

大型仪器在日化行业分析测试中的应用

薛伟

(中轻检验认证(太原)有限公司, 山西太原, 030001)

DOI:10.61369/CDCST.2025040030

摘 要: 分析测试在日化行业发展中发挥着举足轻重的作用。与传统理化检验相比,近年来日化行业中大型仪器分析测试从仪器类型到检测项目等多个方面的应用取得长足的进步。文章将从标准检测的角度出发,以相关的法规和标准为依据,对日化行业中大型仪器相关的分析测试进行简要介绍,以便为相关从业人员开发和选择合适的分析测试方法提供借鉴,助力于行业绿色可持续发展。

关键词: 大型仪器; 洗涤用品; 化妆品; 分析测试

作者简介: 薛伟,博士,现就职于中轻检验认证(太原)有限公司,高级工程师,从事日化产品及原料的检验检测及标准化研究。E-mail: xuewei213@126.com。



薛伟

日化产品,从洗衣粉、洗衣液、餐具洗涤剂洗涤用品到洗发水、沐浴液等化妆品,是消费者日常生活中必不可少的必需品之一。产品质量是否符合规定要求,决定着每个消费者的使用感受,并对健康产生重要影响。检验检测,尤其是高精密度的检测,是确保产品质量的重要环节之一。现代分析仪器,尤其是大型仪器设备(主要指金额超过十万元的仪器设备)的发展进步,为日化行业分析检测提供坚实的技术支撑。

在日化行业的分析测试中,不同系列产品分析检测的侧重略有不同。洗涤用品部分以常规的物理化学分析和小型仪器检测为主,如洗涤产品中总活性物含量的测定^[1];部分项目采用大型仪器分析检测,如果蔬清洗剂中农药残留的检测^[2]。与洗涤用品不同,化妆品的分析检测则是主要以大型仪器的分析检测为主,尤其是苯并[a]芘等禁用物质、水杨酸等限用物质、苯甲酸等防腐剂等^[3],仅有较少部分的项目使用常规物理化学分析方法。常见的大型仪器包括气相色谱仪及质谱联用仪、液相色谱仪及质谱联用仪、离子色谱仪、红外光谱仪、原子吸收分光光度仪、原子荧光分光光度仪、电感耦合等离子体质谱仪等。大型仪器分析能够提供更优的精确度、更低的检出下限、更出色的重复性、更高的自动化程度等,是当下检验检测行业发展的趋势。

本文从行业主要的法规和标准出发,对部分常见的典型的大型仪器在日化行业分析检测中的应用进行简单的介绍,便于全面综合了解行业现状,并合理运用至相应方法的开发等环节,助力于行业健康可持续发展。

1. 大型仪器在日化行业分析测试中的应用

1.1 气相色谱仪及气相色谱质谱联用仪

气相色谱技术是利用物质在极性、沸点、吸附性等方面的差异达到分离的目的。混合样品在通过色谱柱时与色谱柱填充相的结合能力不同,表现出不同的流出时间,即具有不同的保留时间,从而达到分离的效果。气相色谱常用的检测器包括:氢火焰离子化检测器(FID)、热导检测器(TCD)、氮磷检测器(NPD)、火焰光度检测器(FPD)和电子捕获检测器(ECD)等,其中使用频率相对较高的是氢火焰离子化检测器。作为最常用的检测器,氢火焰离子化检测器主要适用于分析有机化合物,不适用于惰性气体、一氧化碳、水等。气相色谱法具有灵敏度高、速度快、分离度好等优点,是日用化学行业分析检测应用最为广泛的大型分析仪器之一。表1列出部分日化行业检测过程中采用气相色谱(联用质谱)法的项目。

《化妆品安全技术规范》规定二甘醇的气相色谱测定方法^[3],根据保留时间定性,峰面积定量(见图1)。参考测试条件为聚乙二醇毛细管色谱柱,进样口温度为230℃,检测器温度为250℃,柱温初始值为160℃,维持10min后以20℃/min的速率升温至220℃,维持4min;载气氮气流速为2.0 mL/min,空气流速为400 mL/min。本方法对二甘醇的检出限为0.3 ng,定量下限为1 ng。取样量为1 g时,检出浓度为0.003%,最低定量浓度为0.009%。若检出为阳性,可通过气相色谱质谱联用仪进行确定。

