

化妆品中二噁烷含量的测定

巫红霖

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 样品在顶空瓶中经过加热提取后, 经气相色谱-质谱法测定, 采用离子相对丰度比进行定性, 以选择离子监测模式进行测定, 以标准加入法定量, 以二噁烷峰面积为纵坐标, 二噁烷标准加入量为横坐标进行线性回归, 建立标准曲线, 以标准加入单点法定量。

关键词: 气相色谱-质谱法;检测方法;二噁烷

1 检测方法

《化妆品安全技术规范》2015 版 (2.19 二噁烷 第二法)

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 标准物质: 二噁烷, 纯度>99.0%

2.1.2 氯化钠 (分析纯)

2.1.3 娃哈哈纯净水

2.2 仪器设备

2.2.1 FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS 配顶空进样器

2.2.2 DB-5MS/30m*0.25mm*0.25 μ m

2.2.3 天平

2.2.4 超声波清洗仪

3 溶液配制

3.1 标准储备液的配制

二噁烷标准储备液 (1000 μ g/mL): 准确称取二噁烷标准物质 0.1g (精确到 0.0001g), 置 100mL 容量瓶中, 用水配制成浓度为 1000 μ g/mL 的标准储备溶液。

3.2 标准系列溶液配制

用水将标准储备溶液 (3.1) 分别配成二噁烷浓度为 0 μ g/mL、4 μ g/mL、10 μ g/mL、20 μ g/mL、50 μ g/mL、100 μ g/mL 的标准溶液系列。

3.3 工作曲线溶液配制

称取 2g（精确至 0.001g）样品于顶空瓶中，加入 1g 氯化钠（2.1.2），加入 7mL 娃哈哈纯净水，分别精密加入二噁烷标准溶液系列（2.2）1mL，密封后超声，轻轻摇匀，得到加二噁烷标准溶液系列的样品，该系列样品中二噁烷标准加入量分别为 0、4、10、20、50、100 μg ，置于顶空进样器中，待测。

3.4 定性溶液配制

3.4.1 二噁烷标准定性溶液：

取 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 二噁烷标准溶液 1mL，置于顶空进样瓶中，加入 1g 氯化钠（2.1.2），加入 7mL 娃哈哈纯净水，密封后超声，轻轻摇匀，作为二噁烷定性标准溶液。

3.4.2 样品定性溶液：

称取样品 2g（精确到 0.001g），置于顶空瓶中，加入 1g 氯化钠（2.1.2），加入 8mL 娃哈哈纯净水，密封后超声，轻轻摇匀，置于顶空进样器中，待测。

3.5 样品溶液配制

称取样品 2g（精确到 0.001g），置于顶空瓶中，加入 1g 氯化钠（2.1.2），加入 8mL 娃哈哈纯净水，密封后超声，轻轻摇匀，置于顶空进样器中，待测。

4 测定

4.1 色谱条件

4.1.1 色谱条件

- （1）进样口：210 $^{\circ}\text{C}$
- （2）柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5min，以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2min。
- （3）恒流：1.0mL/min
- （4）分流比：10:1

4.1.2 质谱条件

- （1）电子轰击源：EI
- （2）扫描方式：全扫或选择离子扫描（SCAN/t-SIM）
- （3）扫描范围：40-200
- （4）离子源温度：280 $^{\circ}\text{C}$
- （5）传输线温度：230 $^{\circ}\text{C}$
- （6）离子能力：70eV

