

化妆品中八甲基环四硅氧烷（D4）和 十甲基环五硅氧烷（D5）的测定 气相色谱法

陈青青

（浙江福立分析仪器股份有限公司，浙江省温岭市 317500）

摘要：试样经甲醇分散、正己烷提取后，用气相色谱仪测定，以保留时间定性，外标法定量，必要时，以气相色谱-质谱法确证。

关键词：气相色谱法；检测方法；八甲基环四硅氧烷；十甲基环五硅氧烷

1 检测方法

参照 GB/T 40955-2021《化妆品中八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）的测定 气相色谱法》

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 甲醇：色谱纯。

2.1.2 正己烷：色谱纯。

2.1.3 标准物质：八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）纯度均大于或等于95%。

2.2 仪器设备

2.2.1 GC9720Plus 气相色谱仪，附宽量程氢火焰检测器（FID）

2.2.2 色谱柱：RBX-1701/30m*0.25mm*0.25 μ m

2.2.3 分析天平

2.2.4 涡旋振荡器

2.2.5 超声波清洗仪

2.2.6 离心机

2.2.7 一般实验常用仪器

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

3.1.1 标准储备液的配制

准确称取 0.0561 g 八甲基环四硅氧烷（D4）和 0.0595 g 十甲基环五硅氧烷（D5）标准

物质于 50 mL 容量瓶中，用正己烷定容，混匀。

3.1.2 混合标准工作溶液

3.1.2.1 I级混合标准溶液

准确移取 100 μL 标准储备液（3.1.1）于样品瓶中，加入 900 μL 正己烷，摇匀，配成八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）浓度分别为 112.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、119.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的I级混合标准溶液。

3.1.2.2 II级混合标准溶液

准确移取 500 μL I级混合标准溶液（3.1.2.1）于样品瓶中，加入 500 μL 正己烷，摇匀，配成八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）浓度分别为 56.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、59.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的II级混合标准溶液。

3.1.2.3 III级混合标准溶液

准确移取 400 μL II级混合标准溶液（3.1.2.2）于样品瓶中，加入 600 μL 正己烷，摇匀，配成八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）浓度分别为 22.44 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、23.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的III级混合标准溶液。

3.1.2.4 IV级混合标准溶液

准确移取 250 μL III级混合标准溶液（3.1.2.3）于样品瓶中，加入 750 μL 正己烷，摇匀，配成八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）浓度分别为 5.61 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.95 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的IV级混合标准溶液。

3.1.2.5 V级混合标准溶液

准确移取 200 μL IV级混合标准溶液（3.1.2.4）于样品瓶中，加入 800 μL 正己烷，摇匀，配成八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）浓度分别为 1.122 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.19 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的V级混合标准溶液。

3.1.2.6 VI级混合标准溶液

准确移取 500 μL V级混合标准溶液（3.1.2.5）于样品瓶中，加入 500 μL 正己烷，摇匀，配成八甲基环四硅氧烷（D4）和十甲基环五硅氧烷（D5）浓度分别为 0.561 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.595 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的VI级混合标准溶液。

3.2 试样的制备

3.2.1 试样萃取

称取样品 0.5 g（精确至 0.001 g）于 20 mL 顶空瓶中，加入 0.5 mL 甲醇涡旋分散后，超声 5 min，分两次加入 8 mL 正己烷，每次 4 mL，超声 5 min 并涡旋 3 min，以 5000 r/min

离心 3 min 后，取上清液转移至 10 mL 容量瓶中，合并两次上层清液，并用正己烷定容至刻度，涡旋混匀，经 0.22 μm 有机滤膜过滤，滤液作为待测溶液。

