

三重四极杆气质联用仪检测化妆品中 12 种防腐剂及抗氧化剂

GCMSMS-022

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪检测化妆品中 12 种防腐剂及抗氧化剂。样品经甲醇超声提取，离心后，用 GCMSMS 分离和检测。12 种防腐剂及抗氧化剂在 0.5~50 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，样品加标回收率在 95~120% 之间，对基质加标样品连续 5 次进样，峰面积 RSD 值均小于 5.0%，精密度良好。

关键词：三重四极杆气质联用仪 防腐剂 抗氧化剂 化妆品

化妆品中含有的油脂、蜡、烃类等脂溶性成分以及香料、表面活性剂与空气中的氧自动发生氧化反应，放出刺激性的酸臭味，导致产品变色；添加的营养物质在生产、使用和保存过程中滋生和繁殖微生物，使产品受到污染而变质。为了保证化妆品的质量，需要添加一定量的防腐剂和抗氧化剂。

近年来，化妆品生产加工过程中常用化学物质违规及超限量使用的事件时有发生，各种防腐剂及抗氧化剂的安全性越来越受到人们重视。欧盟化妆品新规

(Regulation(EC)1223/2009) 严格规定可在化妆品中使用的防腐剂抗氧化剂种类及使用限量。

目前，国内外测定化妆品中防腐剂和抗氧化剂含量的方法主要有薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、气相色谱质谱法，串级质谱法的报道极少。

本文采用岛津 GCMS-TQ8030 测定化妆品中的防腐剂及抗氧化剂，具有更强的抗干扰能力强、快速、准确、灵敏度高等优点，能够有效的监控化妆品中防腐剂和抗氧化剂含量。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-TQ8030 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-wax 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱温度：120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _190 $^{\circ}\text{C}$ _

5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

线速度：38.1 cm/sec

进样方式：分流

分流比：20:1

进样量：1 μL

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM 模式，各组分选择离子对及碰撞电压见表 1。

样品前处理

准确称取 0.5 g 样品于离心管中，依次加入 1 g 氯化钠和 10 mL 甲醇，超声提取 5 min，高速离心分离，上清液用有机滤膜过滤后进样。

结果与讨论

3.1 混合标准溶液色谱图

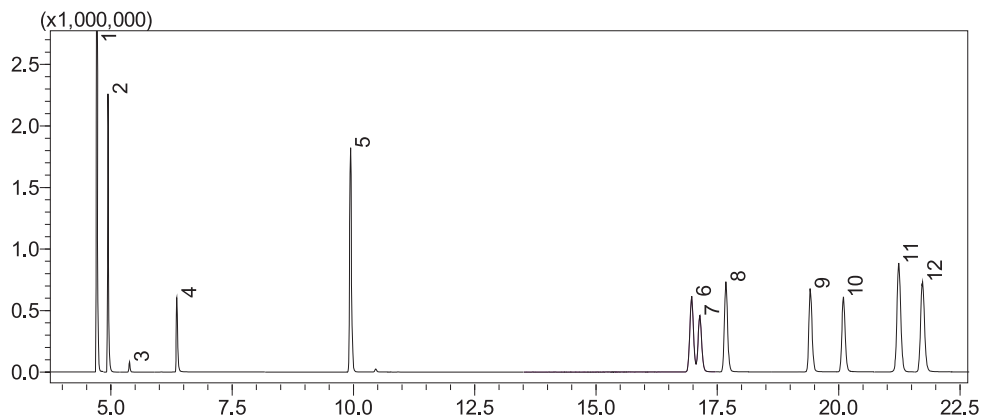


图 1 防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液 MRM 图

表 1 防腐剂抗氧化剂化合物名称、保留时间、选择离子对及碰撞能量

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标离子对 (m/z)	碰撞能量 CE	参考离子对1 (m/z)	碰撞能量 CE	参考离子对2 (m/z)	碰撞能量 CE
1	苯甲醇	4.716	108>107	2	108>79	2	108>90	2
2	2,6-二叔丁基对苯甲酚	4.947	205>177	4	205>57	4	205>145	4
3	2-氯乙酰胺	5.387	93>62	2	93>76	2	93>65	2
4	山梨酸	6.367	112>97	2	112>67	2	112>84	2
5	叔丁基羟基茴香醚	9.947	165>137	4	165>109	4	165>77	4
6	对羟基苯甲酸甲酯	16.979	121>93	4	121>65	4	121>111	4
7	对羟基苯甲酸异丙酯	17.150	121>93	4	121>65	4	121>111	4
8	对羟基苯甲酸乙酯	17.680	121>93	4	121>65	4	121>111	4
9	对羟基苯甲酸丙酯	19.425	121>93	4	121>65	4	121>111	4
10	对羟基苯甲酸异丁酯	20.107	121>93	4	121>65	4	121>111	4
11	叔丁基对苯二酚	21.246	151>123	4	151>67	4	151>95	4
12	对羟基苯甲酸丁酯	21.735	138>121	4	138>93	4	138>65	4

