

岛津 LCMS-8050 测定爽肤水 41 种糖皮质激素

LCMSMS-398

摘要：本文参考 GB/T 24800.2-2009《化妆品中四十一一种糖皮质激素的测定 - 液相色谱 / 串联质谱法和薄层层析法》，建立岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050 测定爽肤水中 41 种糖皮质激素的分析方法。本方法在确保质谱离子对与国家测试标准一致的基础上，使用岛津 LC-30A 超高效液相系统，成功实现 41 种糖皮质激素，特别是同分异构体地塞米松和倍他米松等化合物的液相分离。该方法灵敏度高，41 种糖皮质激素中除氟氢缩松的仪器检出限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 外，其他物质的仪器检出限均小于 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，大大优于国家标准的检测灵敏度。在精密度方面，41 种糖皮质激素的保留时间相和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.53% 和 0.42%~6.39% 之间，仪器精密度良好。爽肤水在不同的基质加标浓度下的回收率在 80.1%~113.6% 之间，符合化妆品实际测试情况。该分析方法灵敏度高，可以满足化妆品中糖皮质激素的检测要求。

关键词：糖皮质激素 爽肤水 三重四极杆质谱

糖皮质激素 (Glucocorticoids) 是一类具有消炎及免疫抑制等药理作用的甾体激素，是临床上用于治疗过敏性及炎症性疾病的最常见药物。用在化妆品上可以抑制纤维细胞增生，短时间使用可使皮肤光滑细腻、红润白嫩，对皮肤具有一定的嫩白作用，但长期使用该类激素会导致皮肤血管扩张、激素依赖性皮炎及不可逆转的皮肤萎缩等局部副作用，甚至可引起骨质疏松症、高血压及糖尿病等严重系统性损伤。我国现行《化妆品安全技术规范》(2015 年版) 及欧盟化妆品指令 76/768/EEC 等法规明确规定，禁止在化妆品中添加糖皮质激素。然而，仍有厂家非法将其添加

到化妆品中，使皮肤达到速效祛痘美白的效果，由此造成的化妆品安全事故频繁发生，引起社会广泛关注。因此，建立一种简便高效的分析检测方法，对化妆品行业监管及保障消费者安全具有重要意义。目前，液相色谱串联质谱 (LC-MS/MS) 法因具有高选择性、高灵敏度等特点而成为分析糖皮质激素的主要方法。

本文参考国家化妆品检测标准 GB/T 24800.2-2009《化妆品中四十一一种糖皮质激素的测定 - 液相色谱 / 串联质谱法和薄层层析法》，采用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪建立测定爽肤水样品中 41 种糖皮质激素的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 LCMS-8050 三重四极杆液质联用系统。具体配置为 LC-30AD 输液泵，DGU-20A₅ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.96 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack Velox C18 2.1 mm I.D. \times 100 mm L., 2.7 μm

流动相：A 相 - 水 (0.1% 乙酸)；B 相 - 乙腈 (0.1% 乙酸)

流速：0.45 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样体积：10 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 25%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
6.60	Pumps	Pump B Conc.	29
6.65	Pumps	Pump B Conc.	35
9.50	Pumps	Pump B Conc.	45
9.60	Pumps	Pump B Conc.	50
10.00	Pumps	Pump B Conc.	56
12.00	Pumps	Pump B Conc.	60
12.30	Pumps	Pump B Conc.	90
14.00	Pumps	Pump B Conc.	90
14.10	Pumps	Pump B Conc.	25
16.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式：ESI (+)

雾化气流速：3.0 L/min

加热气流速：10.0 L/min

干燥气流速：10.0 L/min

接口温度：300°C

加热模块温度：400°C

DL 温度：250°C

碰撞气：氦气 270 kPa

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1Pre Bias(V)	CE (V)	Q3Pre Bias(V)
1	曲安西龙	Triamcinolone	124-94-7	395.00	225.15*	-11	-18	-16
					357.10	-16	-14	-26
2	泼尼松龙	Prednisolone	50-24-8	361.30	147.15*	-18	-23	-16
					343.15	-18	-11	-17
3	泼尼松	Prednisone	53-03-2	359.25	147.15*	-14	-25	-16
					341.15	-14	-12	-17
4	氢化可的松	Hydrocortisone	50-23-7	363.30	121.10*	-27	-25	-24
					105.20	-11	48	-12
5	可的松	Cortisone	53-06-5	361.30	163.20*	-18	-24	-18
					121.10	-18	-30	-13
6	甲基泼尼松龙	Methylprednisolone	83-43-2	375.25	357.20*	-14	-11	-26
					161.15	-11	-25	-18
7	倍他米松	Betamethasone	378-44-9	393.30	355.20*	-19	-12	-18
					147.05	-12	-28	-25
8	氟米松	Flumetasone	2135-17-3	411.30	253.15*	-21	-17	-28
					121.15	-12	-33	-13