表1 部分日化行业气相色谱（串联质谱）法检测项目

序号	标准 / 法规编号	标准 / 法规名称	项目	检测器	其他
1	/	化妆品安全技术规范	二噁烷	/	顶空进样器，电子轰击电离源，离子监测模式
2	/	化妆品安全技术规范	二甘醇	FID	/
3	/	化妆品安全技术规范	环氧乙烷等	FID	顶空进样器
4	/	化妆品安全技术规范	甲醇	FID	顶空进样器
5	/	化妆品安全技术规范	二氯甲烷等	FID	顶空进样器
6	GB/T 5177 ^[4]	工业直链烷基苯	分子量	FID	/
7	GB/T 9104 ^[5]	工业硬脂酸试验方法	组成	FID	/
8	GB/T 19464 ^[6]	烷基糖苷	游离总脂肪醇含量	FID	/
9	GB/T 19464	烷基糖苷	平均聚合度	FID	/
10	GB/T 19464	烷基糖苷	低碳烷基糖苷含量	FID	/
11	GB/T 42238 ^[7]	表面活性剂环氧丙烷聚合型表面活性剂中游离环氧丙烷的测定 气相色谱法	游离环氧丙烷	FID	顶空进样器

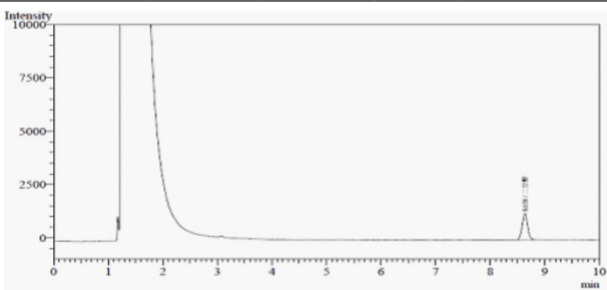


图1 典型的二甘醇色谱图

GB/T 19464《烷基糖苷》采用气相色谱法测定游离总脂肪醇含量、平均聚合度和低碳烷基糖苷含量^[6]。游离总脂肪醇含量测定前处理过程是将样品、内标物和硅藻土充分混合后装入层析柱，然后用含有二氯甲烷的石油醚洗脱液，收集洗脱物，蒸发溶剂至约1~2 mL时用气相色谱分析。参考测试条件为填充柱，载气（N₂）流速30 mL/min，氢气流速45 mL/min，空气流速450 mL/min，注射口温度300℃，检测器温度300℃；柱温初始为100℃，停留时间1min，以5℃/min的速率升温至250℃，停留2min；内标物选择正十一醇。填充柱规格为2.0 m × (2~4) mm的不锈钢或玻璃填充柱，填充粒径约为0.120~0.180 mm、涂以2% OV-101固定液的Chromsorb WHP单体，使用前老化

5~10 h。平均聚合度和低碳烷基糖苷含量的测定则是需要先干燥后的试样用吡啶溶解，然后硅烷化处理，取上清液进行气相色谱分析。参考测试条件为0.5 m × (2~4) mm的不锈钢或玻璃填充色谱柱，填充物为粒径0.120~0.180 mm、涂以3%Dexil-300固定液的Chromsorb W AW DMCS或405硅烷化白色单体，使用前老化5~10 h。参考色谱条件为注射口温度350℃，检测器温度为350℃，柱温箱初始温度80℃，停留2分钟后以8℃/min的速率升温至340℃，停留15min；载气为氮气，流量为50 mL/min；氢气流量为45 mL/min，空气流量为450 mL/min。结果计算部分，低碳烷基糖苷含量采用的是内标法，平均聚合度则是采用面积归一化法。

