

LC-MS/MS 测定化妆品中 6 种卤代水杨酰苯胺类禁用物质

LCMSMS-715

摘要： 本文采用岛津三重四极杆液质联用仪建立了化妆品中 6 种卤代水杨酰苯胺定量分析方法。该方法中，六种成分在 1~100 ng/mL 线性范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，准确度为 91.5~109.1%。精密度实验中，2 ng/mL 标准溶液重复分析 6 次，保留时间 RSD <0.13%；峰面积 RSD <4.80%。实际样品加标实验中，0.04、0.15 和 0.8 μg/g 加标回收率分别为 87.5~111.7%、89.1~112.4% 和 88.8~103.2%。实验结果表明，该方法能快速准确地测定化妆品中 6 种卤代水杨酰苯胺含量。

关键词： 化妆品 卤代水杨酰苯胺

化妆品与人类生活密切相关，在化妆品被日益广泛使用的同时，其产品质量和安全性也越来越受广大消费者关注。防腐剂是化妆品配方中常用的添加组分之一，其作用是使之免受微生物污染，保持产品使用期限。卤代水杨酰苯胺具有一定的防腐杀菌作用，但在化妆品中添加会引起人体过敏反应，在我国《化妆品安全技术规范》（2015 版）和《欧盟化妆品法规》

中，二溴水杨酰苯胺、二氯水杨酰苯胺类等卤代水杨酰苯胺均被列为禁用物质。

本实验参考标准 QB/T 5294-2018《化妆品中溴代和氯代水杨酰苯胺的测定》中确证试验方法，采用 LC-MS/MS 测定化妆品中 6 种卤代水杨酰苯胺，分析时间短、灵敏度高，抗干扰能力强。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-40D X3 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。

具体配置为：

输液泵：LC-40B X3

系统控制器：SCL-40

脱气机：DGU-403

自动进样器：SIL-40C X3

柱温箱：CTO-40S

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.114

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm,

P/N: 227-31012-05, 岛津（上海）实验器材有限公司)

流动相：A 相 -0.1% 氨水溶液，B 相 - 甲醇

进样体积：2 μL

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 30%，时间程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	30
5.00	Pumps	Pump B Conc.	80
6.00	Pumps	Pump B Conc.	80
6.10	Pumps	Pump B Conc.	30
10.00	Control	Stop	

质谱条件

离子源: ESI (-)	DL 温度: 250°C
接口电压: 3 kV	接口温度: 300°C
加热气: 空气 10.0 L/min	加热块温度: 400°C
雾化气: 氮气 3.0 L/min	扫描模式: MRM
干燥气: 氮气 10.0 L/min	MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

No.	中文名	英文名	CAS. No.	离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	4',5'- 二氯水杨酰苯胺	4',5'-Dichlorosalicylanilide	1147-98-4	280.1>127.0*	28	24	23
				280.1>91.1	13	34	10
2	3,5- 二溴水杨酰苯胺	Metabromsalon	2577-72-2	369.9>251.0*	28	24	24
				369.9>168.95	13	35	28
3	3',4'- 二氯水杨酰苯胺	3',4'-Dichlorosalicylanilide	24448-73-5	280.1>160.0*	22	23	15
				280.1>93.2	13	26	17
4	4',5'- 二溴水杨酰苯胺	Dibromsalon	87-12-7	369.9>171*	26	25	18
				369.9>80.8	17	42	30
5	3',4',5- 三氯水杨酰苯胺	3',4',5-Trichlorosalicylanilide	642-84-2	316>127.05*	30	25	24
				316>161.9	13	28	23
6	3,4',5- 三溴水杨酰苯胺	3,4',5-Tribromosalicylanilide	87-10-5	449.8>252.9*	22	28	16
				449.8>171.1	12	43	14

注: * 表示定量离子

1.3 标准品配制

对照品储备液: 称取标准品适量, 用甲醇溶解稀释成 1 mg/mL;

标准溶液: 取适量对照品储备液, 用甲醇稀释, 配制浓度为: 1、2、5、10、20、50、100 ng/mL 的标准溶液。

1.4 样品前处理

准确称取 1g 霜类样品至 15 mL 离心管中, 加入 2 g NaCl, 加入 10 mL 甲醇, 混合均匀, 超声 20 min, 5000 r/min 离心 5 min, 0.22 μm 滤膜过滤。

