

HS-GCMS 法测定化妆品中 37 种有机溶剂残留量

GCMS-616

摘要：本文参考化妆品安全技术规范（2015 版），利用岛津 HS-20 NX 顶空自动进样器和 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了化妆品中 37 种有机溶剂残留的检测方法。对化妆品产品中常见的三个沸点水平（40℃、80℃、120℃）的 37 种常用有机溶剂，建立了保留指数库结合 NIST 库定性方法，并在对应的浓度范围内，37 种化合物标准曲线线性系数 R 在 0.9989~0.9999 之间；以 0.1 和 1 ng 两个浓度水平加标，平均回收率在 71.71%~118.87% 之间。37 种化合物标准溶液峰面积（n=6）重复性在 1.13%~8.16% 之间。本方法简便快捷、准确可靠，可为化妆品中多种溶剂残留检测提供参考。

关键词：气质联用仪 化妆品 乙醇等 37 种溶剂残留

技术特点：

- ❖ 本方法采用顶空进样，操作简便，对仪器污染小。
- ❖ 使用 SH-I-624Sil 色谱柱实现了 37 种溶剂残留同时检测。

近年来，随着化妆品行业的快速发展及消费者安全意识的提升，化妆品中溶剂残留的检测已成为产品质量控制的重要环节。《化妆品安全技术规范》（2015 版）第四章第 2.33 节，从通用性的角度，为化妆品中 37 种常用溶剂残留的筛查、鉴别和定量提供方法，标准要求双色谱柱协同分析，通过极性柱与非极性柱的组合分离目标化合物，以确保复杂基质中多种溶剂的准确性与定量。然而，该方法在实际应用中操作流程复杂、分析周期长，尤其对大

批量样品的检测效率形成显著制约。

本研究基于岛津气相色谱质谱联用系统（GCMS）通过方法学验证（精密度、回收率、线性范围）及实际样品测试，验证单柱法在化妆品溶剂残留检测中的可行性，实现了单色谱柱对 37 种溶剂残留的高效检测，简化了操作流程。该方法灵敏度高、重复性好，操作简便，可用于化妆品多种溶剂残留的快速定性定量测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

顶空仪：HS-20 NX

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

顶空条件

定 量 环：1 mL

样品恒温温度：60℃

样品流路温度：100℃

传输线温度：120℃

样品瓶加压压力：100 kPa

样品恒温时间：30 min

顶空进样时间：1.0 min

GCMS 参数

色 谱 柱：SH-I-624Sil, 30 m×0.25 mm×1.4 μm

柱 温 程 序：30℃ (10 min)_5℃ /min_100℃ _30℃ /min_220℃ (5 min)

载气控制：恒压，83.5 kPa

接口温度：230°C

进样方式：分流进样

检测器电压：调谐电压+0.2 kV

分流比：50:1

采集方式：SIM 模式，详见表 1

离子源温度：200°C

■ 样品前处理

称取 1 mg 样品，放入 100 mL 容量瓶中，脂溶性样品加入适量甲醇溶解后用水定容至刻度线。涡旋 1 min，移取 10 mL 溶液至 20 mL 顶空瓶中，加入 1 g NaCl 密封后按 1.2 条件上机分析。

■ 结果与讨论

本方法以化妆品中 37 种溶剂残留作为研究对象，利用正构烷烃标样建立了化妆品中挥发性有机溶剂保留指数库，结合 NIST 质谱库比对初筛定性，并使用外标法实现溶剂残留量测定。