4 测定

4.1 色谱条件

4.1.1 色谱条件 1

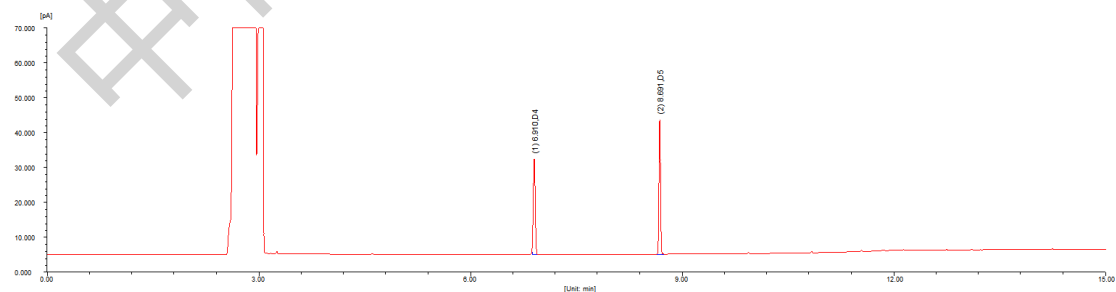
- (1) 进样口温度：250°C；
- (2) 柱箱：50°C 保持 1min，以 10°C/min 升至 100°C，以 30°C/min 升至 255°C，保持 30min；
- (3) 检测器温度：260°C；
- (4) 柱流量：1mL/min；
- (5) 进样方式：分流进样；分流比 5：1；
- (6) 进样量：1 μL 。

4.1.2 色谱条件 2

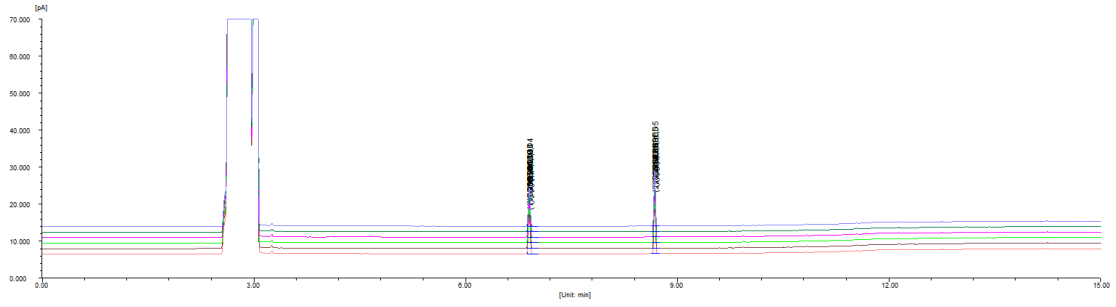
- (1) 进样口温度：250°C；
- (2) 柱箱：50°C 保持 1min，以 5°C/min 升至 120°C，以 30°C/min 升至 255°C，保持 30min；
- (3) 检测器温度：260°C；
- (4) 柱流量：1mL/min；
- (5) 进样方式：分流进样；分流比 5：1；
- (6) 进样量：1 μL 。

