

顶空 -GCMS 法测定牙膏中二噁烷含量

GCMSMS-330

摘要： 本文使用岛津 HS-20 顶空进样器结合岛津 GCMS-TQ8050 NX 气质联用仪，建立了牙膏中二噁烷的检测方法。该方法参考国家药品监督管理局发布的《牙膏中二噁烷的检验方法》中测试条件与前处理方法，在 4~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，二噁烷线性关系良好，相关系数达到 0.9999 以上，仪器检出限为 0.086 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取浓度为 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的二噁烷标准品溶液，进行 6 次平行测试，测定二噁烷的峰面积相对标准偏差 (RSD) 小于 3%，浓度 2.0 mg/kg 添加回收实验中，回收率为 99.22%，相对标准偏差小于 4%。该方法简单方便，抗干扰能力强，灵敏度好，可用于牙膏中二噁烷含量测定。

关键词： 气质联用仪 顶空进样 牙膏 二噁烷

技术特点：

- ❖ 采用顶空进样结合 GCMS 法测定化妆品中二噁烷，样品无需前处理，操作简便且有效减少干扰。
- ❖ 使用同位素内标法定量，标准溶液无需基质匹配，配制简单，结果更为准确。

二噁烷，别名 1,4- 二氧六环，无色液体，稍有香味。二噁烷有毒，对皮肤、眼部和呼吸系统有刺激性，可能对肝、肾和神经系统造成损害，急性中毒时可能导致死亡，并可能有致癌性。二噁烷作为表面活性剂生产的副产物广泛存在于牙膏、洗发精、除臭剂、漱剂、化妆品等个人护理用品中。

根据 2007 年卫生部颁发的《化妆品卫生规范》要求，二噁烷属于化妆品中禁止作为生产原料添加的物质，澳大利亚卫生局对二噁烷的评估技术文件及推荐标准认为，除食品和药品外，在日常消费品中，

二噁烷的限值是 30 ppm。

2024 年 3 月国家药品监督管理局发布了《牙膏中二噁烷的检验方法》，此标准方法为新增的牙膏检验方法，并纳入《化妆品安全技术规范(2015 年版)》，自 2024 年 12 月 1 日起实施。本文参考此标准，采用岛津 HS-20 顶空进样器结合岛津 GCMS-TQ8050 NX 气质联用仪，建立了牙膏中二噁烷的检测方法。本方法简单方便，灵敏度高，重复性好，供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

HS-20 顶空进样器

1.2 顶空分析条件

恒温炉温度：70°C

样品瓶恒温时间：40 min

样品瓶加压压力：100 KPa

样品流路温度：150°C

传输线温度：200°C

进样量：1 mL

1.3 GCMS 分析条件

色谱柱：DB-5MS, 30 m×0.25 mm× 0.25 μm

柱温程序：40°C (6 min)_40°C /min_220°C (5 min)

进样方式：分流进样

分流比：20:1

离子源温度：280°C

色谱质谱接口温度：280°C

载气控制模式：恒线速度
 线速度：36.1 cm/sec
 色谱柱流量：1 mL/min

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV
 采集模式：SIM, 离子信息见表 1

■ 样品前处理

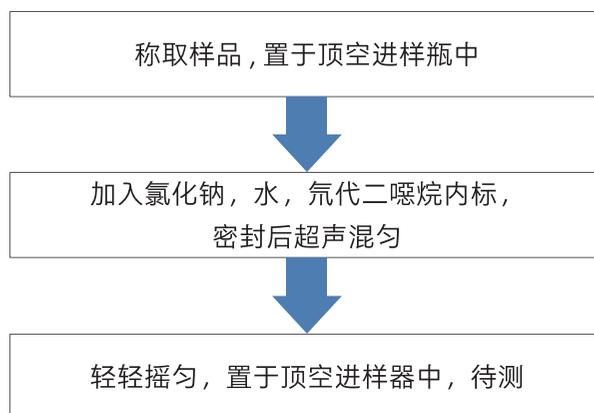


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 二噁烷标准溶液色谱图

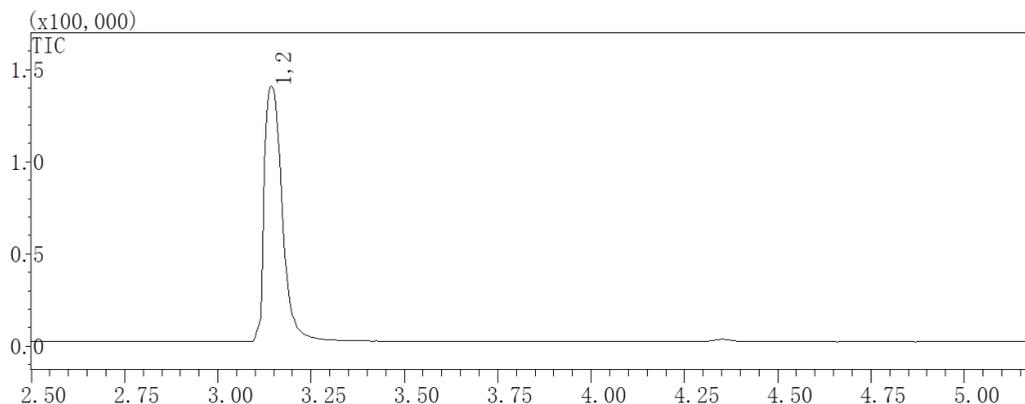


图 2 二噁烷和氘代二噁烷标准溶液 TIC 图 (50 µg/mL)

