同位素稀释-顶空气相色谱-质谱联用法测定 化妆品中的二噁烷残留量

李晶瑞¹, 马 强^{1*}, 李文涛¹, 王 超¹, 白 桦¹,
马会娟¹, 蔡天培¹, 焦 阳², 张晓丽²

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123;

2. 国家质量监督检验检疫总局国际检验检疫标准与技术法规研究中心, 北京 100028)

摘要:建立了化妆品中二噁烷的同位素稀释-顶空气相色谱-质谱联用测定方法。称取 2 g 化妆品样品于顶空样品瓶中,加入 1 g 氯化钠及 20 mg/L 氘代二噁烷内标溶液 1 mL,再加入 9 mL 水。密封后摇匀,置于顶空进样器中,在 70 °C 平衡 40 min。气液平衡后的上部气体经 HP-5MS 石英毛细管气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 分离后,采用选择离子扫描模式进行质谱定性及定量分析。二噁烷的方法定量限为 2.5 mg/kg;在 2.5 ~ 50 mg/kg 的 3 个添加水平范围内的平均回收率为 90.5% ~ 104.0%,相对标准偏差为 1.26% ~ 3.98%。本方法准确、简便、快速,能够满足化妆品样品中二噁烷残留量的检测要求。

关键词:同位素稀释;顶空气相色谱-质谱联用;二噁烷;化妆品

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2013)05-0481-04

Determination of dioxane residue in cosmetics by isotope dilution-headspace gas chromatography-mass spectrometry

LI Jingrui¹, MA Qiang^{1*}, LI Wentao¹, WANG Chao¹, BAI Hua¹,
MA Huijuan¹, CAI Tianpei¹, JIAO Yang², ZHANG Xiaoli²

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China;

2. Research Center for International Inspection and Quarantine Standard and Technical Regulation, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Beijing 100028, China)

Abstract: A comprehensive analytical method based on isotope dilution-headspace gas chromatography-mass spectrometry was developed for the determination of dioxane residue in the cosmetics. Cosmetic sample (2 g) was placed in a headspace vial. Then, 1 g sodium chloride, 1 mL d₈-dioxane solution (20 mg/L) and 9 mL water were added. The vial was sealed and heated at 70 °C for 40 min. The qualitative and quantitative analyses were carried out for the analyte in selected ion monitoring (SIM) mode after the chromatographic separation on an HP-5MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The limit of quantification (LOQ) for dioxane was 2.5 mg/kg. The mean recoveries were 90.5% – 104.0% at the spiked levels of 2.5 – 50 mg/kg with the relative standard deviations in the range of 1.26% – 3.98%. The method is accurate, simple, rapid, and applicable for the inspection of dioxane residue in cosmetics.

Key words: isotope dilution; headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS); dioxane; cosmetics

二噁烷的化学名为 1,4-二氧杂环己烷(结构式见图 1),是具有挥发性的无色透明液体,易溶于水,

对皮肤、眼部和呼吸系统有刺激性,并且可能对肝脏、肾脏和神经系统造成损害,急性中毒时可能导致

* 通讯联系人. Tel: (010)85773279, E-mail: maqiang1129@yahoo.com.cn.

基金项目: 质检公益性行业科研专项项目(2012104013-4, 2012104013-9); 国家质检总局科技计划项目(2011IK196); 国家标准化管理委员会计划项目(20101084-T-607); 国家科技支撑计划项目(2013BAK04B03)。

收稿日期: 2013-01-06

死亡^[1]。二噁烷的化学结构与目前已知的最活泼的硝基致癌物类似,能使蛋白质变性,对肝细胞有明显致癌活性,被世界卫生组织国际肿瘤研究中心(IARC)列为对实验动物有致癌性的化学物质^[2]。在聚氧乙烯类表面活性剂生产过程中,可能伴随有二噁烷副产物的生成。目前,洗发香波、沐浴露、洗面奶、洗洁精、洗衣粉等多种化妆品和洗涤用品中可能使用聚氧乙烯醚类表面活性剂,因此二噁烷有可能随原料进入终产品中^[3]。我国化妆品卫生规范^[4]、欧盟化妆品法规^[5]均明确规定二噁烷为化妆品组分中禁用物质。我国国家食品药品监督管理局规定,日常消费品(食品和药品除外)中二噁烷的理想限值是 30 mg/kg,含量不超过 100 mg/kg 时,在毒理学上是可以接受的。

