

LCMS-8050 测定化妆品中的 15 种化学防晒剂

LCMSMS-328

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定化妆品中 15 种化学防晒剂的方法。使用两种分析条件进行测定，其中对氨基苯甲酸单独测定，其他 14 种化学防晒剂同时测定。外标法定量，方法线性良好，相关系数大于 0.997，准确度在 82.0%~117% 之间。各浓度下保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03%~0.12% 和 0.68%~6.82% 之间。三个不同浓度基质加标回收率在 81.1%~114.8% 之间。

关键词：防晒剂 化妆品 超高效液相色谱 三重四极杆质谱

紫外线辐射会导致皮肤晒黑、晒伤，甚至诱发皮肤癌，可通过吸收或反射 / 散射的方法进行阻隔。化妆品中添加防晒剂，可以保护皮肤免受紫外线辐射的损伤，而备受人们青睐。防晒剂按照阻隔的原理分为化学防晒剂和物理防晒剂。物理防晒剂的主要功能是反射 / 散射紫外线，通常为粉末状的矿物质，常见的是二氧化钛、氧化锌粉末。化学防晒剂的主要功能是吸收紫外线，多数为人工合成的化学成分。物理防晒剂防晒效果不如化学防晒剂，而且容易擦掉、在皮肤上产生泛白效果，故目前防晒配方主要使用化学防晒剂。化学防晒剂则有使皮肤过敏、诱发皮肤病和光毒

性等风险，故我国《化妆品卫生规范》对 28 种防晒剂的使用限量均做了明确的规定。

目前化学防晒剂的检测方法普遍采用高效液相色谱法，但是液相色谱检测容易出现假阳性结果，缺乏有效的确证手段。液相色谱 - 质谱联用技术选择性好，还可以通过二级质谱信息对结构进行确证，可以实现复杂基质中多种目标化合物的同时测定和结构确证。

本文采用岛津公司 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立了一种快速、准确测定化妆品中 15 种化学防晒剂的方法，供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions 色谱工作站。

1.2 分析条件

由于对氨基苯甲酸与其他 14 种化学防晒剂性质差异较大，使用同一分析条件测定时，难以使所有化合物均获得好的峰型和稳定的响应，故本实验将对氨基苯甲酸单独进行测定，实验条件分为两部分。

1.2.1 对氨基苯甲酸分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18, 2.0 mm I.D. × 100 mm L., 2.0 μm

鬼峰捕集柱：Ghost trap DS-HP 2.1 mm I.D. × 30 mm L (连接在混合器与自动进样器之间)

流动相：A 相 - 5 mM 乙酸铵水溶液 +0.05% 甲酸；B 相 - 甲醇

流速：0.40 mL/min

柱温：45 °C

样品体积：5 μL

混合器体积：20 μL

洗针液：甲醇 / 乙腈 / 异丙醇 / 水 =1:1:1:1 (含甲酸 0.5%)

洗针模式：进样前后洗针，External only (进样针外壁清洗)，Rinse Pump>Rinse Port

洗脱方式：采用梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	10
3.00	Pumps	Pump B Conc.	95
4.00	Pumps	Pump B Conc.	100
4.00	Pumps	Total Flow	0.4
4.01	Pumps	Total Flow	1.0*
9.00	Pumps	Pump B Conc.	100
9.00	Pumps	Total Flow	1.0
9.01	Pumps	Pump B Conc.	10
9.01	Pumps	Total Flow	0.4
12.00	Controller	Stop	

注：* 考虑到部分防晒剂在 C18 柱上保留较强，以及化妆品配方中可能存在的其他强保留物质，故此处将流速由 0.4 mL/min 升高至 1.0 mL/min，将强保留物质快速、完全地冲出色谱柱。

质谱条件

离子化模式：ESI，正离子模式

加热气：空气 15.0 L/min

雾化气：氮气 3.0 L/min

DL 温度：250°C

加热模块温度：400°C

接口电压：4.0 kV

扫描模式：多反应监测 (MRM)

干燥气：氮气 5.0 L/min

碰撞气：氩气 270 kPa

接口温度：300°C

驻留时间：100 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

喷雾针距离：+1 mm

表 2 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	对氨基苯甲酸	4-aminobenzoic acid	150-13-0	138.00	77.05*	-10.0	-23.0	-13.0
					65.10	-13.0	-29.0	-25.0

* 代表定量离子对。

1.2.2 14 种化学防晒剂分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18, 2.0 mm I.D. × 100 mm L., 2.0 μm

鬼峰捕集柱：Ghost trap DS-HP 2.1 mm I.D. × 30 mm L. (连接在混合器与自动进样器之间)

流动相：A 相 -5 mM 乙酸铵水溶液；B 相 - 甲醇

流速：0.40 mL/min

柱温：45°C

样品体积：5 μL

混合器体积：20 μL

洗针液：甲醇 / 乙腈 / 异丙醇 / 水 =1:1:1:1 (含甲酸 0.5%)

洗针模式：进样前后洗针，External only (进样针外壁清洗)，Rinse Pump>Rinse Port

洗脱方式：采用梯度洗脱，B 相初始浓度为 5%，时间程序见表 3。

表 3 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	5
3.00	Pumps	Pump B Conc.	95
4.00	Pumps	Pump B Conc.	100
5.35	Pumps	Total Flow	0.4
5.36	Pumps	Total Flow	1.0
10.50	Pumps	Pump B Conc.	100
10.50	Pumps	Total Flow	1.0
10.51	Pumps	Pump B Conc.	5
10.51	Pumps	Total Flow	0.4
13.50	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式：ESI，正负离子同时分析

雾化气：氮气 3.0 L/min

加热气：空气 15.0 L/min

干燥气：氮气 5.0 L/min

碰撞气：氩气 270 kPa

扫描模式：多反应监测 (MRM)

接口温度：300°C

驻留时间：10 ms

DL 温度：250°C

延迟时间：3 ms

加热模块温度：400°C

MRM 参数：见表 4

接口电压：+4.0 kV; -3.0 kV

喷雾针距离：+1 mm

表 4 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	苯基苯并咪唑磺酸	Phenyl benzimidazole Sulfonic Acid	27503-81-7	275.10	194.05*	-14.0	-31.0	-20.0
					193.05	-14.0	-40.0	-13.0
2	二苯酮 -4	Benzophenone-4	4065-45-6	307.00	210.90*	11.0	35.0	13.0
					227.05	15.0	24.0	14.0
3	二苯酮 -3	Benzophenone-3	131-57-7	229.10	151.00*	-27.0	-15.0**	-30.0
					105.05	-17.0	-16.0**	-20.0
4	对甲氧基肉桂酸异戊酯	Isopentyl -4-methoxycinnamate	71617-10-2	249.15	161.05*	-28.0	-16.0	-30.0
					179.05	-18.0	-9.0	-19.0