9	地塞米松	Dexamethasone	50-02-2	393.20	355.20*	-19	-13	-24
					147.05	-12	-28	-24
10	倍氯米松	Beclomethasone	4419-39-0	409.10	391.15*	-15	-12	-20
					147.20	-30	-28	-28
11	曲安奈德	Triamcinolone acetone	76-25-5	435.15	339.05*	-16	-17	-25
					397.15	-16	-15	-29
12	氟氢缩松	Fludroxycortide	1524-88-5	437.10	121.05*	-13	-34	-22
					181.10	-12	-39	-17
13	曲安西龙双醋 酸酯	Triamcinolone diacetate	67-78-7	479.20	321.00*	-14	-17	-15
					441.10	-14	-12	-17
14	泼尼松龙醋 酸酯	Prednisolone 21-acetate	52-21-1	403.30	147.10*	-12	-25	-10
					385.20	-12	-11	-20
15	氢化可的松醋 酸酯	Hydrocortisone 21-acetate	50-03-3	405.15	309.10*	-30	-18	-16
					121.10	-29	-28	-23
16	氟米龙	Fluoromethalone	426-13-1	377.30	279.20*	-19	-17	-20
					321.15	-19	-14	-23
17	氟氢可的松醋 酸酯	Fludrocortisone 21-acetate	514-36-3	423.30	239.15*	-21	-28	-26
					121.00	-12	-39	-12
18	泼尼松醋酸酯	Prednisone 21-acetate	125-10-0	401.20	295.20*	-20	-16	-15
					146.95	-12	-29	-15
19	地夫可特	Deflazacort	14484-47-0	442.25	124.10*	-13	-44	-13
					142.10	-13	-35	-15
20	可的松醋酸酯	Cortisone 21-acetate	50-04-4	403.30	163.10*	-15	-26	-17
					343.25	-12	-21	-13
21	甲基泼尼松龙 醋酸酯	Methylprednisolone 21-acetate	53-36-1	417.30	399.15*	-12	-11	-15
					253.20	-21	-23	-18
22	倍他米松醋 酸酯	Betamethasone 21-acetate	987-24-6	435.30	309.20*	-21	-14	-23
					337.30	-22	-13	-24
23	布地奈德	Budesonide	51372-29-3	431.30	413.20*	-16	-12	-21
					147.10	-16	-31	-16
24	地塞米松醋 酸酯	Dexamethasone 21-acetate	1177-87-3	435.30	309.20*	-21	-14	-23
					337.20	-22	-13	-24
25	氢化可的松丁 酸酯	Hydrocortisone 17-butyrate	13609-67-1	433.20	121.30*	-22	-26	-24
					345.20	-16	-12	-18
26	氟米龙醋酸酯	Fluorometholone 17-acetate	3801-06-7	419.30	279.20*	-12	-16	-14
					321.20	-12	-14	-23
27	氢化可的松戊 酸酯	Hydrocortisone 17-valerate	57524-89-7	447.20	121.20*	-17	-28	-13
					345.15	-17	-13	-17

