

GC/GCMS 法测定化妆品中 5 种常用的保湿剂

GC-036

摘要：建立了气相色谱法检测化妆品中保湿剂(1,2-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇和甘油)的分析方法。试样用甲醇提取过滤后，取上清液直接注入气相色谱仪进行分析。采用程序升温，保留时间定性，外标法定量。并采用气相色谱-质谱联用法进行确证。应用该方法测定化妆品中保湿剂含量，回收率在 88%~98% 之间，方法操作简便快速，结果稳定可靠，可用于化妆品中保湿剂含量的质量控制。

关键词：气相色谱法 气相色谱-质谱联用法 化妆品 保湿剂

前言

津化妆品中常用的保湿剂主要有丁二醇、丙二醇、乙二醇、甘油等多元醇。虽然这些保湿剂具有良好的保湿效果，但过量使用会存在潜在的危险。研究表明，高浓度的丙二醇和乙二醇暴露，会严重损害健康。例如，乙二醇会引起呕吐、神经错乱、胚胎畸形等疾病。小剂量或者微量的丙二醇和丁二醇用于化妆品和食品通常被认为是安全的，但是随着丙二醇和丁二醇在身体中的累积，也会引起肺、心脏及中枢神经系统损伤。而人体通过口服摄入或皮肤吸收一定量的二甘醇后，会导致代谢性酸中毒、无尿症、急性肾功能衰竭、肝细胞损害及严重的神经学后遗症等。许多国家已经严禁或者限制二甘醇的使用。欧盟在新发布的化妆品指令中也明确规定，化妆品中的二甘醇不得超 0.1 %。鉴于二甘醇、乙二醇等的潜在毒性，有必要研究和建立分析化妆品中常用保湿剂的测定方法。

本文采用甲醇提取牙膏样品，过滤后直接注入气相色谱仪对化妆品中的 1,2-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇和甘油 5 种保湿剂进行分析，并采用气相色谱-质谱联用法进行确证。方法操作简便快速，结果稳定可靠。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪 (配 FID 检测器)

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

1.2 色谱、质谱条件

1.2.1 GC/FID 条件

进样口温度：250 °C

色谱柱：Rtx-WAX 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：80°C (1 min)30°C / min150°C 5°C / min
210°C (10 min)

