备液，取适量 C5-C11 正构烷烃混合储备液，用甲醇稀释至 10 mg/L。取 1 μL 进行 GCMS 分析，调整 C5-C11 的出峰时间，利用数据库创建 37 种挥发性有机物的分析方法。37 种挥发性有机溶剂数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 1、图 2 所示。



系列号	类型	测定模式	ISTD Group	Level1浓度 (IS)	方法号	组分名称 (C)	保留指数 1
1	Target	SIM		0	1	乙醇	510
2	Target	SIM		0	1	乙醚	512
3	Target	SIM		0	1	丙酮	529
4	Target	SIM		0	1	甲酸乙酯	538

图 1 37 种挥发性有机溶剂数据库方法创建界面

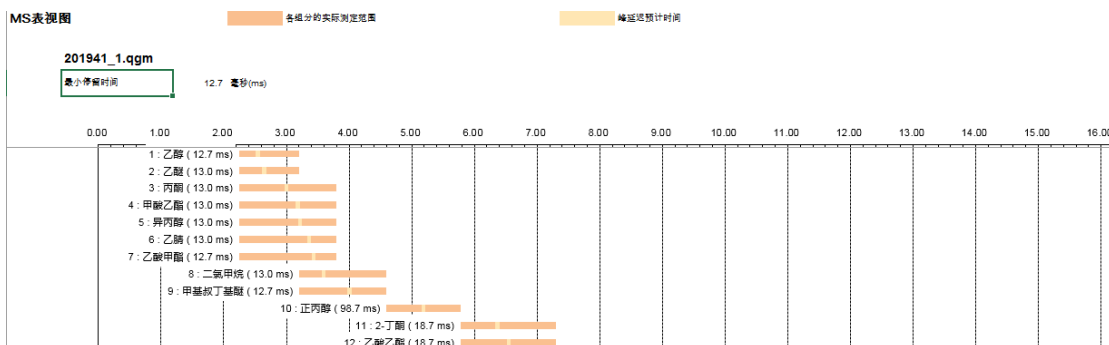


图 2 37 种挥发性有机溶剂数据库方法创建完成界面

3.2 标准溶液色谱图

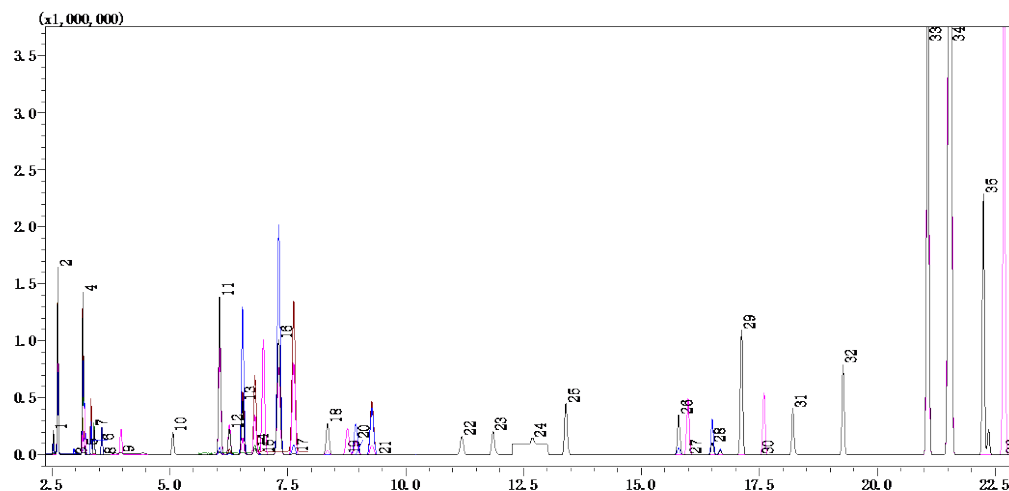


图 3 37 种溶剂标准溶液色谱图

表 1 化合物的中英文名称、CAS 号、保留时间及选择离子

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙醇	Ethanol	64-17-5	2.543	45	31、46
2	乙醚	Diethyl ether	69-29-7	2.636	59	74、41
3	丙酮	Acetone	67-64-1	2.980	43	58、42
4	甲酸乙酯	Ethyl formate	109-94-4	3.169	31	45
5	异丙醇	Isopropyl alcohol	67-63-0	3.207	45	43、41
6	乙腈	Acetonitrile	75-05-8	3.343	41	40、39
7	乙酸甲酯	Methyl acetate	79-20-9	3.404	43	74、59
8	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	3.573	84	49、86
9	甲基叔丁基醚	Tert-Butyl methyl ether	1634-04-4	3.982	73	41、57
10	正丙醇	1-Propanol	71-23-8	5.086	31	42、59
11	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	6.080	43	72、29
12	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	6.288	43	70、45
13	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	6.568	42	41、71
14	仲丁醇	2-Butanol	78-92-2	6.833	45	59、41
15	氯仿	Chloroform	67-66-3	7.01	83	85、47
16	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	7.337	56	84、41
17	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	7.654	117	119
18	苯	Benzene	71-43-2	8.377	78	77、52
19	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	8.799	62	27、49
20	异丁醇	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	8.982	43	41、42
21	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4	9.321	43	61、87
22	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	11.225	130	132、95