■ 结果与讨论

2.1 母离子确定

以 3,5- 二溴水杨酰苯胺为例, 其分子式为 $C_{13}H_9Br_2NO_2$, 含两个溴原子, 溴原子同位素分子量为 79 和 81, 比例为 100: 98, 平均分子量为 371.0, 同位素分子量分别为 368.9、370.9、372.9, 比例为 51: 100: 49。负模式时, 失去氢原子, 得到响应较高的三个离子, 分别为 367.9、369.9 和 371.9, 结构式及质谱图见图 1, 本实验选择响应最高的同位素峰 369.9 为母离子。

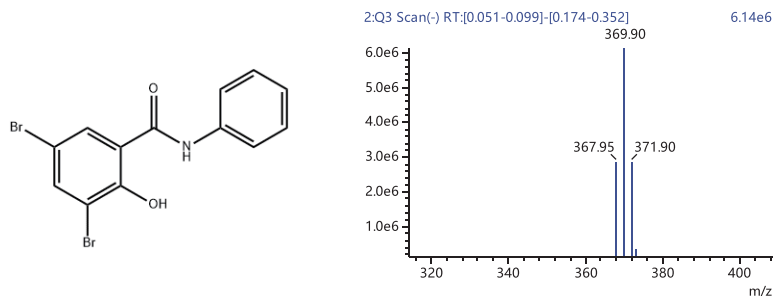


图 1 3,5- 二溴水杨酰苯胺结构式与质谱图

2.2 标准溶液色谱图

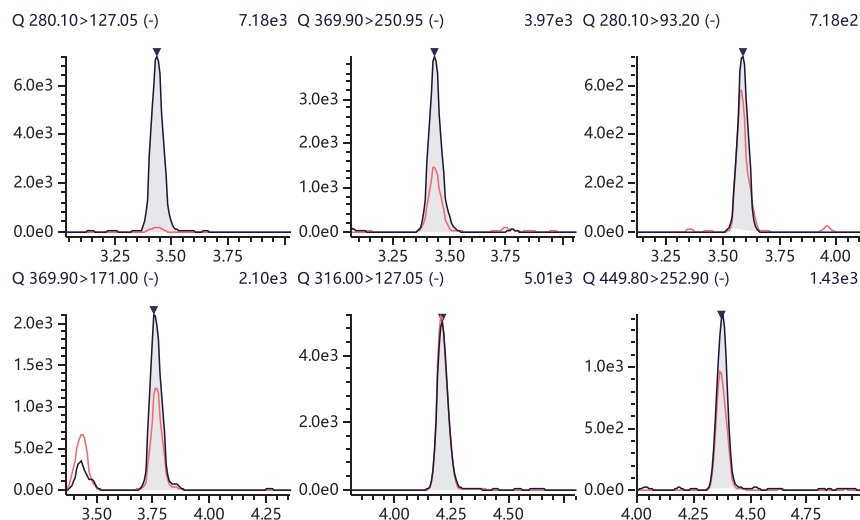


图 2 六种化合物对照溶液色谱图 (2 ng/mL)

2.3 校准曲线

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立校准曲线，结果如图 3 所示。六种组分在 1~100 ng/mL 线性浓度范围内，线性相关性良好，线性相关系数大于 0.999，准确度为 91.5~109.1%。

