

气相色谱质谱联用仪测定化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯

徐嘉 王学连 杨晓燕 郑建明 周立

江苏天瑞仪器股份有限公司 昆山 中国 215300

摘要 化妆品中含有多种硫酸酯类化合物,硫酸二甲酯在 50℃ 下极容易在 50℃ 或者碱水易迅速水解成硫酸和甲醇,也可使 DNA 甲基化的试剂。经甲基化后, DNA 可在甲基化位置被降解。硫酸二乙酯对眼有强烈刺激性,可引起眼灼伤。皮肤适时接触引起刺激,较长时间接触可发生水疱。本实验采用天瑞仪器气质谱联用仪 GCMS-6800 测定化妆品中的硫酸酯,在 SIM 扫描模式下对化妆品中硫酸酯类化合物进行测试和分析。实验表明,两种硫酸酯回收率在 22.2%~55.8%,线性范围好,硫酸二甲酯和硫酸二乙酯最低检出限分别为 2.6ppm 和 1.0ppm,该方法可以有效的应用于化妆品中硫酸酯类化合物进行定性和定量分析。

关键词 化妆品;硫酸酯;气质谱联用仪;硫酸二甲酯;硫酸二乙酯

中图分类号: 0657.63 文献标识码: A 文章编号:

GCMS determination of dimethyl sulfate and diethyl sulfate in cosmetics

Xu Jia , Wang Xuelian, Yang Xiaoyan, Zheng Jianming, Zhou li
(JiangSu SkyRay instrument Co.,LTD , KunShan , China , 215300)

Abstract The cosmetics contain a variety of sulfate compounds, dimethyl sulfate in 50 °C or alkali water easily hydrolyzed into sulfuric acid and methanol, It can also make DNA methylation reagent. After methylation, DNA can be degraded in the methylation position. Diethyl sulfate has a strong ocular irritation and can cause eye burns. The skin is stimulated by timely contact, and blister can occur for a long time. In this experiment, the SKYRAY GCMS-6800 was used to determine the sulfate in cosmetics, and the sulfate esters were tested and analyzed in the mode of SIM scan. Experiments show that the recovery rate of two kinds of sulfuric acid ester was 22.2%~55.8%, the linear range was good, and the minimum detection limit of dimethyl sulfate and diethyl sulfate was 2.6ppm and 1.0ppm, the interference of impurity peaks is small, and can effectively and quantitatively analyze the sulfate esters in cosmetics.

Keywords cosmetics; sulfuric acid ester; GC-MS; dimethyl sulfate; diethyl sulfate

硫酸二甲酯(DSM)常用于对酚、胺和硫醇进行甲基化,烷基化反应相对高效,并且硫酸二甲酯的成本也比较低,化妆品中合成产物时会部分添加次物质,但是它的毒性相当大,可以破坏 DNA 结构,因此在化妆品行业中也是禁止使用的。DMS 是潜在的致癌物质和可引起染色体畸变的诱变剂,属于高毒类物质;具有强烈的腐蚀性,能在动物体内组织中缓慢水解生成甲醇和硫酸,硫酸二甲酯的剧毒是由于未分解的分子和水解后的生成物共同作用所致^[1]。

硫酸二乙酯(DES)为反应性强的乙基化剂,广泛应用于染料、医药、农药及其他精细化工产品的生产。还用于季铵盐的合成,用作脱水剂、挥发油抽提剂等。有机合成中用作乙基化剂。其毒性也很大。

虽然硫酸酯类化合物不稳定易分解,但是在低温化妆品中也会含有硫酸酯。其分解产物也是硫酸

和甲醇等有害物质,因此,建立检测化妆品中的方法十分必要,但是目前国内缺少检测化妆品中硫酸酯类的标准,目前 DMS 和 DES 的相关检测文献主要集中在空气、土壤、药物以及助剂等方面^[2-4],其采用的方法主要有气相色谱法^[5-7]、气相色谱-质谱联用法^[8-11]和液相色谱法^[12-15]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