3.1 定性分析

3.1.1 保留指数计算

测定正构烷烃标品，使用向导功能计算保留指数，正构烷烃样品色谱图见图 1。

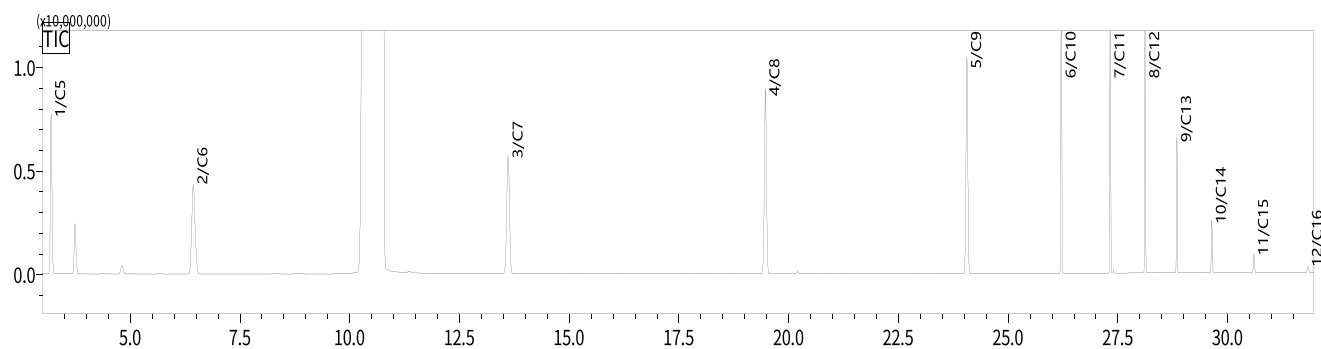


图 1 正构烷烃样品色谱图 (10 µg/mL)

3.1.2 标准品色谱图

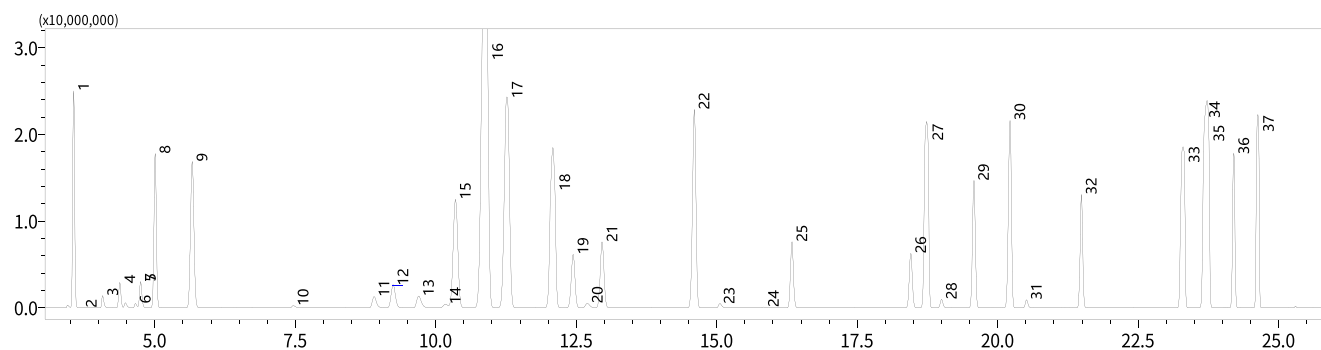


图 2 37 种化合物标准溶液色谱图 (20 mg/L)