28	曲安奈德 醋酸酯	Triamcinolone acetone acetate	3870-07-3	477.30	321.20*	-14	-19	-16
					339.10	-23	-15	-17
29	氟轻松醋酸酯	Fluocinonide	356-12-7	495.30	121.15*	-14	-39	-13
					337.15	-14	-17	-25
30	二氟拉松双 醋酸酯	Diflorasone diacetate	33564-31-7	495.30	317.20*	-12	-14	-16
					279.15	-18	-17	-20
31	倍他米松戊 酸酯	Betamethasone 17-valerate	2152-44-5	477.30	355.20*	-14	-12	-18
					279.20	-14	-19	-20
32	哈西奈德	Halcinonide	3093-35-4	455.20	121.15*	-22	-43	-13
					105.10	-14	-54	-18
33	泼尼卡酯	Prednicarbate	73771-04-7	489.30	115.20*	-14	-16	-12
					381.20	-18	-12	-19
34	安西奈德	Amcinonide	51022-69-6	503.20	321.00*	-26	-19	-15
					339.20	-24	-17	-17
35	阿氯米松双丙 酸酯	Alclomethasone dipropionate	66734-13-2	521.20	301.20*	-20	-18	-15
					279.05	-26	-20	-30
36	氯倍他索丙 酸酯	Clobetasol 17-propionate	25122-46-7	467.30	355.15*	-23	-14	-25
					373.20	-11	-12	-14
37	氟替卡松丙 酸酯	Fluticasone propionate	80474-14-2	501.10	293.05*	-26	-18	-15
					313.00	-26	-14	-16
38	莫米他松糠 酸酯	Mometasone furoate	83919-23-7	521.20	503.05*	-20	-13	-26
					263.20	-20	-26	-19
39	倍他米松双丙 酸酯	Betamethasone dipropionate	5593-20-4	505.30	279.10*	-20	-20	-20
					319.20	-20	-17	-16
40	倍氯米松双丙 酸酯	Beclomethasone dipropionate	5534-09-8	521.15	319.20*	-20	-17	-16
					502.90	-24	-13	-38
41	氯倍他松丁 酸酯	Clobetasone 17-butyrate	25122-57-0	479.30	279.10*	-14	-19	-21
					343.15	-14	-18	-13

* 定量离子对

■ 样品前处理

2.1 标准溶液配制

用甲醇将 41 种糖皮质激素的单标储备溶液配制成浓度为 20 mg/L 的混合储备溶液，再用 25% 乙腈水溶液依次稀释成浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 和 200.0 μg/L 的标准工作液，用于建立标准曲线。

2.2 样品制备

参照 GB/T24800.2-2009 中的样品处理方法，称取 0.2 g 爽肤水样品于 10 mL 具塞塑料离心管中，加 3 mL 饱和氯化钠，漩涡混合，再加入 2 mL 乙腈，充分涡旋 2 min，12000 r/min 离心 10 min，吸出上层清液于另一 50 mL 具塞塑料离心管中，下层氯化钠溶液再用 2 mL 乙腈重复提取步骤一次，合并二次乙腈提取液，

往提取液中准确加入 40 mL 超纯水，混匀，加入 10% 亚铁氰化钾溶液 0.2 mL，混匀，加入 20% 乙酸锌溶液 0.2 mL，混匀，12000 r/min 离心 10 min，上清液待使用 HLB 固相萃取小柱净化。最终使用 4.0 mL 甲醇淋洗 HLB 小柱，并加入超纯水定容至 10 mL，用 0.22 μm 滤膜过滤待机测试。

■ 结果与讨论

3.1 MRM 色谱图与同分异构体的分离

在 41 种糖皮质激素（MRM 色谱图见图 1）中，有几组物质互为同分异构体，分离难度较大，特别是互为顺反异构的地塞米松和倍他米松（结构见图 2），以及存在 R 型和 S 型的两种差向异构体的布地奈德（Budesonide，简称 BUD，结构见图 4），在 GB/T24800.2-2009 及众多的分析测试文献中，以上化合物在单个液相方法中较难实现分离，本方法选择高柱效色谱柱，通过液相梯度条件优化，成功将地塞米松和倍他米松（MRM 色谱图见图 3）、布地奈德 R 型和 S 型（MRM 色谱图见图 5）两种同分异构体实现液相分离。在此实验中由于没有布地奈德差向异构体的标准品，无法通过实验准确确认其中峰的归属，在此仅参考相关文献进行峰归属的确认，在定量上也参照 GB/T24800.2-2009，将布地奈德的 R 型和 S 型合并计算。

