

GCMS 法测定化妆品中 11 种人工合成麝香含量

GCMS-351

摘要: 本文采用 GCMS 建立了化妆品中 11 种麝香的分析方法, 分析结果表明: 在 0.02~0.5 mg/L 的浓度范围内, 11 种麝香的校准曲线线性良好, 均达到 0.999 以上, 取浓度为 0.02 mg/L 标准溶液重复进样 6 次, 相对标准偏差小于 8%, 重复性良好。对实际样品加标 0.2 mg/kg, 回收率在 80%~105% 之间, 三次重复加标实验相对偏差小于 5%。本方法参照《化妆品中人工合成麝香的测定 气相色谱 - 质谱法》征求意见稿进行实验, 灵敏度高, 操作简单方便, 且实验结果满足上述标准要求。

关键词: GCMS 化妆品 人工合成麝香

化妆品在人们的日常生活中使用越来越广泛, 为了得到愉悦的气味, 厂家往往会在化妆品中添加香精香料, 人工合成麝香是香精的一类重要原料。人工合成麝香主要有两类, 分别是硝基麝香和多环麝香, 其中硝基麝香化合物被证实具有生物蓄积性、遗传毒性和潜在致癌性, 如葵子麝香、酮麝香、二甲苯麝香等都属于硝基麝香, 包括我国在内的许多国家对其使用进行了限制或禁止。而多环麝香是目前使用较多的一种麝香。

2020 年 7 月上海市质量监督检验技术研究院发布了《化妆品中人工合成麝香的测定 气相色谱 - 质谱法》征求意见稿, 包括 5 种硝基麝香和 6 种多环麝香, 与之前化妆品中麝香检测标准相比, 增加了多环麝香的检测方法, 且检出限更低。本文参照此意见征求稿建立了岛津气相色谱质谱联用仪检测 11 种人工合成麝香的解决方案。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 质谱联用仪: GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱: InertCap Pure Wax, (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序: 80°C (1 min)_20°C/min_185°C (17 min)_40°C/min_230°C (10 min)

载气控制方式: 恒线速度 (36.8 cm/sec)

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

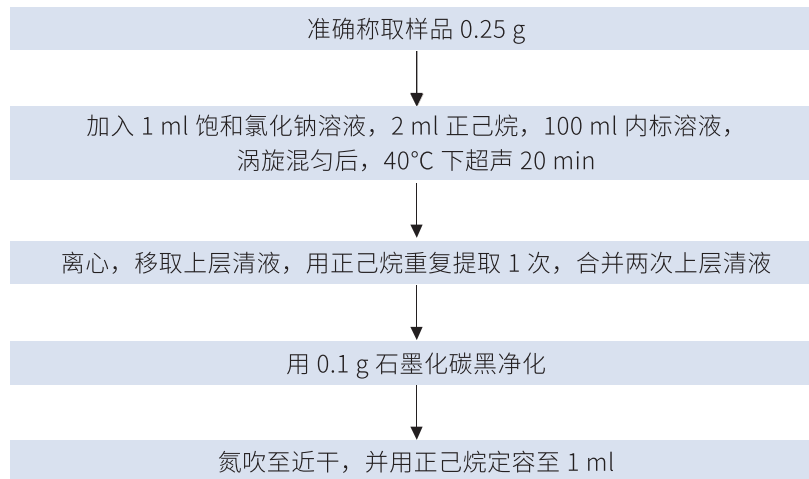
离子源温度: 230°C

接口温度: 230°C

检测器电压: 调谐电压 +0.2 kV

采集方式: FASST, 具体参数见表 1

1.3 样品前处理



■ 结果讨论

2.1 标准品图谱

取 11 种麝香标准溶液（浓度为 1.0 mg/L），采用 GCMS 检测，得到总离子流图见图 1，其中伞花麝香和癸子麝香分离良好，校准曲线最低点（浓度为 0.02 mg/L）质量色谱图见图 2，各化合物峰型良好，相关化合物信息见表 1。