关于二噁烷的检测方法,国内外已有相关文献报道^[6-11],主要包括气相色谱法(GC)^[12,13]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[6,10,11,14]、顶空气相色谱法(HS-GC)^[15-17]、顶空固相微萃取-气相色谱法(HS-SPME-GC)^[3]、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(HS-SPME-GC-MS)^[2,9]、顶空气相色谱-质谱联用法(HS-GC-MS)^[7,15,18]等。涉及的样品主要有环境水样^[6-11]、化妆品^[12,15,18]、洗涤剂^[3,13]、食用酒精^[14]、表面活性剂^[2,16]等。但目前国内外尚未见采用同位素稀释-顶空气相色谱-质谱联用法测定化妆品中二噁烷残留的研究报道。同位素稀释-顶空气相色谱-质谱联用法能够简化样品前处理步骤,减少样品基质的干扰,还能校准和消除操作条件的波动对分析结果产生的影响,提高分析结果的准确度。本文采用顶空气相色谱-质谱联用法结合同位素稀释技术,建立了化妆品中残留的二噁烷的检测方法。该方法准确、快速、灵敏度高,能够为化妆品中二噁烷残留状况的监测工作和产品质量控制提供科学依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

6890N-5975 型气相色谱-质谱联用仪,配有电子轰击电离源(EI)和 7697A 型顶空进样器(美国 Agilent 公司);Milli-Q 型超纯水仪(美国 Millipore 公司);XS105 型分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司);二噁烷标准物质购于美国 AccuStandard 公司;氘代二噁烷标准物质购于美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 标准溶液的配制

二噁烷标准储备溶液:准确称取二噁烷标准物质 100 mg 置于 100 mL 容量瓶中,以水溶解并稀释

至刻度,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,于 4 ℃ 保存,现用现配。

氘代二噁烷内标储备溶液:准确称取氘代二噁烷标准物质 100 mg 置于 100 mL 容量瓶中,以水溶解并稀释至刻度,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的内标储备溶液,于 4 ℃ 保存,现用现配。

1.3 顶空气相色谱-质谱分析条件

汽化室温度:70 ℃;定量管温度:150 ℃;传输线温度:200 ℃;振荡时间:5 min;气液平衡时间:40 min;进样量:1 mL;进样时间:1 min。

色谱柱:HP-5MS 石英毛细管气相色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。程序升温条件:初始温度 40 ℃,保持 5 min;再以 15 ℃/min 速率升温至 150 ℃,保持 2 min。进样口温度:210 ℃;色谱-质谱接口温度:280 ℃;离子源温度:230 ℃;载气:氦气,纯度 ≥ 99.999%;流速:1.0 mL/min;进样方式:分流进样,分流比 5:1;电离方式:EI;电离能量:70 eV;扫描方式:选择离子监测(SIM)模式。二噁烷及氘代二噁烷内标的特征离子及其相对丰度见表 1。

表 1 二噁烷及氘代二噁烷内标的分子式、CAS 号、特征离子及其相对丰度
Table 1 Formulas, CAS Nos., characteristic ions and corresponding relative abundances of dioxane and d₈-dioxane

Compound	Formula	CAS No.	Characteristic ions (<i>m/z</i>) (relative abundances/%)
Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	123-91-1	88 [*] (100), 58 (79), 43 (31)
d ₈ -Dioxane	C ₄ D ₈ O ₂	17647-74-4	96 [*] (100), 64 (78), 46 (10)

* quantitative ion.