5	4-甲基苄亚基樟脑	4-methylbenzylidene camphor	36861-47-9	255.15	171.10*	-18.0	-19.0	-30.0
					212.05	-10.0	-20.0	-14.0
6	奥克立林	Octocrilene	6197-30-4	362.30	232.10*	-14.0	-42.0**	-23.0
					250.10	-13.0	-25.0**	-26.0
7	二甲基 PABA 乙基己酯	Octyldimethyl -p-aminobenzoic acid	58817-05-3	278.20	151.05*	-30.0	-15.0**	-30.0
					166.05	-14.0	-10.0**	-17.0
8	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	Butyl methoxydibenzoylmethane	70356-09-1	311.20	161.10*	-12.0	-52.0	-30.0
					135.00	-12.0	-55.0	-28.0
9	甲氧基肉桂酸乙基己酯	Ethylhexyl 4-methoxycinnamate	5466-77-3	291.20	161.00*	-20.0	-43.0**	-20.0
					179.05	-16.0	-25.0**	-16.0
10	水杨酸乙基己酯	Ethylhexyl salicylate	118-60-5	249.10	92.95*	18.0	23.0	21.0
					137.00	12.0	17.0	13.0
11	胡莫柳酯	Homosalate	118-56-9	261.10	93.00*	30.0	27.0	20.0
					136.90	19.0	18.0	26.0
12	乙基己基三嗪酮	EthylhexylTriazone	88122-99-0	823.45	711.30*	-20.0	-45.0	-26.0
					599.20	-20.0	-52.0	-22.0
13	亚甲基双 - 苯并三唑基四甲基丁基酚	Ultraviolet Absorbent UV-360	103597-45-1	659.40	336.15*	-24.0	-28.0	-23.0
					265.15	-24.0	-55.0	-28.0
14	双 - 乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪	Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	187393-00-6	628.40	136.00*	-24.0	-54.0	-14.0
					404.10	-24.0	-42.0	-20.0

* 代表定量离子对;

** 代表优化后的碰撞能量值, 并非最佳强度时的值。

1.3 标准品溶液的配制

按照表 5 将 15 种化学防晒剂配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。用甲醇 / 水 (50:50, v:v) 将对氨基苯甲酸标准储备液, 用甲醇 / 水 (85:15, v:v) 将其余 14 种化学防晒剂标准储备液逐级稀释为 8 个不同浓度的混合标准工作溶液。由于 15 种防晒剂灵敏度差异较大, 故按照浓度进行分组配制, 浓度分组结果见表 6。

表 5 标准储备液配制方法

序号	化合物名称	溶剂
1	苯基苯并咪唑磺酸	先加入少量 4%NaOH 溶解, 再用甲醇 / 水 (85:15, v:v) 定容
2	共 6 种: 对氨基苯甲酸、二苯酮 -4、二苯酮 -3、4-甲基苄亚基樟脑、二甲基 PABA 乙基己酯、对甲氧基肉桂酸异戊酯	用甲醇 / 水 (85:15, v:v) 溶解定容
3	共 8 种: 甲氧基肉桂酸乙基己酯、亚甲基双 - 苯并三唑基四甲基丁基酚、奥克立林、乙基己基三嗪酮、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷、胡莫柳酯、水杨酸乙基己酯、双 - 乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪	用甲醇 / 四氢呋喃 (50:50, v:v) 溶解定容

表 6 浓度分组表

化合物名称	浓度 1 ng/mL	浓度 2 ng/mL	浓度 3 ng/mL	浓度 4 ng/mL	浓度 5 ng/mL	浓度 6 ng/mL	浓度 7 ng/mL	浓度 8 ng/mL
第一组共 6 种								
二苯酮 -3、对甲氧基肉桂酸异戊酯、4- 甲基苄亚基樟脑、 二甲基 PABA 乙基己酯、甲氧基肉桂酸乙基己酯、 亚甲基双 - 苯并三唑基四甲基丁基酚	0.2	0.5	1	2	5	10	20	50
第二组共 4 种								
苯基苯并咪唑磺酸、奥克立林、乙基己基三嗪酮、 丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	1	2	5	10	20	50	100	200
第三组共 5 种								
对氨基苯甲酸、二苯酮 -4、胡莫柳酯、水杨酸乙基己酯、 双 - 乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪	2	5	10	20	50	100	200	500

1.4 样品处理方法

称取 0.1 g 化妆品至 50 mL 离心管中，加入 6 mL 四氢呋喃（含 0.1% 氨水），涡旋使样品完全分散，再加入 4 mL 甲醇 / 水（3:1, v:v）混合溶液（含 0.1% 氨水），涡旋混匀，取 2 mL 上清液于 15000 r/min 离心 10 min，取上清液分别用甲醇 / 水（50:50, v:v）和甲醇 / 水（85:15, v:v）适当稀释后，上机分析。本实验使用的样品为市售防晒霜，根据样品中防晒剂的含量稀释 10000 倍后上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

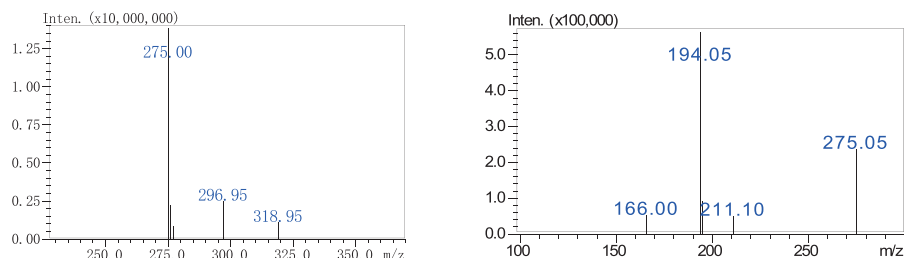


图 1 苯基苯并咪唑磺酸一级质谱图（左）和产物离子扫描质谱图（右，CE: -30 V）

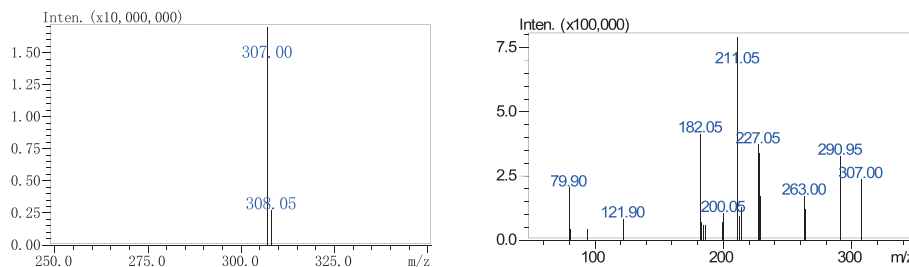


图 2 二苯酮 -4 一级质谱图（左）和产物离子扫描质谱图（右，CE: 30 V）

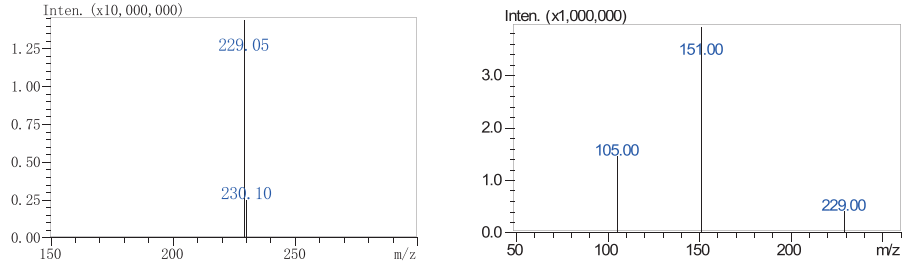


图3 二苯酮-3 一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -20 V)

