

# GCMS 法检测淋洗类化妆品中 3 种环状甲基硅氧烷

## GCMS-287

**摘要：**本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了一种淋洗类化妆品中八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和十二甲基环六硅氧烷含量的测定方法。在 0.01~1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，仪器检出限在 0.17~0.48  $\mu\text{g}/\text{L}$  之间。0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5%。2.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.17%~102.67%；20.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.33%~101.00%。该方法简单方便，能够有效地检测淋洗类化妆品中 3 种环状甲基硅氧烷的含量。

**关键词：**气相色谱 - 质谱联用仪 环状甲基硅氧烷 淋洗类化妆品

有机硅化合物被广泛应用于个人护理产品中，其中甲基硅氧烷是有机硅产品的主要原料，其中具有环境持久性、生物富集性、易挥发性和生物毒性的挥发性甲基硅氧烷 (VMS) 最受关注。其中具有较高商业价值的是环状挥发性甲基硅氧烷 (cVMS) 并且被大量用于个人护理产品，主要包括八甲基环四硅氧烷 (Octamethyl cyclotetrasiloxane, 以下简称 D4)；十甲基环五硅氧烷 (Decamethyl cyclopentasiloxane, 以下简称 D5)；十二甲基环六硅氧烷 (Dodecamethyl cyclopentasiloxane, 以下简称 D6)。

2018 年 1 月 11 日，欧盟公布欧盟委员会 (EU) 2018/35 号修订案，正式对 (EC) No 1907/2006 (即 REACH 法规) 附录 XVII 进行修订，新增第 70 项限制物质，规定了淋洗类化妆品中 D4 和 D5 的含量须小于 0.1%。该法规已于法规发布后 20 天，即 1 月 31 日起生效。

本文建立了一套快速、准确检测淋洗类化妆品中 D4、D5 和 D6 含量的方法，该方法抗基质干扰能力强，检出限低，重现性好，回收率高，可以用于检测市售淋洗类化妆品中 D4、D5 和 D6 的含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序：60  $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240  $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300  $^{\circ}\text{C}$  (3 min)

进样口温度：260  $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：40.0 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子源温度：200  $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：280  $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1

### 1.3 样品前处理

准确称取 1 g 样品于离心管中，加入 10 mL 正己烷、2 mL 去离子水，于 50  $^{\circ}\text{C}$  下超声加速溶解 5 min。待样品溶解后于 3000 r/min 离心 5 min，取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜待 GCMS 分析。

## 结果与讨论

### 2.1 3种环状甲基硅氧烷标准溶液谱图

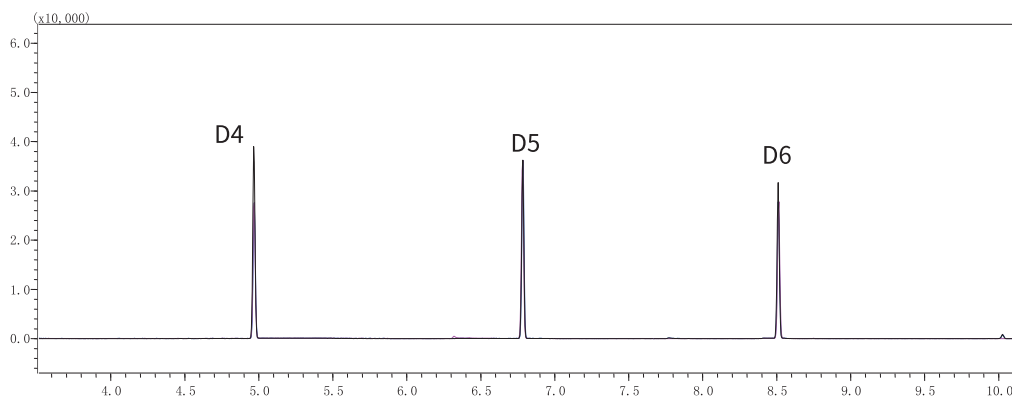


图1 3种环状甲基硅氧烷标准溶液TIC图 (0.1 $\mu$ g/mL)

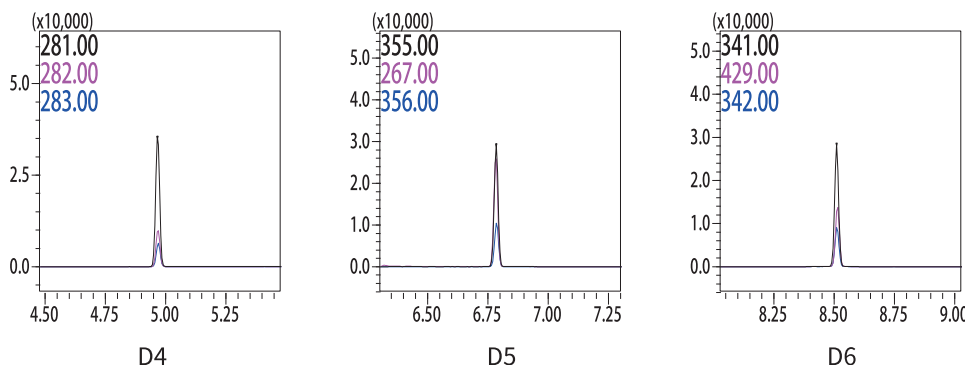


图2 3种环状甲基硅氧烷标准溶液质量色谱图 (0.1  $\mu$ g/mL)