载气：氮气

载气控制方式：恒线速度

线速度：37 cm/sec

进样方式：分流

分流比：10:1

进样量：1 μL

FID 检测器温度：280°C

氢气流量：40 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

1.2.2 GCMS 条件

载气：氦气

气相色谱条件同 1.2.1

离子源：EI 源

离子源温度：200 °C

色谱质谱接口温度：270 °C

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析

样品前处理

准确称取 2.5 g 样品，加入 20 mL 甲醇，旋涡混合 5 min，超声提取 20 min，用甲醇定容至 25 mL。静置，过 0.45 μm 滤膜待测。

结果与讨论

3.1 多元醇保湿剂混合标准品的色谱图

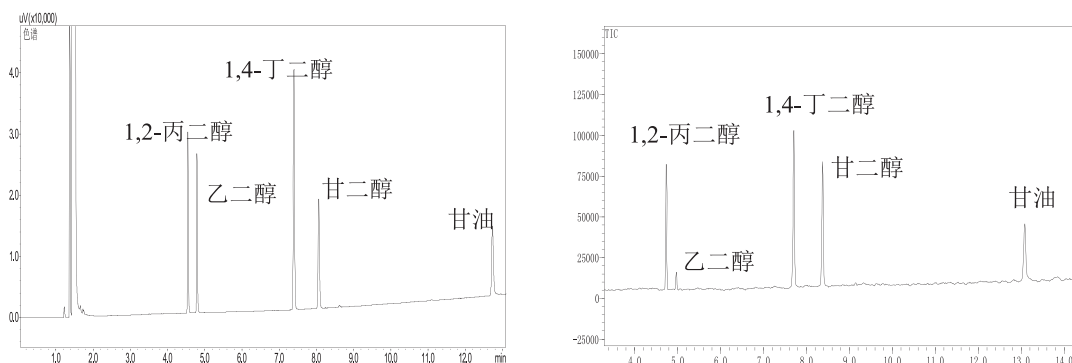


图 1 多元醇保湿剂混合标准品的 GC-FID 色谱图 图 2 多元醇保湿剂混合标准品的 GC-MS 总离子流图

3.2 线性范围、检出限及定量限

准确称取 1,2- 丙二醇、乙二醇、1,4- 丁二醇、二甘醇和甘油标准品，用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度为 10、50、100、500、1500 μg/mL。各组标准曲线如图 3 所示。以三倍噪声计算检出限，以十倍噪声计算定量限，检出限和定量限见表 1。

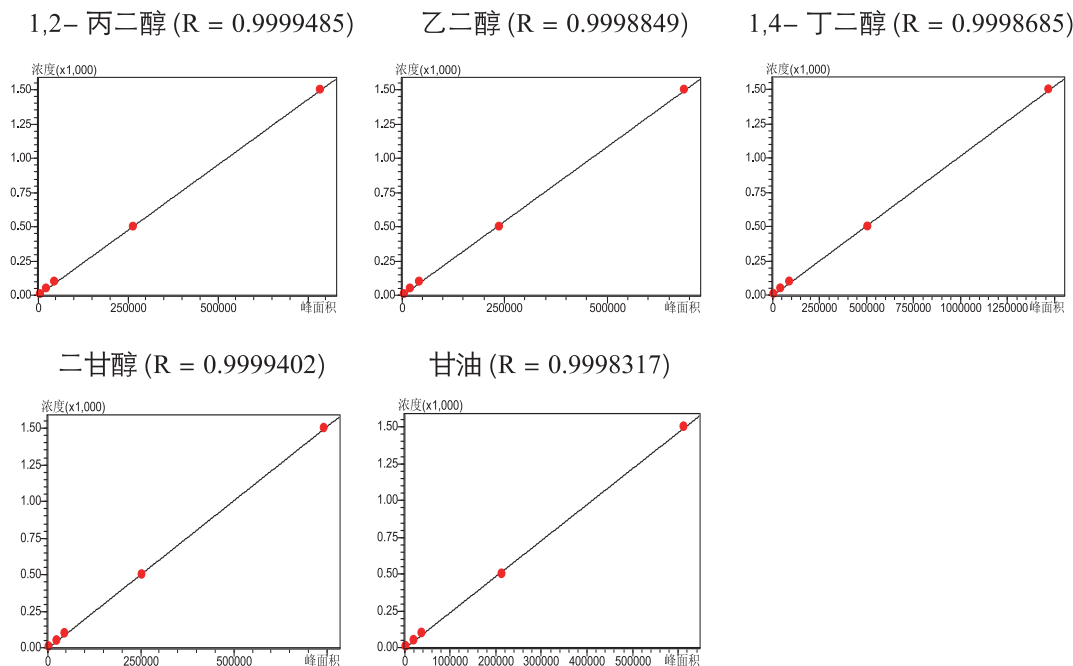


图 3 各组标准曲线图

表 1 各化合物检出限和定量限

化合物名称	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
1,2-丙二醇	0.26	0.88
乙二醇	0.32	1.04
1,4-丁二醇	0.22	0.71
二甘醇	0.47	1.55
甘油	0.92	3.06

3.3 仪器精密度测定

取 100 μg/mL 的混合标准溶液连续测定 5 次, 考察仪器精密度。测定结果见表 2、表 3。结果表明仪器精密度良好。

表 2 面积重复性结果

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1,2-丙二醇	47597	48413	44603	45709	46377	3.24
乙二醇	42350	42698	39850	41709	41133	2.70
1,4-丁二醇	90798	92689	85401	87016	87876	3.32
二甘醇	45947	46848	43609	43895	44010	3.22
甘油	38167	38123	36482	37668	37751	1.81