气相色谱质谱联用仪: GCMS6800 (江苏天瑞仪器股份有限公司);色谱柱:DB-35MS (30m×0.25mm×0.25 μm,美国 Agilent 科技有限公司)或 DB-5MS (30m×0.25mm×0.25 μm);乙酸乙酯、甲醇、四氢呋喃均为色谱纯;电子天平(satorius);超声波仪(昆山超声波仪器有限公司);涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司)。

收稿日期: 2017-10-31

作者简介: 徐嘉(1990-),男,江苏省昆山市,助理工程师,2013年毕业于苏州科技大学应用化学专业,研究方向:从事 GCMS 方法开发技术工作。E-mail: johnseagull@126.com.

通讯作者: 周立(1974~),男(汉),天津市,博士,江苏天瑞仪器股份有限公司质谱事业部总经理。E-mail: zhoul@sky-ray-instrument.com

标准品硫酸二甲酯 (DMS, 纯度 99.8%)、硫酸二乙酯 (DES, 纯度 99.5%) 均由百灵威提供。

2.4 前处理方法

2.4.1 水基类、乳液类、膏霜类和啫喱类化妆品

称取试样 0.2g (精确至 0.001g) 于 10ml 具塞玻璃离心管中。加入 4.0ml 乙酸乙酯, 加入 0.5g 无水硫酸钠, 涡旋振荡 2min, 2500r/min 离心 3min, 取清液过 0.22 μ m 滤膜, 待测定。

2.4.2 粉类化妆品

称取试样 0.2g (精确至 0.001g) 于 10ml 具塞玻璃离心管中。加入 4.0ml 甲醇, 加入 0.5g 无水硫酸钠, 涡旋振荡 2min, 2500r/min 离心 3min, 取清液过 0.22 μ m 滤膜, 待测定。

2.4.3 蜡基类化妆品

称取试样 0.2g (精确至 0.001g) 于 10ml 具塞玻璃离心管中。加入 0.5ml 四氢呋喃, 涡旋振荡 2min, 加入 3.5ml 甲醇, 加入 0.5g 无水硫酸钠, 涡旋振荡 2min, 2500r/min 离心 3min, 取清液过 0.22 μ m 滤膜, 待测定。

2.5 图谱与条件参数

表 1 SIM 扫描时分段扫描参数

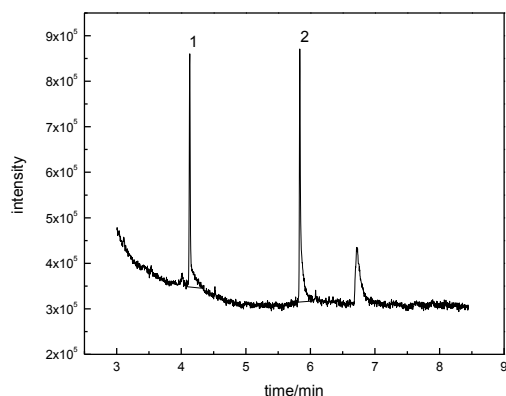
Table 1 The parameters of the SIM scan mode

扫描起始时间/min	持续时间/min	扫描离子/amu
3	2.5	66 95 97 125
5.5	7.33	99 125 127 139

表 2 硫酸酯类的出峰顺序和特征离子

Table 2 The peak sequence and characteristic ions of sulfuric acid ester

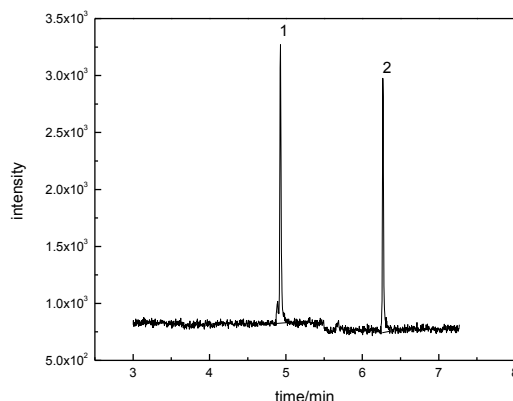
序号	名称	定量离子	定性离子
1	硫酸二甲酯	95	66 97 125
2	硫酸二乙酯	139	99 125 127



