

基于气相色谱法的不同基质化妆品中 角鲨烷检测方法研究

简锐东*

(广州质量检验研究院, 广州 510000)

摘要: **目的** 围绕化妆品中角鲨烷的含量检测需求, 构建以气相色谱法为核心的分析方法体系, 涵盖仪器参数设定、样品前处理、线性范围评估与基质干扰校正。 **方法** 采用正己烷萃取结合内标法定量, 提升检测精度与方法一致性。 **结果** 实验证明该法在 0.05~50 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内表现出良好线性, 检出限可达 0.012 $\mu\text{g/mL}$, 不同基质下检测稳定, 具备应用推广潜力。 **结论** 该研究对提升脂溶性成分分析效率与规范化妆品检测流程具有参考价值。

关键词: 气相色谱法; 角鲨烷; 化妆品基质

0 引言

角鲨烷作为一种来源广泛的三萜类化合物, 具有良好的化学稳定性和亲肤特性, 在护肤品、彩妆及清洁类产品中广泛使用。其含量水平直接影响化妆品的保湿性、延展性与肤感表现。部分原料存在质量差异, 导致制成品中角鲨烷含量波动较大。传统检测方法中微量角鲨烷 ($< 0.1 \mu\text{g/mL}$) 在复杂基质中易被噪声信号淹没, 乳化剂残留、长链脂肪酸等物质与角鲨烷共流出亦会导致定量偏差, 而且需经多次液液萃取、固相萃取等步骤, 过程耗时致使回收率不稳定。本研究针对上述问题, 提出气相色谱-内标校正-程序升温协同检测体系, 旨在通过采用 DB-5MS 毛细管柱与程序升温策略, 提升角鲨烷与干扰物的分离度, 建立正己烷分级萃取-低温除杂流程, 结合内标物正十六烷补偿基质效应对 5 类典型化妆品基质进行系统评估, 构建抗干扰数学模型。该方法对提升检测效率、保障化妆品质量安全具有重要价值。

1 材料与方法

1.1 设备与试剂

实验分析采用 Agilent 7890B 型气相色谱仪, 该设备配备全自动液体进样器和火焰离子化检测器 (FID), 具备高灵敏度、高重现性等优势, 适用于痕量脂溶性成分的定量检测。色谱分离核心部分为 DB-5MS 极性中性毛细管柱 (规格为 $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), 该柱具有良好的热

稳定性和对脂类化合物的分离能力, 可有效提升角鲨烷在复杂基质中的分离效率。进样系统设置隔垫吹扫与预活化石英衬管, 以降低样品残留引发的峰形变异及基线漂移问题^[1]。载气使用 99.999% 纯度的氦气作为柱流载体, 柱前压力设为 100 kPa, 实际柱流速稳定在 1.0 mL/min, 保持分离系统等压输出, 提升分析稳定性。温控模块方面, 进样口设置为 280 $^{\circ}\text{C}$, 检测器设定为 300 $^{\circ}\text{C}$, 具有快速响应与抑制背景噪声的优势。

标准品角鲨 (纯度 $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich 公司) 呈无色透明液体状态, 在室温下具有高稳定性与挥发性, 符合气相分析要求。内标物选用正十六烷, 纯度 $\geq 99.0\%$, 具有与角鲨烷相似的极性与保留时间, 适用于内标法定量分析。溶剂使用色谱级正己烷与乙腈, 均来自 Merck 公司, 确保背景干扰降至最低^[2]。所有用于样品萃取、溶解、稀释的液体均使用 Milli-Q 超纯水系统制备, 电导率控制在 0.05 $\mu\text{S/cm}$ 以内。实验用器皿与样品瓶经 550 $^{\circ}\text{C}$ 高温干烧处理后, 采用无油表面活性剂清洗并经氮气干燥, 所有操作使用具备抗污染能力的移液器与玻璃注射器完成^[3]。

