

GCMS 结合反吹系统快速分析化妆品中可疑香精致敏源成分

GCMS-286

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱 - 联用仪结合反吹技术建立了快速分析化妆品中的香精致敏源成分的方法。化妆品通过简单的样品萃取 / 稀释处理后，直接注入 GCMS 进行分析，待目标物流出后，利用反吹技术快速将色谱柱中低挥发性样品基质，如洗涤剂等从毛细管色谱柱中反吹出去。色谱柱和检测器的受污染程度可以得到极大的降低，可有效提高样品分析通量。

关键词： 气相色谱质谱 - 联用仪 反吹 化妆品 香精致敏源

乳香精是一种能被嗅觉嗅出香气或被味觉尝出香味的物质，在化妆品行业中，香精通常用来掩盖其他化学成分的气味，给人以舒适的感觉。然而香精是引起化妆品过敏最主要的成分，从而引起越来越多人们的关注。

欧盟化妆品法规 (EC1223-2009-EU Cosmetics Regulation-In Force) 根据医院相关过敏数据的统计结果规定：符合“在不可冲洗型化妆品中含量大于等于 0.001%；在可冲洗型化妆品中含量大于等于 0.01%”等条件时，化妆品香精中 26 种致敏源物质必须在化妆品标签上予以标注。因此，定性定量检测各种化妆品中的此类致敏源类物质成为一种必然趋势。

但对于检测化妆品中的香精致敏源成分，一个主要难题是挥发性弱或者不挥发性成分，例如洗涤剂（非离

子化的和离子化的）、蜡质、脂质等，如果样品未经选择性样品前处理，这些物质进入到分析仪器则会严重污染分析仪器。然而选择性样品前处理并不容易，由于香精致敏源有非常宽的挥发性范围（从柠檬烯到肉桂酸苄酯）和极性范围（从相对强极性的苯甲醇到非极性的肉桂酸苄酯）。因此，方法需避免目标物的相对性和极性差异造成的样品歧视。另外，对于常规质量控制中的样品分析，样品前处理应尽量简化，避免繁琐步骤。

本文采用无选择性的甲醇直接超声提取的前处理方式，利用 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合反吹技术，在目标化合物流出后，直接将难挥发性组分从色谱柱柱头的分流出口排出，以减少对 GCMS 仪器的污染，从而提高了分析效率。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP 2020NX 气相色谱质谱 - 联用仪配反吹系统

1.2 分析条件

色谱柱 1: SH-Rxi-5MS(15 m×0.25 mm
×0.25 μm)

色谱柱 2: 阻尼柱 (0.5 m×0.15 mm)

色谱柱 1 与色谱柱 2 连接于反吹装置，柱 2 接于 MS (如图 1 所示)

柱温程序: 50°C (1 min) _15°C /min_240°C
_100°C /min_300°C (1 min)

进样口压力程序: 120 Kpa (12.5 min) _ -399.9
Kpa/min _20 Kpa(2 min)

反吹压力程序: 20 Kpa (12.5 min) _400 Kpa
/min _120 Kpa(2 min)

进样方式: 分流 (分流比: 10:1)

接口温度: 280°C

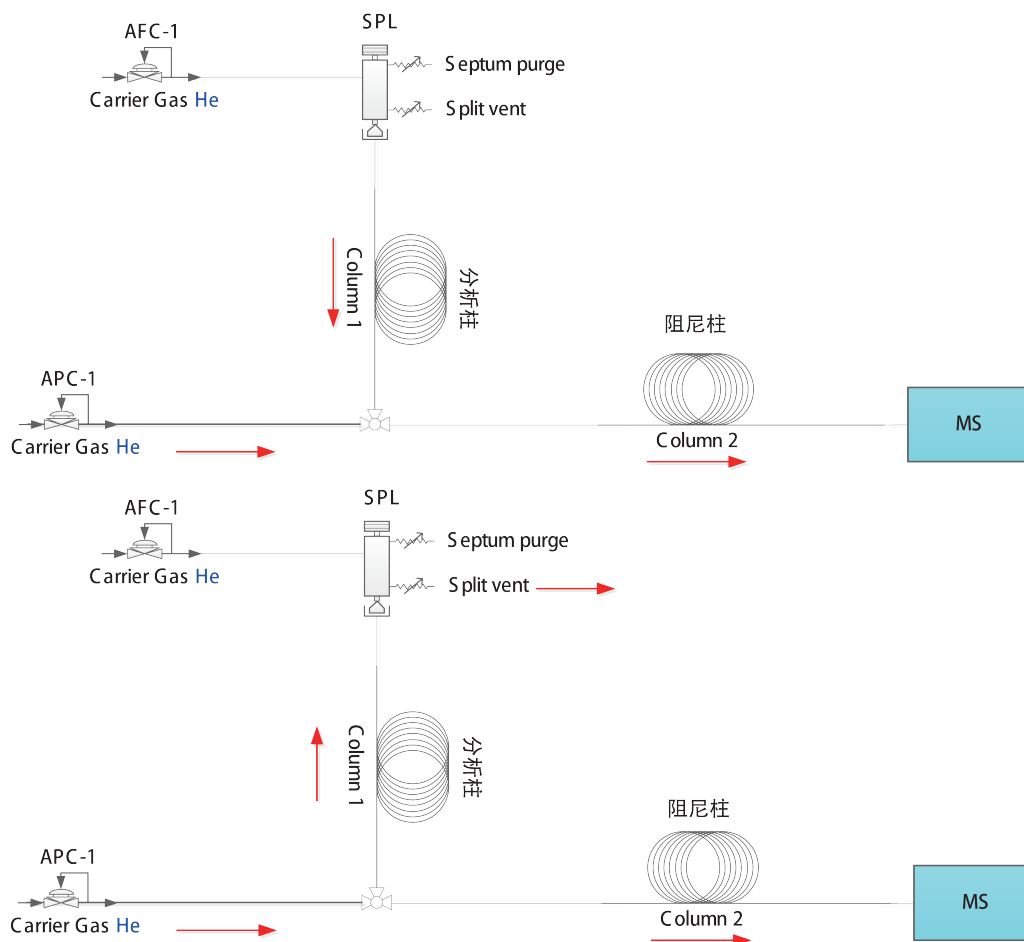
采集方式: Fasts, SIM 表见表 1,
Scan: 35~500 amu

