

GCMS 法测定化妆品中新铃兰醛含量

GCMS-414

摘要：本文建立了 GCMS 测定化妆品中新铃兰醛的方法。样品经乙腈超声萃取、离心并过滤后上机分析。分析结果表明：在 0.1~5.0 $\mu\text{g/mL}$ 校准曲线浓度范围内，线性相关系数为 0.9997，线性良好。取浓度为 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差为 1.7%，重复性良好。对水剂和面霜类化妆品进行检测并加标，加标浓度为 2.5 $\mu\text{g/g}$ （定量限浓度），水剂和面霜类化妆品加标回收率分别为 80.2% 和 91.2%，3 次加标实验相对标准偏差小于 3%。本方法参考《化妆品中新铃兰醛的测定 气相色谱 - 质谱法》征求意见稿，检出限、线性、重复性等满足标准相关要求，可以用于化妆品中新铃兰醛的测定。

关键词：气相色谱 - 质谱联用仪 新铃兰醛 化妆品

新铃兰醛通常是两种同分异构体的混合物，是一种重要的精细化学品，具有清淡而甜润的兔耳草花香，有较好的铃兰香韵，香气稳定而持久，在日化香精中应用广泛，可用于配制高级香水、洗涤剂、化妆品等日化产品的香精。

但新铃兰醛是一种高致敏原物质，自 1999 年以来，欧盟消费者安全科学委员会（SCCS）公布了超过 1500 起新铃兰醛致敏病例，因此欧盟从 2015 年正式禁止香水中使用新铃兰醛，并在 2017/1410 号法规明确规定，从 2021 年 8 月 23 日起，任何含新铃兰醛的化妆

品禁止在欧盟市场销售。中国食品药品检定研究院也于 2021 年 1 月发布《化妆品禁用原料目录（征求意见稿）》，将新铃兰醛等 17 种化妆品原料列为禁用原料，所以建立化妆品中新铃兰醛的检测方法是非常有必要的。

2021 年 1 月国家市场监督管理总局发布了《化妆品中新铃兰醛的测定 气相色谱 - 质谱法》征求意见稿，本文参考此征求意见稿，采用 GCMS 建立了化妆品中新铃兰醛的分析方法，灵敏度高，重复性好，回收率高，供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi 17, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$
(1min)_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

载气控制模式：恒流 (1 mL/min)

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM（具体采集参数见表 1）

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

1.3 样品前处理

准确称取 1.0 g 样品至 15 mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈，涡旋 1 min，超声 15 min，加入 2 g 无水硫酸钠，离心后加入 1 g C18 粉末，涡旋后离心，上清液经滤膜过滤后，GCMS 检测。

■ 结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

新铃兰醛（由两个同分异构体组成）标准溶液色谱图如图 1 所示。

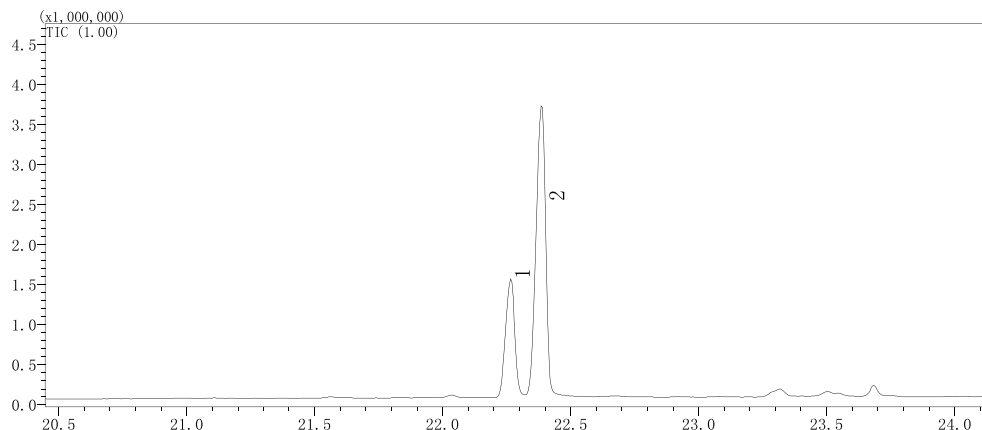


图 1 新铃兰醛 TIC 谱图

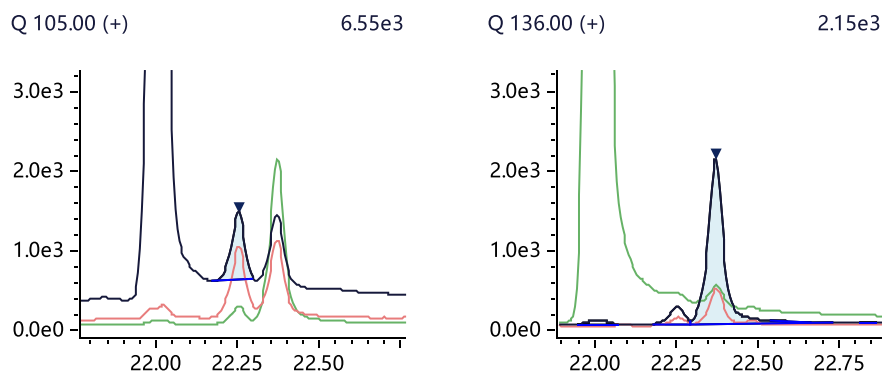


图 2 新铃兰醛质量色谱图 (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 1 两种新铃兰醛信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	新铃兰醛 -1	Lyralsal-1	31906-04-4	22.260	105	136, 107
2	新铃兰醛 -2	Lyralsal-2	51414-25-6	22.381	136	149, 177