3.2 标准曲线

分别配制 0.5、1、5、10、50 $\mu\text{g/mL}$ 的防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液，取 1 μL 进样，以 SIM 方式采集，得到标准曲线及相关系数如表 2 所示。根据 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算防腐剂及抗氧化剂检出限，防腐剂及抗氧化剂各组分的检出限结果见表 2。

表 2 防腐剂抗氧化剂线性方程、相关系数及检出限

ID	化合物名称	线性方程	相关系数	检出限($\mu\text{g/mL}$)
1	苯甲醇	$Y = 30972.1X + 14617.67$	0.9997	0.001
2	2,6-二叔丁基对苯甲酚	$Y = 10458.46X + 3997.628$	0.9998	0.003
3	2-氯乙酰胺	$Y = 617.9141X + 131.5423$	0.9999	0.069
4	山梨酸	$Y = 27.83331X^2 + 2069.399X - 1859.055$	0.9998	0.121
5	叔丁基羟基茴香醚	$Y = 24160.03X + 9862.767$	0.9998	0.003
6	对羟基苯甲酸甲酯	$Y = 12833.79X + 4317.409$	0.9998	0.003
7	对羟基苯甲酸异丙酯	$Y = 9521.648X + 3127.486$	0.9999	0.024
8	对羟基苯甲酸乙酯	$Y = 13739.35X + 4185.289$	0.9999	0.003

9	对羟基苯甲酸丙酯	$Y = 12530.47X + 4245.212$	0.9998	0.009
10	对羟基苯甲酸异丁酯	$Y = 11834.37X + 3136.308$	0.9999	0.009
11	叔丁基对苯二酚	$Y = 22939.97X + 9581.244$	0.9998	0.005
12	对羟基苯甲酸丁酯	$Y = 19245.49X + 6707.784$	0.9998	0.013

3.3 精密度与回收率实验

分别准确称取 0.5 g 的化妆水及面霜空白样品，将防腐剂及抗氧化剂标液添加于样品中，添加浓度为 0.01%，经甲醇提取后，连续测定 5 次，考察仪器回收率及精密度，结果见表 3。

表 3 回收率及精密度

ID	化合物名称	化妆水		面霜	
		平均回收率%	RSD%(n=5)	平均回收率%	RSD%(n=5)
1	苯甲醇	115.3	2.1	113.4	2.5
2	2,6-二叔丁基对苯甲酚	107.5	2.2	107.0	3.1
3	2-氯乙酰胺	119.6	1.6	109.6	2.7
4	山梨酸	95.0	3.2	107.8	3.5
5	叔丁基羟基茴香醚	104.8	1.7	107.9	1.8
6	对羟基苯甲酸甲酯	110.6	1.6	113.3	1.9
7	对羟基苯甲酸异丙酯	107.4	1.1	104.1	1.4
8	对羟基苯甲酸乙酯	107.2	1.6	114.2	1.7
9	对羟基苯甲酸丙酯	106.3	1.5	99.7	2.0
10	对羟基苯甲酸异丁酯	102.7	1.2	108.2	1.4
11	叔丁基对苯二酚	105.2	1.4	112.3	1.6
12	对羟基苯甲酸丁酯	102.0	1.4	107.0	1.9

