

LC-MS/MS 测定化妆品中 8- 甲氧基补骨脂素等 4 种禁用物质

LCMSMS-618

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 8- 甲氧基补骨脂素等 4 种禁用物质定量分析方法。该方法中，四种成分在 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 91.6~108.6%。精密度实验中，2 ng/mL 标准溶液重复分析 6 次，保留时间 RSD <0.3%；峰面积 RSD <3%。实际样品加标实验中，0.1 和 1 μg/g 加标回收率分别为 95.1~114.5% 和 85.2~88.6%。实验结果表明，该方法能快速准确地测定化妆品中 8- 甲氧基补骨脂素等 4 种禁用物质含量。

关键词： 化妆品 禁用物质 8- 甲氧基补骨脂素 呋喃香豆素

8- 甲氧基补骨脂素等 4 种禁用物质均属于呋喃香豆素。呋喃香豆素是一类具有很强生物活性的天然产物，在自然界中广泛存在，分布于伞形科、芸香科、豆科、菊科等植物中。呋喃香豆素作为天然植物的光敏剂，能增加生物体内对 UVA 的敏感性。而对于正常人群来讲，呋喃香豆素的光敏性质对人体皮肤的一种伤害，如果将呋喃香豆素做为香料用于化妆品，会产生许多副作用，轻则引起皮肤红斑、浮肿、色素沉着过度、老化等，重则引起皮肤损伤，甚至皮肤癌。

由于呋喃香豆素类化合物的光化学毒性，该类化

合物的使用受到了严格的限制。我国《化妆品卫生规范》(2015 年版) 就规定了 8- 甲氧基补骨脂素等呋喃香豆素禁止在化妆品中使用。因此，建立化妆品中 8- 甲氧基补骨脂素等呋喃香豆素类成分的检测方法，对于化妆品的监督管理及维护消费者的健康和权益都具有重要意义。

本文参考《化妆品卫生规范》(2015 年版) 采用 LC-MS/MS 建立了 8- 甲氧基补骨脂素等 4 种呋喃香豆素的定量方法，方法准确、简便。

■ 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 XS 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。

具体配置为：

输液泵：LC-40D_{XS}×2

系统控制器：SCL-40

脱气机：DGU-403

自动进样器：SIL-40C_{XS}

柱温箱：CTO-40S

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 (50 mm x 2.1 mm I.D., 2 μm,

P/N: 227-30001-02, 岛津 (上海) 实验器材有限公司)

流动相：A 相 - 超纯水, 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 50%, 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	50
4.00	Pumps	Pump B Conc.	90
5.00	Pumps	Pump B Conc.	90
6.00	Pumps	Pump B Conc.	100
10.00	Pumps	Pump B Conc.	100
10.10	Pumps	Pump B Conc.	50
15.00	Pumps	Pump B Conc.	50

质谱条件

离子源: ESI (+)

DL 温度: 200°C

接口电压: 4.5 kV

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 15.0 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	8- 甲氧基补骨脂素	Methoxsalen	298-81-7	217.15 > 202.15*	-17.0	-21.0	-20.0
				217.15 > 174.15	-17.0	-28.0	-17.0
2	5- 甲氧基补骨脂素	5-Methoxypsoralen	484-20-8	217.15 > 202.15*	-12.0	-22.0	-19.0
				217.15 > 174.15	-12.0	-29.0	-30.0
3	欧前胡内酯	Imperatorin	482-44-0	271.20 > 203.15*	-21.0	-11.0	-20.0
				271.20 > 147.15	-21.0	-35.0	-27.0
4	三甲沙林	Trioxsalen	3902-71-4	229.20 > 142.15*	-18.0	-25.0	-23.0
				229.20 > 173.25	-18.0	-22.0	-17.0

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, 用水稀释, 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 0.5 g 膏霜类样品至 15 mL 离心管中, 加入 10 mL 甲醇, 混合均匀, 超声 20 min, 12000 r/min 离心 5 min, 0.22 μm 滤膜过滤。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

