

# 气相色谱-质谱法测定氧化型染发剂中7种染料

No.GCMS-032

**摘要：** 本文采用岛津GCMS-QP2010 Plus同时测定氧化型染发剂中间体间苯二胺等7种染料。经色谱条件优化，7种染料在25~100mg/L的线性范围内，其相关系数均达到0.999以上，方法最低检出限为0.9~16.0 μg/L，相对标准偏差为3.7%~5.6% (n=5)。

**关键词：** 气质联用仪 染料化妆品

氧化染料是目前应用最广泛的染发剂原料。氧化染料的染发原理是在氧化剂作用下,苯胺类物质在染色过程中被氧化为染料中间体,该中间体又在偶合剂(苯二酚类)的作用下发生偶合反应后产生颜色而染发。用得最多的显色剂有邻苯二胺(用于染成金黄色)、间苯二胺(用于染成紫色)、对苯二胺(用于染成棕黑色)。苯二胺与苯二酚类化合物有毒,可经皮肤被吸收,如果长期使用可通过皮肤吸收在人体内蓄积,产生慢性中毒,致癌等严重后果。因此化妆品卫生标准(GB7916-87)对染发剂中染料做了严格的规定。其中,苯二胺类在化妆品中属禁用物质。《化妆品卫生规范》采用液相色谱对氧化型染发剂中的8种染料进行测定,尚未有气相色谱-质谱的标准方法。本文采用气相色谱-质谱法对染发类化妆品中间苯二胺等7种染料进行分析。

## 实验部分

### 1、仪器与试剂

GCMS-QP2010 Plus气相色谱-质谱联用仪, AOC-20i自动进样器, GCMSsolution工作站, NIST谱库; 超声波清洗器。邻苯二胺、对苯二胺、对氨基酚、间氨基酚、对苯二酚、间苯二酚、间苯二胺等7种染料标准品均购于安谱公司, 乙酸乙酯、氯化钠均为分析纯。