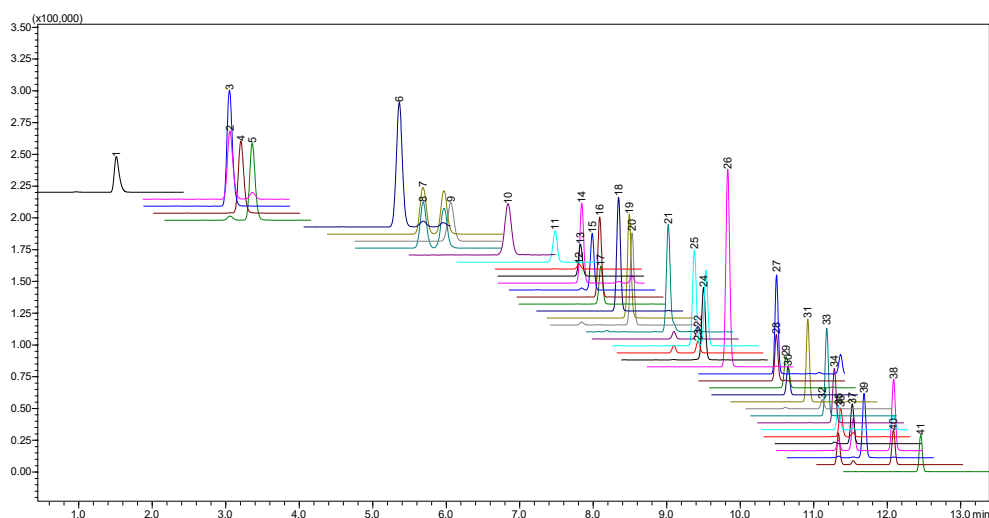


图 1 41 种糖皮质激素标准溶液 MRM 色谱图 (10 μg/L, 峰 ID 号同表 2)

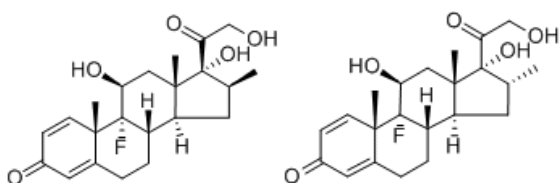


图 2 倍他米松（左）和地塞米松（右）的结构式

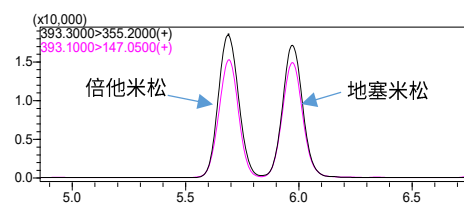


图 3 倍他米松和地塞米松 MRM 色谱图 (10 μg/L)

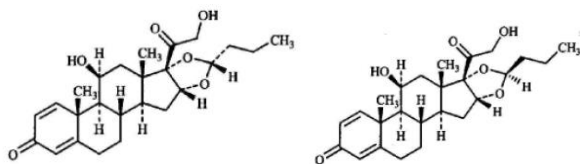


图 4 布地奈德结构式（左：R 型，右：S 型）

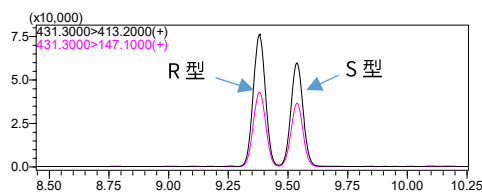


图 5 布地奈德 MRM 色谱图 (10 μg/L)

3.2 标准曲线

按 1.2 分析条件测定，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（部分化合物的校准曲线见图 6），41 种糖皮质激素在相应线性浓度范围内，相关系数在 0.9956~0.9998 之间，各浓度点的回读准确度在 85.4%~110.2% 之间，线性相关性良好。41 种糖皮质激素中除氟氢缩松的仪器检出限（ASTM，S/N=3）为 0.8 μg/L 外，其他物质的仪器检出限均小于 0.5 μg/L，大大优于 GB/T 24800.2-2009 中的检测灵敏度，仪器测试的灵敏度高。其线性方程、相关系数及仪器检出限（ASTM，S/N=3）见表 3。