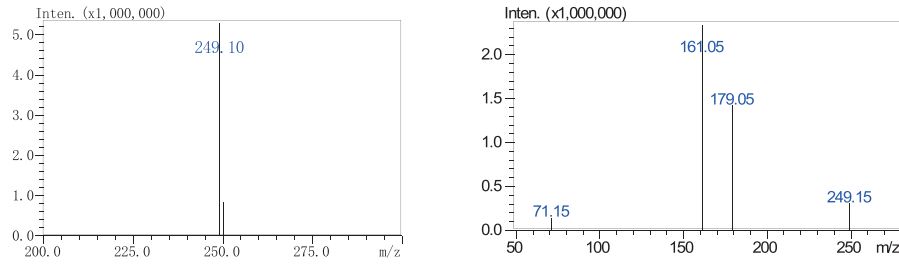


图4 对甲氧基肉桂酸异戊酯一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -12 V)

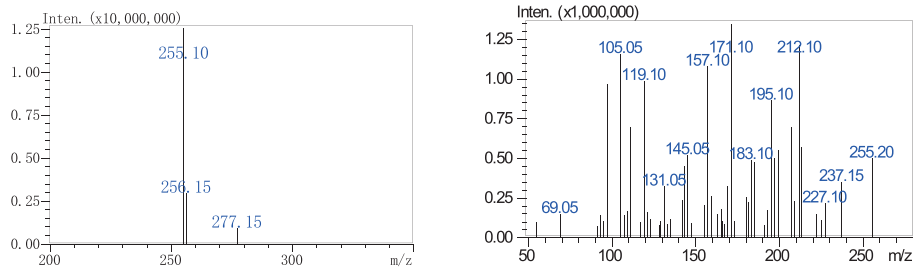


图5 4-甲基苄亚基樟脑一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -22 V)

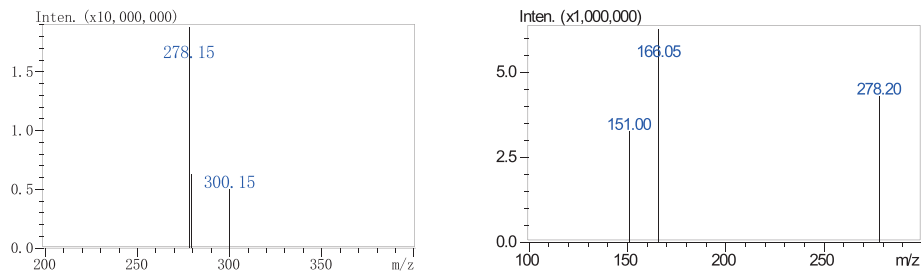


图6 二甲基 PABA 乙基己酯一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -20 V)

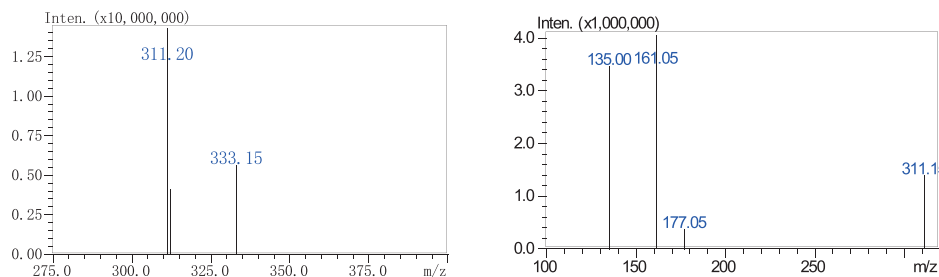


图7 丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -20 V)

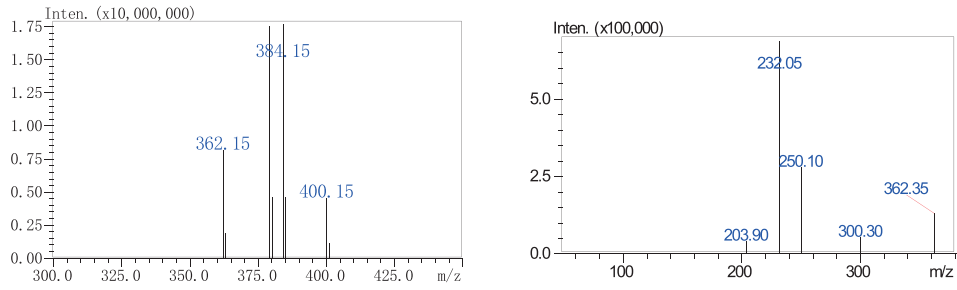


图8 奥克立林一级质谱图(左)和产物离子扫描质谱图(右, CE: -20 V)

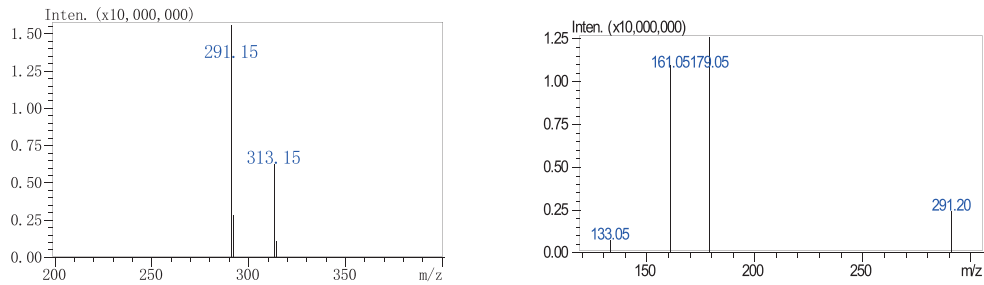


图9 甲氧基肉桂酸乙基己酯一级质谱图(左)和产物离子扫描质谱图(右, CE: -10 V)

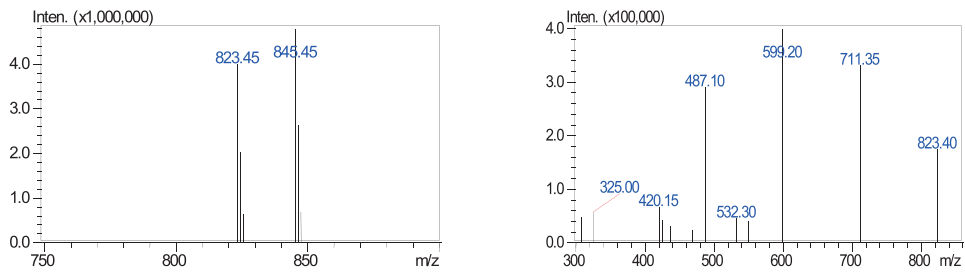


图10 乙基己基三嗪酮一级质谱图(左)和产物离子扫描质谱图(右, CE: -50 V)