1.2 样品与处理方法

为确保检测方法的广泛适用性与结果稳定性, 样品来源涵盖市场上不同剂型的化妆品, 包括油性膏霜类 (如晚霜)、水包油型乳液类 (日用乳液)、高油相防晒霜、凝胶状面膜类产品, 以及口红类固体脂基制剂, 每类样品选取 3 个品牌批次, 具备代表性。样品处理方案统一采用液-

* 通信作者: 简锐东, 助理工程师, 研究方向为化学化妆品。E-mail: wxlsfq1976@yeah.net

液萃取与低温除杂相结合的多步净化工艺，目标为去除表面活性剂、香精、着色剂等干扰组分。

操作步骤：称取 1.00 g 样品置于预先干燥的 10 mL 玻璃具塞试管中，加入 5.0 mL 色谱级正己烷，置 40 kHz 超声波清洗仪中提取 20 min。经 6000 r/min 离心操作 5 min 后转移上清液，再进行第二次和第三次提取，合并三次有机相。对于含乳化剂或水分较高的样品，先加乙腈破乳并进行冰浴振荡析出油相，再进行上述萃取过程^[4]。有机相经无水硫酸钠干燥后，用 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤除杂，定容至 10 mL。内标溶液于过滤前加入，浓度统一为 1.0 μg/mL，确保各样品间定量可比性^[5]。

1.3 分析方法

色谱分析采用程序升温方式实现角鲨烷与其他杂质组分的有效分离。柱温程序设定为：起始温度 80 °C，保持 2 min 后以 15 °C/min 速率升温至 200 °C，再以 10 °C/min 升至 300 °C，最终恒温 6 min，总分析时间不超过 20 min，兼顾分离度与检测效率。进样采用不分流方式，进样量为 1.0 μL，样品注入前通过高温处理石英针具

以降低残留，提升进样一致性。FID 检测器参数设定为氢气流速 40 mL/min，空气流速 400 mL/min，氮气辅助流速 30 mL/min，预热 15 min 后进行信号稳定性验证，确保火焰反应充分，响应值稳定^[6]。

参数优化过程中重点对升温速率、柱前压力、分离时间窗等进行迭代测试，分别对 5 类基质样品建立目标峰保留时间分布表，观察其拖尾因子与分离度变化，筛选色谱柱配置与升温策略组合^[7]。在最终设定下，角鲨烷峰保留时间稳定在 14.7~15.1 min 之间，所有样品中角鲨烷峰分离度均大于 1.5，拖尾因子小于 1.2，峰形对称，背景噪声控制在 ±1.5 μV 范围内^[8]。定量分析采用内标法，通过角鲨烷与正十六烷峰面积比构建标准曲线，浓度范围设定为 0.05~50 μg/mL，经 6 点校准后拟合优度 (r^2) 稳定高于 0.9995，线性残差分析表明无系统偏移，表明该定量方式可稳定覆盖常见化妆品中角鲨烷使用浓度水平^[9]。

重复进行 3 次平行实验，不同浓度水平下回收率均值控制在 94.5%~98.3% 之间，相对标准偏差 (RSD) 均小于 3%^[10]。角鲨烷样品预处理和气相色谱工作流程见图 1。