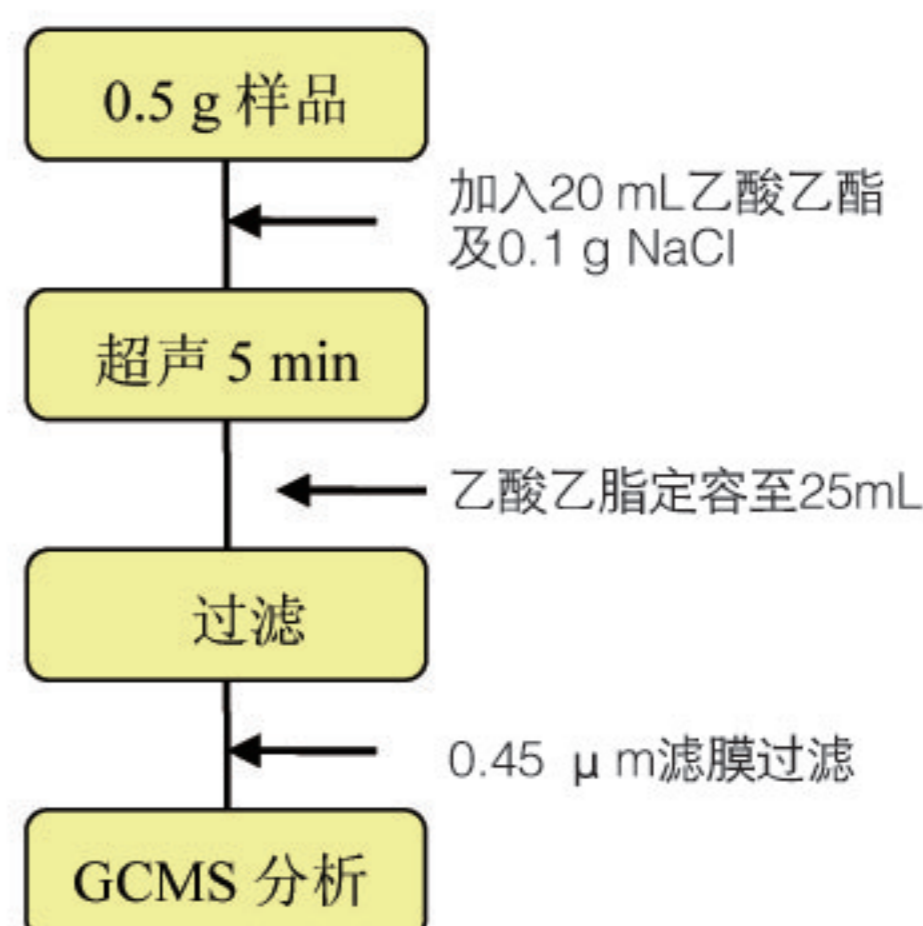
### 2、色谱条件

色谱柱: Rtx-1701, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm  
 进样口温度: 230 °C  
 柱温程序: 100 °C(2 min)-10 °C/min-230 °C(3 min)  
 流量控制方式: 恒线速度方式  
 柱流量: 1.0 mL/min      进样量: 1 μL  
 进样模式: 分流进样      分流比: 50: 1  
 接口温度: 280 °C      离子源温度: 250 °C  
 电离方式: EI      检测器电压: 1.0 kV  
 溶剂延迟: 2 min      扫描范围: 40~350 amu

### 3、标准溶液的配制及样品前处理

分别准确称取一定量的7种染料标准品, 用乙酸乙酯溶解定容, 配制成浓度为1 mg/mL的标准储备液, 放于冰箱冷藏保存。使用时再逐步稀释至所需浓度。

样品前处理见下图所示:



## 结果与讨论

### 1、线性范围及检出限

配制一系列浓度为25、50、100mg/L 7种染料的混合标准溶液，按1.2中的分析条件进行测定，以峰面积为纵坐标，浓度C (mg/L) 为横坐标绘制工作曲线，回归方程及相关系数见表1。以信噪比S/N = 3 计算7种染料的检出限，列于表1中。结果表明：在25~100mg/L范围内，线性关系良好，相关系数均达到了0.999以上。总离子流色谱图见图1，质谱图见图2-1~2-7。