注：卸妆水、面霜、洗发水均采用色谱条件 1 分析；由于乳液对 D4 和 D5 存在干扰，采用色谱条件 2 分析。

4.2 标准溶液典型谱图（II级混合标准溶液）

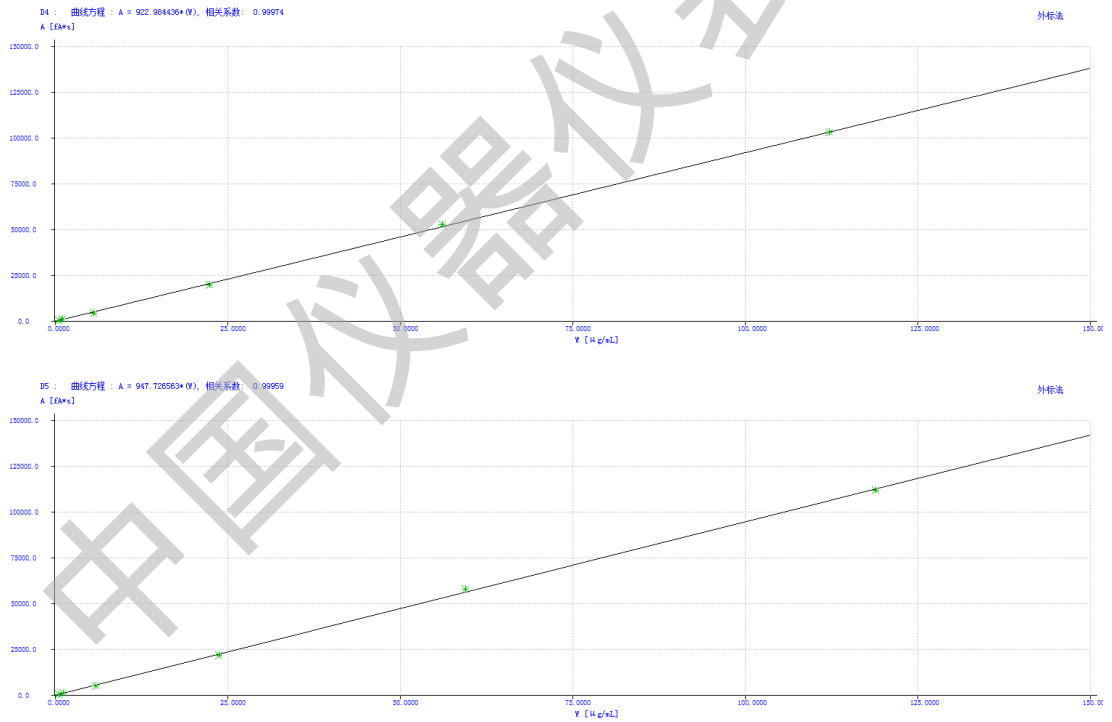


4.3 标准溶液六针重复性谱图及结果 (III级混合标准溶液)



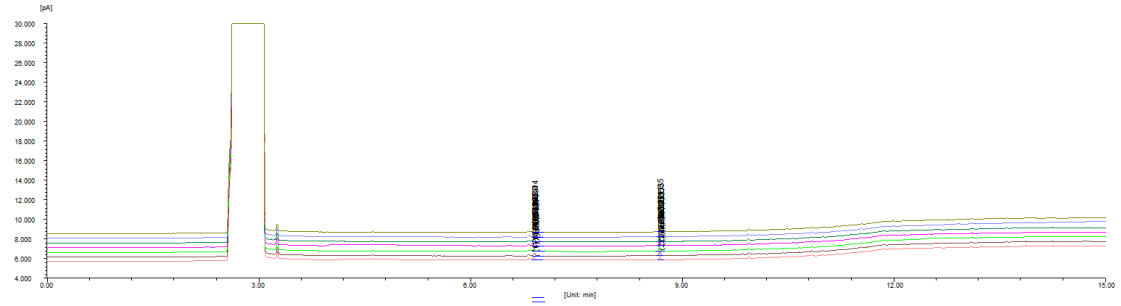
峰序	组分名	平均时间 [min]	时间 RSD%	平均面积 [fA*s]	面积 RSD%	平均峰高 [fA]	峰高 RSD%	谱图数
1	D4	6.910	0.009	20235.1	0.3867	10472.8	0.4397	6
2	D5	8.691	0.006	22626.7	0.4070	14993.6	0.5716	6

4.4 标准曲线



4.5 检出限

4.5.1 标准溶液七针重复性谱图 (VI级混合标准溶液)