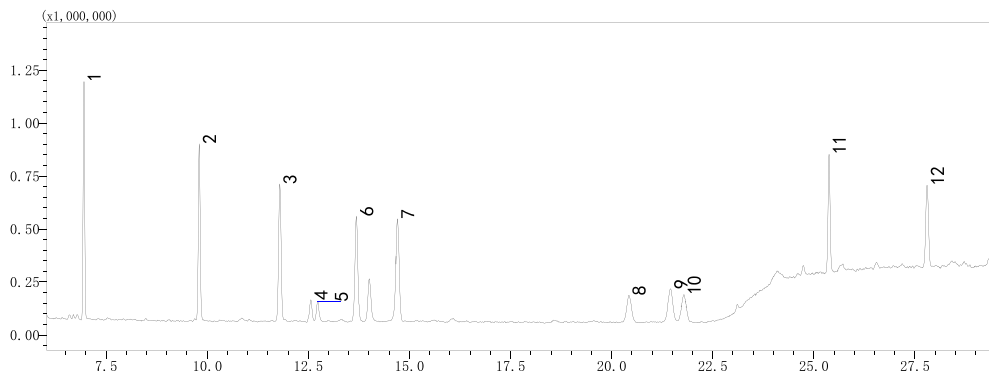
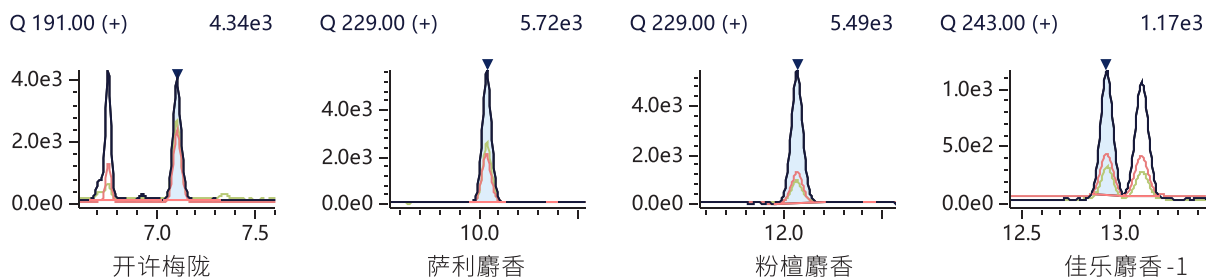


图 1 麝香总离子流图 (1.0 mg/L)



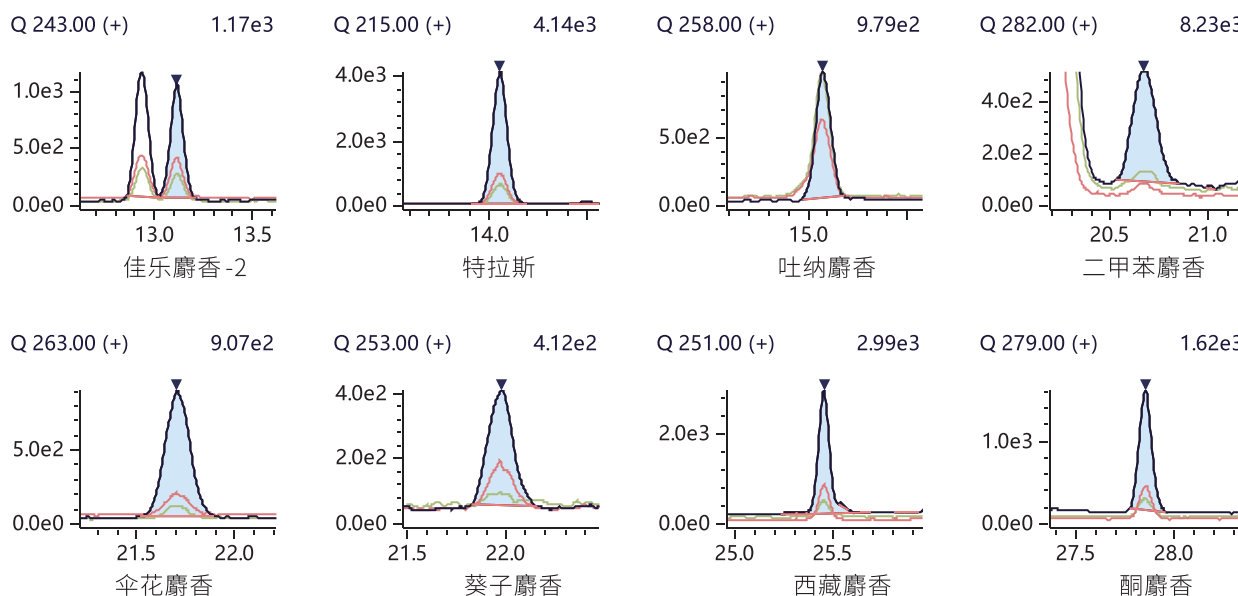


图2 校准曲线最低点标准溶液质量色谱图 (浓度为 0.02 mg/L)