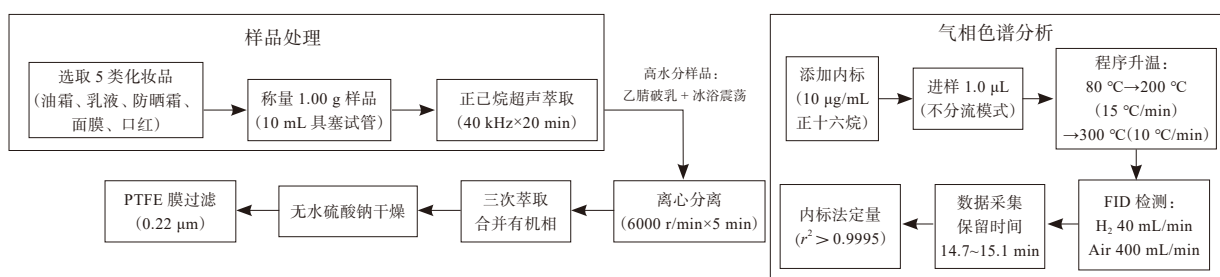


图 1 角鲨烷样品预处理和气相色谱工作流程

2 结果与分析

2.1 检出限、定量限与线性范围评估

以角鲨烷标准溶液为基础，配制浓度梯度分别为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00、25.00、50.00 μg/mL 的系列校准液，以正十六烷为内标，采用固定进样体积为 1.0 μL，进行 6 次重复进样获取峰面积比数据，构建标准曲线。曲线拟合结果显示，在浓度范围 0.05~50.00 μg/mL 内线性关系良好，相关系数 r^2 为 0.9996，残差分布在 ±3% 以内，无系统偏差，满足定量分析要求。信噪比 (S/N) 分别按 3 : 1 和 10 : 1 标准评估检出限 (LOD) 与定量限 (LOQ)，在低浓度标准液检测中，LOD 测得为 0.012 μg/mL，LOQ 为 0.045 μg/mL，数据表明本方法在保证灵敏度基础上具有较宽的适应范围，可覆盖化妆品中微量至中等浓度角鲨烷含量的检测需要，适用于日常监管、配方分析及研发评估场景下的精密测试任务。角鲨烷标准溶液浓度与峰面积比线性关系见表 1。

表 1 角鲨烷标准溶液浓度与峰面积比线性关系

编号	浓度 / (μg/mL)	峰面积比 (角鲨烷/正十六烷)	平均值	标准偏差	信噪比
1	0.01	0.051	0.051	0.003	2.9
2	0.05	0.267	0.268	0.004	7.2
3	0.1	0.519	0.521	0.005	13.4
4	1	5.247	5.25	0.038	85.2
5	5	26.2	26.198	0.122	330.5
6	10	52.678	52.681	0.205	680.2
7	25	131.455	131.457	0.331	1680.3
8	50	262.21	262.215	0.478	3204.6

2.2 重复性、回收率与精密度测试结果

为验证方法在实际样品中的重复性和精密度，从五类基质化妆品中各选取 1 种代表样品，设定添加水平为 1.00、5.00、25.00 μg/mL，分别进行加标回收实验，每种浓度设定 6 次平行测定。结果显示，在 1.00 μg/mL 浓度下平均回收率为 93.5%，RSD 为 3.2%；5.00 μg/mL 水平回收率为 96.8%，RSD 为 2.4%；25.00 μg/mL 回收率为 98.1%，RSD

为 1.9%，结果均符合精密度控制要求，RSD 低于 5%。

对同一批次乳膏类样品进行连续 10 次测定，计算峰面积比与保留时间的相对偏差，面积 RSD 为 2.1%，保留时间 RSD 为 0.6%，说明仪器响应与色谱系统运行稳定。不同浓度加标样品的回收率与精密度数据见表 2。

表 2 不同浓度加标样品的回收率与精密度数据(n=6)

样品类型	加标浓度 /($\mu\text{g/mL}$)	平均回收率 /%	RSD/%
乳膏类	1	93.5	3.2
乳液类	5	96.8	2.4
凝胶类	25	98.1	1.9
口红类	5	94.3	2.7
防晒霜类	10	95.9	2.2

2.3 不同基质下角鲨烷检测的干扰分析与校正方法

不同类型化妆品基质中存在多种高分子乳化剂、脂肪酸酯类及香精等成分，可能与角鲨烷在气相色谱柱内具有相似保留特性，干扰色谱峰的准确识别与积分，尤其是在

乳液类与水包油型样品中，界面活性剂残留对色谱响应信号影响显著。为识别干扰峰并验证其对角鲨烷峰形与响应值的影响程度，选取去除角鲨烷的基质空白样品进行空白测试并对比加标前后色谱图，结果显示乳液基质中有两种低极性酯类化合物保留时间与角鲨烷接近，峰尾干扰严重，拖尾因子大于 1.8，峰宽扩大。为解决此类问题，采用多轮优化的液-液萃取与过滤流程，强化低极性选择性萃取效果，在萃取剂选择中控制正己烷比例不低于 95%，同时加入小剂量乙腈增强破乳能力，萃取前进行低温析出处理，剥离可溶性蛋白与胶状物质，获得清澈萃取液。