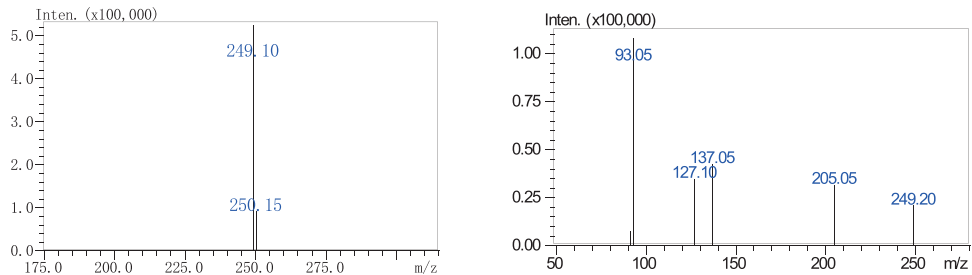


图11 水杨酸乙基己酯一级质谱图(左)和产物离子扫描质谱图(右, CE: 25 V)

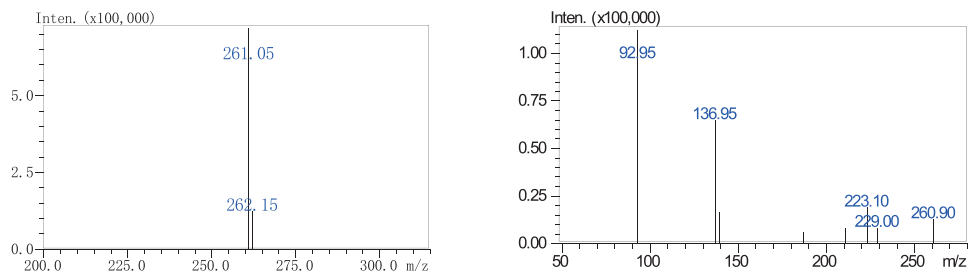


图12 胡莫柳酯一级质谱图(左)和产物离子扫描质谱图(右, CE: 25 V)

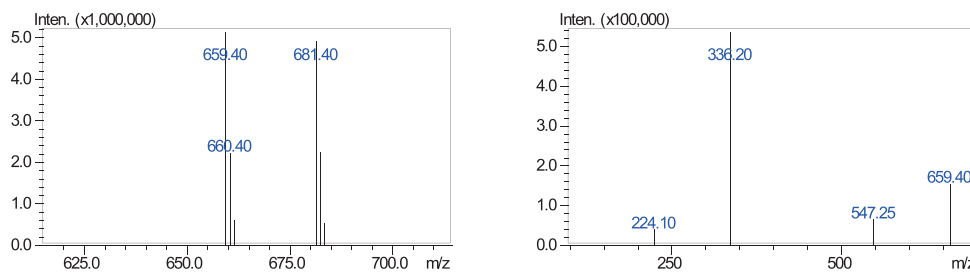


图 13 亚甲基双 - 苯并三唑基四甲基丁基酚一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -20 V)

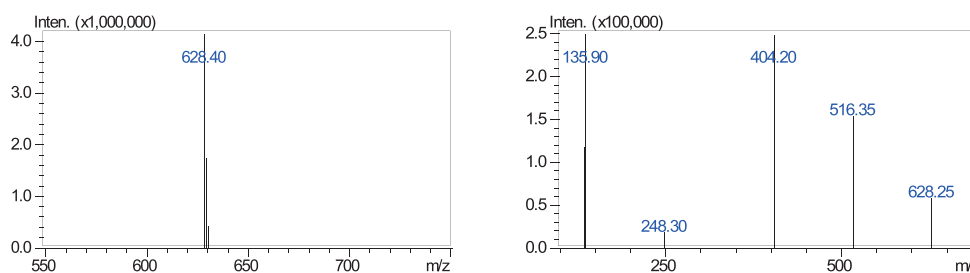


图 14 双 - 乙基己氧苯酚甲氧苯基三唑一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -40 V)

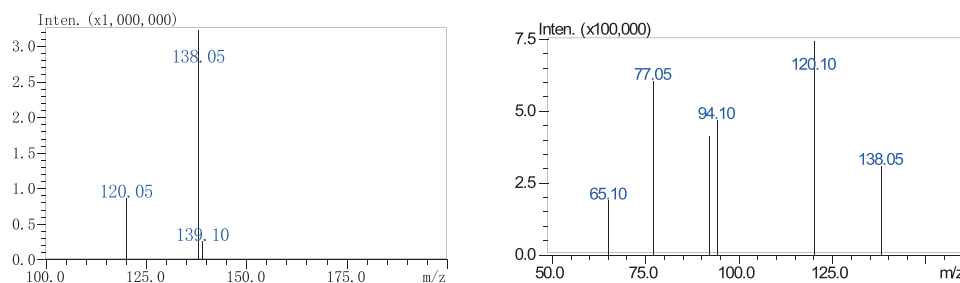


图 15 对氨基苯甲酸一级质谱图 (左) 和产物离子扫描质谱图 (右, CE: -20 V)

2.2 标准样品的 MRM 谱图

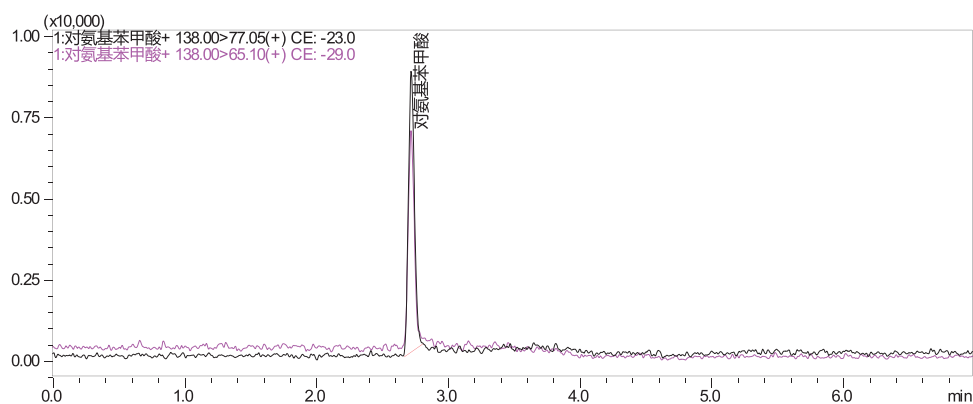


图 16 对氨基苯甲酸 MRM 色谱图 (10 ng/mL)