表1 化合物信息

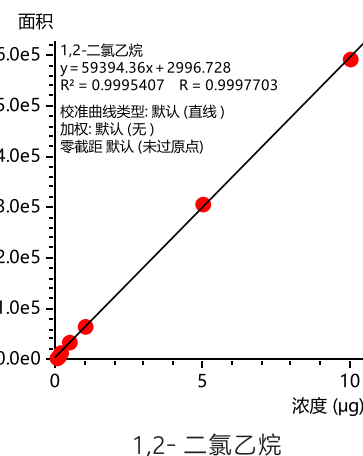
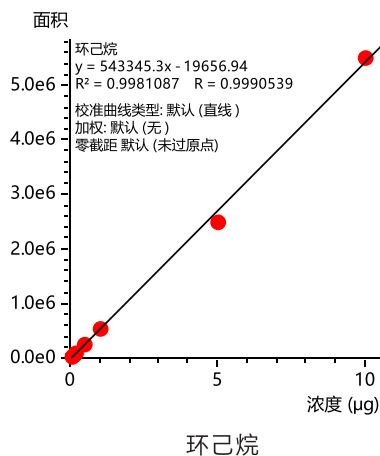
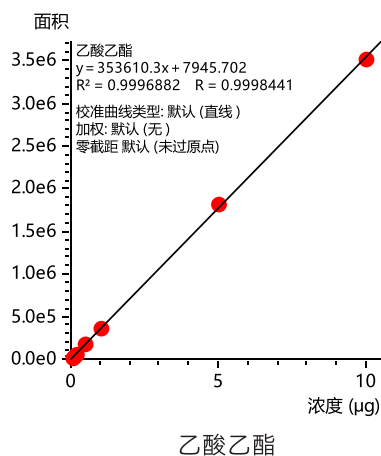
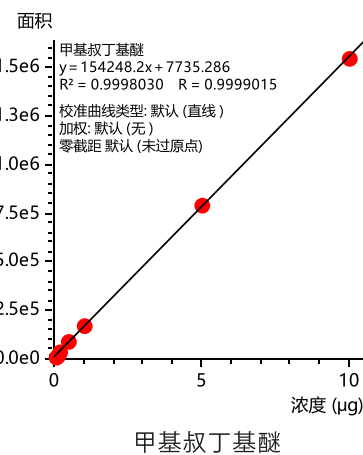
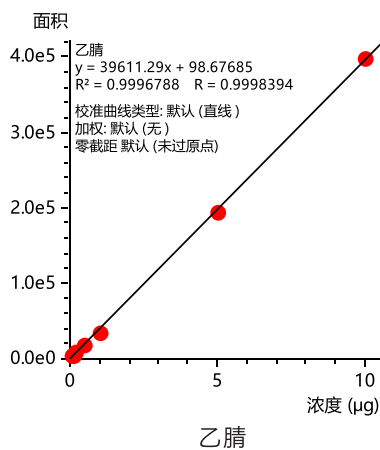
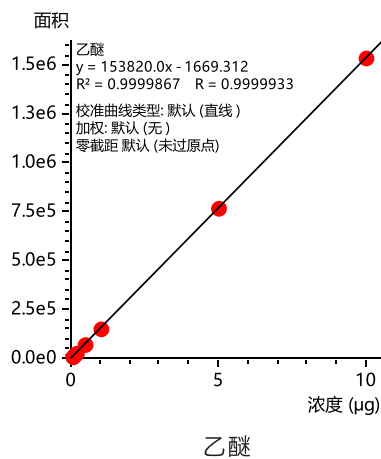
No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	相似度	保留指数	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
禁用								
1	乙腈	Acetonitrile	75-05-8	4.73	97	544	41	38,39
2	氯仿	Chloroform	67-66-3	10.43	98	650	83	85,47
3	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	11.28	99	663	117	119,121
4	苯	Benzene	71-43-2	12.11	99	674	78	77,51
5	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	14.63	99	712	95	95,132
6	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	20.23	99	811	166	164,129
限用								
7	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	5.03	99	552	49	49,86
其它								
8	乙醚	Diethyl ether	60-29-7	3.58	98	510	31	31,74
9	乙醇	Ethanol	64-17-5	3.6	94	512	45	46
10	丙酮	Acetone	67-64-1	4.18	98	527	43	58,42
11	甲酸乙酯	Ethyl formate	109-94-4	4.41	99	534	74	73
12	异丙醇	Isopropanol	67-63-0	4.53	90	542	45	43
13	乙酸甲酯	Methyl acetate	79-20-9	4.83	94	546	43	74,59
14	甲基叔丁基醚	tert-Butyl methyl ether	1634-04-4	5.68	99	574	73	57,41
15	正丙醇	1-Propanol	71-23-8	7.58	93	614	31	42,59
16	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	8.95	97	632	43	72,57
17	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	9.25	91	636	43	61,70
18	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	9.84	99	643	42	72,71
19	仲丁醇	sec-Butanol	78-92-2	10.23	85	647	45	59
20	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	10.87	100	657	56	84,41
21	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	12.44	98	680	62	49,64
22	异丁醇	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	12.75	95	684	43	41,42
23	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4	13.05	98	688	43	61,87
24	正丁醇	1-Butanol	71-36-3	15.17	93	721	56	31,41
25	二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1	15.96	95	734	88	58,43
26	乙酸丙酯	Propyl acetate	109-60-4	16.41	99	743	43	61,73
27	4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	18.50	99	779	43	58,85
28	甲苯	Toluene	108-88-3	18.76	100	783	91	92,65
29	异戊醇	3-Methyl-1-butanol	123-51-3	19.02	94	788	55	42,70
30	乙酸异丁酯	Isobutyl acetate	110-19-0	19.62	99	798	43	56,73
31	正戊醇	1-Pentanol	71-41-0	20.56	94	818	42	42,70