1.2 液相色谱仪及液相色谱质谱联用仪

液相色谱仪的工作原理与气相色谱类似，与气相色谱相比较，核心的区别是流动相由气相调整为液相，适用于分析高沸点、挥发性差、分子量大、热敏性等物质。按照分离机理的不同，可以将其分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、凝胶色谱。吸附色谱的固定相为吸附剂，分离过程在吸附剂表面进行，不进入吸附剂内部；分配色谱的固定相和流动相皆为液相，样品分子在快速达到平衡后利用分配系数的差异进行分离；离子交换色谱以离子交换树脂为固定相，样品离子与固定相中的离子进行动态交换，依据交换能力的区别达到分离的效果；凝胶色谱的固定相是凝胶，属于液相色谱中较为特殊的一类。液相色谱法具有分辨率高、灵敏度高、耗时短、色谱柱可反复利用、流出组分易收集等优点，是另一类被日化行业检验检测广泛应用的大型仪器分析方法。表2列出部分日化行业检测过程中采用液相色谱（串联质谱）法的项目。

《化妆品安全技术规范》中关于游离甲醛含量的测定采用柱后衍生-液相色谱法^[3]，样品中游离甲醛经高效液相色谱分离，柱后衍生，在二极管阵列检测器420 nm波长下检测或在荧光检测器（激发波长425 nm，发射波长510 nm）下检测，根据保留时间和紫外光谱图或荧光光谱图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。参考测试条件为C₁₈色谱柱（4.6 mm × 250 mm × 5 μm），流动相为磷酸溶液，流速为1.0 mL/min，柱温为20℃，检测波长为420 nm（二极管阵列检测器）或激发波长425 nm发射波长510 nm（荧光检测器）。柱后衍生溶液为乙酸铵、乙酸和乙酰丙酮的混合水溶液，流速为0.8 mL/min，反应器温度为100℃。取0.2 g样品时，本方法对甲醛的检出浓度为0.00020%，最低定量浓度为0.00067%。二极管阵列检测器法的回收率为95.3%~114.9%，相对标准偏差小于10%（n=6）；荧光检测器法的回收率为90.0%~113.8%，相对标准偏差小于10%（n=6）。图2和图3分别列出甲醛衍生物

在 DAD 检测器和 FLD 检测器中典型色谱图。

表2 部分日化行业液相色谱（串联质谱）法检测项目

序号	标准 / 法规编号	标准 / 法规名称	项目	检测器	其他
1	/	化妆品安全技术规范	氟康唑等	/	电喷雾离子源，正离子监测模式
2	/	化妆品安全技术规范	甲硝唑等	DAD ^①	检测波长 268 nm
3	/	化妆品安全技术规范	依诺沙星等	/	电喷雾离子源，正离子监测模式
4	/	化妆品安全技术规范	雌三醇等	DAD 或 FLD ^②	检测波长 204 nm 或 245 nm (DAD) ; 254 nm (UVD) ; 激发波长 280 nm 发射波长 310 nm (FLD)
5	/	化妆品安全技术规范	米诺地尔	/	电喷雾离子源，正离子监测模式
6	/	化妆品安全技术规范	6-甲基香豆素	UVD ^③	检测波长 275 nm
7	/	化妆品安全技术规范	苯并[a]芘	FLD	激发波长 370 nm 发射波长 406 nm
8	/	化妆品安全技术规范	马来酸二乙酯	UVD 或 DAD	检测波长 220 nm
9	/	化妆品安全技术规范	氢醌、苯酚	DAD 或 UVD	检测波长 280 nm
10	/	化妆品安全技术规范	邻苯二甲酸二甲酯等	DAD	检测波长 280 nm
11	/	化妆品安全技术规范	间苯二酚	DAD	检测波长 274 nm
12	/	化妆品安全技术规范	水杨酸	DAD	检测波长 300 nm
13	/	化妆品安全技术规范	苯扎氯铵	DAD	检测波长 260 nm
14	/	化妆品安全技术规范	三氯卡班	UVD	检测波长 281 nm
15	/	化妆品安全技术规范	对苯二胺等	DAD	检测波长 280 nm
16	GB/T 28193 ^[8]	表面活性剂中氯乙酸(盐)残留量的测定	氯乙酸	UVD 或 DAD	检测波长 214 nm
17	GB/T 24691 ^[2]	果蔬清洗剂	农药残留	UVD 或 DAD	检测波长 276 nm
18	GB/T 45000 ^[9]	表面活性剂蔗糖脂脂肪酸酯的组成分析 液相色谱法	蔗糖脂脂肪酸酯	ELSD ^④	串联 4 根凝胶渗透色谱柱
19	GB/T 17830 ^[10]	聚乙氧基化非离子表面活性剂中聚乙二醇含量的测定 高效液相色谱法	聚乙二醇	ELSD	/