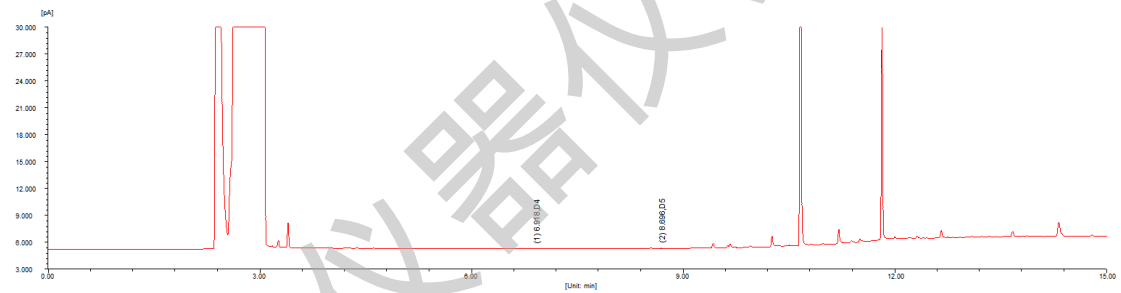
4.5.1 检出限结果

组分名	含量 [$\mu\text{g/mL}$]	含量 [$\mu\text{g/mL}$]	含量 [$\mu\text{g/mL}$]	含量 [$\mu\text{g/mL}$]	含量 [$\mu\text{g/mL}$]	含量 [$\mu\text{g/mL}$]	含量 [$\mu\text{g/mL}$]	检出限 [mg/kg]	定量限 [mg/kg]
D4	0.7293	0.7276	0.7257	0.7278	0.7336	0.7358	0.7413	0.35	1.0
D5	0.6794	0.6853	0.6779	0.6852	0.6700	0.6843	0.6761	0.36	1.1

注：以称样量 0.5 g，定容体积 10 mL 计。

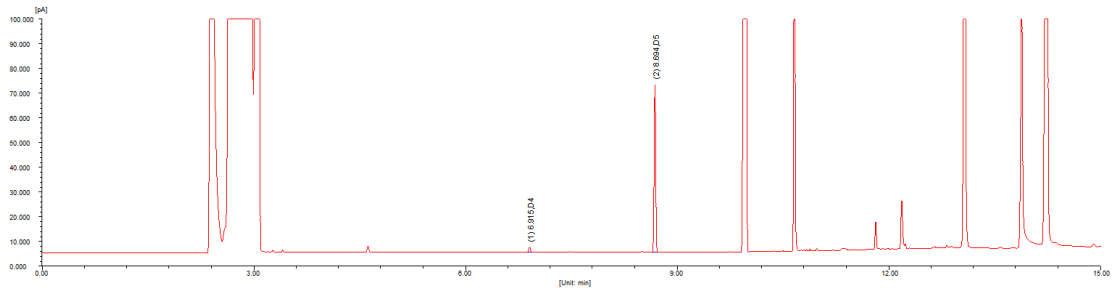
4.6 样品谱图及结果

4.6.1 卸妆水样品谱图及结果



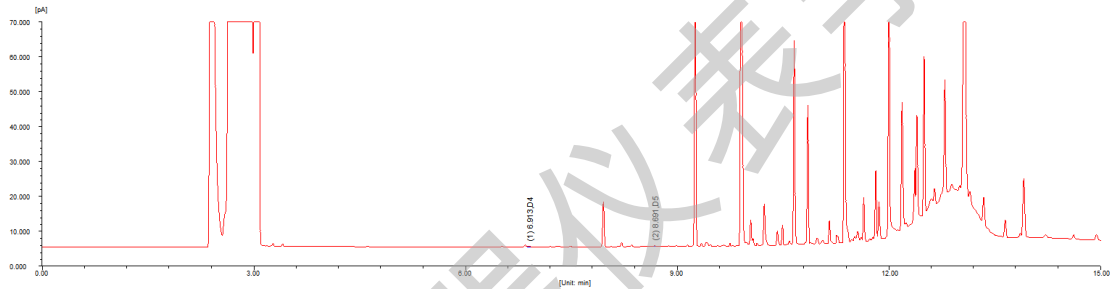
组分名	保留时间[min]	峰面积[fA*s]	含量[mg/kg]	平均含量[mg/kg]
D4	6.918	31.9	0.6697	0.6779
	6.913	32.2	0.6861	
D5	8.696	52.7	1.0795	1.1035
	8.692	54.4	1.1276	