32	乙酸丁酯	Butyl acetate	123-86-4	21.52	98	839	43	56,41
33	乙基苯	Ethylbenzene	100-41-4	23.31	99	878	91	106,105
34	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.72	99	887	91	106,105
35	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	23.72	99	887	91	106,105
36	乙酸异戊酯	Isoamyl acetate	123-92-2	24.22	98	899	43	70,55
37	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	24.64	99	916	91	106,105

3.2 定量分析

3.2.1 标准曲线和检出限

移取标准储备液配置标准溶液，浓度系列为 0.005、0.01、0.02、0.1、0.5、1 $\mu\text{g/mL}$ （其中甲酸乙酯、异丙醇、乙酸甲酯、正丙醇、2-丁酮、四氢呋喃、仲丁醇、异丁醇、正丁醇、二氧六环、异戊醇、正戊醇浓度系列为 0.1、0.5、1、2、5、10、20 $\mu\text{g/mL}$ ）。取 10 mL 溶液加入至顶空瓶中，对应各化合物的质量为 0.05、0.1、0.2、1、5、10 μg ，（其中甲酸乙酯、异丙醇、乙酸甲酯、正丙醇、2-丁酮、四氢呋喃、仲丁醇、异丁醇、正丁醇、二氧六环、异戊醇、正戊醇对应的质量为 1、5、10、20、50、100、200 μg ），以外标法拟合标准曲线，部分化合物标准曲线及质量色谱图如下图所示。根据曲线最低浓度点，以 3 倍信噪比计算各化合物的仪器检出限，各化合物的线性相关系数、检出限如表 2 所示。



