

# HPLC-ICP-MS 法测定化妆品中 5 种含溴防腐剂

## ICPMS-207

**摘要：** 苯扎溴铵、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、甲基二溴戊二腈、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、溴氯酚均属于含溴有机化合物，鉴于其较强的抑菌效果，可用作药品或化妆品中的防腐剂。本文使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS-2030 系列对化妆品中的五种含溴防腐剂进行分离及测定，并进行方法学考察。

**关键词：** ICPMS-2030 系列 化妆品 防腐剂

### 技术特点：

- ❖ 使用有机进样系统，可直接使用高有机流动相进行洗脱分离，拓展了方法适用范围；
- ❖ 为化妆品中 5 种含溴防腐剂的检测提供新的高灵敏度检测方法；

苯扎溴铵、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、甲基二溴戊二腈、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、溴氯酚均属于含溴有机化合物，鉴于其较强的抑菌效果，可用作药品或化妆品中的防腐剂。防腐剂的添加能够让产品在生产 and 保存过程中免受微生物污染，延长其货架寿命，但过量添加可能导致过敏性接触传染和接触性皮炎，危害消费者的健康和安。我国现行《化妆品安全技术规范》（2015 版）对上述防腐剂的限量有明确规定，且将甲基二溴戊二腈列为禁用物质。

目前化妆品含溴防腐剂的检测方法有高效液相色谱

紫外检测法 (HPLC-UV)，高效液相色谱 - 电化学检测法 (HPLC-ECD) 等。这些方法存在着低波长干扰大和检测器不稳定等不足。

高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用 (HPLC-ICP-MS) 是元素形态分析的重要手段。结合色谱的分离能力和 ICP-MS 高灵敏度的特点，为上述五种含溴有机物测定提供强有力的保障。本文使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS-2030 系列对化妆品中的五种含溴防腐剂进行分离及测定，并进行方法学考察。

## 实验部分

### 1.1 仪器设备

岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai、电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列（配备有机进样系统）。

### 1.2 仪器条件

色谱条件如下：

色 谱 柱： Shim-pack GIST (5 μm C18; 4.6×150 mm)  
流 动 相： A 相： 0.1% 甲酸水溶液； B 相： 甲醇  
流 速： 1.0 mL/min 进 样 量： 10 μL  
柱 温： 室温 洗 脱 程 序： 梯度洗脱（洗脱程序见表 1）

表 1 HPLC 梯度洗脱程序

时间 /min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	75	25
3	75	25
8	40	60

10	0	100
13	0	100
14	75	25
15	75	25

质谱条件：ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表 2 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.40 kW	等离子体气流速	20.0 L/min
辅助气流速	0.5 L/min	载气流速	0.45 L/min
混合气流速	0.15 L/min	炬管类型	有机四重炬管
雾化室	旋流	雾化器	同心雾化器
采样深度	5.0 mm	雾化室温度	-5°C
碰撞气体	He	碰撞气流速	4.0 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	4.0 V
检测质量数	79Br	积分时间	0.2 s

## ■ 样品前处理

称取 1.0 g（精确到 0.0001 g）样品放入 50 mL 离心管中，加入 0.1%（体积分数）甲酸的甲醇溶液 10 mL，充分震荡涡旋混合均匀，超声提取 20 min，静置至室温，10000 rpm 离心 5 min，取上清液过 0.22 μm 滤膜，收集滤液上机测试。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性考察

对空白和苯扎溴铵、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、甲基二溴戊二腈、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、溴氯酚溶液进样考察，排除系统干扰，并且考察五种组分的分离度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出，见图 1。