1 硫酸二甲酯; 2 硫酸二乙酯

图 1 硫酸酯类化合物在总离子流色谱图

Fig.1 Sulfuric acid ester compounds in TIC



1-硫酸二甲酯; 2-硫酸二乙酯

图 2 硫酸酯类化合物在 SIM 扫描下的色谱图

Fig.2 Sulfuric acid ester compounds in SIM chromatogram

2.6 计算

试样中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的含量按式 (1) 进行计算:

$$w = \frac{(c - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000} \quad \text{..... (1)}$$

式中

w ——试样中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的含量 (mg/kg);

c ——试样溶液中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯峰面积对应的浓度 (μ g/mL);

c_0 ——空白试样中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的浓度 (μ g/mL);

V ——试样质量 (g);

m ——定容体积 (mL)。

计算结果精确至小数点后一位数字。

3 结果与讨论

3.1 实验条件选择

3.1.1 进样口温度选择

进样口分别设置 240 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C、260 $^{\circ}$ C、270 $^{\circ}$ C 从结果中可以发现, 从 260 $^{\circ}$ C 开始, 信号明显降低。

表 3 各进样口温度下硫酸酯类的响应值

Table 3 The response value of sulfuric acid ester at different inlet temperature

名称/温度	240 $^{\circ}$ C	250 $^{\circ}$ C	260 $^{\circ}$ C	270 $^{\circ}$ C
硫酸二甲酯	312853	349277	242840	215270
硫酸二乙酯	1024333	1143733	271610	791636

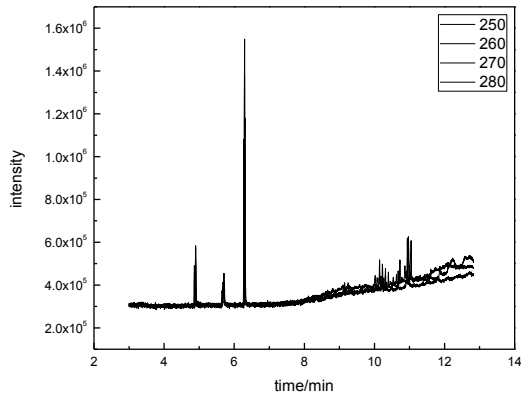


图3 不同的进样口温度色谱图

Fig.3 Different inlet temperature chromatogram

由此可以看出,对着温度上升,出现信号降低,可能由于热不稳定导致,使用 250℃的效果更好。

3.1.2 溶剂的选择

取化妆品分别加标 0.2ug/mL, 0.5ug/mL, 1.0ug/mL 用乙酸乙酯和甲醇分别萃取结果如下:

表4 乙酸乙酯萃取回收率

Table 4 ethyl acetate extraction recovery

名称	加标浓度 ug/mL	回收率%
硫酸二甲酯	0.2	30.0
	0.5	22.2
	1.0	28.9
硫酸二乙酯	0.2	56.0
	0.5	39.0
	1.0	44.6