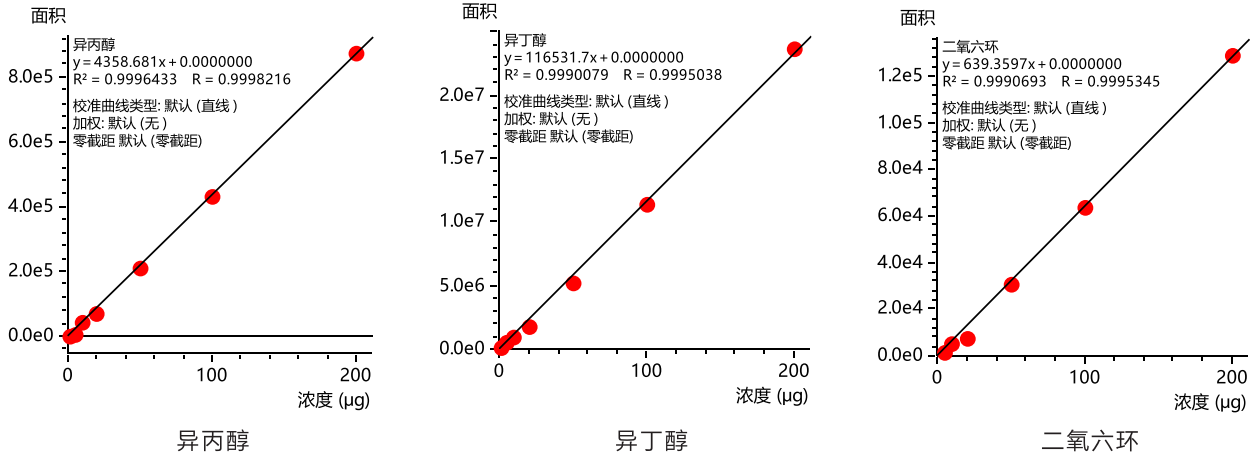


图 2 部分化合物标准曲线

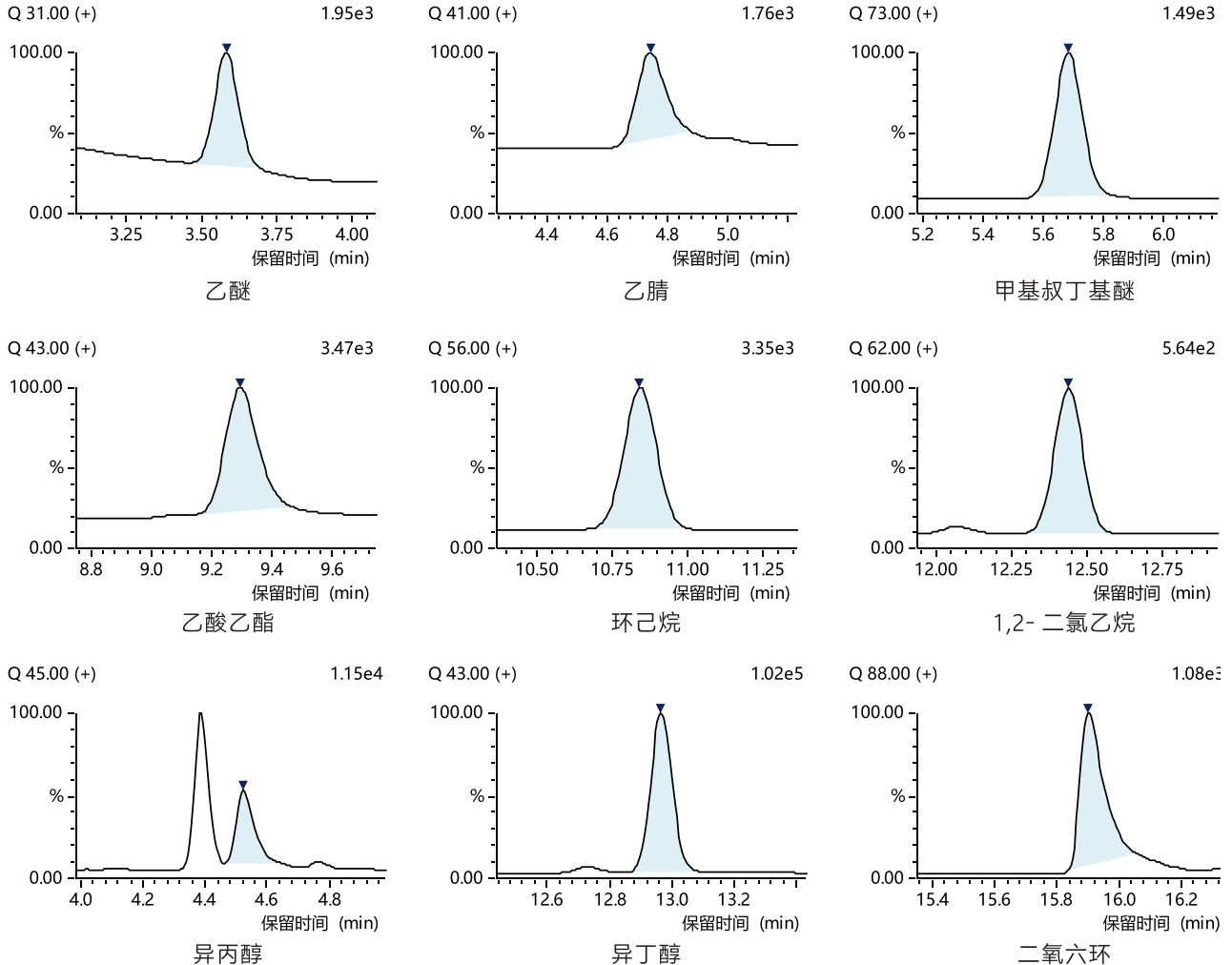


图 3 部分化合物质量色谱图

3.2.2 重复性实验

取次低浓度点标准溶液 10 mL 加入至 6 个顶空瓶中，密封后进行测试，考察仪器的重复性，目标物峰面积 RSD% 见表 2。

表 2 标准曲线信息、检出限和重复性结果

No.	化合物名称	浓度范围 (µg/mL)	相关系数 R	检出限 (ng)	RSD (%)
1	乙腈	0.005~1	0.9998	0.27	3.41
2	氯仿	0.005~1	0.9992	0.102	2.47
3	四氯化碳	0.005~1	0.9996	0.071	3.57
4	苯	0.005~1	0.9996	0.032	4.07
5	三氯乙烯	0.005~1	0.9998	0.059	4.34
6	四氯乙烯	0.005~1	0.9995	0.031	4.5
7	二氯甲烷	0.005~1	0.9997	0.096	1.62
8	乙醚	0.005~1	0.9999	0.119	3.22
9	乙醇	0.005~1	0.999	0.275	1.46
10	丙酮	0.005~1	0.9996	0.212	1.13
11	甲酸乙酯	0.1~20	0.9989	2.112	7.06
12	异丙醇	0.1~20	0.999	1.214	5.27
13	乙酸甲酯	0.1~20	0.9995	0.585	5.3
14	甲基叔丁基醚	0.005~1	0.9999	0.077	2.72
15	正丙醇	0.1~20	0.9991	8.45	5.3
16	2-丁酮	0.1~20	0.9991	1.096	5.54
17	乙酸乙酯	0.005~1	0.9998	0.12	1.48
