

LC-MS/MS 测定化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺

LCMSMS-775

摘要： 本文采用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了一种化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的测定方法。结果表明，秋水仙碱及秋水仙胺的线性关系良好，秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的检测限为 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （低于标准要求检测限 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），定量限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。标准溶液重复进样 6 针，保留时间和峰面积重复性良好。加标回收实验中，各组分回收及精密度良好，可满足检测要求。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 秋水仙碱 秋水仙胺 化妆品

技术特点：

- ❖ 可应对 GB/T 41683-2022 《化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的测定》
- ❖ 检出限优于标准要求。

秋水仙碱，是从百合科秋水仙的秋茎和种子中提取的一种卓酚酮类生物碱，具有抑制作用和抗炎作用，为高效抗痛风药，临床应用已有 200 多年历史，用于治疗关节疼痛和痛风。秋水仙碱的刺激性及毒性较大，具有恶心、呕吐、食欲减退、腹痛、发热、心悸、脱发、重症肌无力、及骨髓抑制等毒副作用。秋水仙胺，是秋水仙碱的衍生物，其作用机制与秋水仙碱相似，毒性比秋水仙碱低。我国在《化妆品安全技术规范》中将秋水仙碱及其盐类和衍生物列为化妆品的禁用成分。目前，

市场上宣称纯天然植物提取的化妆品越来越多，很多化妆品中都含有草本萃取液，可能引入秋水仙碱类物质。因此对化妆品中的秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺进行监测是必要的。

本文根据 GB/T 41683-2022 《化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的测定》，使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8060，通过液体超声提取法，建立了化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的检测方法，供检测人员参考。

实验部分

1.1 仪器配置

本文使用岛津 LCMS-8060 三重四极杆液质联用仪，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A _{5R}
输液泵：	LC-30AD×2	自动进样器：	SIL-30ACMP
柱温箱：	CTO-20AC	质谱检测器：	LCMS-8060
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 6.102		

1.2 分析条件

本文使用岛津 LCMS-8060 三重四极杆液质联用仪，配置信息如下：

色谱柱：	Shim-pack Velox C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.7 μm , 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-32009-03)		
流动相：	A 相 - 5 mmol/L 乙酸铵溶液 (含 0.1% 甲酸) ; B 相 - 甲醇		
流速：	0.3 mL/min	进样量：	5 μL
柱温：	40°C		
洗脱方式：	梯度洗脱, B 相初始浓度为 10%, 详见表 1		

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
0.00	泵	B Conc	10
6.00	泵	B Conc	95
6.5	泵	B Conc	10
10.00	泵	B Conc	10
10.00	控制器	STOP	

质谱条件:

离子源 : ESI (+)	接口电压 : 4.0 kV
雾化气流速 : 3 L/min	加热模块温度 : 350°C
加热气流速 : 5.0 L/min	D L 温度 : 250°C
干燥气流速 : 5.0 L/min	接口温度 : 300°C
扫描模式 : 多反应监测 (MRM)	MRM 参数 : 详见表 2

表 2 MRM 参数

No.	化合物名称	前体离子	产物离子	Q1PreBias(V)	CE(V)	Q3PreBias(V)
1	秋水仙碱	400.0	358.0*	-19.0	-23.0	-23.0
			310.0	-11.0	-29.0	-19.0
2	秋水仙胺	372.0	310.0*	-10.0	-23.0	-19.0
			341.0	-23.0	-19.0	-21.0

注: * 表示定量离子

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 标准储备液 (1000 µg/mL)

准确称取秋水仙碱和秋水仙胺各 10.0 mg, 置于 10 mL 容量瓶中, 分别用无水乙醇溶解并定容至刻度, -30°C 保存于密封棕色瓶中。

1.3.2 混合标准储备液 (1000 ng/mL)

准确吸取各标准储备液 (1.3.1) 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 摇匀, -30°C 保存于密封棕色瓶中。

1.3.3 混合标准使用液

准确吸取混合标准中间液 (1.3.2) 适量, 于 5 个 10 mL 容量瓶中, 分别用按照 1.4 样品前处理方法得到的空白样品提取液进行定容, 此混合标准使用液系列中秋水仙碱及秋水仙胺的浓度分别为: 0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、3.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL。

1.4 样品前处理方法

参照《化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的测定 高效液相色谱 - 串联质谱法》(征求意见稿)。