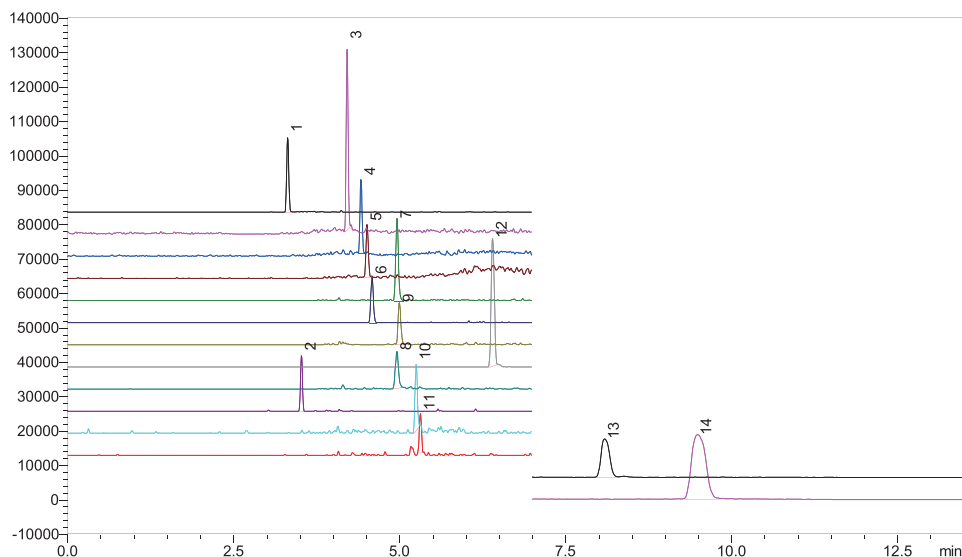
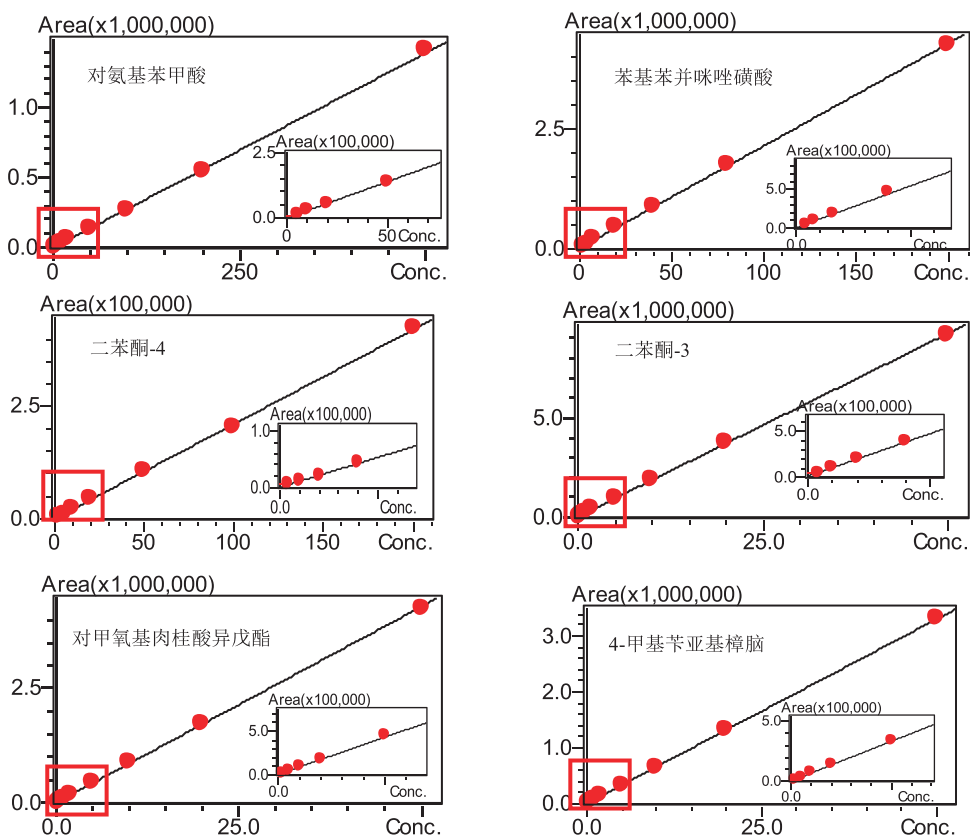


图 17 14 种化学防晒剂 MRM 色谱图 (浓度 2, 详见表 6; 定量离子对和峰编号归属同表 4)

2.3 线性关系和方法定量限

根据 1.3 中的方法配制得到 8 个不同浓度的标准系列样品, 按照 1.2 中的分析条件进行测定, 外标法定量。所得标准曲线如图 18 所示, 线性方程及相关系数、检出限 (S/N=3, ASTM 方式) 和定量限 (S/N=10, ASTM 方式) 见表 7。