18	四氢呋喃	0.1~20	0.9993	0.743	5.02
19	仲丁醇	0.1~20	0.9995	3.765	6.36
20	环己烷	0.005~1	0.999	0.074	8.16
21	1,2-二氯乙烷	0.005~1	0.9997	0.138	3.22
22	异丁醇	0.1~20	0.999	0.116	5.03
23	乙酸异丙酯	0.005~1	0.9992	0.471	4.8
24	正丁醇	0.1~20	0.9994	7.772	7.55
25	二氧六环	0.1~20	0.999	12.244	7.55
26	乙酸丙酯	0.005~1	0.9999	0.348	6.11
27	4-甲基-2-戊酮	0.005~1	0.9995	0.666	3.46
28	甲苯	0.005~1	0.9997	0.023	2.23
29	异戊醇	0.1~20	0.9992	3.608	4.63
30	乙酸异丁酯	0.005~1	0.9997	0.233	4.37
31	正戊醇	0.1~20	0.9996	5.62	5.13
32	乙酸丁酯	0.005~1	0.9995	0.23	3.47

33	乙基苯	0.005~1	0.9997	0.012	2.90
34	对二甲苯	0.005~1	0.9995	0.016	2.99
35	间二甲苯	0.005~1	0.9997	0.016	2.99
36	乙酸异戊酯	0.005~1	0.9993	0.099	2.56
37	邻二甲苯	0.005~1	0.9994	0.011	4.33

3.2.3 实际样品测定及加标回收率

取化妆品样品进行测试,该样品色谱图如图4所示。对此样品进行两个浓度水平的加标实验,结果如表3所示。

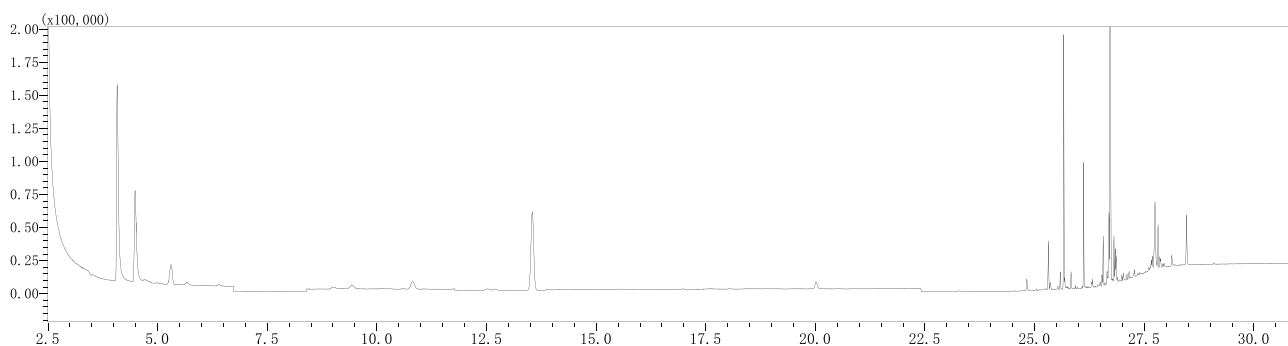


图4 样品空白色谱图

表3 样品加标实验结果 (n=3)