表5 甲醇萃取回收率

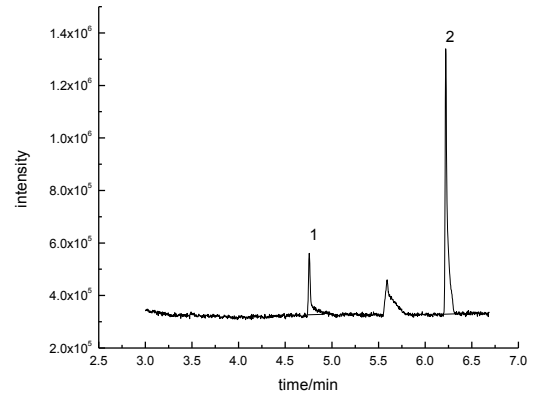
Table 5 Methanol extraction recovery

名称	加标浓度 ug/mL	回收率%
硫酸二甲酯	0.5	57.8
	1.0	38.7
硫酸二乙酯	0.5	55.8
	1.0	49.3

由上表可以得出,两种溶剂回收率差不多,因此可任选两种溶剂。方法回收率偏低是因为样品中含有水分,硫酸酯遇水会分解。因此控制实验室内的温度是十分必要的。

3.1.3 升温程序的设置

不分流进样时,峰形都比较差,拖尾严重。



1-硫酸二甲酯; 2-硫酸二乙酯

图4 不分流进样模式

Fig.4 Splitless inject mode

采用分流比为5时,峰形明显好看

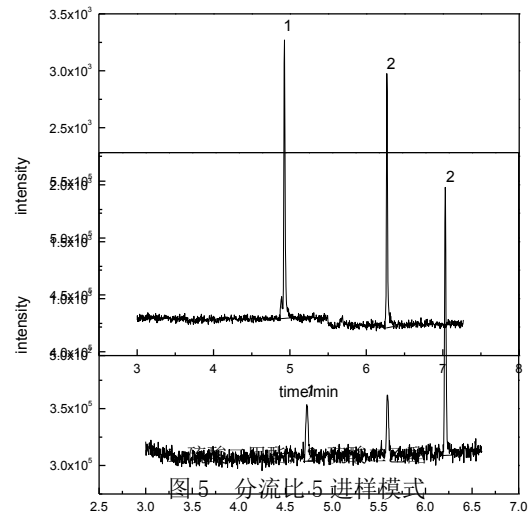
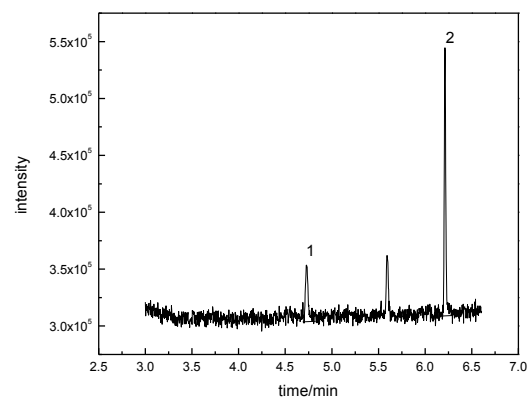


图5 分流比5进样模式

Fig.5 Split ratio 5 inject mode

当采用分流比为10时,信号明显降低。



1-硫酸二甲酯; 2-硫酸二乙酯

图6 分流比10的硫酸酯模式

Fig.6 Split ratio 10 inject mode

因此,选择分流比为5时更适宜。

4.1、精密度和重复性实验

准确移取工作液(硫酸酯类混标 10ug/mL)于 GCMS 测定,分别进样6次。测试重现性以及各组分保留时间和峰面积的相对标准偏差。如图4所示。具体实验数据如下表所示。

表6 重复性数据统计

		Table 6 Repetitive data statistics							
名称	项目	重 复 性 1	重 复 性 2	重 复 性 3	重 复 性 4	重 复 性 5	重 复 性 6	平均 值	RSD%
硫酸二甲酯	保留时间	4.906	4.906	4.877	4.917	4.895	4.928	4.90483	0.36%
	峰面积	3898	3819	3576	3554	3646	3439	3655.33	4.72%
硫酸二乙酯	保留时间	6.272	6.261	6.239	6.257	6.25	6.268	6.25783	0.19%
	峰面积	2689	2543	2403	2418	2450	2411	2485.66	4.51%