表 1 二噁烷和氘代二噁烷组分信息

No.	名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	氘代二噁烷	17647-74-4	3.119	96	64、46
2	二噁烷	123-91-1	3.151	88	58、43

3.2 标准曲线和检出限

向一系列顶空瓶中分别加入 1 g 氯化钠, 依次分别精密加入二噁烷标准系列溶液 1.0 mL, 再分别加入 9 mL 水, 密封后超声混匀, 制成每个顶空瓶中含有二噁烷 4 µg、10 µg、20 µg、50 µg、100 µg 的标准系列溶液 (其中内标

氘代二噁烷浓度均为 20 $\mu\text{g/mL}$)。采用顶空法进样,以目标组分与内标物浓度比值为横坐标,目标组分与内标物峰面积比值为纵坐标,拟合标准曲线,二噁烷标准曲线如图 4 所示,线性相关系数见表 2。二噁烷和氘代二噁烷的质量色谱图见图 3。以浓度为 4.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准品混合溶液进样分析,以 3 倍信噪比计算二噁烷仪器检出限,化合物线性相关系数及检出限如表 2 所示。

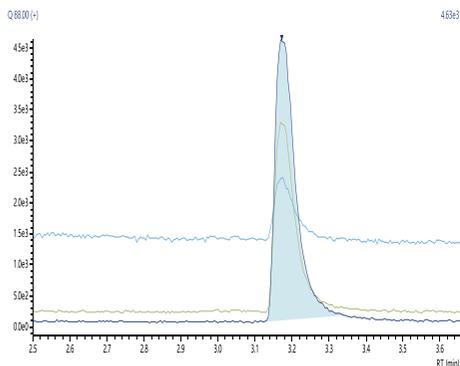


图 3 二噁烷质量色谱图 (4 $\mu\text{g/mL}$)

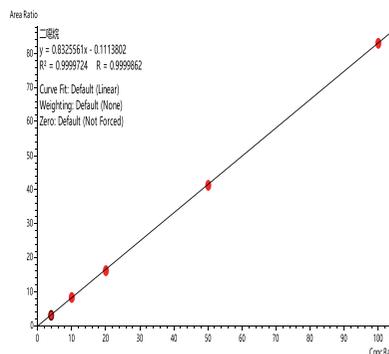


图 4 二噁烷标准曲线

表 2 二噁烷相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	二噁烷	0.99998	0.086

3.3 重复性实验

取浓度为 4.0 $\mu\text{g/mL}$ 二噁烷标准品溶液进行 6 次平行测试,考察仪器的重复性,结果见表 3。

表 3 二噁烷重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	
1	二噁烷	21780	21709	22313	21846	21068	20847	2.50

3.4 实际样品检测及添加回收结果

取某市售牙膏样品三份,按照文中所述前处理流程制备分析测定。样品中均未检测出二噁烷,样品测定结果见表 4。

取上述空白样品 6 份,进行 2.0 mg/kg 浓度加标实验,按照相同前处理方法处理后上机,平行 6 份样品考察回收率和相对标准偏差 (RSD),具体结果如下: 2.0 mg/kg 添加浓度的加标回收率在 99.22%, RSD 为 3.65%,样品加标回收率结果见表 4。

表 4 实际样品测定结果及回收率 (mg/kg)

化合物名称	样 1	样 2	样 3	2 mg/kg	
				平均回收率 (%)	RSD (%)
二噁烷	N.D.	N.D.	N.D.	99.22	3.65

■ 结论

本文采用岛津 HS-20 顶空进样器结合岛津 GCMS-TQ8050 NX 气质联用仪,建立了牙膏中二噁烷的检测方法。在 4~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内,二噁烷线性关系良好,相关系数达到 0.9999 以上,仪器检出限为 0.086 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取浓度为 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的二噁烷标准品溶液,进行 6 次平行测试,测定二噁烷的峰面积重复性 RSD 小于 3%。浓度 2.0 mg/kg 添加回收实验中,回收率为 99.22%,相对标准偏差 (RSD) 小于 4%。该方法简单方便,抗干扰能力强,灵敏度好,可用于牙膏中二噁烷含量测定。

岛津应用云