表1 11种麝香及内标化合物信息

No.	名称	简称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	开许梅陇	DPMI	7.102	33704-61-9	191	206,135
2	萨利麝香	ADBI	10.041	13171-00-1	229	173,244
3	粉檀麝香	AHMI	12.066	15323-35-0	229	244,187
4	佳乐麝香-1	HHCB-1	12.934	1222-05-5	243	213,258
5	佳乐麝香-2	HHCB-2	13.112	1222-05-5	243	213,258
6	特拉斯	ATII	14.059	68140-48-7	215	173,258
7	吐纳麝香	AHTN	15.073	1506-02-1	258	201,187
8	二甲苯麝香	MX	20.669	81-15-2	282	297,283
9	伞花麝香	MM	21.704	116-66-5	263	264,278
10	葵子麝香	MA	21.979	83-66-9	253	268,223
11	西藏麝香	MT	25.451	145-39-1	251	266,252
12	酮麝香	MK	27.853	81-14-1	279	294,280
13	氘带吐纳麝香	d3-AHTN	14.98	/	246	261
14	氘带二甲苯麝香	d15-MX	19.717	/	294	312

2.2 标准曲线与检出限

配制 5 个不同浓度的标准品溶液, 制作校准曲线, 含量分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L, 内标浓度为 0.1 mg/L。以目标组分与内标的浓度比为横坐标, 目标组分与内标的峰面积比为纵坐标, 绘制标准曲线, 见图 3。线性相关系数和仪器检出限见表 2, 其中仪器检出限根据最低点 0.02 mg/L 的 3 倍信噪比进行计算。

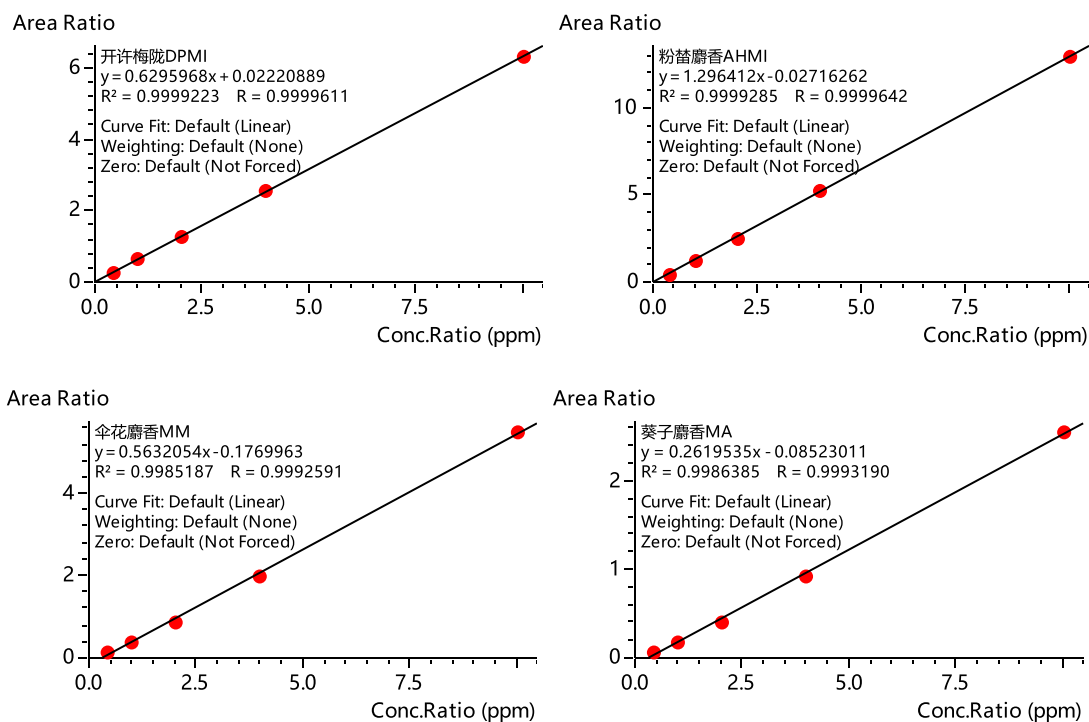


图 3 部分麝香校准曲线

表 2 麝香线性相关系数和检出限

No.	名称	线性相关系数 (r)	S/N (0.02 mg/L)	检出限 (μg/L)
1	开许梅陇 (DPMI)	0.9999	390.6	0.154
2	萨利麝香 (ADBI)	0.9999	1132.8	0.053
3	粉檀麝香 (AHMI)	0.9999	453.7	0.132
4	佳乐麝香 -1(HHCB-1)	0.9991	217.0	0.276
5	佳乐麝香 -2(HHCB-2)	0.9998	140.7	0.426
6	特拉斯 (ATII)	0.9999	453.6	0.132
7	吐纳麝香 (AHTN)	0.9997	176.4	0.340
8	二甲苯麝香 (MX)	0.9995	25.2	2.384
9	伞花麝香 (MM)	0.9992	92.6	0.648
10	葵子麝香 (MA)	0.9993	38.8	1.548
11	西藏麝香 (MT)	0.9999	211.5	0.284
12	酮麝香 (MK)	0.9999	103.7	0.579