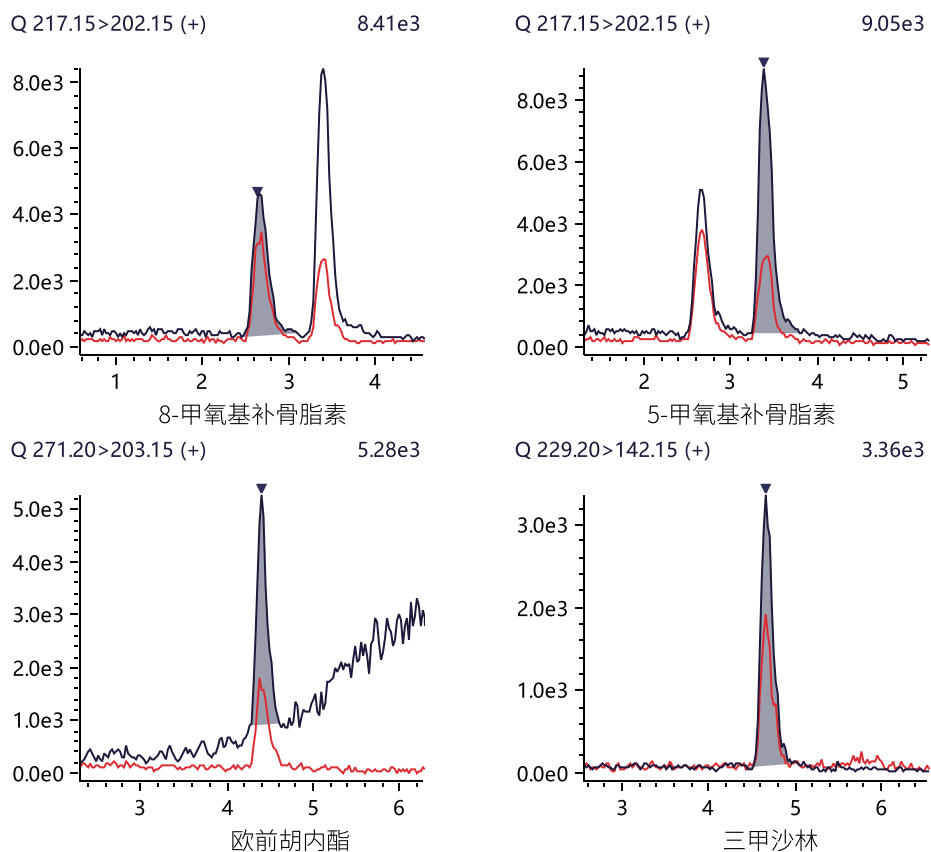
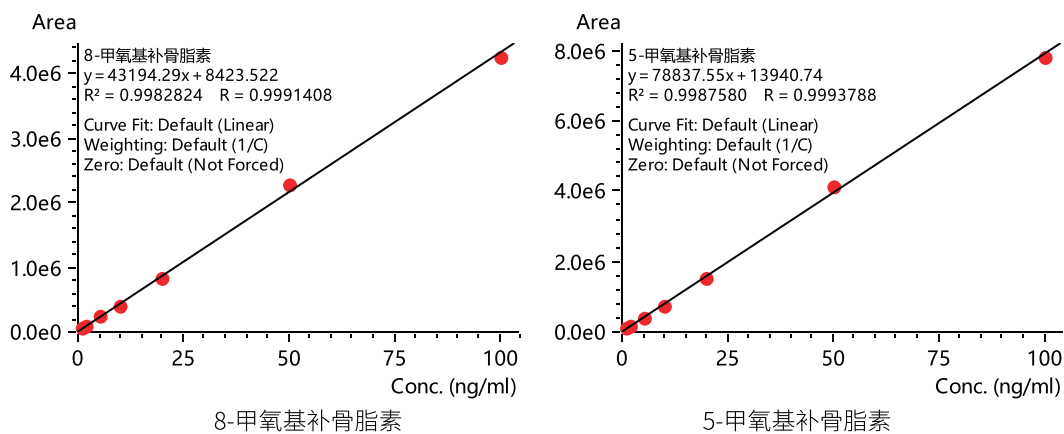


图 1 四种化合物对照溶液色谱图 (1 ng/mL)

2.2 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，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示。四种组分在 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 91.6~108.6%。