从上表可以看出,2种硫酸酯面积相对标准偏差 $<10\%$,保留时间相对标准偏差 $<0.1\%$,结果表明本方法的保留时间重复性和精密度良好。

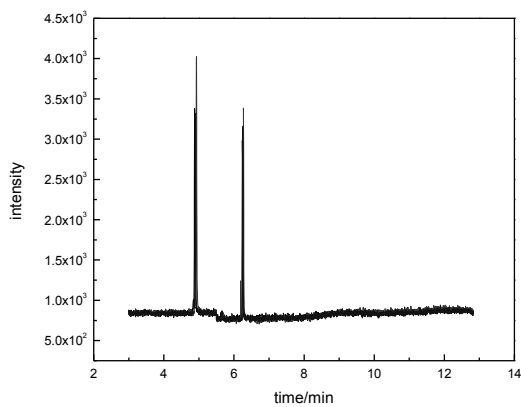


图7 硫酸酯类化合物重现性谱图

Fig. 7 Reproducibility spectrum of sulfuric acid ester compounds

4.2 线性关系和检测限

准确吸取浓度为1000ug/mL的乙酸酯类储备液,依次稀释成硫酸酯浓度为0.1ug/mL、0.2g/mL、0.5ug/mL、1ug/mL、2ug/mL的工作溶液,进行线性测试。测得数据如下所示。

表4 线性和最低方法检出限

Table 4 Linearity and minimum method detection limit

序号	物质名称	线性方程	方法检出限 (ppm)
1	硫酸二甲酯	$y=940x+113$ $R^2=0.9918$	2.6
2	硫酸二乙酯	$y=3301x-18.53$ $R^2=0.9913$	1.0

4 结论

通过上述实验,建立了一个 GCMS 测定化妆品中硫酸酯的方法,超声提取样品中的待测组分,经有机试剂萃取,浓缩,进入 GCMS 测定分析,结果表明该方法重现性很好,保留时间 RSD 和峰面积 RSD 均低于方法开发的要求水平。具有良好的线性范围,但是回收率比较低,由于易分解所致,因此标液处理样品应该等处理完毕后及时测试。

5 参考文献

- [1] 陈丽华,徐晓春,涂红雨,王俊苏,张后兵,余燕,张庆.基于气相色谱-质谱法测定染整助剂中的硫酸二甲酯[J].染整技术 2016,38(2):50-53
- [2] 李小娟,马永建.工作场所空气中硫酸二甲酯的气相色谱快速测定[J].中国工业医学杂志.2010,23(4):301-302.
- [3] 方文瑾.大空毛细管色谱测定亲脂性原料药中残留硫酸二甲酯[J].国外医药.合成药.生化药.制药分册.1990,3:176+180.
- [4] 吴平谷.大口径毛细管柱气相色谱法测定土壤中硫酸二甲酯含量[J].中国卫生检验杂志.1998,8(6):346-347.
- [5] 覃富宣,邹晓莉,黎源倩,等.气相色谱-电子捕获检测测定环境样品中的硫酸二甲酯含量[J].四川大学学报(医学版).2010,41(5):877-880.
- [6] 李一婧,张婷婷,李彤,等.气相色谱火焰光度法检测 TBI-166 中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯残留量[J].药物分析杂志.2016,36(10):1847-1851.
- [7] 邓桂凤,姚彤炜.顶空气相色谱法测定盐酸格拉司琼中硫酸二甲酯残留量[J].浙江大学学报(医学版).2008,37(2):156-158.
- [8] 裴德君.气相色谱-质谱联用法测定纺织品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯[J].分析实验室.2015,34(1):31-34.
- [9] 阮佳威,姚洪燕,王薇薇.药物中硫酸二甲酯残留量的气质联用法测定[J].浙江树人大学学报(自然科学版).2014,14(4):31-35.
- [10] 林君峰;麦志喜;王成云;钟声扬;沈雅蕾;褚乃清;超声萃取-气相色谱-串联质谱法测定纺织品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的残留量[J].福建分析测试.2017,26(1).
- [11] 徐嘉;王学连;杨晓燕;郑建明;周立.GCMS 检测食品中的甜蜜素[J].广州化工.2016,44(12).
- [12] 张淑琴,聂莉.车间空气中硫酸二甲酯的高效液相色谱测定方法[J].卫生研究.1992,2:73-75.
- [13] 段正康,刘平乐,熊鹰,等.甲胺磷原油中硫酸二甲酯的正相高效液相色谱分析[J].湘潭大学自然科学学报.1992,21(3):40-41.
- [14] 施燕,何志高.LC-MS/MS 法测定药物中硫酸二甲酯的残留量[J].中国临床药理学杂志.2016,25(3):164-167.
- [15] 宋薇,王超,李庆.一种电子电器产品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的检测方法[P].中国专利:103592377,2013-09-25.