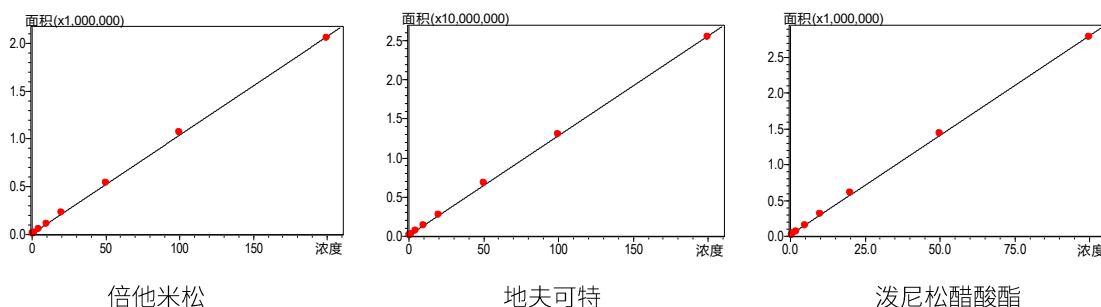


图 6 3 种糖皮质激素标准曲线

表 3 41 种糖皮质激素标准曲线参数（权重 1/c²）

编号	化合物	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	准确度 (%)	仪器检出限 μg/L
1	曲安西龙	$Y = (5243.21)X + (693.217)$	0.5~200	0.9979	87.6~108.1	0.08
2	泼尼松龙	$Y = (23719.8)X + (4124.32)$	0.5~100	0.9982	90.4~105.2	0.09
3	泼尼松	$Y = (40080.6)X + (6250.33)$	0.5~20	0.9994	96.1~105.2	0.03
4	氢化可的松	$Y = (23414.3)X + (4024.87)$	0.5~100	0.9996	91.8~104.2	0.04
5	可的松	$Y = (24064.6)X + (2585.17)$	0.5~100	0.9998	93.8~104.9	0.06
6	甲基泼尼松龙	$Y = (48408.2)X + (3297.23)$	0.5~200	0.9994	93.9~104.1	0.06
7	倍他米松	$Y = (10886.4)X + (-1595.10)$	1.0~200	0.9990	94.5~107.4	0.05
8	氟米松	$Y = (7335.72)X + (405.233)$	0.5~100	0.9990	93.3~105.0	0.05
9	地塞米松	$Y = (8087.16)X + (980.987)$	0.5~200	0.9994	95.2~104.3	0.07
10	倍氯米松	$Y = (23890.8)X + (590.613)$	1.0~200	0.9994	93.1~107.2	0.24
11	曲安奈德	$Y = (8770.36)X + (817.347)$	0.5~200	0.9978	94.6~106.8	0.10
12	氟氢缩松	$Y = (984.777)X + (4940.00)$	5.0~200	0.9992	93.9~106.8	0.80
13	曲安西龙双醋酸酯	$Y = (7765.70)X + (6563.96)$	1.0~100	0.9989	89.8~104.7	0.10
14	泼尼松龙醋酸酯	$Y = (21202.8)X + (1256.79)$	0.5~100	0.9988	91.0~104.5	0.04
15	氢化可的松醋酸酯	$Y = (11964.0)X + (1817.89)$	0.5~200	0.9976	89.7~106.5	0.02
16	氟米龙	$Y = (19124.8)X + (1225.19)$	0.5~200	0.9987	96.1~105.2	0.04
17	氟氢可的松醋酸酯	$Y = (8319.30)X + (1507.14)$	0.5~100	0.9950	85.4~110.2	0.05
18	泼尼松醋酸酯	$Y = (29445.9)X + (2491.88)$	0.5~100	0.9993	94.5~105.1	0.05
19	地夫可特	$Y = (132891)X + (13479.7)$	0.5~200	0.9994	95.8~105.5	0.01
20	可的松醋酸酯	$Y = (21694.3)X + (2104.93)$	0.5~50	0.9956	91.3~106.8	0.09

21	甲基泼尼松龙醋酸酯	$Y = (28531.7)X + (-1689.45)$	1.0~200	0.9990	92.1~104.7	0.21
22	倍他米松醋酸酯	$Y = (1793.73)X + (-1241.22)$	2.0~200	0.9968	92.6~108.6	0.70
23	布地奈德	$Y = (41873.8)X + (1732.67)$	0.5~100	0.9978	91.8~105.4	0.14
24	地塞米松醋酸酯	$Y = (3136.75)X + (-887.234)$	2.0~200	0.9996	91.2~105.7	0.35
25	氢化可的松丁酸酯	$Y = (17698.7)X + (332.151)$	0.5~100	0.9989	89.5~105.0	0.06
26	氟米龙醋酸酯	$Y = (47927.0)X + (4668.99)$	0.5~200	0.9990	90.4~105.4	0.02
27	氢化可的松戊酸酯	$Y = (17377.3)X + (6189.27)$	1.0~100	0.9965	93.2~105.9	0.13
28	曲安奈德醋酸酯	$Y = (10103.5)X + (-580.298)$	0.5~100	0.9976	92.7~106.5	0.06
29	氟轻松醋酸酯	$Y = (8943.32)X + (1037.63)$	1.0~100	0.9979	88.7~105.1	0.21
30	二氟拉松双醋酸酯	$Y = (5832.54)X + (-1689.65)$	1.0~100	0.9984	91.0~107.6	0.23
31	倍他米松戊酸酯	$Y = (17490.7)X + (1714.54)$	0.5~100	0.9992	93.7~104.4	0.06
32	哈西奈德	$Y = (1850.19)X + (222.436)$	5.0~200	0.9956	89.6~109.6	0.82
33	泼尼卡酯	$Y = (20193.6)X + (-329.767)$	0.5~100	0.9988	95.1~106.3	0.08
34	安西奈德	$Y = (12542.1)X + (-1222.71)$	1.0~200	0.9978	89.5~106.0	0.03
35	阿氯米松双丙酸酯	$Y = (5514.60)X + (962.976)$	0.5~200	0.9980	93.4~105.3	0.23
36	氯倍他索丙酸酯	$Y = (6105.50)X + (1260.44)$	2.0~200	0.9983	90.2~105.4	0.25
37	氟替卡松丙酸酯	$Y = (9470.06)X + (-2918.90)$	1.0~100	0.9966	92.1~107.2	0.12
38	莫米他松糠酸酯	$Y = (7623.03)X + (880.306)$	1.0~200	0.9988	91.9~104.9	0.30
39	倍他米松双丙酸酯	$Y = (15143.1)X + (-47.5300)$	0.5~100	0.9988	93.7~105.1	0.09
40	倍氯米松双丙酸酯	$Y = (7276.46)X + (1742.12)$	1.0~200	0.9985	92.5~104.1	0.15
41	氯倍他松丁酸酯	$Y = (7566.69)X + (-247.068)$	1.0~200	0.9987	90.9~104.2	0.11