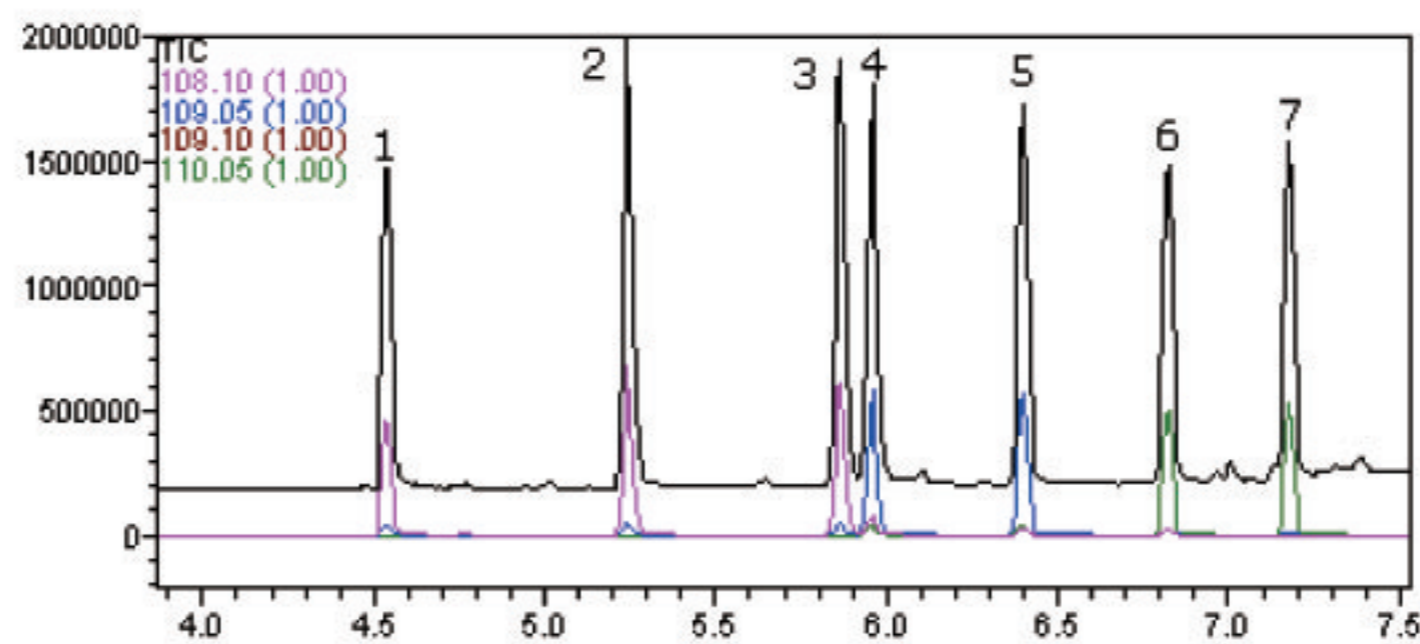


图1：7种染料标准溶液的TIC图

1-邻苯二胺；2-对苯二胺；3-间苯二胺；4-对氨基酚；  
5-间氨基酚；6-对苯二酚；7-间苯二酚

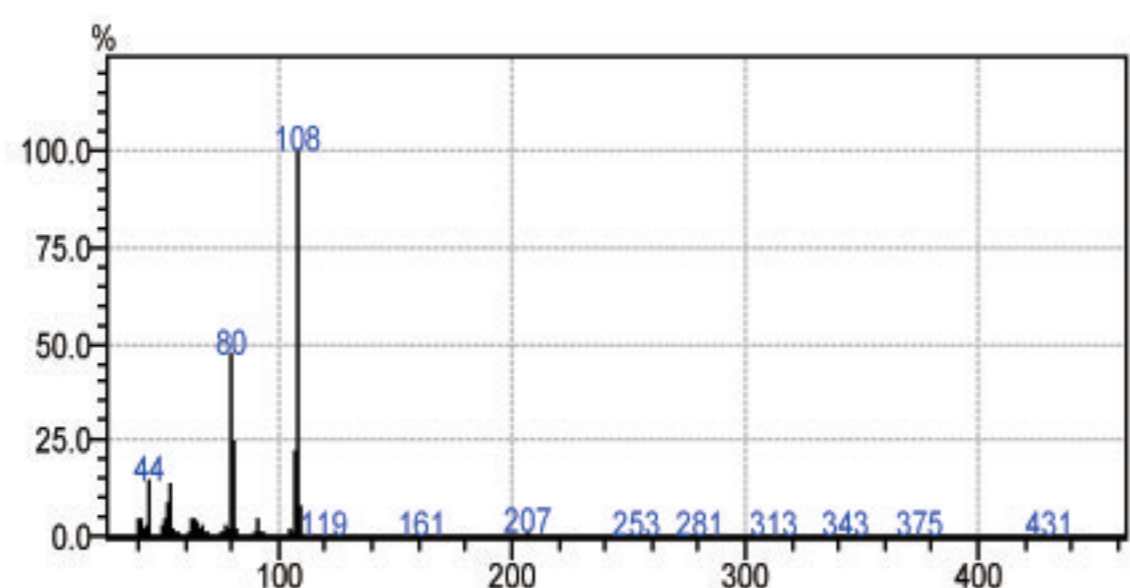


图2-1 邻苯二胺的质谱图

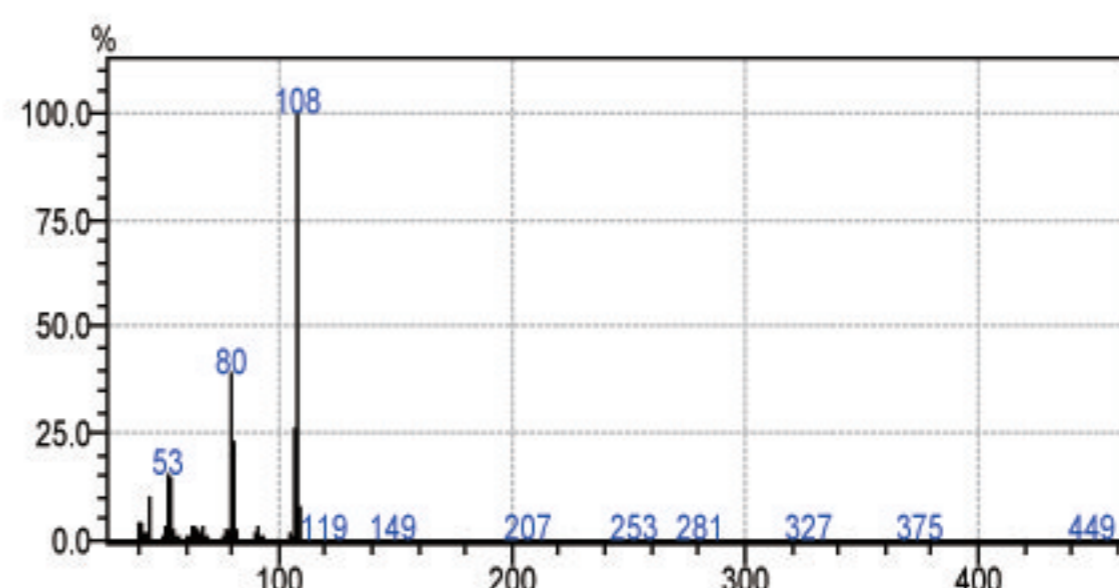


图2-2 对苯二胺的质谱图