备注: (不可删除, 请作者务必保留并填写。以下内容供编辑与作者联系时使用, 不出现在稿件中)

1. 收稿序号: 05061031040
2. 作者联系人姓名: 徐嘉
3. 稿件修改人(作者)的 E-mail: johnseagull@126.com
4. 稿件修改人(作者)的手机号码: 15962649217

徐嘉: 修改稿件

作者:

请您按下列要求仔细修改:

见文中说明(文中修改意见勿删)

1. 改: 图 1-7; 填页眉; 参考文献[10, 11]; 等。(附件标红处)
2. 参考文献: 必须按**本刊格式**(包括**标点符号**)正确填写, 不能缺项(缺项可删去)
(同 1 篇参考文献中, 不要外文中文混杂。即, 中文刊----不用英文和拼音, 外文刊----不用译)
期刊: 作者 1, 作者 2, 作者 3, 等. (或英文×1, ×2, ×3, et al.)文题[J]. 刊名, 出版年, 卷(期): 起-止页码.
书: 作者 1 (, 作者 2, 作者 3, 等) (×1, ×2, ×3, et al). 书名[M]. (译者. 版次.) 出版社地点: 出版社, 出版年: 起-止页码. (起-止页码 可省略)
学位论文: 作者. 文题[D]. 保存地点(城市): 保存单位, 年.
专利: 作者. 专利名: 国别, 专利号[P]. 年-月-日.
报告: 作者. 题目[R]. 出版者, 出版年.
电子文献(如电子公告/网络): 作者. 文题: 其它信息[EB/OL]. [引用年-月-日]. http://www. 访问路径.
会议论文: 作者. 文题[C]. 会议论文集, (出版社地点: 出版社,) 出版年.
规范: 作者. 书名[S]. 出版社地点: 出版社, 出版年: 起-止页.
报纸: 作者. 文题[N]. 报纸名, 年-月-日(版次).
3. 文后所列参考文献必须全部在正文中引用。正文中(摘要中不能引用) 引用参考文献出现的**先后顺序**必须[1], [2], [3], ...[15], 重复引用除外。一般用上标^[××]。
-----未见参[16]?

请在发给你的**附件文本(不要改文件名)**上作修改, **尽快修改并回复到本邮箱**ddhg_edit@sina.com。您可以简要说明修改情况或理由。(若撤稿, **尽快回复本邮箱; 若长时间不修回, 视作撤稿处理**)

- ① 信箱 ddhg88@sina.com 处理: 提供**投稿咨询、投稿须知和模板; 投稿登记编号、初审, 审核模板填写和检测相似度等; 处理撤稿、版面费收取和开发票; 开录用证明; 安排出版计划、组版印刷、期刊邮寄, 等。**
- ② **改稿信箱** ddhg_edit@sina.com 专门处理您当前的流程: ①→专业和规范化审 核←→**作者修改**←→编辑加工→①
给您带来不便, 请谅解。

***您的论文若是基金项目, 请在首页地脚注明项目名称和编号。**

《当代化工》编辑部 2017-11-02

-----关于**交费图(需重新绘图和制版)**, 首先需要原图正确规范。一般在改稿阶段由作者改好(以确保正确性, 同时减少后期给作者的麻烦)。如果有的图作者无法改(如某些软件输出的固定图), 则由绘图员制图时修改。