23	正丁醇	1-Butanol	71-36-3	11.892	56	41、43
24	二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1	12.725	88	28、58
25	乙酸丙酯	Propyl acetate	109-60-4	13.431	43	61、73
26	4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	15.82	43	58、57
27	甲苯	Toluene	108-88-3	16.019	91	92、65
28	异戊醇	3-Methyl-1-butanol	123-51-3	16.534	55	42、41
29	乙酸异丁酯	Isobutyl acetate	110-19-0	17.152	43	56、73
30	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	17.629	166	164、129
31	正戊醇	1-Pentanol	71-41-0	18.24	55	42、41
32	乙酸丁酯	Butyl acetate	123-86-4	19.301	43	56、41
33	乙基苯	ethylbenzene	100-41-4	21.093	91	106、65
34	对二甲苯	P-Xylene	100-41-4	21.544	91	106、105
34	间二甲苯	m-Xylene	106-42-3			
35	乙酸异戊酯	Isoamyl acetate	108-38-3	22.266	43	70、55
36	邻二甲苯	o-Xylene	123-92-2	22.702	91	106、105

3.3 标准曲线

分别配制浓度为 s 、 $2s$ 、 $4s$ 、 $10s$ 、 $20s$ 、 $40s$ $\mu\text{g/mL}$ (s 为最低浓度, 各组分最低浓度详见表 2) 的标准溶液, 以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线, 37 种有机溶剂的标准曲线如图 4 所示, 各组分标准曲线的线性方程及相关系数 (r) 如表 2 所示。根据 0.1 mg/L 标样数据, 以 3 倍信噪比计算 37 种溶剂的检出限, 计算结果如表 2 所示。

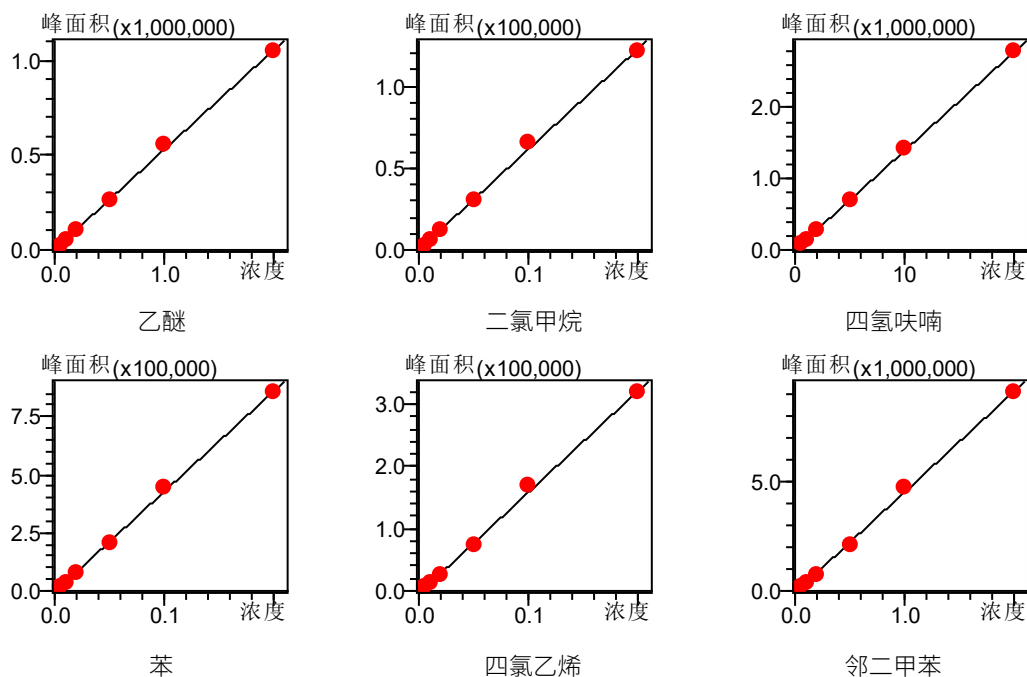


图 5 部分挥发性有机溶剂标准曲线

表 2. 37 种挥发性有机溶剂标准曲线相关系数 (r)、检出限 (LOD)