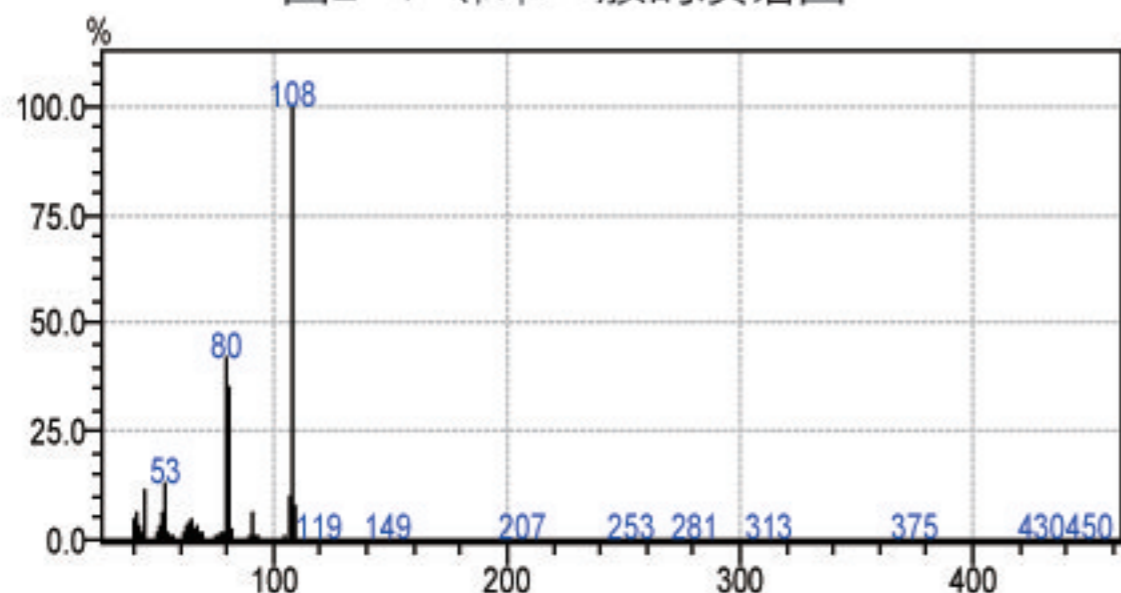


图2-3 间苯二胺的质谱图

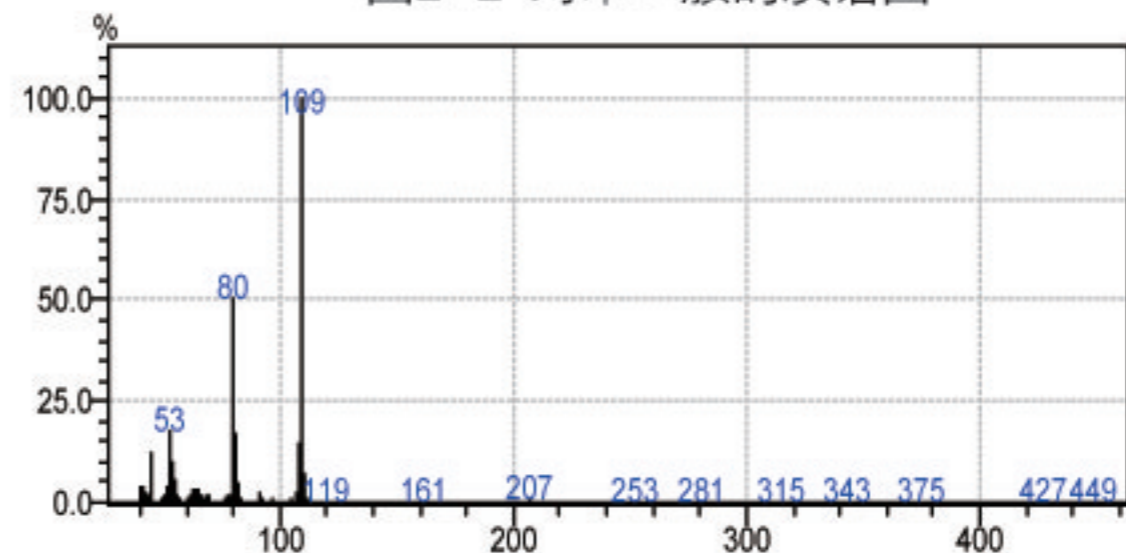


图2-4 对氨基酚的质谱图

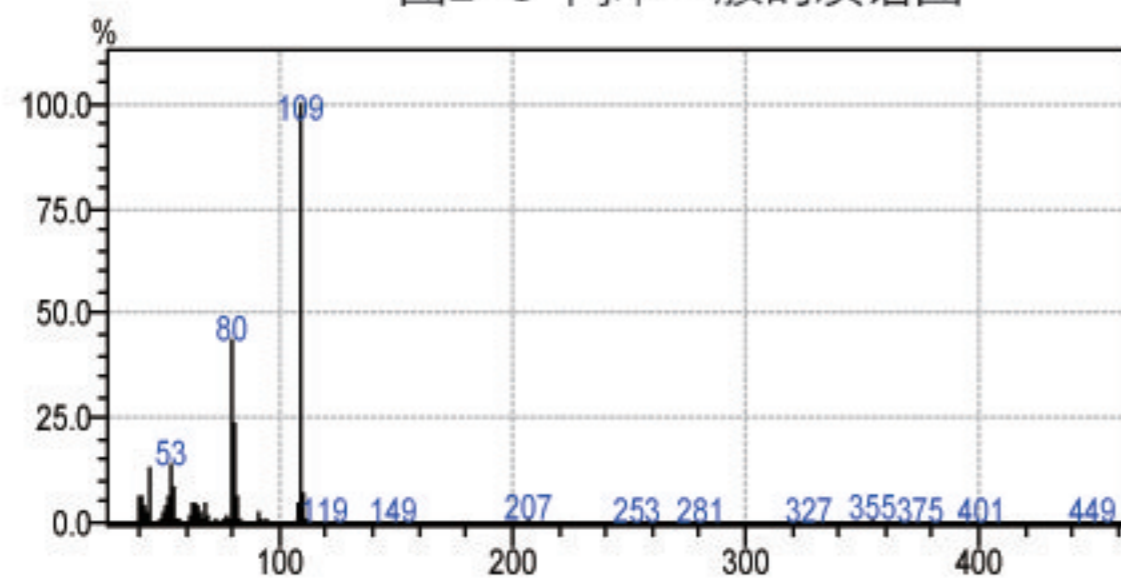


图2-5 间氨基酚的质谱图

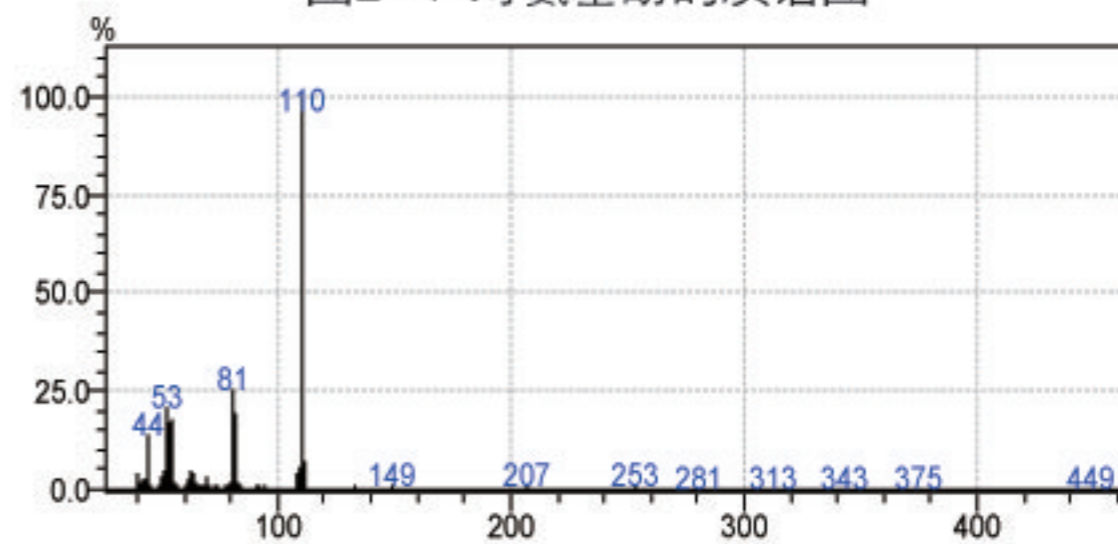


图2-6 对苯二酚的质谱图