1.4 样品处理

称取 2 g(精确至 0.001 g)化妆品试样于 20 mL 顶空样品瓶中,加入 1 g 氯化钠及质量浓度为 20 mg/L 的氘代二噁烷内标溶液 1 mL,再加入 9 mL 水。密封后轻轻摇匀,置于顶空进样器中,在 70 ℃ 下平衡 40 min。吸取气液平衡后的上部气体 1 mL,注入气相色谱-质谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 样品前处理条件的选择

首先对化妆品样品的溶样溶液体积进行了考察。结果表明,如果溶液体积过小,化妆品样品不能分散均匀;如果溶液体积过大,可能产生大量泡沫,容易污染顶空进样器。综合考虑,最终确定溶样溶液体积为 10 mL。同时,在化妆品样品中选择加入适量氯化钠以产生“盐析”效应,增加二噁烷的析出量,提高方法的灵敏度^[15]。

2.1.2 顶空平衡温度及平衡时间的选择

考察了顶空温度分别为 50、60、70、80、90、100 和 110 ℃ 下平衡 60 min 后,进样相同浓度的二噁烷的信号强度大小。结果表明,顶空平衡温度过低会影响二噁烷的响应值和灵敏度;随着温度的增加,二噁烷的响应值也随之增加。但顶空平衡温度过高会引起顶空进样瓶的耐压和气密性问题,易导致分析物从顶空进样瓶中泄露或带入不必要的成分进入色谱柱中造成滞留。综合考虑最终选择 70 ℃ 作为顶空平衡温度。进一步考察了在 70 ℃ 下,平衡时间分别为 20、30、40、50 和 60 min 时二噁烷的响应信号。结果表明,顶空平衡时间为 40 min 能够确保二噁烷在气液相间充分平衡,灵敏度最高。

2.1.3 色谱柱的选择

分别考察了非极性色谱柱 HP-1 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 和中等极性色谱柱 DB-624 (30 m × 0.25 mm × 1.40 μm)、强极性色谱柱 HP-INNOWax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 对二噁烷的色谱保留和分离效果。根据 Van Deemter 方程,随着气相色谱柱的柱长和固定相液膜厚度的增加,被分离组分在色谱柱内的保留时间延长,分离效果提高。但液膜较厚会使传质阻抗项扩大,导致柱效下降。而柱长较长则会使分离时间延长,峰形变宽。综合考虑色谱柱的柱效与分离情况,本方法选择 HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),该色谱柱对待测物质的分离效果和色谱保留最为理想。

2.1.4 定量离子和辅助定性离子的选择

通过 EI 全扫描采集方式,确定二噁烷的定量离子的质荷比为 88,辅助定性离子的质荷比为 58 和 43。其中定量离子为二噁烷的分子离子峰。推测质荷比为 58 的离子为碎片离子[CH₂=O-CH₂-CH₂]⁺,质荷比为 43 的离子为该碎片失去一个 CH₃· 后得到的离子碎片峰[CH₂=C=OH]⁺;选择氘代二噁烷的定量离子的质荷比为 96,辅助定性离子的质荷比为 64 和 46。

在优化的实验条件下,二噁烷和氘代二噁烷标准品的选择离子色谱图见图 1。

图 1 (a) 二噁烷 (100 mg/L) 和 (b) 氘代二噁烷 (20 mg/L) 的结构式及选择离子色谱图

Fig. 1 Structures and SIM chromatograms of (a) dioxane (100 mg/L) and (b) d₈-dioxane (20 mg/L)

2.2 线性关系与定量限

采用氘代二噁烷为内标对二噁烷进行定量。分别配制二噁烷质量浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 mg/L 的系列标准工作溶液(其中氘代二噁烷内标物质质量浓度均为 20.0 mg/L),在选定的条件下进行测定。以二噁烷与氘代二噁烷峰面积比值为 Y,以二噁烷质量浓度(mg/L)为 X,线性方程为 Y = 0.060 8X - 0.057 5,相关系数 r² 为 0.999 9。以信噪比为 10 确定二噁烷的定量限为 2.5 mg/kg。

2.3 方法的回收率和精密度

以经过测定表明不含有二噁烷的水剂类、膏霜类和香波类化妆品样品为基质,分别进行添加回收率和精密度的测定。在 2.5 ~ 50.0 mg/kg 的低、中、高 3 个添加水平的平均回收率为 90.5% ~ 104.0%,相对标准偏差为 1.26% ~ 3.98% (n = 6),结果见表 2。