2.2 校准曲线和检出限

以乙腈为溶剂，配制 0.1~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准曲线，通过组校准得到新铃兰醛标准曲线如图 3 所示，线性相关系数大于 0.999，根据 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液信噪比（取两种新铃兰醛中较小信噪比值）计算仪器检出限，具体线性相关系数及仪器检出限如表 2 所示。

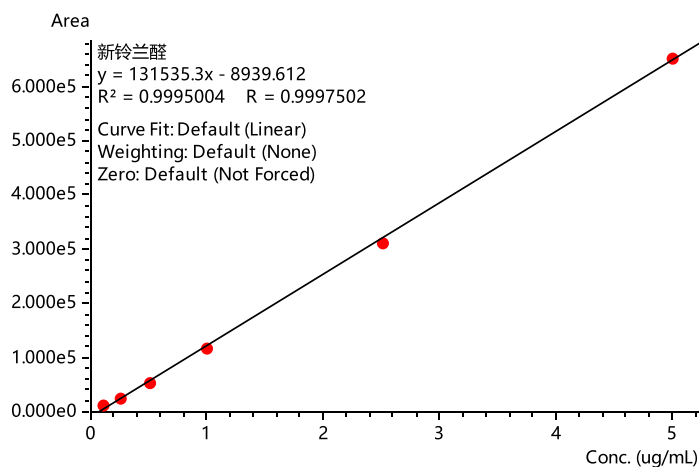


图3 新铃兰醛标准曲线

表2 线性相关系数和仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数	S/N (0.1 $\mu\text{g/mL}$)	仪器检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	新铃兰醛	0.9997	37	0.0081

2.3 重复性结果

取浓度为0.25 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液, 重复分析6次, 考察仪器重复性, 新铃兰醛峰面积的相对标准偏差为1.7%, 具体结果见表3。

表3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	新铃兰醛	25880	25706	26271	26045	26339	26986	1.7

2.4 实际样品测试及加标回收率结果

按照1.3的前处理方法, 分析某爽肤水和面霜样品, 得到色谱图如图4所示。对实际样品加标, 加标浓度为2.5 $\mu\text{g/g}$, 重复3次, 实际样品中新铃兰醛浓度及加标回收率见表4。

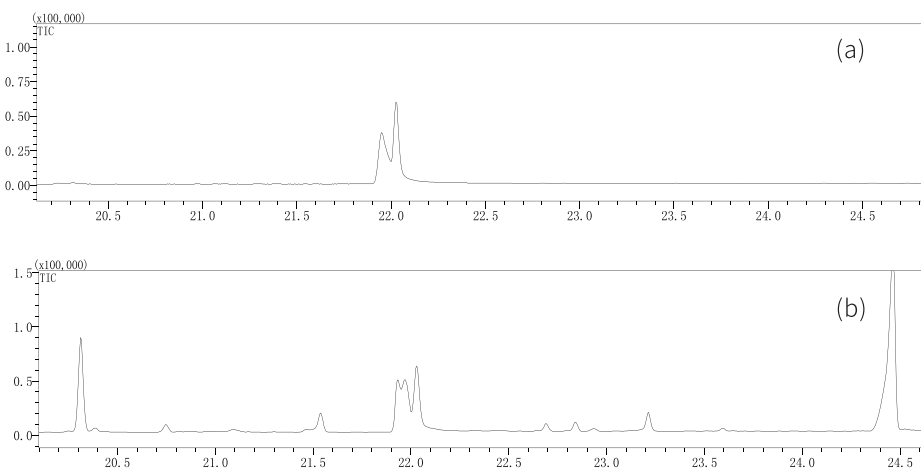


图4 实际样品色谱图 (a 图为爽肤水样品, b 图为面霜样品)

表 4 实际样品中残留溶剂浓度和加标回收率 (n=3)

No.	样品	样品浓度 ($\mu\text{g/g}$)	加标后平均浓度 ($\mu\text{g/g}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	爽肤水	N.D.	2.01	80.2	2.01
2	面霜	N.D.	2.28	91.2	2.32

备注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本文建立了 GCMS 测定化妆品中新铃兰醛的方法。分析结果表明：在 0.1~5.0 $\mu\text{g/mL}$ 校准曲线浓度范围内，线性相关系数为 0.9997，线性良好。取浓度为 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差为 1.7%，仪器重复性良好。对水剂和面霜类化妆品进行检测并加标，加标浓度为 2.5 $\mu\text{g/g}$ （定量限浓度），水剂和面霜类化妆品加标回收率分别为 80.2% 和 91.2%，3 次加标实验相对标准偏差小于 3%。本方法参考《化妆品中新铃兰醛的测定 气相色谱 - 质谱法》征求意见稿，检出限、线性、重复性等满足标准相关要求，可以用于化妆品中新铃兰醛的测定。

岛津应用云