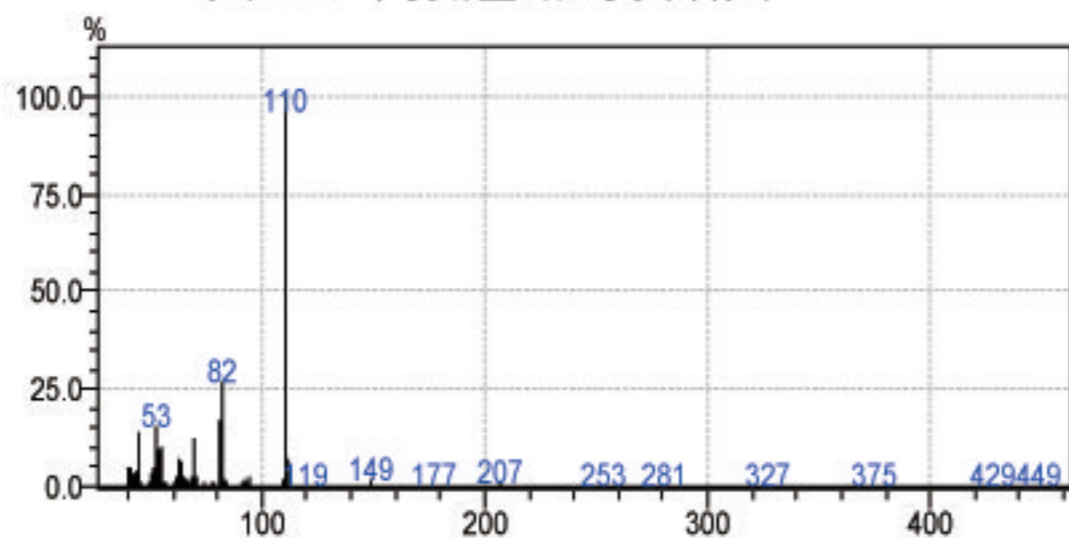


图2-7 间苯二酚的质谱图

表1 7种染料的工作曲线与检出限

序号	化合物名称	回归方程	相关系数	线性范围 (mg/L)	检测限 (µg/L)
1	邻苯二胺	$Y = 69370.23X - 386999.0$	0.9997	25~100	6.8
2	对苯二胺	$Y = 49078.35X - 99566.5$	0.9997	25~100	0.9
3	间苯二胺	$Y = 35251.83X - 97265.0$	0.9999	25~100	16.0
4	对氨基酚	$Y = 33309.3X - 99117.0$	0.9997	25~100	6.7
5	间氨基酚	$Y = 29925.81X - 100370.5$	0.9999	25~100	7.8
6	对苯二酚	$Y = 30901.32X - 121564.5$	0.9996	25~100	12.0
7	间苯二酚	$Y = 31997.58X - 120860.0$	0.9996	25~100	11.9