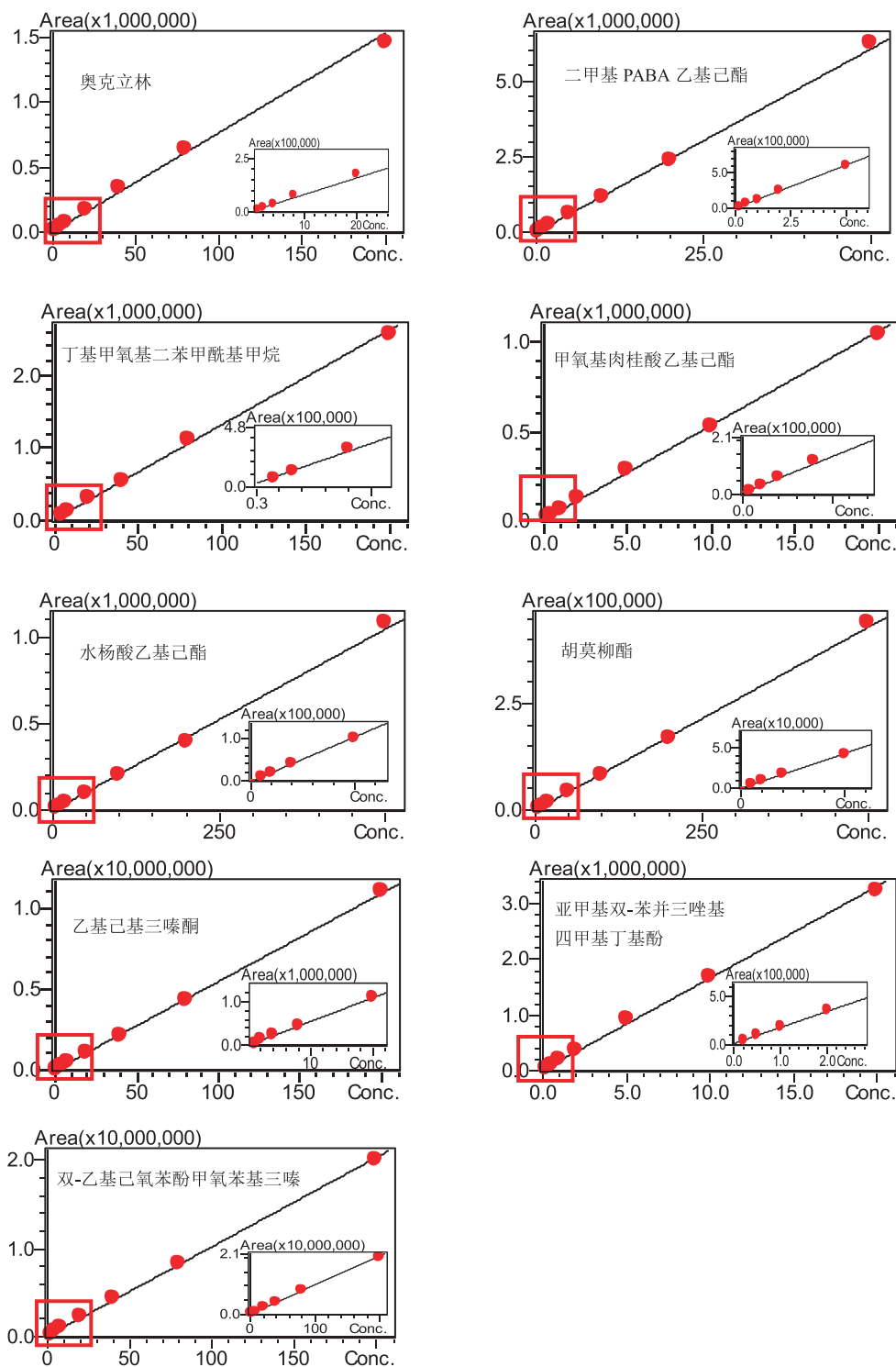


图 18 15 种化学防晒剂的标准曲线

表 7 标准曲线参数、检出限和定量限 (线性回归, 权重为 1/C)

NO.	名称	标准曲线	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	相关系数 r	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	对氨基苯甲酸	Y=2790.3X-1221.8	5.00~500	96.9~104	0.9998	0.856	2.594
2	苯基苯并咪唑磺酸	Y=21372.2X+13124.7	2.00~200	92.7~107	0.9996	0.027	0.083
3	二苯酮 -4	Y=2104.2X+491.4	2.00~200	91.1~107	0.9995	0.158	0.478
4	二苯酮 -3	Y=184817X+12725.0	0.20~50.0	91.4~106	0.9999	0.023	0.068
5	对甲氧基肉桂酸异戊酯	Y=85763.5X+6503.2	0.20~50.0	85.5~107	0.9997	0.043	0.131
6	4- 甲基苄亚基樟脑	Y=66140.2X+1705.7	0.20~50.0	94.8~108	0.9999	0.061	0.185
7	奥克立林	Y=7617.9X+4790.3	2.00~200	86.0~117	0.9972	0.056	0.170
8	二甲基 PABA 乙基己酯	Y=121441.0X+757.1	0.20~50.0	93.8~109	0.9994	0.013	0.040
9	丁基甲氧基二苯甲酰基 甲烷	Y=13087.5X+19616.8	4.00~200	90.1~105	0.9991	0.155	0.471
10	甲氧基肉桂酸乙基己酯	Y=52891.3X+7310.9	0.20~20.0	85.3~110	0.9992	0.023	0.070
11	水杨酸乙基己酯	Y=2098.8X-1231.2	5.00~500	94.8~109	0.9992	0.912	2.764
12	胡莫柳酯	Y=860.6X-163.9	5.00~500	92.1~109	0.9995	0.765	2.319
13	乙基己基三嗪酮	Y=54630.6X+4342.8	1.00~200	86.2~114	0.9997	0.024	0.008
14	亚甲基双 - 苯并三嗪基 四甲基丁基酚	Y=165650X+13426.7	0.20~20.0	85.2~110	0.9991	0.007	0.022
15	双 - 乙基己氧苯酚 甲氧苯基三嗪	Y=101472X+121756	2.00~200	82.0~111	0.9993	0.020	0.060

