doi：10.3969/j.issn.1004-4957.2017.05.022

静态顶空/气相色谱-质谱法同时测定化妆品中22种有毒挥发性有机溶剂残留

车文军[1*]，沈 珺[2]，王燕芹[3]，王小丹[1]，浦 婕[1]

（1. 苏州世谱检测技术有限公司，江苏 苏州 215123；2. 苏州卫生职业技术学院 药学院，江苏 苏州 215009；3. 南京林业大学 理学院，江苏 南京 210037）

摘 要：以2015版《化妆品安全技术规范》中规定的常见禁用及限用有毒挥发性有机溶剂为研究对象，建立了静态顶空/气相色谱-质谱法（SHS/GC-MS）同时测定化妆品中22种有毒挥发性有机溶剂（VOC）（二氯甲烷、顺式-1,2-二氯乙烯、反式-1,2-二氯乙烯、2-氯-1,3-丁二烯、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、苯、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯、四氯乙烯、氯苯、乙苯、三溴甲烷、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、六氯丁二烯）残留的检测方法。试样在80 ℃下30 min静态顶空，经DB-1柱分离后，采用选择离子监测模式（SIM）进行定性定量分析。优化了顶空、色谱和质谱参数，结果表明：22种VOC在0.5~50 ng/mL浓度范围内均呈良好的线性关系，相关系数均大于0.99，在1.0，2.0，5.0 ng/mL 3个浓度加标水平下的平均回收率为80.3%~102.7%，相对标准偏差（RSD，$n=6$）为6.4%~9.9%，检出限为0.2~5.0 ng/g。结果表明，该方法简便、灵敏、准确，具有良好的重现性和稳定性，适合于化妆品中22种VOC残留的筛查和确证检测。

关键词：静态顶空；气相色谱-质谱（GC-MS）；化妆品；挥发性有机溶剂；测定

中图分类号：O657.71；TQ047.8 **文献标识码**：A **文章编号**：1004-4957(2017)05-0697-04

Simultaneous Determination of 22 Toxic Volatile Organic Solvent Residues in Cosmetics by Static Headspace/Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHE Wen-jun[1*], SHEN Jun[2], WANG Yan-qin[3], WANG Xiao-dan[1], PU Jie[1]

(1. Suzhou Shipu Testing Technology, Suzhou 215123, China; 2. College of Pharmacy, Suzhou Vocational Healthy College, Suzhou 215009, China; 3. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Based on the Safety and Technical Standards for Cosmetics(2015), a staticheadspace/gas chromatography-mass spectrometric(SHS/GC-MS) method was established to analyze 22 volatile organic compounds(VOCs) residues, including dichloromethane, *cis*-1,2-dichloroethene, *trans*-1,2-dichloroethylene, 2-chloro-1,3-butadiene, trichloromethane, 1,2-dichloroethane, benzene, carbon tetrachloride, trichloroethylene, methylbenzene, tetrachloroethylene, chlorobenzene, ethylbenzene, tribromomethane, *m*-xylene, *p*-xylene, phenylethylene, *o*-xylene, isopropylbenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene and hexachlorobutadiene in cosmetics. The experimental conditions for SHS/GC-MS, such as headspace conditions, analytical conditions of GC, quantitative ion's selection and concentration of the samples were optimized. The cosmetic samples were extracted and cleaned-up by headspace at 80 ℃ for 30 min, determined and quantified by MS. 22 kinds of VOCs had good linear relations in the range of 0.5-50 ng/mL with correlation coefficients higher than 0.99. The spiked recoveries ranged from 80.3% to 102.7%, with relative standard deviations (RSD) of 6.4%-9.9%. The limits of detection were in the range of 0.2-5.0 ng/g. This method had the advantages of simplicity, sensitivvity, accurancy, good reproducibility and stability, and was suitable for the screening and analysis of VOCs residues in cosmetics.