注：① DAD：二极管阵列检测器；② FLD：荧光检测器；③ UVD：紫外检测器；④ ELSD：蒸发光检测器。

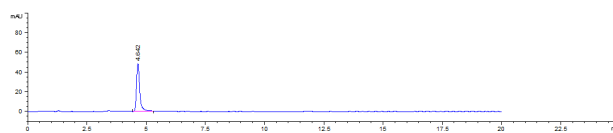


图2 甲醛衍生物色谱图（DAD）

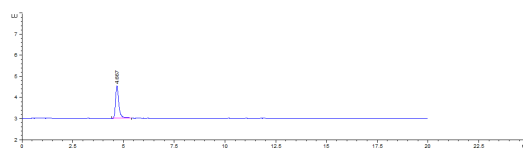


图3 甲醛衍生物色谱图（FLD）

该物质的分析同样可以采用液相色谱串联质谱法，色谱柱为 C_{18} 柱（2.1 mm × 150 mm × 3.5 μm），流动相为用乙酸铵溶液和乙腈，梯度洗脱；质谱部分采用电喷雾离子源，负离子多反应监测模式，监测母离子质核比为 209.0，子离子质核比为 167.0 和 189.0。

1.3 原子吸收分光光度计和原子荧光分光光度计

原子吸收分光光度计是根据物质基态原子蒸汽对特征辐射吸收的作用来分析金属元素。当金属元素被加热原子化后变为基态原子蒸汽，对空心阴极灯发射的特征辐射进行选择吸收，在一定范围内吸收强度与其含量成正比，遵循朗伯比尔定律。原子化器分为火焰原子化器和电热原子化器，空气-乙炔火焰是最常见的火焰原子化器，温度在 2100~2400℃ 的范围内，可测定三十余种元素，灵敏度通常能够达到 ng/mL 的水平；石墨炉原子化器的原子化温度更高，约在 2900~3000℃ 的区间内，可测定大约五十种元素，部分元素的灵敏度可达 pg/mL。空心阴极灯以单元素灯较为常见，也有多功能元素灯，然而其辐射强度、灵敏度、寿命等比单元素灯要差一些。

原子荧光光谱仪是另一种较为常用的分析金属元素的仪器。该方法是通过测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下，气态自由原子吸收特征波长辐射后，原子的外层电子从基态或低能级跃迁到高能态，又通过发射出与原激发波长相同或不同的辐射（即原子荧光）去活化跃迁至基态或低能级。根据发射荧光的波长进行定性分析，定量检测则是由发射荧光强度计算。该方法具有较高的灵敏度，部分元素的检出限可达 pg/mL。

《化妆品安全技术规范》对总砷含量的测定进行规定，分别是氢化物原子荧光光度法和氢化物发生原子吸收法^[3]。氢化物原子荧光光度法是在酸性条件下，五价砷被硫脲-抗坏血酸还原为三价砷，然后与新生态氢（硼氢化钠与酸作用产生的）反应，生成气态的砷化氢，被载气输入石英管炉中受热后分解为原子态砷，在砷空心阴极灯发