2.4 残留考察

在高浓度样品 (浓度 8, 详见表 6) 后进样分析空白样品, 考察 15 种防晒剂的残留情况。空白样品和残留考察样品 MRM 色谱图见图 19 和图 20。

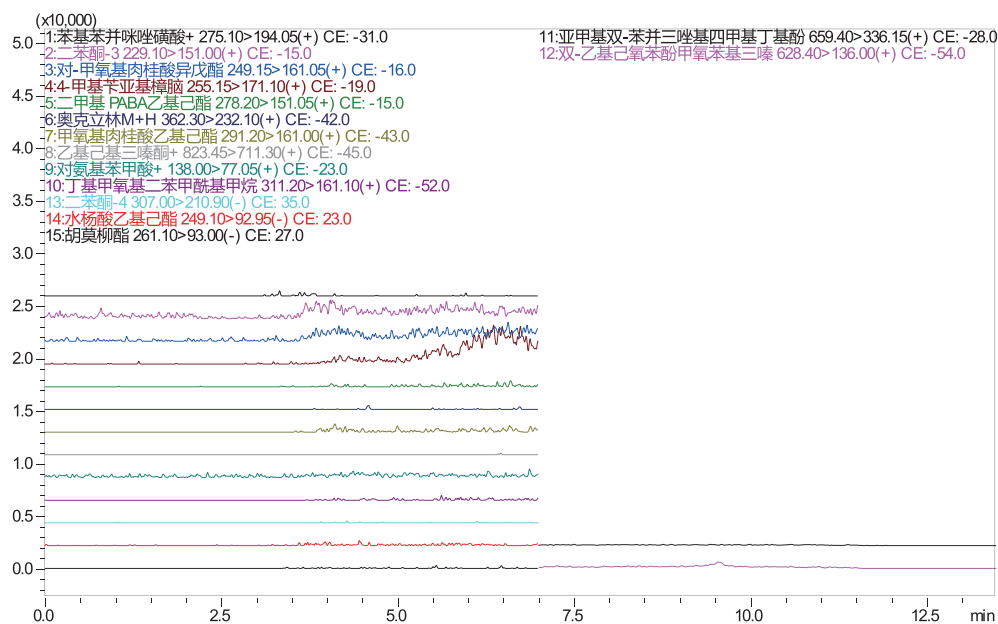


图 19 空白溶剂 MRM 色谱图

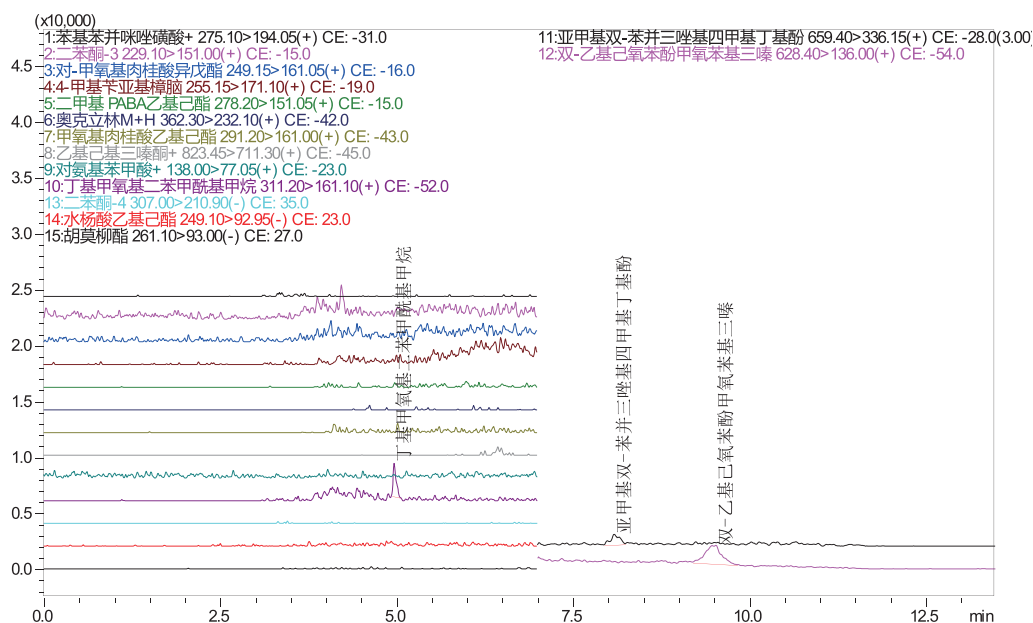


图 20 空白溶剂 MRM 色谱图 (浓度 8 分析完成后进样)

由图可知，在高浓度样品（浓度 8，详见表 6）后进样分析空白样品，丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷、亚甲基双苯并三唑基四甲基丁基酚和双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪有残留，经实验考察，主要是柱上残留，残留峰面积约为标准曲线最低浓度峰面积的 12%，5.3% 和 7.9%，均小于 20%。

2.5 精密度实验

对三个浓度的混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的精密度结果如表 8 所示。三个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03%~0.12% 和 0.68%~6.82% 之间，仪器精密度良好。

表 8 方法精密度结果 (n=6)

NO.	名称	RSD% (1 ng/mL)		RSD% (5 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	二苯酮-3	0.06	4.30	0.07	3.25	0.07	1.22
2	对甲氧基肉桂酸异戊酯	0.06	3.31	0.07	0.93	0.08	1.20
3	4-甲基苄亚基樟脑	0.08	2.90	0.07	2.86	0.07	0.91
4	二甲基 PABA 乙基己酯	0.08	4.28	0.09	2.83	0.08	1.61
5	甲氧基肉桂酸乙基己酯	0.09	4.75	0.10	3.42	0.09	1.55
6	亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚	0.08	1.26	0.03	1.09	0.04	0.74
		RSD% (4ng/mL)		RSD% (20 ng/mL)		RSD% (40 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
7	苯基苯并咪唑磺酸	0.08	3.51	0.08	1.55	0.12	1.29
8	奥克利林	0.07	5.98	0.08	2.56	0.07	1.54
9	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	0.11	4.07	0.11	3.62	0.09	2.72
10	乙基己基三嗪酮	0.04	4.23	0.04	2.25	0.55	1.33

11	双-乙基己氧苯酚 甲氧苯基三嗪	0.08	1.83	0.12	0.93	0.08	0.68
		RSD% (10ng/mL)		RSD% (50 ng/mL)		RSD% (100 ng/mL)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	Area	R.T.
12	对氨基苯甲酸	0.04	1.05	0.05	2.40	0.06	1.30
13	二苯酮-4	0.10	4.89	0.08	2.92	0.11	2.43
14	水杨酸乙基己酯	0.10	3.41	0.10	2.58	0.08	1.09
15	胡莫柳酯	0.08	6.82	0.09	4.51	0.08	2.68

2.6 加标回收实验

市售防晒霜按照 1.4 进行处理，用样品提取液配制三个不同浓度的加标样品，按照 1.2 中的分析条件分析，考察加标回收率。市售防晒霜样品 MRM 色谱图见图 21，结果如表 9 所示。市售防晒霜样品中检出五种化学防晒剂成分，分别为甲氧基肉桂酸乙基己酯、亚甲基双-苯并三嗪基四甲基丁基酚、乙基己基三嗪酮、双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪、水杨酸乙基己酯。三个不同浓度加标回收率在 81.1%~114.8% 之间。

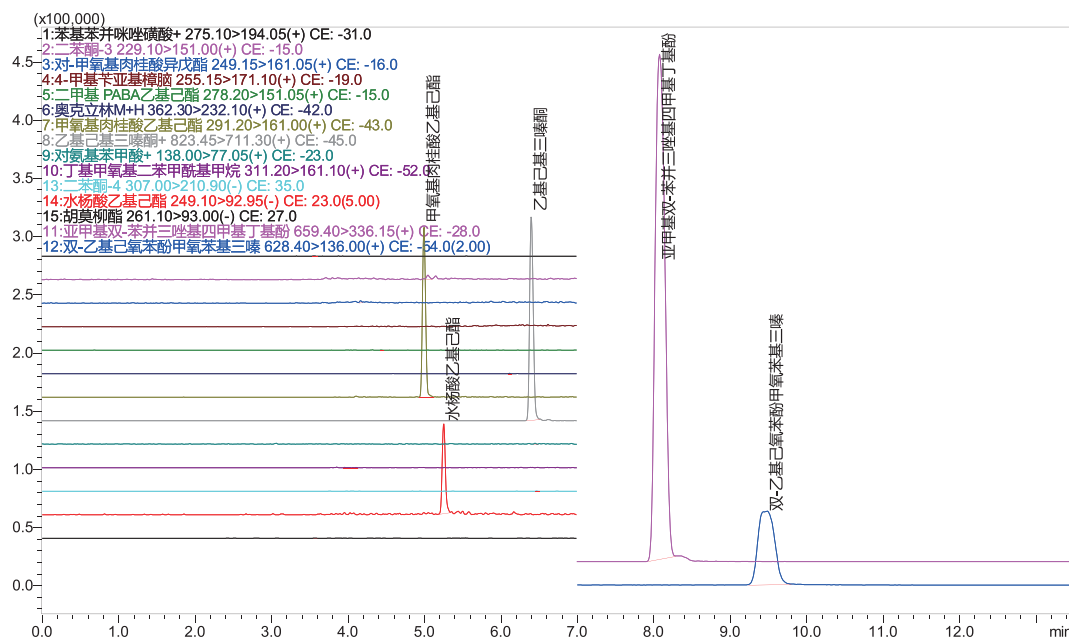


图 21 市售防晒霜样品 MRM 色谱图

表 9 加标回收率

化合物名称	样品浓度 (ng/mL)	加标浓度 1 (1 ng/mL)		加标浓度 2 (5 ng/mL)		加标浓度 3 (10 ng/mL)	
		加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)
二苯酮-3	N.D.	0.865	86.5	4.431	88.6	8.705	87.0
对甲氧基肉桂酸异戊酯	N.D.	0.941	94.1	4.931	98.6	9.383	93.8
4-甲基苄亚基樟脑	N.D.	1.075	107.5	5.246	104.9	10.344	103.4
二甲基 PABA 乙基己酯	N.D.	0.935	93.5	4.907	98.1	9.302	93.0
甲氧基肉桂酸乙基己酯	7.754	8.102	112.3	11.726	94.9	15.642	91.8