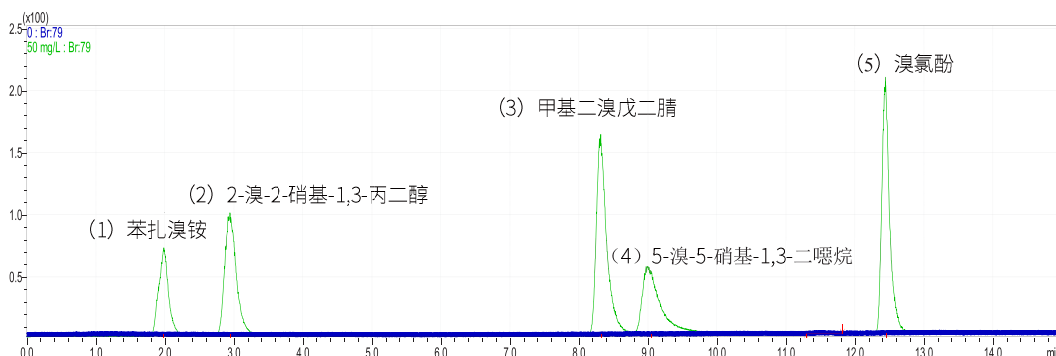


图 1 苯扎溴铵 (1)、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇 (2)、甲基二溴戊二腈 (3)、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷 (4) 以及溴氯酚 (5) 的色谱图

### 3.2 标准曲线和检出限

标准溶液配制：分别准确称取适量苯扎溴铵、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、甲基二溴戊二腈、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、溴氯酚各 50 mg，置于同一个 50 mL 容量瓶中，用甲醇溶解定容，制备成 1000 mg/L 混合标准储备溶

液。移取适量标准储备液于 50 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，使得标准溶液序列浓度分别为：0.00、0.50、1.00、5.00、10.0、20.0、50.0 和 100 mg/L。

测试各浓度苯扎溴铵、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、甲基二溴戊二腈、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、溴氯酚色谱峰的面积，以标液浓度与峰面积绘制标准曲线，结果见图 2- 图 6 所示。