No.	化合物名称	样品测定值 (μg)	加标 0.1 μg				加标 1 μg			
			结果 1	结果 2	结果 3	平均回收率 (%)	结果 1	结果 2	结果 3	平均回收率 (%)
1	乙腈	0.01	0.120	0.115	0.117	100.27	1.015	1.175	1.048	106.25
2	氯仿	N.D.	0.110	0.118	0.118	115.28	0.942	1.108	1.107	105.24
3	四氯化碳	0.01	0.112	0.115	0.117	105.49	0.906	1.052	1.171	103.37
4	苯	N.D.	0.112	0.121	0.118	118.87	0.968	1.042	1.101	103.67
5	三氯乙烯	N.D.	0.100	0.119	0.120	112.62	1.062	1.017	1.058	104.55
6	四氯乙烯	N.D.	0.099	0.095	0.099	97.41	0.958	0.949	0.958	95.47
7	二氯甲烷	N.D.	0.118	0.118	0.118	116.74	1.042	1.022	1.166	107.57
8	乙醚	N.D.	0.120	0.115	0.121	118.73	1.046	0.965	1.170	106.05
9	乙醇	N.D.	0.118	0.125	0.125	116.74	0.985	0.909	1.092	94.51
10	丙酮	0.94	0.947	0.948	0.950	85.10	1.980	1.836	2.008	99.05
11	甲酸乙酯	N.D.	0.114	0.116	0.107	112.31	1.088	1.186	1.175	114.94
12	异丙醇	2.46	0.081	0.096	0.092	89.48	3.743	3.087	3.415	95.34
13	乙酸甲酯	N.D.	0.116	0.113	0.115	99.10	1.105	1.189	1.075	110.74
14	甲基叔丁基醚	N.D.	0.118	0.119	0.114	114.58	1.109	0.998	1.190	109.59
15	正丙醇	N.D.	0.095	0.094	0.095	94.72	0.713	0.856	0.784	78.41
16	2-丁酮	N.D.	0.108	0.116	0.114	112.98	0.856	0.975	0.951	92.73

17	乙酸乙酯	N.D.	0.108	0.114	0.113	111.03	0.952	1.019	1.009	99.28
18	四氢呋喃	N.D.	0.098	0.094	0.092	94.43	0.866	0.932	0.919	90.55
19	仲丁醇	N.D.	0.082	0.093	0.090	88.31	0.881	1.005	0.929	93.84
20	环己烷	N.D.	0.119	0.112	0.115	115.78	1.006	1.190	1.207	113.43
21	1,2- 二氯乙烷	N.D.	0.114	0.116	0.119	116.18	1.041	1.001	1.061	103.42
22	异丁醇	N.D.	0.090	0.092	0.086	91.11	0.858	0.799	0.829	82.86
23	乙酸异丙酯	N.D.	0.111	0.122	0.118	117.03	0.927	0.904	0.931	92.06
24	正丁醇	N.D.	0.099	0.099	0.103	100.37	0.953	0.953	0.953	80.39
25	二氧六环	N.D.	0.093	0.109	0.083	95.10	0.986	1.138	1.062	106.17
26	乙酸丙酯	N.D.	0.009	0.009	0.009	88.43	0.923	0.997	1.010	97.69
27	4- 甲基 -2- 戊酮	N.D.	0.105	0.113	0.110	109.07	0.872	0.933	0.942	91.59
28	甲苯	N.D.	0.093	0.117	0.118	109.26	0.877	0.968	0.986	94.37
29	异戊醇	N.D.	0.068	0.075	0.087	77.36	1.109	0.951	1.048	103.59
30	乙酸异丁酯	N.D.	0.104	0.100	0.100	101.45	0.766	0.841	0.858	82.15
31	正戊醇	N.D.	0.101	0.108	0.109	108.48	0.812	0.789	0.812	80.43
32	乙酸丁酯	N.D.	0.101	0.097	0.095	97.71	0.766	0.841	0.861	82.27
33	乙基苯	N.D.	0.098	0.094	0.096	96.15	0.837	0.919	0.931	89.57
34	对二甲苯	N.D.	0.095	0.091	0.093	93.04	0.840	0.903	0.914	88.56
35	间二甲苯	N.D.	0.098	0.094	0.097	96.34	0.835	0.905	0.916	88.53
36	乙酸异戊酯	N.D.	0.094	0.088	0.089	90.36	0.672	0.733	0.747	71.71
37	邻二甲苯	N.D.	0.094	0.090	0.092	91.98	0.730	0.846	0.866	81.37

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 HS-20 NX 顶空自动进样器和 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了化妆品中 37 种溶剂残留的检测方法。在不同浓度范围内，各化合物线性关系良好，相关系数在 0.9989~0.9999 之间。次低浓度点标样平行测定 6 次，各化合物峰面积 RSD 在 1.13%~8.16% 之间。加标实验中，以 0.1 和 1 ng 为两个加标浓度，各化合物的平均回收率在 71.71%~118.87% 之间。该方法灵敏度高、重复性好，操作简便，可为化妆品中多种溶剂残留检测提供参考。

岛津应用云