Key words: static headspace; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS); cosmetics; volatile organic compounds(VOCs); determination

---

收稿日期：2016-11-04；修回日期：2017-01-13

* 通讯作者：车文军，硕士，高级工程师，研究方向：分析化学，Tel：13813960939，E-mail：cwj1218@126.com

随着社会经济的发展及人们生活消费水平的日益提高，化妆品逐渐成为人们生活中不可或缺的产品之一，与消费者健康密切相关。而随着化妆品工业迅猛发展，化妆品中使用的原材料和各种功能性添加剂日趋增多，化妆品组分中有毒挥发性有机溶剂(VOCs)既可从原材料中带入[1]，亦可被化妆品生产者人为地加入以改善产品的性能[2]。长期接触此类含有毒性有机溶剂的化妆品严重危害到费者的身心健康[3-4]，因此有效地检测出化妆品中的 VOCs 残留，对维护消费者的健康和权益具有重要意义。

目前，我国现行的《化妆品安全技术规范》(2015)中尚无针对有毒 VOCs 的比较全面的检验方法[5]。在欧洲、日本及美国等发达国家也均无化妆品中 VOCs 的标准检验方法。近年来，国内外对饮用水中 VOCs 的检测已多有研究[6-9]。与饮用水相比，化妆品基质复杂，干扰多，分析难度较大[10]。而针对化妆品中有机溶剂残留的检测研究较少，主要采用顶空气相色谱法[11]。但对于多组分的溶剂体系，使用气相色谱法进行残留测定时，往往会因存在某些沸点及性质较为接近的溶剂，导致溶剂的定性困难。其次，化妆品中的成分多且杂，香精香料含量较多，对实验结果干扰大，导致检出限高，定量分析精密度不够[12-13]。本研究结合顶空进样，气相色谱-质谱检测技术，通过优化顶空及色谱-质谱参数条件，建立了一种同时检测化妆品中 22 种有毒 VOCs 的方法。本方法前处理简单，灵敏度高，定性定量准确，为化妆品中禁限用有毒有机溶剂的检测分析提供了技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Trace ISQ 气相色谱-质谱联用仪，配备 triplus 三合一自动进样系统(美国 Thermo 公司)；超纯水仪(美国 Millipore 公司)。二氯甲烷、顺(反)式-1,2-二氯乙烯、2-氯-1,3-丁二烯、苯、四氯化碳、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、甲苯、四氯乙烯、氯苯、乙苯、三溴甲烷、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、六氯丁二烯 22 种 VOCs 的混标(上海百灵威公司)；氯化钠为优级纯；甲醇为色谱纯。

1.2 样品前处理

称取样品约 5.000 g(精确至 1 mg)于 100 mL 具塞刻度管中，加水至刻度，混匀备用。对于难溶于水的样品，加少量甲醇分散后定容(甲醇 < 1%)，混匀备用。在设定的色谱条件下，取待测样液 10.0 mL 于已加入 1.0 g NaCl 的顶空瓶内，立即压上瓶盖轻轻摇匀。80 ℃下平衡 30 min，取 1 mL 气体注入气相色谱-质谱仪进行分析。

1.3 仪器条件

1.3.1 顶空条件 顶空温度：80 ℃；平衡时间：30 min；进样针温度：120 ℃；进样体积：1.0 mL。

1.3.2 色谱条件 色谱柱：DB-1(30 m×0.25 mm×0.25 μm)；柱流量：1.0 mL/min；分流比：50∶1；进样口温度：220 ℃；柱温：35 ℃(保持 5 min)，以 5 ℃/min 升温至 120 ℃，再以 30 ℃/min 升温至 220 ℃(保持 5 min)。

1.3.3 质谱条件 EI 源；传输线温度：250 ℃；离子源温度：230 ℃；监测模式：选择离子扫描(SIM)，22 种 VOCs 的特征离子及定量离子见表 1。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的优化

2.1.1 顶空平衡温度的选择 考察 50 ng/mL 的 7 种 VOCs(顺式-1,2-二氯乙烯、氯苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、异丙苯)分别在 40，50，60，70，80，90 ℃条件下平衡 30 min 的响应强度，得到平衡温度与定量离子峰面积的关系。结果显示，温度对定量离子峰面积的影响因待测组分的不同而不同，沸点越低，对温度的影响越明显。实验发现，相同标样浓度(即相同顶空气体浓度)、相同平衡时间的条件下，在 40~80 ℃时，大部分有机溶剂的离子峰面积随着温度的升高而增大，分析灵敏度随之升高；在 80~90 ℃之间，离子峰面积呈下降趋势。考虑到化妆品组分的复杂性并结合所测多种 VOCs 的综合趋势，选择 80 ℃作为最佳顶空平衡温度。