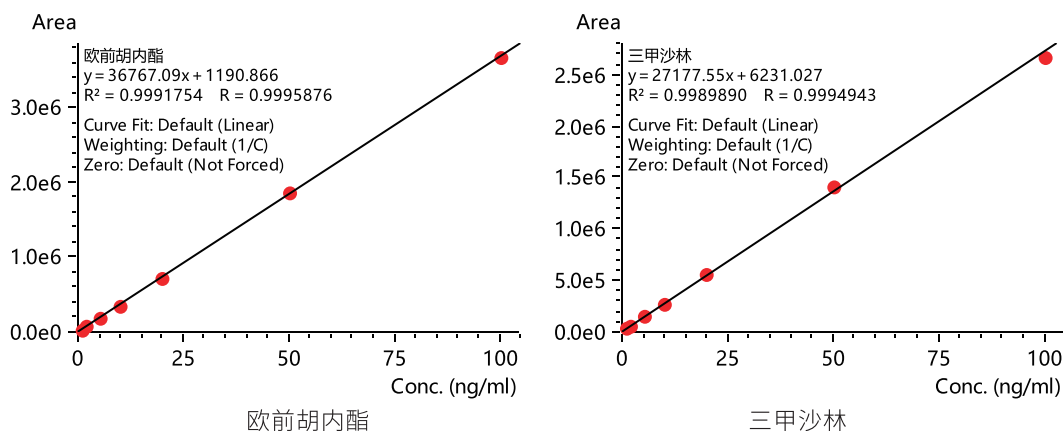


图 2 四种组分校准曲线

2.3 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。4 个化合物保留时间 RSD 小于 0.3%，峰面积 RSD 小于 3%，具体结果见表 3 所示。

表 3 对照品溶液 (2 $\mu\text{g/mL}$) 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	8- 甲氧基补骨脂素	0.26	2.18
2	5- 甲氧基补骨脂素	0.19	2.26
3	欧前胡内酯	0.20	2.80
4	三甲沙林	0.23	2.04

2.4 样品含量测定

按照 1.4 中供试品溶液处理方法对某乳液样品进行处理，上机分析，样品中检出 5- 甲氧基补骨脂素，色谱图如图 3 所示，对实际样品进行加标实验，加标量为 0.1 和 1 $\mu\text{g/g}$ ，重复实验 3 次，定量及加标结果如表 4 所示。

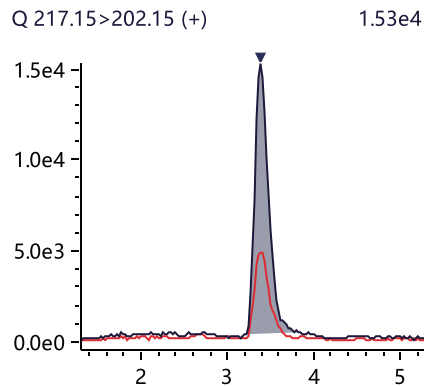


图 3 样品中 5- 甲氧基补骨脂素色谱图

表 4 乳液样品中 4 种化合物定量及加标结果

No.	化合物	样品中浓度 ($\mu\text{g/g}$)	加标量: 0.1 $\mu\text{g/g}$			加标量: 1 $\mu\text{g/g}$		
			加标后平均 浓度	回收率 (%)	RSD(%)	加标后平均 浓度	回收率 (%)	RSD(%)
1	8- 甲氧基补骨脂	/	0.104	103.8	3.30	0.880	88.0	2.83
2	5- 甲氧基补骨脂	0.036	0.131	95.1	7.12	0.918	88.2	2.03
3	欧前胡内酯	/	0.101	101.2	2.27	0.852	85.2	3.19
4	三甲沙林	/	0.115	114.5	5.21	0.868	86.8	0.84

■ 结论

本文采用岛津 LCMS-8040 三重四极杆液质联用仪建立了化妆品中 8- 甲氧基补骨脂素等 4 种禁用物质定量分析方法。该方法中, 四种成分在 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 91.6~108.6%。精密度实验中, 2 ng/mL 标准溶液重复分析 6 次, 保留时间 RSD <0.3%; 峰面积 RSD <3%。实际样品加标实验中, 0.1 和 1 $\mu\text{g/g}$ 加标回收率分别为 95.1~114.5% 和 85.2~88.6%。实验结果表明, 该方法能快速准确地测定化妆品中 8- 甲氧基补骨脂素等 4 种禁用物质含量。

岛津应用云