表 2 二噁烷的加标回收率和相对标准偏差 (n = 6)
Table 2 Spiked recoveries and RSDs of dioxane (n = 6)

Sample	Spiked levels					
	2.5 mg/kg		25.0 mg/kg		50.0 mg/kg	
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Lotion	104.0 ± 1.31	1.26	95.7 ± 3.81	3.98	97.4 ± 2.32	2.38
Cream	100.1 ± 2.41	2.41	90.8 ± 2.97	3.27	94.0 ± 2.62	2.79
Shampoo	102.8 ± 3.70	3.60	90.5 ± 2.70	2.99	102.1 ± 1.47	1.44

2.4 样品测定

应用本方法分别对水剂类、膏霜类、香波类等不同类型的化妆品样品共 42 件进行测定。结果表明,有 13 件化妆品检出含有二噁烷,其中含量在 2.5 ~ 15 mg/kg 之间的化妆品样品有 7 件,含量在 30 ~ 50 mg/kg 之间的化妆品样品有 6 件。

3 结论

本文建立了化妆品中二噁烷残留量的同位素稀释-顶空气相色谱-质谱联用测定方法。该方法具有准确可靠、操作简便、灵敏度高、选择性强的特点,可用于化妆品中二噁烷残留量的监测工作和产品质量控制。

参考文献:

[1] Luo M Q, Yu P. Common Toxic Dangerous Chemicals Handbook. Beijing: China Light Industry Press (罗明泉, 俞平. 常见有毒剂危险化学品手册. 北京: 中国轻工业出版社), 1992

[2] Chang Y W, Tian Y, Cao H, et al. Journal of Instrumental Analysis (常宇文, 田野, 曹红, 等. 分析测试学报), 2008, 27(11): 130

[3] Ren H L. Journal of Qiqihar University (任海林. 齐齐哈尔大学学报), 2006, 22(4): 13

[4] Ministry of Health of the People's Republic of China. Hygienic Standard for Cosmetics. Beijing: Ministry of Health of the People's Republic of China (中华人民共和国卫生部. 化妆品卫生规范. 北京: 中华人民共和国卫生部), 2007

[5] Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament

and of the Council of 30 November 2009 on Cosmetic Products. Official Journal of the European Union. [2009-12-22]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209;EN:PDF>

[6] Li M Y, Conlon P, Fiorenza S, et al. Ground Water Monit R, 2011, 31(4): 70

[7] Shin H, Lim H. Chromatographia, 2011, 73: 1233

[8] West Coast Analytical Service. 1,4-Dioxane Analysis by GC-MS. (2007-04-24) [2012-10-22]. <http://www.wcaslab.com/tech/dioxane.htm>

[9] Nakamura S, Daishima S. Anal Chim Acta, 2005, 548: 79

[10] Kawata K, Tanabe A. Bull Environ Contam Toxicol, 2009, 82: 673

[11] Kawata K, Ibaraki T, Tanabe A, et al. Bull Environ Contam Toxicol, 2003, 70(3): 876

[12] Jiang X, Yuan X F. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (姜旋, 袁雪芬. 中国卫生检验杂志), 2008, 18(4): 746

[13] Liu Y F, Wang P W, Yao C Z, et al. Journal of Public Health (刘彦芳, 王佩维, 姚晨之, 等. 中国公共卫生), 2007, 23(4): 505

[14] He S T, Yi X J, Liu Y J. Journal of Instrumental Analysis (何松涛, 乙小娟, 刘一军. 分析测试学报), 2005, 24(Suppl): 315

[15] Wang C, Wang X, Ji M Q, et al. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society (王超, 王星, 季美琴, 等. 质谱学报), 2006, 26(4): 254

[16] Ma J, Qian C M, Chen J H. Surfactant Industry (马健, 钱春美, 陈建华. 表面活性剂工业), 2000(2): 41

[17] Zhang Z H, Sun X J. Chinese Journal of Chromatography (张智宏, 孙晓娟. 色谱), 1998, 16(3): 244

[18] Zhao T T, Xi S F, Li H Y, et al. Modern Chemical Industry (赵田甜, 席绍峰, 李慧勇, 等. 现代化工), 2010, 30(12): 91