表1　22种VOCs的保留时间、特征离子、定量离子、相关系数、加标回收率、相对标准偏差、检出限及定量下限

Table 1　Retention time, characteristic ion and quantitative ion, spiked recoveries, relative standard deviations, limits of detection(LODs) and limits of quantitation(LOQs) for 22 kinds of VOCs

No.	Compound	Retention time	Characteristic ion	Quantitative ion	Mean recovery (%)	RSD (%)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
1	Dichloromethane(二氯甲烷)	0.99	49, 84, 86	49	85.8, 86.0, 99.2	8.8, 7.7, 7.2	1.0	3.3
2	*cis*-1,2-Dichloroethene(顺式-1,2-二氯乙烯)	1.00	96, 61, 98	61	88.9, 93.4, 91.4	9.8, 9.3, 6.4	5.0	16.5
3	*trans*-1,2-Dichloroelthyene(反式-1,2-二氯乙烯)	1.07	96, 61, 98	61	90.0, 96.4, 91.9	8.1, 8.6, 5.9	3.0	9.9
4	2-Chloro-1,3-butadiene(2-氯-1,3-丁二烯)	1.15	88, 53, 51	51	80.4, 88.6, 102.6	9.5, 9.1, 8.6	5.0	16.5
5	Trichloromethane(三氯甲烷)	1.22	83, 85, 47	47	83.0, 84.0, 100.0	9.8, 9.3, 8.6	0.2	0.67
6	1,2-Dichloroethane(1,2-二氯乙烷)	1.32	98, 62, 64	62	80.9, 85.1, 101.2	9.1, 9.1, 8.9	3.0	9.9
7	Benzene(苯)	1.44	77, 51, 78	77	83.8, 87.9, 92.0	8.8, 8.3, 6.9	5.0	16.6
8	Carbon tetrachloride(四氯化碳)	1.47	117, 82, 47	117	81.8, 89.1, 94.5	9.1, 8.8, 8.1	2.0	6.6
9	Trichloroethylene(三氯乙烯)	1.69	130, 131, 95	131	80.3, 88.7, 95.8	9.9, 9.6, 9.2	3.0	9.8
10	Methylbenzene(甲苯)	2.44	91, 92, 65	65	80.6, 90.1, 100.3	8.2, 8.1, 7.6	1.0	3.4
11	Tetrachloroethylene(四氯乙烯)	3.25	166, 164, 129	166	82.3, 81.8, 98.9	8.4, 9.1, 8.3	2.0	6.6
12	Chlorobenzene(氯苯)	3.99	112, 114, 71	112	85.9, 92.3, 102.7	9.1, 8.9, 8.8	1.0	3.3
13	Ethylbenzene(乙苯)	4.65	106, 91, 77	91	80.8, 85.5, 97.2	8.4, 9.5, 6.9	2.0	6.5
14	Tribromomethane(三溴甲烷)	4.79	173, 91, 44	173	82.0, 84.3, 99.6	9.5, 8.8, 7.7	5.0	16.5
15, 16	*m*-Xylene & *p*-Xylene(间二甲苯及对二甲苯)	4.98	106, 105, 91	91	80.9, 82.6, 102.4	9.8, 9.2, 8.7	4.0	13.3
17	Phenylethylene(苯乙烯)	5.60	106, 105, 91	91	83.2, 80.6, 92.6	9.1, 9.0, 8.8	5.0	16.5
18	*o*-Xylene(邻二甲苯)	5.75	104, 103, 77	103	81.1, 86.8, 101.1	9.1, 8.9, 8.6	2.0	6.7
19	Isopropylbenzene(异丙苯)	7.03	106, 105, 91	91	82.3, 84.2, 96.1	8.2, 8.2, 7.8	2.0	6.6
20	1,4-Dichlorobenzene(1,4-二氯苯)	9.79	120, 105, 77	120	87.5, 82.3, 98.3	9.7, 9.5, 7.9	2.0	6.6
21	1,2-Dichlorobenzene(1,2-二氯苯)	10.51	146, 148, 111	146	81.1, 83.5, 92.2	9.2, 9.1, 8.7	2.0	6.6
22	Hexachlorobutadiene(六氯丁二烯)	16.70	146, 148, 111	146	83.2, 81.3, 96.2	9.3, 9.5, 8.7	2.0	6.7