射光谱激发下产生原子荧光。样品的前处理可以选择硝酸-硫酸湿式消解,或者高温干灰化法,或者微波消解法。本方法对砷的检出限为4.0 $\mu\text{g/L}$,定量下限为13.3 $\mu\text{g/L}$;取样量为1 g时,检出浓度为0.01 $\mu\text{g/g}$,最低定量浓度为0.04 $\mu\text{g/g}$ 。当样品中的砷含量在0.24~4.59 $\mu\text{g/g}$ 时,各浓度样品测定的批内相对标准偏差为1.1%~10.0%,平均相对标准偏差为4.7%;批间相对标准偏差为0.2%~8.0%,平均相对标准偏差为4.1%。三个实验室分别重复测定的平均相对标准偏差分别为5.1%、4.3%和3.2%。当样品中加入0.3~4.5 $\mu\text{g/g}$ 的砷时,样品的平均加标回收率为100.3%,三个实验室分别测定的平均加标回收率分别为99.0%、98.1%和98.5%。

氢化物发生原子吸收法中,样品经预处理后,其中的砷在酸性条件下被碘化钾-抗坏血酸还原为三价砷,然后被新生态氢还原为砷化氢,被载气导入被加热的石英管原子化器而原子化,基态砷原子吸收砷空心阴极灯发射的特征谱线。在一定浓度范围内,吸光度与样品砷含量成正比,结合标准曲线定量。前处理方式可以是硝酸-硫酸湿式消解、高温干灰化法、微波消解法中的任意一种。本方法对砷的检出限为1.7 ng,定量下限为5.7 ng;取样量为1 g时,检出浓度为0.17 mg/kg,最低定量浓度为0.57 mg/kg。当样品中的砷含量在2.09~12.12 $\mu\text{g/g}$ 时,各浓度样品的相对标准偏差为3.1%~7.1%。多家实验室测定的相对标准偏差为3.7%~9.0%。当样品中加入2.5~10 $\mu\text{g/g}$ 的砷时,样品的加标回收率为94.3%,多家实验室分别测定的加标回收率范围为84.2%~103%。

1.4 电感耦合等离子体质谱仪

电感耦合等离子体质谱仪能够分析痕量元素及同位素比值。样品经雾化器雾化后转化为气溶胶,在等离子体中经过高温汽化电离形成离子,在质谱系统中通过质核比筛选检测元素含量。仪器检出限可达0.01 ng/mL级别,动态线性范围覆盖7~9个数量级,同位素测定精度优于0.2%。《化妆品安全技术规范》^[1]规定电感耦合等离子体质谱法分子锂等五十余种元素的方法。对于锂等三十余种元素,检出限在0.02~1.6 ng/mL的范围内,最低检出浓度处于1~80 ng/g的水平区间;定量限在0.07~5.3 ng/mL的范围中,最低定量浓度为3.3~267 ng/g。样品前处理可以选择湿式消解法或微波消解法。参考测试条件为:射频功率1550 W,等离子体氩气流速14 L/min,雾化器氩气流速1 mL/min,采样深度5 mm,雾化室温度4℃,碰撞反应模式。

1.5 红外光谱仪

红外吸收仪利用物质在红外线照射下分子不停的作振动和转动运动,从而产生特征吸收。它能提供大量的分子结构信息,适用范围广、特征性强,是化合物结构鉴定的重要工具之一。GB/T 13171.1-2009《洗衣粉》中对四聚丙烯烷基苯磺酸盐和烷基酚聚氧乙烯醚的鉴定方法进行规定^[11]。该方法主要是定性鉴定洗衣粉产品中是否添加四聚丙烯烷基苯磺酸盐和烷基酚聚氧乙烯醚。四聚丙烯烷基苯磺酸盐烷链部分有分支,在红外吸收光谱图中 CH_3 对称变形振动吸收峰分裂为两个峰,即1380 cm^{-1} 和1370 cm^{-1} ,而直链烷基苯磺酸盐此处不分裂,仅出现1380 cm^{-1} 吸收峰。另外,四聚丙烯烷基苯磺酸盐中 CH_2 的摇摆振动吸收峰在800~700 cm^{-1} 较明显。烷基酚聚氧乙烯醚有明显的芳烃特征,CH伸缩振动吸收出现在3100~3000 cm^{-1} ,C=C伸缩振动吸收出现在1610~1590 cm^{-1} 和1520~1490 cm^{-1} ,而且在1250 cm^{-1} 处显示中等强度吸收。以上吸收峰的特征同脂肪醇聚氧乙烯醚有明显的区别。