4.1.3 顶空条件

孵育器温度：70°C

进样针温度：90°C

震荡情况：震荡

气液平衡时间：40min

进样量：0.5mL

进样时间：1min

4.2 典型谱图

(1) SCAN 模式下，含量为 50 μ g 的二噁烷标准定性溶液 (3.4.1) 的 TIC 图

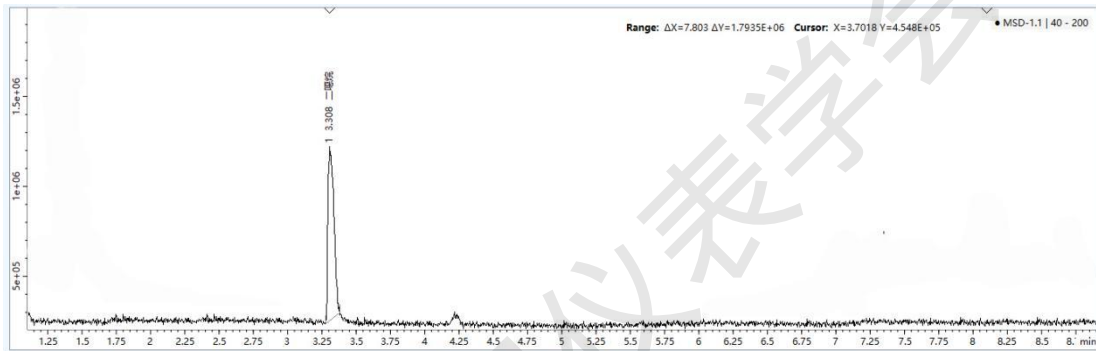


图 1 含量为 50 μ g 二噁烷标准定性溶液全扫谱图

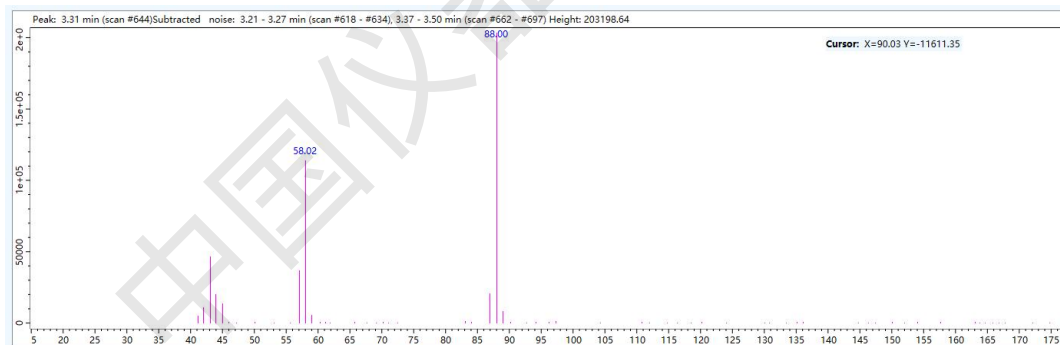


图 2 二噁烷质谱图

表 1 标准品测定离子丰度比

检测离子 (m/z)	离子相对丰度比%
88	100
58	56
43	28

(2) t-SIM 模式下，含量为 50 μg 的二噁烷标准溶液 (3.4.1) 的 SIM 图