No.	化合物名称	浓度范围 (μg/mL)	相关系数 (r)	检出限 (mg/kg)	No.	化合物名称	浓度范围 (μg/mL)	相关系数 (r)	检出限 (mg/kg)
1	乙醇	0.5-20	0.9994	3.819	19	1,2- 二氯乙烷	0.005-0.2	0.9993	0.021
2	乙醚	0.05-2	0.9994	0.014	20	异丁醇	0.5-20	0.9999	0.593
3	丙酮	0.005-0.2	0.9988	0.342	21	乙酸异丙酯	0.05-2	0.9995	0.043
4	甲酸乙酯	0.5-20	0.9980	0.008	22	三氯乙烯	0.005-0.2	0.9991	0.006
5	异丙醇	0.5-20	0.9991	0.016	23	正丁醇	0.5-20	0.9999	0.618
6	乙腈	0.5-20	0.9999	0.645	24	二氧六环	0.5-20	0.9999	1.159
7	乙酸甲酯	0.05-2	0.9999	0.129	25	乙酸丙酯	0.05-2	0.9999	0.030
8	二氯甲烷	0.005-0.2	0.9990	0.005	26	4- 甲基 -2- 戊酮	0.05-2	0.9999	0.331
9	甲基叔丁基醚	0.005-0.2	0.9995	0.150	27	甲苯	0.005-0.2	0.9993	0.004
10	正丙醇	0.5-20	0.9999	0.650	28	异戊醇	0.5-20	0.9999	0.884
11	2- 丁酮	0.5-20	0.9999	0.090	29	乙酸异丁酯	0.05-2	0.9997	0.015
12	乙酸乙酯	0.05-2	0.9999	0.099	30	四氯乙烯	0.005-0.2	0.9991	0.008
13	四氢呋喃	0.5-20	0.9999	0.756	31	正戊醇	0.5-20	0.9999	0.241
14	仲丁醇	0.5-20	0.9999	0.281	32	乙酸丁酯	0.05-2	0.9998	0.004
15	氯仿	0.005-0.2	0.9991	0.005	33	乙基苯	0.05-2	0.9993	0.088
16	环己烷	0.05-2	0.9916	0.018	34	对 / 间二甲苯	0.1-4	0.9993	0.143
17	四氯化碳	0.05-2	0.9990	0.030	35	乙酸异戊酯	0.05-2	0.9997	0.006
18	苯	0.005-0.2	0.9995	0.004	36	邻二甲苯	0.05-2	0.9995	0.005

3.4 样品加标回收及重复性

平行取 5 份化妆品空白样品，置于 100 mL 的容量瓶中，分别往这 5 份样品中添加适量的标准样品，添加浓度在 5-500 mg/kg 之间，按上述前处理步骤进行处理，取 1 mL 气体进样，考察方法的回收率，样品添加回收结果及重复性如表 3 所。

表 3 添加回收及重复性结果 (n=5)

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)	No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	乙醇	87.8	2.9	19	1,2- 二氯乙烷	81.9	2.4
2	乙醚	78.7	4.0	20	异丁醇	83.6	2.4
3	丙酮	83.6	6.0	21	乙酸异丙酯	83.7	2.4
4	甲酸乙酯	89.5	3.6	22	三氯乙烯	75.5	3.2
5	异丙醇	73.2	5.7	23	正丁醇	81.8	2.6
6	乙腈	83.1	2.4	24	二氧六环	84.1	2.6
7	乙酸甲酯	77.4	2.9	25	乙酸丙酯	93.4	3.1
8	二氯甲烷	80.0	2.6	26	4- 甲基 -2- 戊酮	72.4	3.5
9	甲基叔丁基醚	79.1	3.9	27	甲苯	72.3	3.6
10	正丙醇	93.0	2.6	28	异戊醇	73.4	2.6

11	2-丁酮	80.4	2.7	29	乙酸异丁酯	78.8	3.1
12	乙酸乙酯	75.8	3.2	30	四氯乙烯	69.4	3.3
13	四氢呋喃	78.2	3.2	31	正戊醇	78.5	3.2
14	仲丁醇	84.1	2.0	32	乙酸丁酯	79.4	3.0
15	氯仿	83.1	3.3	33	乙基苯	69.3	3.3
16	环己烷	126.5	2.5	34	对 / 间二甲苯	75.2	2.9
17	四氯化碳	107.9	4.0	35	乙酸异戊酯	69.2	3.9
18	苯	81.9	2.9	36	邻二甲苯	73.4	2.7

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪与数据库, 快速的建立了化妆品中 37 种挥发性有机溶剂的测定方法。在 0.005 mg/L~20 mg/L 浓度范围内各组分校准曲线线性良好, 线性相关系数大部分在 0.999 以上, 方法回收率在 68.9 ~ 127.0% 之间, 平行 5 次添加回收的相对标准偏差均小于 6.0%, 精密度良好。本方法操作简单, 可有效地检测化妆品中 37 种挥发性有机溶剂的含量。