1.6 其他

离子色谱仪的分离机理主要是离子交换,主要是基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之间进行的可逆交换和分析物溶质对交换剂亲和力的差别而被分离。具有分析快速、灵敏度高、选择性好等特点,适用于亲水性阴、阳离子、糖等组分的分离。

《化妆品安全技术规范》规定多种乙醇胺的离子色谱测定方法^[1]。参考色谱条件为电导检测器,柱温为25℃;色谱柱为Ion Pac SCS 1 (250 mm \times 4 mm \times 5 μm)或Ion Pac SCG 1 (50 mm \times 4 mm \times 5 μm),柱填料为具有羧基功能团的弱阳离子交换剂;流动相为2.5 mmol/L 甲烷磺酸-5%乙腈,流速为0.65 mL/min。检出限为4.5~9 ng,定量下限为15~30 ng,检出浓度为18~36 $\mu\text{g/g}$,最低定量浓度为60~120 $\mu\text{g/g}$;方法的回收率为86.6%~114%,相对标准偏差为0.24%~6.4%。

表面张力仪是一种用于测量液体表面张力值的仪器。表面张力仪有多种测定方法,如铂金板法、铂金环法、最大气泡法、悬滴法、滴体积法和滴重法等。GB/T 42415《表面活性剂 静态表面张力的测定》对表面活性剂溶液的测定方法进行规定^[12],包括拉起液膜法(铂金板法和铂金环法)、滴重法、最大气泡压力法和悬滴法。

2. 结语

随着各种大型仪器在日化行业中的进一步应用, 检验检测人员的水平同时得到有效提升, 日化产品质量控制过程得到可靠的保证。然而, 大型仪器应用过程中还存在着前处理过程复杂、设备维护成本昂贵、推广普及程度有待提升等问题。在未来的发展中, 需要持续创新检验检测技术, 优化前处理流程, 探索跨领域跨学科合作交流, 从而提升检测效率, 以进一步促进行业健康可持续发展。

参考文献

- [1] 国家标准化管理委员会. GB/T 13173-2021 表面活性剂 洗涤剂试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021: 12-14.
- [2] 国家标准化管理委员会. GB/T 24691-2022 果蔬清洗剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022: 1-18.
- [3] 国家食品药品监督管理总局. 化妆品安全技术规范(2015年

版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2015: 1-556.

- [4] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5177 工业直链烷基苯[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-19.
- [5] 国家标准化管理委员会. GB/T 9104 工业硬脂酸试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022: 1-13.
- [6] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19464 烷基糖苷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 1-15.
- [7] 国家标准化管理委员会. GB/T 42238 表面活性剂 环氧丙烷聚合型表面活性剂中游离环氧丙烷的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022: 1-6.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 28193 表面活性剂中氯乙酸(盐)残留量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 1-9.
- [9] 国家标准化管理委员会. GB/T 45000 表面活性剂 蔗糖脂肪酸酯的组成分析 液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024: 1-3.
- [10] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 17830 聚乙氧基化非离子表面活性剂中聚乙二醇含量的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 1-6.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 13171.1-2009 洗衣粉[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 1-9.
- [12] 国家标准化管理委员会. GB/T 42415 表面活性剂 静态表面张力的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023: 1-39.

The Analytical Application of Costly Instruments for Daily Chemical Industry

Xue Wei

(Sinolight Inspection & Certification (Taiyuan) Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi 030001)

Abstract : Analysis plays a crucial role in the development of the daily chemical industry. Compared with traditional physical and chemical analysis, the application of costly instrument analysis in the daily chemical industry has made considerable progress in recent years in terms of instrument types and detection items. Herein, based on relevant regulations and standards, the analysis related to costly instruments in the daily chemical industry is briefly introduced from the perspective of standard analysis. It would provide reference for relevant practitioners to develop research methods and select appropriate analysis methods, and contribute to the green and sustainable development of the industry.

Keywords : costly instruments, detergents, cosmetics, analysis