3.3 精密度

配制不同浓度的混合标准溶液依次进样，每个浓度平行测定 6 次，考察仪器的精密度。结果显示，41 种糖皮质激素在各浓度下的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.53% 和 0.42%~6.39% 之间，结果表明仪器测试的精密度高（见表 4）。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	化合物名称	5.0 µg/L (RSD%)		10 µg/L (RSD%)		20 µg/L (RSD%)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	曲安西龙	0.43	1.69	0.34	2.24	0.09	1.23
2	泼尼松龙	0.52	2.00	0.42	2.39	0.09	1.97
3	泼尼松	0.51	1.04	0.40	1.63	0.08	1.10
4	氢化可的松	0.53	2.04	0.45	3.99	0.08	1.05
5	可的松	0.51	2.21	0.47	3.60	0.10	1.49
6	甲基泼尼松龙	0.48	1.25	0.42	1.38	0.11	0.67
7	倍他米松	0.47	1.55	0.43	2.94	0.10	2.70
8	氟米松	0.49	1.44	0.45	2.23	0.31	1.53
9	地塞米松	0.55	2.90	0.34	2.75	0.27	2.15

10	倍氯米松	0.47	1.36	0.45	1.59	0.35	1.19
11	曲安奈德	0.19	2.41	0.17	2.28	0.15	1.78
12	氟氢缩松	0.13	5.37	0.09	3.72	0.09	2.58
13	曲安西龙双醋酸酯	0.15	2.65	0.16	1.88	0.04	1.40
14	泼尼松龙醋酸酯	0.16	2.35	0.12	0.90	0.10	0.42
15	氢化可的松醋酸酯	0.16	2.10	0.12	3.99	0.14	1.79
16	氟米龙	0.15	2.63	0.12	3.48	0.10	2.08
17	氟氢可的松醋酸酯	0.15	3.38	0.14	3.99	0.16	2.54
18	泼尼松醋酸酯	0.12	1.97	0.13	2.71	0.11	2.31
19	地夫可特	0.11	1.61	0.11	2.19	0.04	1.20
20	可的松醋酸酯	0.11	3.22	0.12	2.55	0.05	1.91
21	甲基泼尼松龙醋酸酯	0.10	2.51	0.10	2.92	0.04	1.81
22	倍他米松醋酸酯	0.14	4.30	0.09	3.75	0.05	1.98
23	布地奈德	0.09	2.35	0.09	2.16	0.03	1.35
24	地塞米松醋酸酯	0.10	4.69	0.10	3.55	0.04	2.42
25	氢化可的松丁酸酯	0.09	2.72	0.07	2.14	0.03	2.05
26	氟米龙醋酸酯	0.08	2.17	0.07	2.44	0.02	1.34
27	氢化可的松戊酸酯	0.04	2.48	0.04	2.24	0.02	1.80
28	曲安奈德醋酸酯	0.05	3.96	0.04	3.42	0.03	3.07
29	氟轻松醋酸酯	0.04	3.23	0.03	3.14	0.05	2.67
30	二氟拉松双醋酸酯	0.05	5.50	0.03	2.90	0.02	2.71
31	倍他米松戊酸酯	0.05	2.86	0.03	3.38	0.02	2.48
32	哈西奈德	0.05	5.09	0.02	3.45	0.02	2.41
33	泼尼卡酯	0.04	4.70	0.04	2.47	0.03	2.31
34	安西奈德	0.05	3.37	0.03	3.11	0.04	2.43
35	阿氯米松双丙酸酯	0.03	6.39	0.03	4.45	0.02	3.56
36	氯倍他索丙酸酯	0.03	4.02	0.04	3.56	0.03	2.61
37	氟替卡松丙酸酯	0.05	2.11	0.04	3.54	0.02	2.53
38	莫米他松糠酸酯	0.05	3.44	0.05	1.56	0.03	1.45
39	倍他米松双丙酸酯	0.05	2.89	0.04	3.00	0.02	1.77
40	倍氯米松双丙酸酯	0.04	3.67	0.05	1.89	0.04	1.85
41	氯倍他松丁酸酯	0.07	3.53	0.04	3.45	0.03	1.19