不同基质类型下角鲨烷与内标物的响应因子差异均控制在 $\pm 5\%$ 范围内，进一步通过标准加入法评估各基质下的校正效率，误差均小于 3%，表明基质干扰已得到有效抑制。最终建立的检测系统具有较强的抗基质干扰能力，可适配各类高复杂度化妆品基质样品，对角鲨烷进行准确识别与定量，提升数据的真实性与可靠性，不同基质类型中角鲨烷检测前后回收率变化如表 3 所示。

表 3 不同基质类型中角鲨烷检测前后回收率变化

基质类型	校正前回收率 /%	校正后回收率 /%	校正方式	峰干扰类型
水包油乳液	78.2	93.4	内标法 + 空白加标	酯类尾峰干扰
凝胶类	81.6	94.1	稀释去除干扰	异构烃拖尾干扰
防晒类	75.9	91.8	低温析出 + 内标	硅油与酯类叠峰
油膏类	85.4	96.5	多轮萃取校正	长链脂肪酸峰靠近
彩妆类	79.3	92.6	稀释 + 内标	香精组分干扰

3 讨论与结论

本研究成功构建气相色谱-内标校正-程序升温三维质控体系，将内标法定量与高分辨程序升温结合，解决复杂基质中共流出物干扰难题；建立涵盖 5 类化妆品基质的检测模型，为行业提供普适性解决方案，该方法可迁移至其他脂溶性成分(如维生素 E、植物甾醇)的检测，形成多组分分析平台。研究结果表明，该体系对保障化妆品原料质量、优化配方设计、提升检测效率具有显著应用价值，为制定国家级化妆品检测标准提供数据支撑。

参考文献

- [1] 冯克然, 吴晓鸣, 马亮波, 等. UHPLC-MS/MS法检测化妆品中21种非甾体抗炎药[J]. 日用化学工业(中英文), 2025, 55(3): 399-406.
- [2] 张泽奇, 赵君, 梁君怡, 等. 角鲨烷脂质体的制备及在化妆品中的应用[J]. 广东化工, 2025, 52(5): 73-77+36.
- [3] 林泽鹏, 鲁作栋, 李圣男, 等. 气相色谱法测定日化产品中甲醇含量的研究[J]. 山东化工, 2024, 53(24): 138-140.

- [4] 徐勤科, 李若琦, 魏学冰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定不同基质化妆品中六价铬的残留量[J]. 分析测试技术与仪器, 2024, 30(6): 366-371.
- [5] 李劲松, 童文烽, 徐巧, 等. 正己烷除脂结合 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定化妆品中12种N-亚硝胺类化合物的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(11): 1141-1147.
- [6] 朱猛, 赖森菊, 徐斯琦, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中20种生物碱[J]. 职业与健康, 2024, 40(17): 2346-2351.
- [7] 褚佳玥, 胡守江, 张益萍. 气相色谱法检测不同基质化妆品中角鲨烷的方法[J]. 香料香精化妆品, 2024, (3): 223-227.
- [8] 王俊芳, 杨俊利, 陈梦飞, 等. 气相色谱法测定化妆品用原料及润肤油中角鲨烷[J]. 化学分析计量, 2023, 32(5): 68-72.
- [9] 汪亚菁, 贾伯阳, 邬国庆, 等. 气相色谱法测定6种不同基质化妆品中水杨酸甲酯含量[J]. 日用化学工业(中英文), 2023, 53(3): 355-360.
- [10] 郭春景, 蒋云杰, 程恒光, 等. 气相色谱法测定化妆品中角鲨烷含量[J]. 日用化学工业(中英文), 2022, 52(12): 1353-1358.