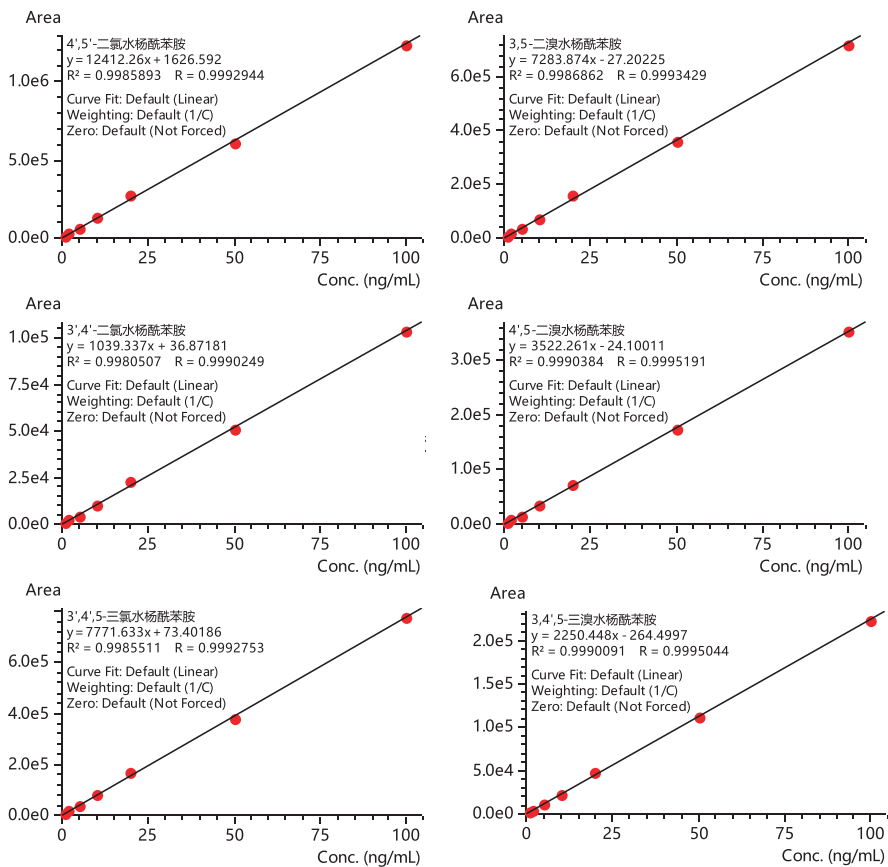


图 3 六种组分校准曲线

2.4 精密度实验

按照 1.2 分析条件，将浓度为 2 ng/mL 的对照品溶液重复分析 6 次。化合物保留时间 RSD 小于 0.13%，峰面积 RSD 小于 4.80%，具体结果见表 3 所示。

表 3 对照品溶液 (2 µg/mL) 保留时间和峰面积精密度结果 (n=6)

No.	化合物	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
1	4',5'-二氯水杨酰苯胺	0.12	3.71
2	3,5-二溴水杨酰苯胺	0.10	3.70
3	3',4'-二氯水杨酰苯胺	0.14	2.23
4	4',5'-二溴水杨酰苯胺	0.09	2.68
5	3',4',5'-三氯水杨酰苯胺	0.12	2.47
6	3,4',5'-三溴水杨酰苯胺	0.10	4.79

2.5 样品含量及回收率测定

按照 1.4 中供试品溶液处理方法对某护手霜样品进行处理，上机分析，样品中未检出溴代和氯代水杨酰苯胺，对此空白样品进行加标实验，加标量为 0.04、0.15 和 0.8 µg/g，重复实验 3 次，定量及加标结果如表 4 所示。

表 4 护手霜样品中 6 种化合物定量及加标结果

No.	化合物	样品中浓度 (µg/g)	加标量 (0.04 µg/g)		加标量 (0.15 µg/g)		加标量 (0.8 µg/g)	
			回收率	RSD%	回收率	RSD%	回收率	RSD%
1	4',5'-二氯水杨酰苯胺	N.D.	87.5	4.10	89.1	1.80	88.8	1.61
2	3,5-二溴水杨酰苯胺	N.D.	106.6	2.67	112.4	3.58	99.3	3.79
3	3',4'-二氯水杨酰苯胺	N.D.	93.3	2.87	87.2	0.79	90.5	1.53
4	4',5'-二溴水杨酰苯胺	N.D.	103.1	2.94	93.1	3.42	98.7	2.16
5	3',4',5'-三氯水杨酰苯胺	N.D.	108.2	2.00	107.5	1.05	103.2	1.45
6	3,4',5'-三溴水杨酰苯胺	N.D.	111.7	1.34	99.7	3.25	95.2	4.32

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪建立了化妆品中 6 种卤代水杨酰苯胺定量分析方法。该方法中，六种成分在 1~100 ng/mL 线性范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，准确度为 91.5~109.1%。精密度实验中，2 ng/mL 标准溶液重复分析 6 次，保留时间 RSD<0.13%；峰面积 RSD<4.80%。实际样品加标实验中，0.04、0.15 和 0.8 µg/g 加标回收率分别为 87.5~111.7%、89.1~112.4% 和 88.8~103.2%。实验结果表明，该方法能快速准确地测定化妆品中 6 种卤代水杨酰苯胺含量。

岛津应用云