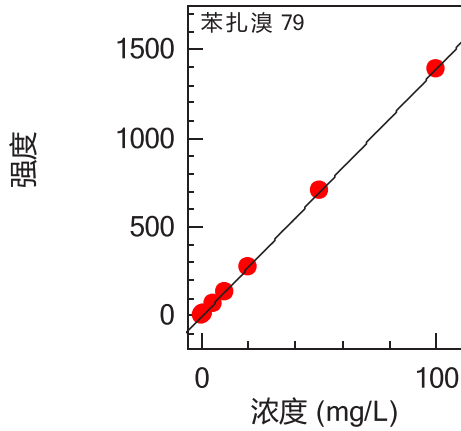


图 2 苯扎溴铵标准曲线

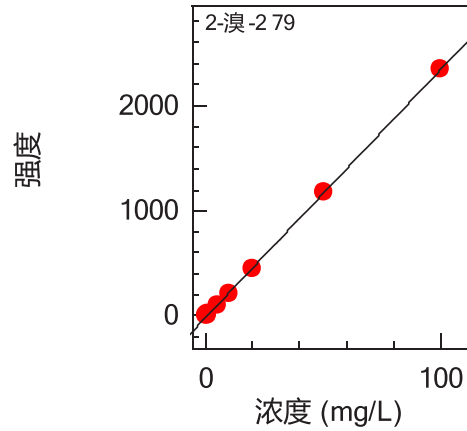


图 3 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇标准曲线

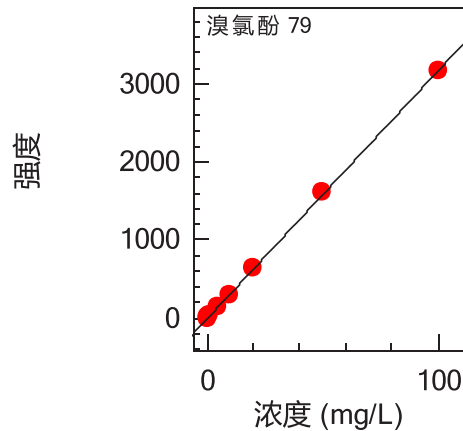
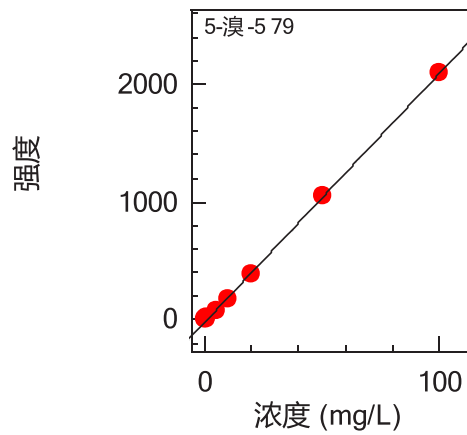
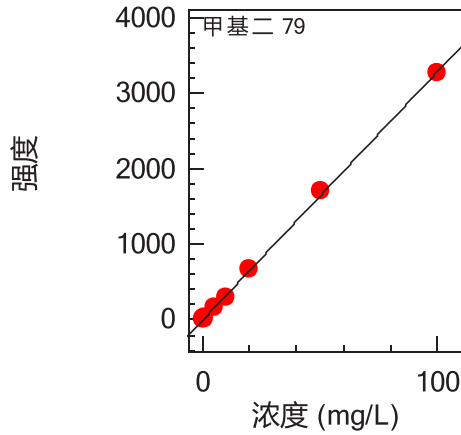


图 6 溴氯酚标准曲线

在进样体积为 10  $\mu$ L 时，对浓度为 10.0 mg/L 混标溶液考察五种含溴防腐剂的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时为仪器检出限及  $S/N=10$  时为仪器定量限，并依据样品前处理过程计算方法检出限，结果见表 4。

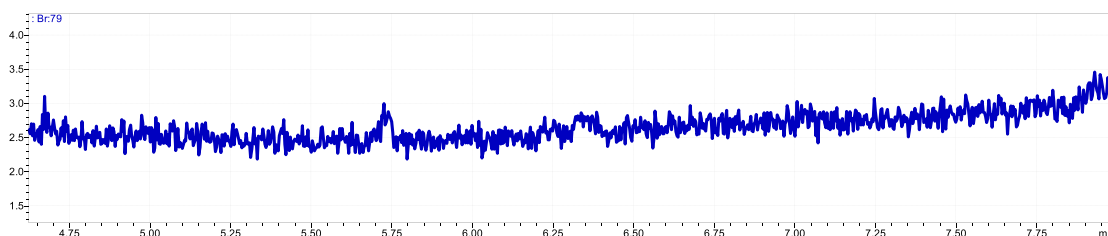


图 7 基线考察

表 4. 方法检出限及定量限

化合物	线性范围 (mg/L)	r	方法检出限 (mg/kg)	方法定量限 (mg/kg)
苯扎溴铵	0.5~100	0.99992	2.93	9.76
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	0.5~100	0.99984	2.08	6.92
甲基二溴戊二腈	0.5~100	0.99996	1.30	4.32
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	0.5~100	0.99981	3.69	12.29
溴氯酚	0.5~100	0.99993	1.14	3.80

### 3.2 样品结果

对消解后的化妆品样品进行测定，测定结果见表 5。

表 5 市售某品牌化妆品测定结果

化合物	测定浓度 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	粉类化妆品	
			回收率 %	RSD% (n=6)
苯扎溴铵	N.D.	20	99.5	1.56
		200	100.9	1.31
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	N.D.	20	101.9	8.39
		200	101.4	2.15
甲基二溴戊二腈	N.D.	20	94.8	2.49
		200	93.2	2.32
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	N.D.	20	108.2	2.26
		200	103.4	1.31
溴氯酚	N.D.	20	108.2	2.22
		200	103.4	1.15

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本文使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS-2030 系列对化妆品中的五种含溴防腐剂进行分离及测定，并进行方法学考察。该方法线性良好 ( $r > 0.9998$ )，测试准确度高 (回收率 93.2%~108.2%)，精密度好 ( $RSD \leq 8.39\%$ ,  $n=6$ )，为化妆品中含溴防腐剂的检测提供新的思路。

岛津应用云