亚甲基双 - 苯并三唑基 四甲基丁基酚	22.754	21.371	89.2	25.101	92.4	27.119	89.2
	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	
苯基苯并咪唑磺酸	N.D.	3.407	85.2	18.667	93.3	36.634	91.6
奥克林林	N.D.	4.001	100.0	20.220	101.1	39.095	97.7
丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	N.D.	3.411	85.3	18.250	91.2	36.221	90.6
乙基己基三嗪酮	9.895	12.820	90.9	26.302	85.6	40.346	81.1
双 - 乙基己氧苯酚 甲氧苯基三嗪	3.454	7.700	114.8	25.765	113.3	45.358	106.5
	加标浓度 1 (10 ng/mL)	加标浓度 2 (50 ng/mL)	加标浓度 3 (100 ng/mL)				
	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	加标样浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	
对氨基苯甲酸	N.D.	9.681	96.8	47.591	95.2	98.166	98.2
二苯酮 -4	N.D.	10.702	107.0	48.637	97.3	93.155	93.2
水杨酸乙基己酯	22.535	30.057	97.8	72.592	104.6	115.455	95.2
胡莫柳酯	N.D.	10.352	103.5	53.215	106.4	100.832	100.8

注：浓度 1 和浓度 2：加标回收率 (%) = [(加标样浓度 - 样品浓度 × 0.9) / 加标浓度] × 100

浓度 3：加标回收率 (%) = [(加标样浓度 - 样品浓度 × 0.8) / 加标浓度] × 100

N.D. 表示未检出。

2.7 使用鬼峰捕集柱降低空白干扰

在混合器和自动进样器之间连接鬼峰捕集柱，可明显降低部分防晒剂 MRM 通道的背景噪音，并可去除奥克林林和双 - 乙基己氧苯酚的空白干扰，如图 22 和图 23 所示。单独测定对氨基苯甲酸时，不使用鬼峰捕集柱，空白无干扰，不影响测定。本方法单独测定对氨基苯甲酸时仍然使用鬼峰捕集柱，是考虑到同时分析含对氨基苯甲酸在内的 15 种防晒剂时，只需要切换方法，而无需更改仪器硬件结构。

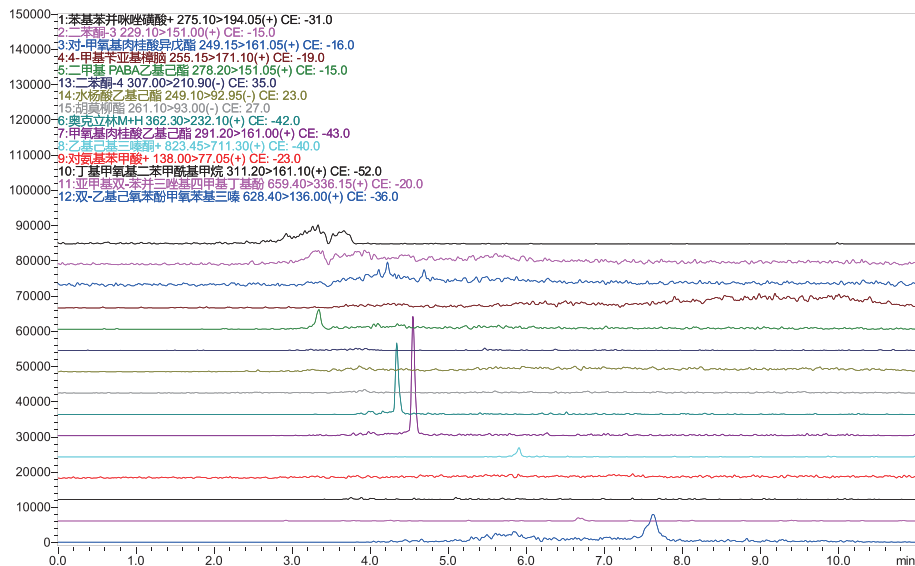


图 22 空白溶剂 MRM 色谱图 (未使用鬼峰捕集柱)

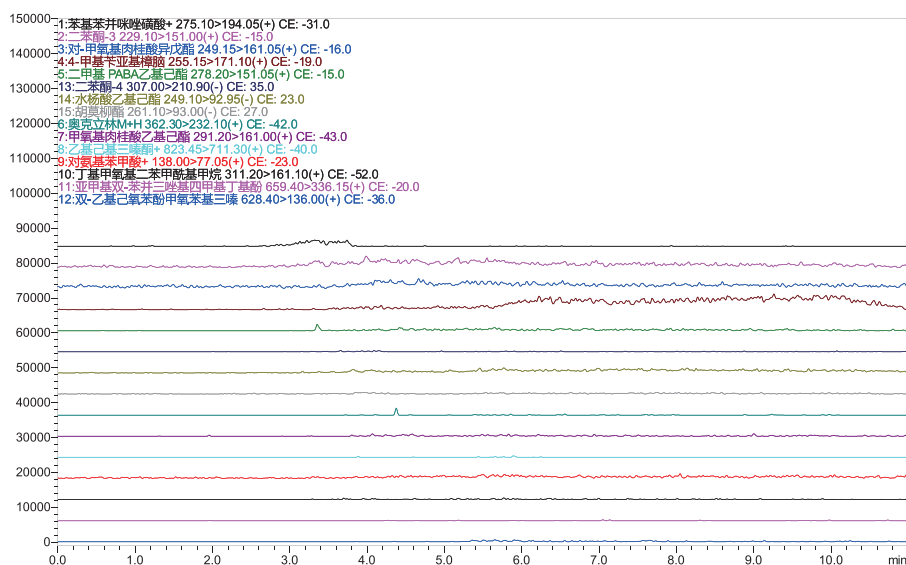


图 23 空白溶剂 MRM 色谱图 (使用鬼峰捕集柱)

■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定化妆品中 15 种化学防晒剂的方法。样品前处理简单, 方法灵敏度、精密度、加标回收率都满足分析要求。市售防晒霜中检出五种化学防晒剂, 分别为甲氧基肉桂酸乙基己酯、亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚、乙基己基三嗪酮、双-乙基己氧苯酚甲氧基三嗪、水杨酸乙基己酯。本方法灵敏、稳定、选择性好, 可用于化妆品中 15 种化学防晒剂的测定。

岛津应用云