3.4 样品测试

对市场销售的化妆水、面霜、精华液等样品进行测定，测试谱图及结果如下：

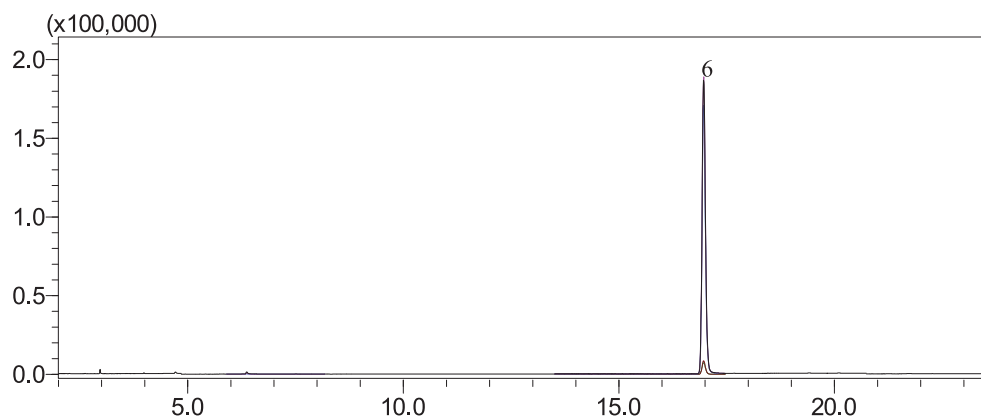


图 2 某品牌化妆水 TIC 图

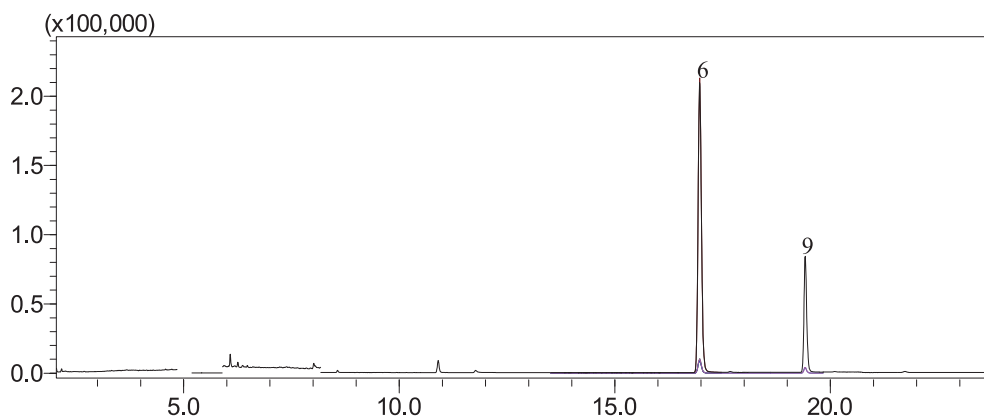


图 3 某品牌面霜 TIC 图

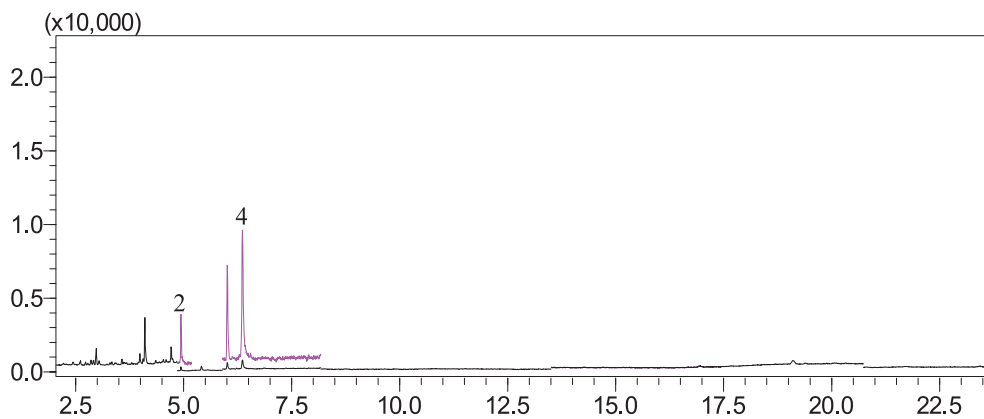


图 4 某品牌精华液 TIC 图

注：图 2、图 3、图 4 峰顶标示的为化合物的 ID 号

表 3 市销化妆水、面霜及精华液测试结果

ID	化合物名称	保留时间(min)	含量 (mg/kg)		
			化妆水	面霜	精华液
1	苯甲醇	4.975	-	-	-
2	2,6-二叔丁基对苯甲	5.240	-	-	0.4
3	2-氯乙酰胺	5.682	-	-	-
4	山梨酸	6.724	-	-	61.2
5	叔丁基羟基茴香醚	10.491	-	-	-
6	对羟基苯甲酸甲酯	17.943	1287.9	1562.6	-
7	对羟基苯甲酸异丙酯	18.081	-	-	-
8	对羟基苯甲酸乙酯	18.540	-	-	-
9	对羟基苯甲酸丙酯	20.367	-	522.3	-
10	对羟基苯甲酸异丁酯	21.123	-	-	-
11	叔丁基对苯二酚	22.381	-	-	-
12	对羟基苯甲酸丁酯	22.927	-	-	-

■ 结论

本方法使用 GCMS-TQ8030 测定化妆品中的防腐剂及抗氧化剂，在 0.5~50 $\mu\text{g/mL}$ 范围内各化合物线性良好，方法回收率在 95~120% 之间，对化妆品样品加标连续 5 次测定，相对标准偏差在 1.1~3.5% 之间，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测化妆品中防腐剂及抗氧化剂的含量。