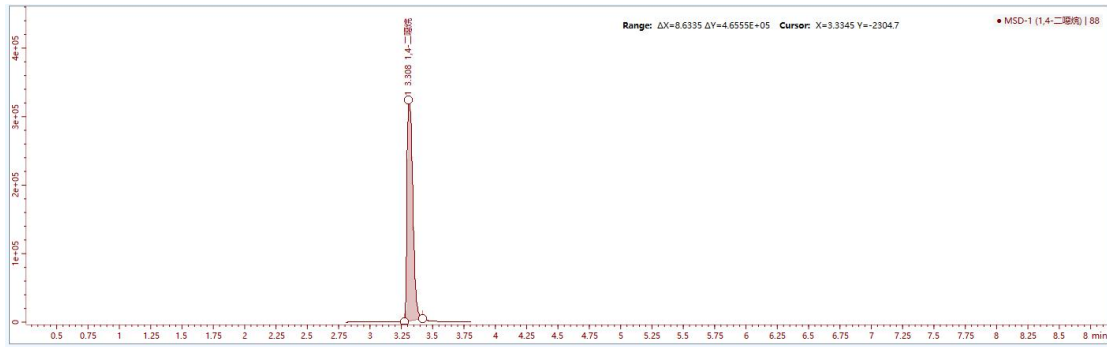


图3 含量为 50 μg 二噁烷标样提取离子扫描谱图

4.3 重复性实验

(1) 样品量 2g，加二噁烷标准含量 4 μg 的样品重复 6 次 t-SIM 谱图和数据结果如下：

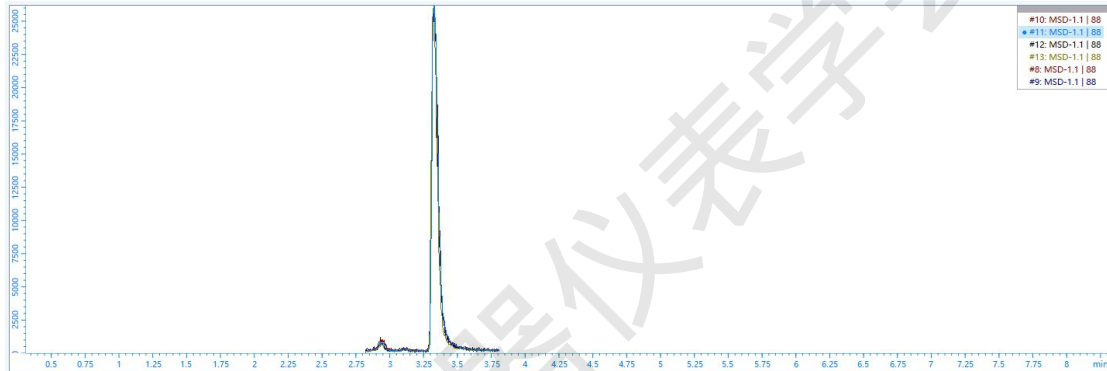


图4 样品量 2g，加二噁烷标准含量 4 μg 的样品重复 6 次 t-SIM 谱图和数据结果

序号	组分名称	平均保留时间 (min)	保留时间 RSD	平均含量 (μg)	含量 RSD
1	二噁烷	3.328	0.090%	4.95	8.1%

(2) 样品量 2g，加二噁烷标准含量 50 μg 的样品，重复 6 次 t-SIM 谱图和数据结果如下：

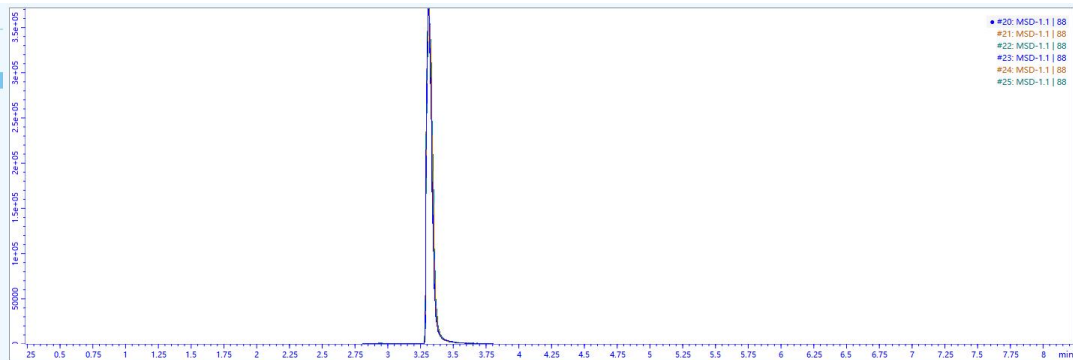