表 3 保留时间重复性结果

化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1,2-丙二醇	4.547	4.546	4.546	4.546	4.546	0.02
乙二醇	4.791	4.790	4.790	4.791	4.790	0.01
1,4-丁二醇	7.396	7.395	7.395	7.394	7.395	0.01
二甘醇	8.064	8.065	8.063	8.062	8.063	0.01
甘油	12.732	12.731	12.729	12.729	12.729	0.01

3.4 气相色谱 - 质谱分析

1,2-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇和甘油在气质联用实验中特征离子选择如表 4 所示。按气相色谱 - 质谱条件, 1,2-丙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇和甘油的混合标准溶液的总离子流图如图 2 所示。在实际化妆品样品的测定中, 如果遇到根据保留时间很难定性确定时, 可用 GC-MS 进行确证, 应用谱库检索辅助进行定性判断, 排除可能出现的错误结果。

表 4 各化合物选择离子

化合物名称	选择离子 (m/z)
1,2-丙二醇	45, 43, 61
乙二醇	43, 61, 62
1,4-丁二醇	42, 57, 71
二甘醇	45, 75, 76
甘油	61, 43, 44

3.5 回收率测试

分别取 2.5 g 化妆品样品三份, 将混合标准溶液添加样品中, 按上述方法进行前处理与分析, 加标样品最终浓度为 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法回收率见表 5。

表 5 加标回收率

化合物名称	实测值 1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实测值 2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实测值 3 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 (%)
1,2-丙二醇	137.8	141.1	144.5	94.1
乙二醇	142.1	146.2	148.4	97.0
1,4-丁二醇	129.9	138.3	131.3	88.8
二甘醇	143.5	147.8	149.2	97.9
甘油	136.3	133.8	131.5	89.2

3.6 样品测定

对市场销售的洗面奶、沐浴露、香水、唇膏等进行测定, 每种样品含有以上几种保湿剂中的一种或几种组分, 检出率为 100%。图 4 为洗面奶样品的总离子流图。

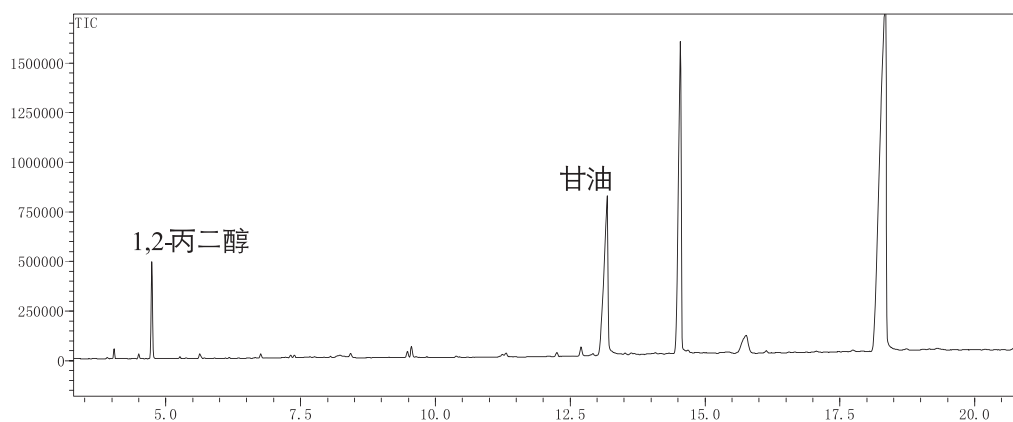


图 4 洗面奶样品的总离子流图

结论

采用岛津公司气相色谱仪对化妆品中 5 种常用的保湿剂进行检测, 并通过气相色谱 - 质谱联用法确证。应用该方法测定化妆品中保湿剂含量, 平均回收率在 88%~98% 之间, 方法操作简便快速, 结果稳定可靠, 可用于化妆品中保湿剂含量的质量控制。