表1 环状甲基硅氧烷各组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS号	保留时间	定量离子	定性离子
1	八甲基环四 硅氧烷	Octamethyl Cyclotetrasiloxane	556-67-2	4.969	281	282,283
2	十甲基环五 硅氧烷	Decamethyl Cyclopentasiloxane	541-02-6	6.784	355	267,356
3	十二甲基环 六硅氧烷	Dodecamethyl Cyclopentasiloxane	540-97-6	8.512	341	429,342

### 2.2 标准曲线和检出限

分别配制 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0  $\mu$ g/mL 的 3 种环状甲基硅氧烷混合标准溶液，取 1  $\mu$ L 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.01  $\mu$ g/mL 标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算 3 种环状甲基硅氧烷仪器检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

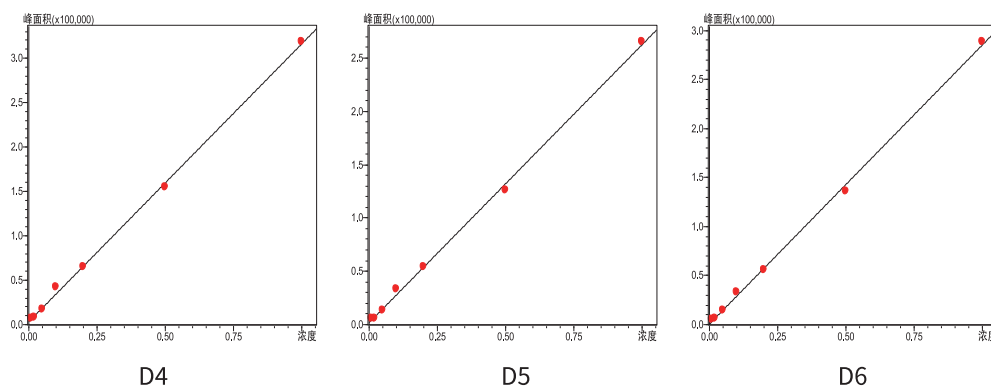


图3 3种环状甲基硅氧烷标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	回归方程	相关系数(R)	检出限 (μg/L)
1	D4	$Y = 312868.7X + 3243.416$	0.9993	0.26
2	D5	$Y = 260645.4X + 1817.652$	0.9992	0.17
3	D6	$Y = 260645.4X + 1817.652$	0.9994	0.48

### 2.3 重复性实验

取 0.2 μg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表3 3种环状甲基硅氧烷重复性结果

ID	组分名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD(%)
1	D4	72215	68508	71224	69317	69317	69083	2.06
2	D5	57801	55249	57325	54899	54973	56496	2.25
3	D6	67331	60781	64134	61072	59236	61023	4.74

### 2.4 加标回收率

使用十二烷基苯磺酸钠、甘油和去离子水配制成性状类似淋洗类化妆品的空白基质。将空白样品分别进行 2.0 mg/kg 和 20.0 mg/kg 浓度加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份样品考察回收率和 RSD，具体结果如下：2.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.17%~102.67%，RSD 为 5.67%-7.91%；20.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.33%-101.00%，RSD 为 3.00%-4.18%，数据表明该方法回收率高，重现性好。

表4 各组分添加回收率结果

ID	组分名称	添加水平 (2.0 mg/kg)		添加水平 (20.0 mg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	D4	102.67	7.06	100.33	3.00
2	D5	102.17	7.91	101.00	4.05
3	D6	97.17	5.67	97.33	4.18

## 2.5 样品测试结果

采用上文所述的前处理方法，分析了 6 个淋洗类化妆品样品，分别包括洗发水、护发素和沐浴液三种产品，结果如表 5 所示：

表5 淋洗类化妆品样品中D4、D5和D6含量 (mg/kg) 汇总

No.	组分名称	D4	D5	D6
1	品牌 A 洗发水	N.D	0.12	0.24
2	品牌 B 洗发水	N.D	N.D	N.D
3	品牌 C 洗发水	1.08	N.D	N.D
4	品牌 D 洗发水	3.23	N.D	0.11
5	品牌 D 护发素	2.89	0.29	0.34
6	品牌 D 沐浴液	N.D	N.D	N.D

N.D-未检出

## 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020NX 检测淋洗类化妆品中 3 种环状甲基硅氧烷，在 0.01-1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，仪器检出限在 0.17~0.48  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。2.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.17%~102.67%；20.0 mg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.33%-101.00%。该方法简单方便，能够有效的检测淋洗类化妆品中 3 种环状甲基硅氧烷的含量。