2.1.2　顶空平衡时间的选择　顶空平衡时间取决于被测组分分子从样品基质到气相的扩散速度，即与分子大小、介质黏度及温度有关。由于样品的性质差别大，平衡时间很难预测。本实验考察了50 ng/mL的7种VOCs(间二甲苯及对二甲苯、乙苯、苯乙烯、异丙苯、氯苯、顺式-1,2-二氯乙烯)在80 ℃条件下不同平衡时间(20, 25, 30, 35, 40 min)的响应强度。结果显示，在20~30 min之间，7种物质的定量离子峰面积均随着平衡时间的延长而呈不同程度的增加；而在30~40 min之间，峰面积随着平衡时间加长均呈下降趋势。数据表明：平衡时间为30 min时，气液两相基本达到平衡，峰面积最大。故确定30 min为最佳顶空平衡时间。

2.1.3　色谱柱的选择　由于非极性或弱极性固定液具有较高的柱效和抗氧化能力。根据待测物的结构性质及方法通用性，实验选用非极性柱DB-1及弱极性DB-5两种毛细管气相色谱柱进行分离实验[14]。结果显示：22种VOCs在DB-1柱上的响应值略高于DB-5柱，且DB-1柱为非极性柱，更能耐受高温，柱流失低。但实验中，两根色谱柱均无法将间二甲苯和对二甲苯分开，考虑到现行相关标准中二甲苯一般以邻、间、对二甲苯3种物质的总量来计，最终确定选用DB-1毛细管柱进行分析。

2.1.4　气相分析其他条件的优化　在离子源温度180 ℃，传输线温度200 ℃的条件下，考察了22种VOCs在不同柱温下的分离效果。通过实验发现22种VOCs的色谱峰峰形并不理想，分析可能由于离子源和传输线温度低导致离子化效率低的缘故。经过反复试验，最终调整传输线温度为250 ℃，离子源温度为230 ℃，柱温程序为初始温度35 ℃(保持5 min)，以5 ℃/min升至120 ℃，再以30 ℃/min升至220 ℃(保持5 min)，柱流量为1.0 mL/min，进样体积为1 mL，分流比为50∶1时得到理想峰形，其总离子流图如图1所示。

2.2　盐析作用

在样品测定中，基质常对分析过程有显著干扰，直接影响分析结果的准确性。在待测样品的水溶液中加入NaCl，并通过调节NaCl浓度来改变挥发性组分的分配系数，可减小基质效应[15]。实验结果

发现：加入低浓度的 NaCl 时，对测定结果几乎无影响；逐渐升高 NaCl 的浓度直至饱和时，基质效应消除明显，最终确定在 10 mL 溶液中加入 1 g NaCl，该条件下的加标回收率和灵敏度均能满足分析要求。

2.3 检出限、定量下限、回收率与精密度

在0.5～50 ng/mL 的浓度范围内，目标化合物的峰面积与其质量浓度均呈良好的线性关系，相关系数均大于0.99。采用本方法对市售的多种化妆品中分别添加1.0，2.0，5.0 ng/mL 3 种质量浓度的混合标准溶液，进行加标回收实验，每个样品平行测定6 次，实验结果见表1。由表1 可见，3 种加标浓度下各组分的平均回收率分别为80.3%～90.0%，80.6%～96.4%，91.4%～102.7%。相对标准偏差(RSD，$n=6$)为5.9%～9.9%，检出限为0.2～5.0 ng/g，定量下限为0.67～16.6 ng/g。均能满足微量分析的要求。

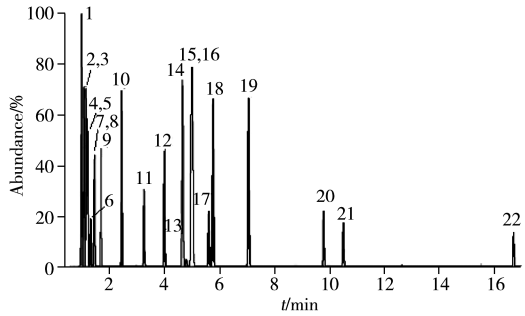

图1 22 种有毒挥发溶剂混标的总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion chromatogram of 22 VOCs mixed standard solution
the numbers denoted were the same as that in Table 1