3.4 基质加标实验

称取多份爽肤水样品各 0.2 g，分别添加 41 种糖皮质激素标准溶液，使各样品溶液（定容体积为 10 mL）的理论浓度分别为 0（空白）、0.5 $\mu\text{g/g}$ 和 1.0 $\mu\text{g/g}$ ，按照 2.2 样品前处理方法处理样品，并按照 1.2 分析条件测试样品溶液，获得测试结果。其中空白爽肤水样品以及 0.5 $\mu\text{g/g}$ 爽肤水加标样品的色谱图如图 7-8。每个基质加标溶液分别配制 3 份，计算 41 种糖皮质激素在各浓度下的平均加标回收率（其回收率见表 5）。结果显示，不同基质加标浓度的回收率范围在 80.1%-113.6% 之间，回收率结果良好。

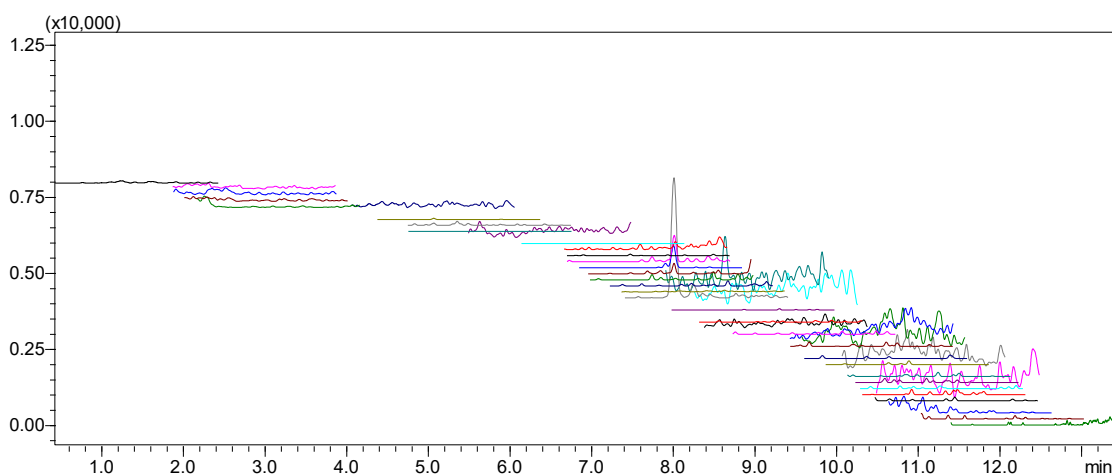


图 7 空白样品 MRM 色谱图

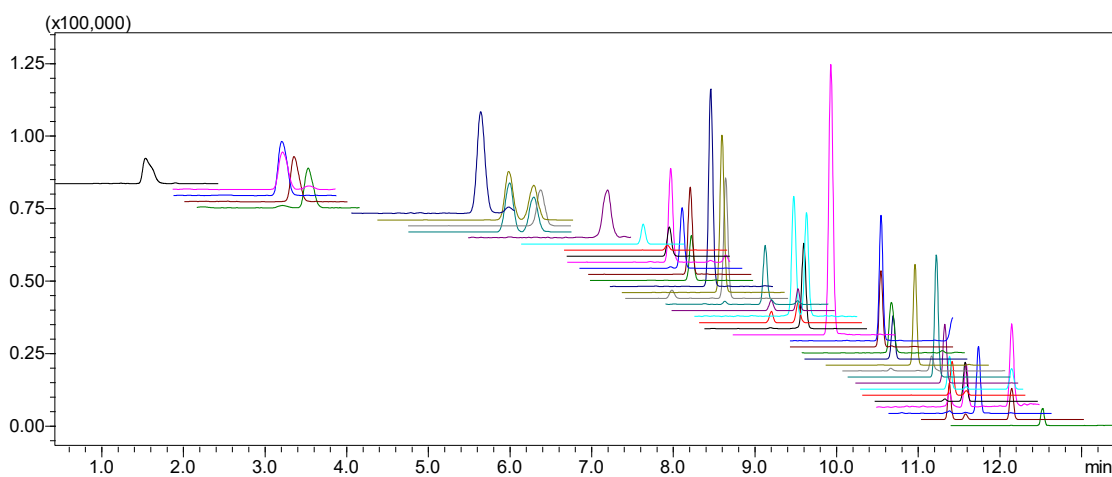


图 8 41 种糖皮质激素 MRM 色谱图 (样品加标浓度为 0.5 $\mu\text{g/g}$)

表 4. 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	化合物名称	回收率 (%)	
		加标 0.5($\mu\text{g/g}$)	加标 1.0($\mu\text{g/g}$)
1	曲安西龙	80.9	82.1
2	泼尼松龙	80.1	83.7
3	泼尼松	87.5	88.9
4	氢化可的松	81.1	83.2
5	可的松	80.3	82.1
6	甲基泼尼松龙	80.2	86.9
7	倍他米松	89.9	91.8
8	氟米松	89.2	91.0
9	地塞米松	83.1	87.4
10	倍氯米松	89.0	92.3
11	曲安奈德	94.3	97.3
12	氟氢缩松	87.6	89.7

13	曲安西龙双醋酸酯	86.0	91.1
14	泼尼松龙醋酸酯	86.7	93.4
15	氢化可的松醋酸酯	95.2	99.2
16	氟米龙	89.7	93.6
17	氟氢可的松醋酸酯	98.1	104.2
18	泼尼松醋酸酯	80.7	88.4
19	地夫可特	89.8	94.9
20	可的松醋酸酯	81.9	86.3
21	甲基泼尼松龙醋酸酯	104.0	107.3