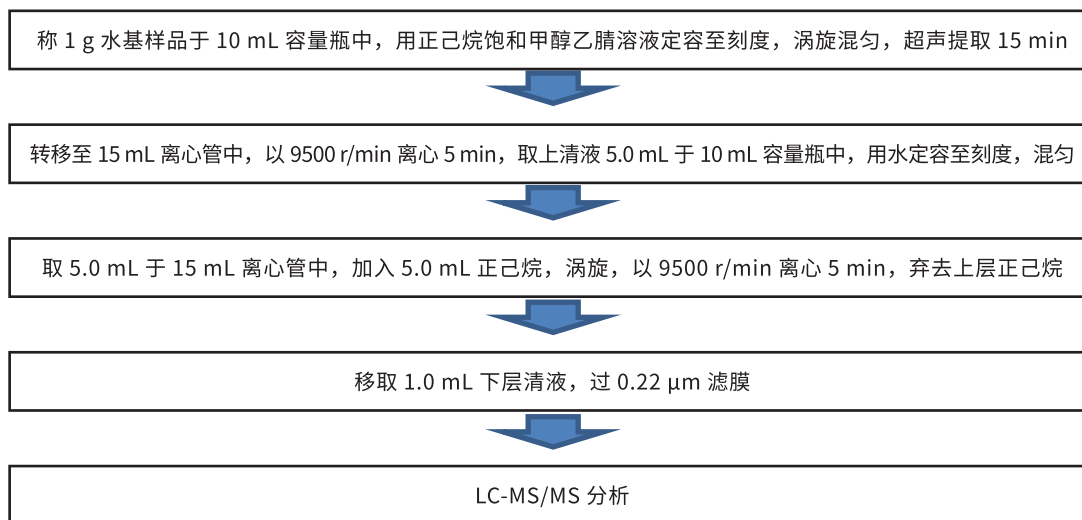


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

秋水仙碱和秋水仙胺的标准溶液 MRM 色谱图如图 2 所示，相关化合物信息见表 3。

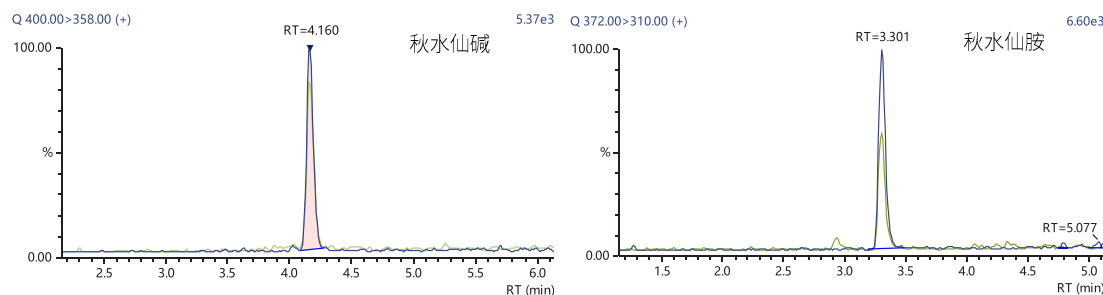


图 2 秋水仙碱和秋水仙胺标准溶液 MRM 色谱图

表 3 秋水仙碱和秋水仙胺信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	秋水仙碱	Colchicine	64-86-8	4.160
2	秋水仙胺	Demecolcine	477-30-5	3.301

2.2 线性范围、检测限和定量限

按照 1.3 配制成各浓度标准溶液，以各目标物浓度为横坐标，目标物峰面积为纵坐标，以外标法绘制标准曲线，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数 r 大于 0.999。曲线结果如下图 3，线性方程及相关系数如下表 4 所示。

表 4 校准曲线参数

No.	化合物名称	线性范围 (ng/mL)	相关系数 (r)	准确度 (%)	检测限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	秋水仙碱	0.5~10	0.9998	83.2-102.6	3	10
2	秋水仙胺	0.5~10	0.9998	97.7-112.0	3	10

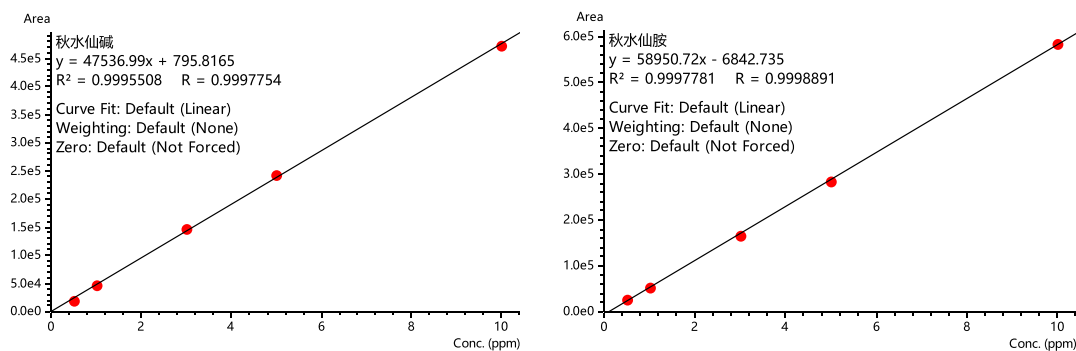


图3 秋水仙碱和秋水仙胺校正曲线

2.3 重复性考察

配制浓度为 0.5 ng/mL 的标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。结果表明：保留时间的 RSD% 均小于 1.0%；峰面积的 RSD% 均小于 10.0%，方法重复性良好，仪器精密度高。结果见表 5。

表 5 重复性测试 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积 RSD (%)	保留时间 RSD (%)
1	秋水仙碱	2.81	0.06
2	秋水仙胺	3.09	0.07

2.4 加标回收实验

按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度 (10 µg/kg、20 µg/kg、100 µg/kg) 如下表 6 所示。测试结果显示：各水平的加标回收率在 96.7%~118.9% 之间，相对标准偏差 RSD% 在 1.44%~6.85% 之间。

表 6 样品加标实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	样品量 (ng/mL)	10 µg/kg		20 µg/kg		100 µg/kg	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	秋水仙碱	N.D.	104.8	6.85	103.1	4.29	115.1	1.80
2	秋水仙胺	N.D.	115.8	1.44	112.9	2.98	116.5	2.00

N.D.: 表示未检出。

结论

本文利用岛津公司的三重四极杆液质联用仪，参照 GB/T 41683-2022 《化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的测定 高效液相色谱 - 串联质谱法》，建立了化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺的测定方法。本方法灵敏度较高、重现性较好，能有效检测化妆品中秋水仙碱及其衍生物秋水仙胺含量。

岛津应用云