对表1 数据进行分析发现，样品在低浓度(1.0 ng/mL)加标时回收率相对偏低，而在较高浓度(5.0 ng/mL)加标时回收率较高。分析其原因可能是由于所测 VOCs 组分较多，沸程较宽，某些待测物在分析过程中发生部分冷凝现象，从而导致待测物损失，且当待测物浓度较低时，损失的相对量较大，导致回收率偏低。

2.4 实际样品的测定

利用本方法对市售的洗面奶、营养水、美白保湿乳、洗发露、沐浴露、紧致眼霜、芦荟胶、指甲油、胭脂和唇膏等50 种化妆品进行检测。共检出4 个阳性样品，结果为：某款指甲油1 中检出二氯甲烷469.71 ng/g，甲苯为3.92 ng/g；某指甲油2 中检出1,2-二氯乙烷431.85 ng/g，甲苯3.92 ng/g；某沐浴露和胭脂中分别检出甲苯13.79 ng/g 和6.43 ng/g。

研究结果表明该方法样品前处理简单，灵敏度高、重现性好，可用于化妆品中22 种 VOCs 的筛查和确证检测，并为管理部门加强化妆品监管提供了技术支持。

参考文献：

[1] Bai L，Liao L C，Yan Y Y，Wang Z L，Nie J S. *J. Law Med.*(白璐，廖林川，颜有仪，王周丽，聂佳珊. 法律与医学杂志)，**2005**，12(2)：135－136.

[2] Chen H Y，Xu Y H. *Chin. J. Health. Lab. Technol.*(陈华宜，许瑛华. 中国卫生检验杂志)，**2003**，19(7)：1466－1469.

[3] Chen K，Yao Y Y. *Environ. Monit. Chin.*(陈琨，姚媛艳. 中国环境监测)，**2011**，27(2)：59－62.

[4] Huang R，Ye J，Fu X H. *Chin. Surf. Deterg. Cosmet.*(黄荣，叶峻，傅小红. 日用化学工业)，**2014**，44(1)：39－49.

[5] China Food and Drug Administration：Safety and Technical Standards for Cosmetics(国家药品食品监督总局. 化妆品安全技术规范)，**2015**.

[6] Liao W，Ghabour M，Draper，William M，Chandrasena E. *Chemosphere*，**2016**，158：171－176.

[7] Novak P，Zuliani T，Milačič R，Ščančar J. *Anal. Chim. Acta*，**2014**，827：64－73.

[8] Han J Y，Zhang Z W，Lu B，Wang X Z，Zhang L. *J. Environ. Health*(韩嘉艺，张振伟，鲁波，王喜智，张岚. 环境与健康杂志)，**2015**，32(3)：237－239.

[9] Gan F J，Chen Y M，Zhong S T，Zhang S B，Zhou M C. *Chin. J. Health Lab. Technol.*(甘凤娟，陈砚朦，钟淑婷，张少彬，周明灿. 中国卫生检验杂志)，**2008**，18(1)：92－93.

[10] Ocaña G J A，Villar N M，Ramos P M，Fernández T R，BelloL M A. *Anal. Chim. Acta*，**2015**，858：1－15.

[11] Xu Y H，Zhu B H，Zhong X H，Li S X. *Chin. J. Chromatogr.*(许瑛华，朱炳辉，钟秀华，李少霞. 色谱)，**2010**，28(1)：73－77.

[12] Bayer C W，Black M S，Galloway L M. *J. Chromatogr. Sci.*，**1988**，26(4)：168－173.

[13] Vila M，Lamas J P，Garci J C，Dagnac T，Llompart M. *J. Chromatogr. A*，**2015**，1405：12－22.

[14] Jin M C，Fu Z M，Wang L. *Chin. J. Chromatogr.*(金米聪，符展明，王立. 色谱)，**2000**，18(2)：158－159.

[15] Zhu Y，Yang Y W. *Chin. J. Health Lab. Technol.*(朱英，杨艳伟. 中国卫生检验杂志)，**2006**，16(2)：248－250.