22	倍他米松醋酸酯	103.0	108.1
23	布地奈德	96.8	104.9
24	地塞米松醋酸酯	87.0	91.5
25	氢化可的松丁酸酯	88.2	95.4
26	氟米龙醋酸酯	88.5	91.9
27	氢化可的松戊酸酯	89.7	95.0
28	曲安奈德醋酸酯	84.3	87.5
29	氟轻松醋酸酯	106.3	108.9
30	二氟拉松双醋酸酯	97.0	104.4
31	倍他米松戊酸酯	105.1	107.8
32	哈西奈德	86.9	91.4
33	泼尼卡酯	101.8	106.1
34	安西奈德	94.3	98.5
35	阿氯米松双丙酸酯	105.7	111.3
36	氯倍他索丙酸酯	108.3	110.7
37	氟替卡松丙酸酯	105.4	108.9
38	莫米他松糠酸酯	104.9	109.6
39	倍他米松双丙酸酯	105.8	113.6
40	倍氯米松双丙酸酯	103.8	108.4
41	氯倍他松丁酸酯	82.6	87.4

结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050 建立测定爽肤水中 41 种糖皮质激素的分析方法。该方法分析速度快, 16 分钟内完成所有 41 种糖皮质激素的测试, 并实现了包括同分异构体化合物的液相分离。在灵敏度方面, 41 种糖皮质激素中除氟氢缩松的仪器检出限 (S/N=3) 为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 外, 其他物质的仪器检出限均小于 0.5 $\mu\text{g/L}$, 大大优于国家测试标准 (GB/T 24800.2-2009)。同时, 在线性范围内, 相关系数在 0.9956~0.9998 之间, 线性关系良好。在精密度方面, 41 种糖皮质激素的保留时间相和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.53% 和 0.42%~6.39% 之间, 仪器精密度良好。在加标回收率上, 41 种糖皮质激素的不同基质加标浓度下的回收率范围在 80.1%~113.6% 之间, 符合化妆品实际测试情况。该方法分析速度快, 灵敏度高, 可为化妆品质量监测等相关行业的从业人员参考使用。