4.6.2 面霜样品谱图及结果



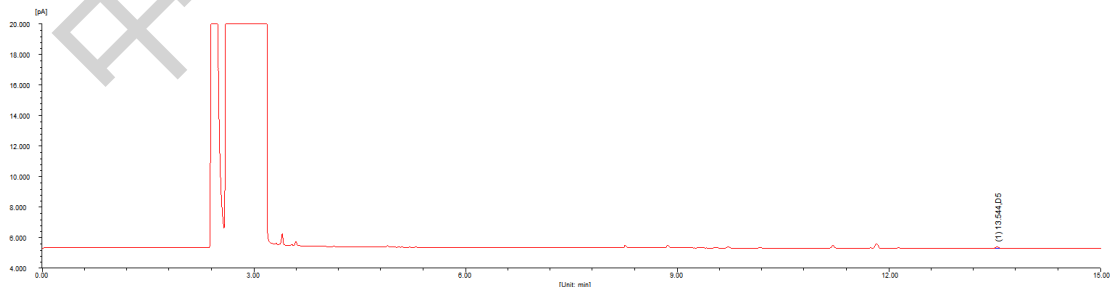
组分名	保留时间[min]	峰面积[fA*s]	含量[mg/kg]	平均含量[mg/kg]
D4	6.915	4154.4	92.6712	93.7913
	6.915	4462.4	94.9115	
D5	8.693	97263.2	2112.9893	2129.7250
	8.694	103625.1	2146.4607	

4.6.3 洗发水样品谱图及结果



组分名	保留时间[min]	峰面积[fA*s]	含量[mg/kg]	平均含量[mg/kg]
D4	6.913	594.0	13.1290	13.0994
	6.910	608.4	13.0698	
D5	8.691	481.2	10.3582	10.3461
	8.690	493.9	10.3340	

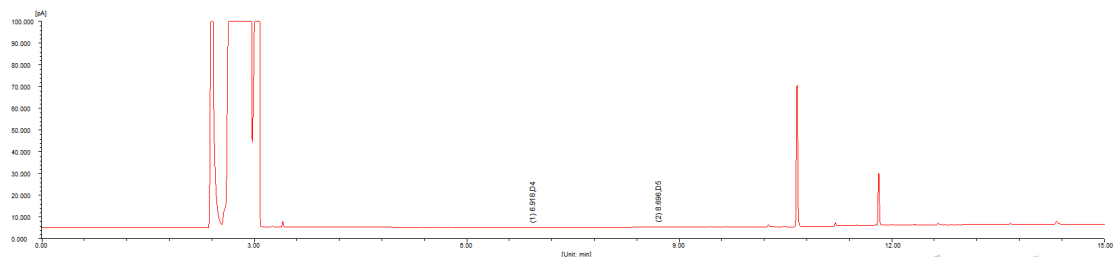
4.6.4 乳液样品谱图及结果



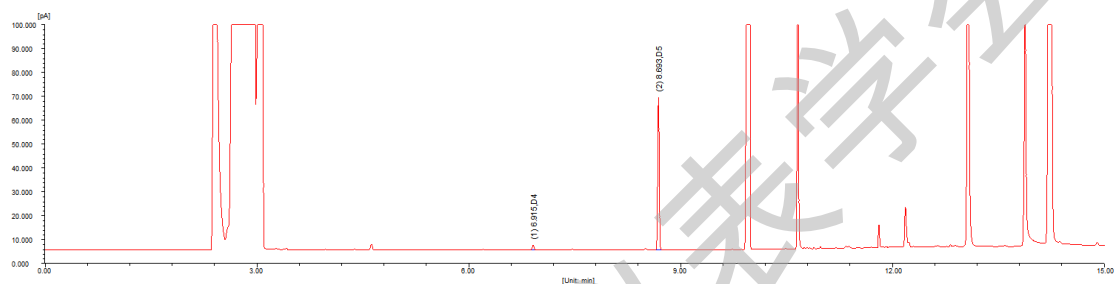
组分名	保留时间[min]	峰面积[fA*s]	含量[mg/kg]	平均含量[mg/kg]
D5	13.544	393.8	7.2127	7.3230
	13.539	387.6	7.4334	