## 2、重现性

50ppm的混合标样连续测定5次，考察方法的重现性。重现性的RSD%结果如表2所示：

表2 重现性的RSD% (n=5)

化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	平均面积	RSD(%)
邻苯二胺	2739514	2891645	3004340	2648627	3003920	2857609	5.6
对苯二胺	2152419	2214716	2301112	2045905	2286176	2200066	4.8
间苯二胺	1577799	1606864	1642115	1463387	1624798	1582993	4.5
对氨基酚	1452995	1482872	1528919	1366377	1506723	1467577	4.3
间氨基酚	1329456	1340302	1372217	1247682	1362619	1330455	3.7
对苯二酚	1340848	1351033	1386020	1247162	1373777	1339768	4.1
间苯二酚	1411989	1414440	1440680	1300477	1443439	1402205	4.2

## 3、实际样品分析结果

按照本方法测定含有染料的实际样品，得到的色谱图如图3所示，分析结果见表3：

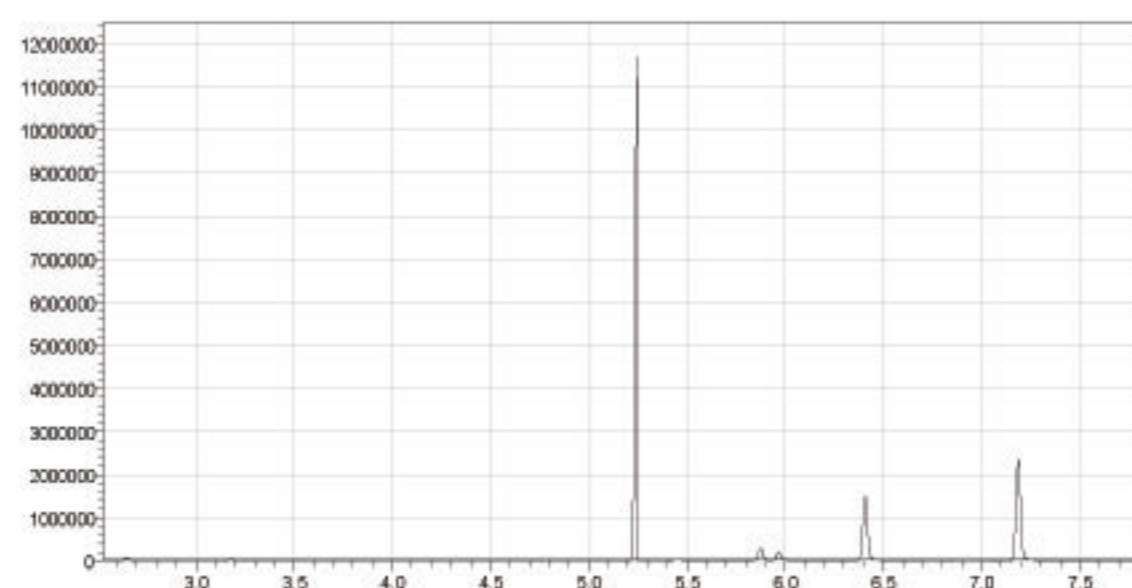


图3 实际样品分析的色谱图

表3 实际样品的分析结果

序号	化合物名称	RT (min)	Conc (µg/mL)
1	邻苯二胺	4.533	ND (Peak)
2	对苯二胺	5.242	2535.37
3	间苯二胺	5.867	202.71
4	对氨基酚	5.958	ND (Peak)
5	间氨基酚	6.400	683.49
6	对苯二酚	6.825	ND (Peak)
7	间苯二酚	7.175	1618.22

\* ND表示未检测到峰

## 结论

本文建立了GCMS测定染发剂中7种染料的方法，标准曲线线性关系良好，重现性好，能够快速准确的对染料成分进行定性定量分析。