图5 样品量 2g，加二噁烷标准含量 50 μg 的样品，重复 6 次 t-SIM 谱图和数据结果

序号	组分名称	平均保留时间 (min)	保留时间 RSD	平均含量 (μg)	含量 RSD
1	二噁烷	3.311	0.091%	49.98	6.8%

4.4 加标工作曲线

组分名	曲线方程	相关系数 R^2
二噁烷	$Y=1.949e+04X$	0.9995

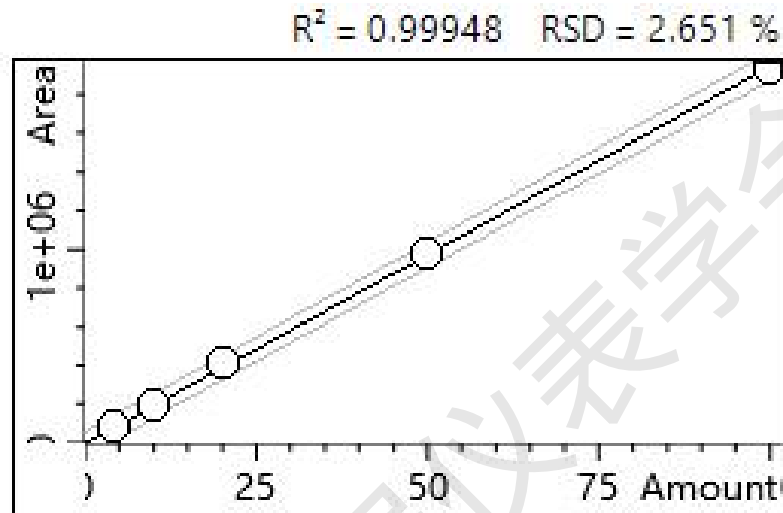


图6 加标工作曲线

4.5 检出限

本方法的检出限如下表所示：

组分名	含量[μg]	含量[μg]	含量[μg]	含量[μg]	含量[μg]	含量[μg]	MDL[μg]
二噁烷	5.46	4.94	4.65	4.46	4.79	5.39	1.26