4.7 样品加标谱图及回收率数据汇总

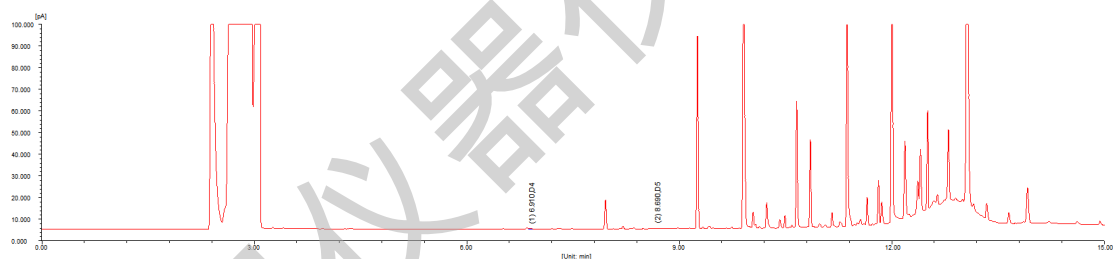
4.7.1 卸妆水样品加标谱图 (D4: 0.561 $\mu\text{g/mL}$, D5: 0.595 $\mu\text{g/mL}$)



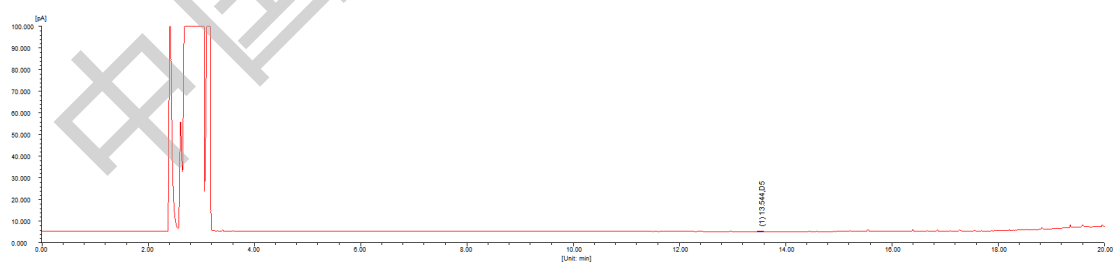
4.7.2 面霜样品加标谱图 (D4: 56.1 $\mu\text{g/mL}$, D5: 59.5 $\mu\text{g/mL}$)



4.7.3 洗发水样品加标谱图 (D4: 56.1 $\mu\text{g/mL}$, D5: 59.5 $\mu\text{g/mL}$)



4.7.4 乳液样品加标谱图 (D4: 0.561 $\mu\text{g/mL}$, D5: 0.595 $\mu\text{g/mL}$)



4.7.5 回收率数据汇总表

样品种类	样品中平均含量[mg/kg]		加标量 [mg/kg]	测定值 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率范围 (%)
卸妆水	D4	0.6779	11.22	10.0299	83.35	82.17-84.43

				9.8972	82.17					
				10.1508	84.43					
				D5	1.1035		11.90	11.7787	89.71	88.44-91.62
				11.6284	88.44					
				12.0061	91.62					
面霜	D4	93.7913	1122	1354.8578	112.39	109.34-112.39				
				1350.1824	111.98					
				1320.6448	109.34					
	D5	2129.7250	1190	3466.0273	112.29	112.29-113.80				
				3483.9258	113.80					
				3476.1545	113.14					
洗发水	D4	13.0994	1122	1139.8342	100.42	100.42-104.83				
				1188.8943	104.79					
				1189.2762	104.83					
	D5	10.3461	1190	1213.3716	101.09	101.09-105.74				
				1268.6176	105.74					
				1256.0610	104.68					
乳液	D4	未检出	11.22	10.7799	96.08	96.08-97.98				
				10.9935	97.98					
				10.9056	97.20					
	D5	7.3230	11.90	20.7396	111.67	83.99-111.67				
				17.4277	83.99					
				18.2009	94.41					

5 实验结果

方法评价						
组分名	保留时间 /min	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)	峰面积 RSD%	线性相关系 数	加标回收率%

D4	6.912	0.35	1.0	0.39	0.999	82.17-112.39
D5	8.692	0.36	1.1	0.41	0.999	83.99-113.80

中国仪器仪表学会