2.3 重复性结果

取浓度为 0.02 mg/L 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，具体结果见表 3。

表3 麝香标准溶液重复性实验 (0.02 mg/L)

No.	名称	峰面积比						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	开许梅陇 (DPMI)	0.251	0.254	0.257	0.257	0.256	0.248	1.44
2	萨利麝香 (ADBI)	0.401	0.411	0.409	0.416	0.413	0.412	1.25
3	粉檀麝香 (AHMI)	0.489	0.496	0.492	0.506	0.505	0.495	1.39
4	佳乐麝香 -1(HHCB-1)	0.102	0.102	0.099	0.111	0.11	0.101	4.84
5	佳乐麝香 -2(HHCB-2)	0.096	0.096	0.097	0.101	0.104	0.097	3.32
6	特拉斯 (ATII)	0.453	0.455	0.459	0.468	0.479	0.454	2.22
7	吐纳麝香 (AHTN)	0.114	0.097	0.098	0.098	0.113	0.099	7.79
8	二甲苯麝香 (MX)	0.076	0.077	0.08	0.09	0.075	0.075	7.33
9	伞花麝香 (MM)	0.157	0.155	0.171	0.182	0.185	0.158	7.91
10	葵子麝香 (MA)	0.067	0.066	0.07	0.076	0.073	0.069	5.36
11	西藏麝香 (MT)	0.238	0.246	0.25	0.256	0.247	0.234	3.27
12	酮麝香 (MK)	0.152	0.141	0.141	0.154	0.153	0.147	4.01

2.4 回收率结果

对实际液态水基类化妆水样品进行加标实验, 加标量为 0.2 mg/kg, 重复实验三次, 考察回收率及重复性, 实际样品 TIC 图见图 4, 样品测试结果及加标回收率具体结果见表 4。

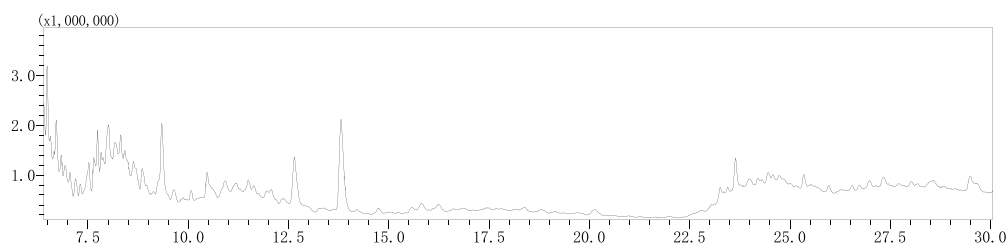


图4 实际样品 TIC 图

表4 加标回收率及重复性实验结果 (加标量 0.2 mg/kg)

No.	名称	样品浓度 (mg/kg)	加标后浓度 (mg/kg)			平均回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3		
1	开许梅陇 (DPMI)	N.D	0.175	0.179	0.180	89.06	1.54
2	萨利麝香 (ADBI)	N.D	0.192	0.193	0.199	97.25	1.91
3	粉檀麝香 (AHMI)	N.D	0.187	0.190	0.192	94.94	1.24
4	佳乐麝香 -1(HHCB-1)	N.D	0.187	0.185	0.189	93.54	1.01
5	佳乐麝香 -2(HHCB-2)	N.D	0.201	0.205	0.199	100.80	1.64
6	特拉斯 (ATII)	N.D	0.187	0.189	0.192	94.53	1.24
7	吐纳麝香 (AHTN)	N.D	0.185	0.195	0.191	95.06	2.65
8	二甲苯麝香 (MX)	N.D	0.206	0.207	0.199	101.91	2.26

9	伞花麝香 (MM)	N.D	0.201	0.206	0.196	100.54	2.47
10	葵子麝香 (MA)	N.D	0.191	0.206	0.195	98.59	4.10
11	西藏麝香 (MT)	N.D	0.161	0.164	0.166	82.01	1.66
12	酮麝香 (MK)	N.D	0.180	0.182	0.183	90.67	0.76

注：N.D 为未检出

■ 结论

本文采用 GCMS 建立了化妆品中 11 种麝香的分析方法，分析结果表明：在 0.02~0.5 mg/L 的浓度范围内，11 种麝香的校准曲线线性良好，达到 0.999 以上，取浓度为 0.02 mg/L 标准溶液重复进样 6 次，相对标准偏差小于 8%，重复性良好。对实际样品加标 0.2 mg/kg，回收率在 80%~105% 之间，三次重复加标实验相对偏差小于 5%。本方法参照《化妆品中人工合成麝香的测定 气相色谱 - 质谱法》征求意见稿进行实验，操作简单方便，且实验结果满足上述标准要求。

岛津应用云