说明：此分析报告中检出限只计算出化合物的质量检出限。

4.6 乳液化妆品样品

(1) 称取 2g 乳液化妆品样品，加入 1g 氯化钠，8mL 娃哈哈纯净水，密封后超声，摇匀上机测定，在 SCAN 模式下全扫描谱图如下：

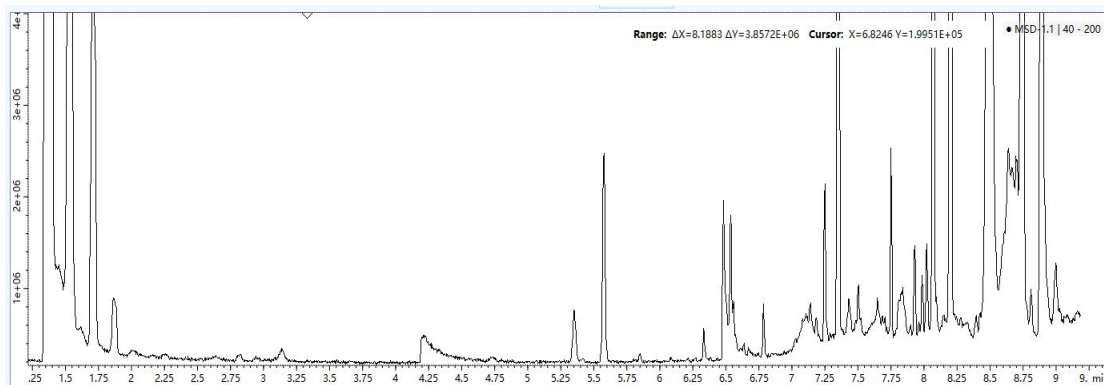


图7 乳液样品全扫描谱图

(2) 称取 2g 乳液化妆品样品，加入 1g 氯化钠，8mL 娃哈哈纯净水，密封后超声，摇匀上机测定，在 t-SIM 模式下选择离子扫描谱图如下：

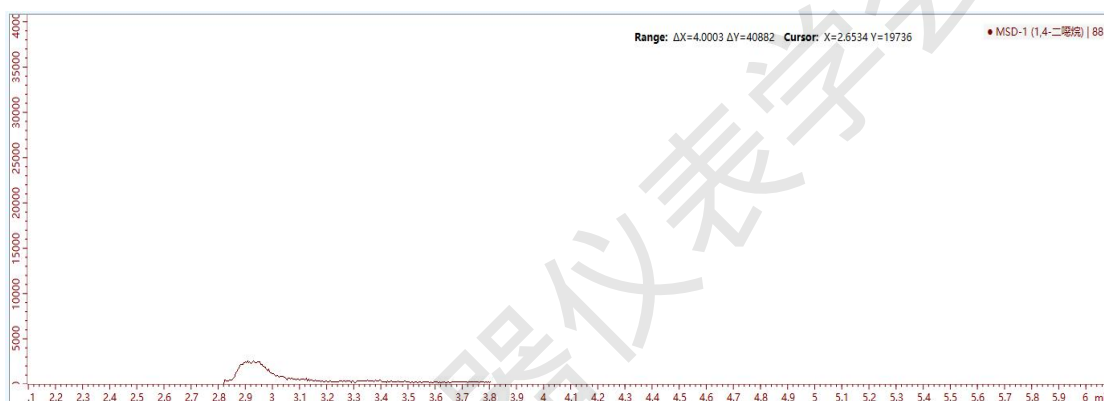


图8 乳液样品提取离子扫描谱图 1

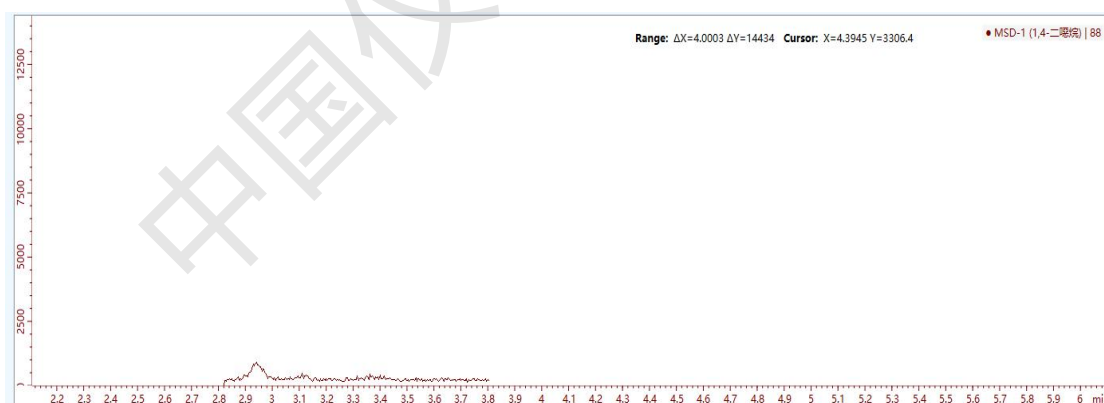


图9 乳液样品提取离子扫描谱图 2

分析结果：样品中二噁烷未检出。

4.7 加标回收率

添加一定量二噁烷标准品于乳液化妆品样品中，添加浓度为 $2\mu\text{g/g}$ 、 $10\mu\text{g/g}$ 、 $25\mu\text{g/g}$ ，每个浓度做 3 个平行样测定，计算样品加标回收率。

序号	加标量[μg/g]	测定值[μg/g]	加标回收率%	平均加标回收率%	加标回收率范围%
1	2	2.23	112		
2	2	2.33	112	115	112-120
3	2	2.39	120		
4	10	10.49	105		
5	10	10.75	108	107	105-109
6	10	10.89	109		
7	25	26.35	105		
8	25	24.85	99.4	99.7	94.6-105
9	25	23.65	94.6		

中国仪器仪表表学