1.3 样品前处理

准确称取化妆品试样 1.0 g 于 20 mL 离心管中，加入 10 mL 甲醇旋涡混合，超声提取 15 min，以 5000 r/min 离心 10 min，取上清液加入 2 g 无水硫酸钠脱水，经 0.22 μm 有机滤膜过滤后，上 GCMS 分析。本次实验以洗发水样品为例，采集数据包括香精致敏源及非离子型洗涤剂。

表1 化合物名称、保留时间、CAS号及选择离子

No.	化合物名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	苧烯	5989-27-5	3.333	93	121、136
2	芳樟醇	78-70-6	4.114	93	121、71
3	2-辛炔酸甲酯	111-12-6	5.147	95	123、111
4	香茅醇	106-22-9	5.439	69	95、123
5	香叶醇	106-24-1	5.685	69	93、81
6	肉桂醛	104-55-2	5.903	131	132、103
7	羟基香草醛	107-75-5	6.043	71	59、121
8	肉桂醇	104-54-1	6.260	134	92、115
9	异丁香酚	97-54-1	6.626	164	131、37
10	香豆素	91-64-5	7.433	146	118、90
11	丁香酚	97-53-0	7.501	164	131、103
12	α -异甲基紫罗兰酮	127-51-5	7.718	135	150、107
13	丁苯基甲基丙醛	80-54-6	8.177	189	147、204
14	戊基肉桂醛	122-40-7	9.155	129	117、145
15	α -己基肉桂醛	101-86-0	9.930	129	216、117
16	苯甲酸苄酯	120-51-4	10.108	105	212、194
17	水杨酸苄酯	118-58-1	10.861	91	92、228
18	肉桂酸苄酯	103-41-3	12.406	192	193、238



上图表示在分析过程中的流路情况，下图表示在反吹过程中的流路情况

图1 反吹装置流路图

结果与讨论

2.1 标样色谱图

标准溶液色谱图见图 2，各物质出峰时间详见表 1。

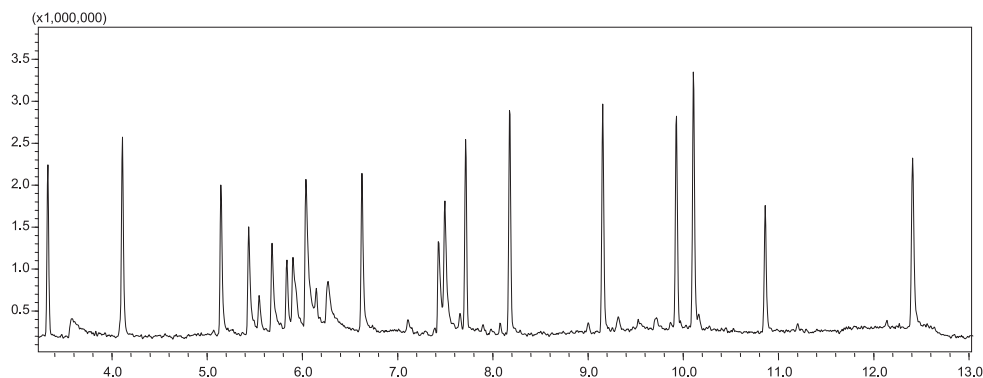


图2 香精致敏源标准溶液色谱图 (10 µg/mL)

2.2 定性分析及定量曲线

以正构烷烃 (C9-C33) 计算香精致敏源各物质的保留指数，以各物质的保留时间结合 Scan 采集到的质谱图与 NIST 库的匹配度 (匹配度大于 70) 两个指标作为定性依据，以减少化妆品中香精致敏源的假阳性现象。

以甲醇为溶剂配置浓度为 10 µg/mL 的香精混合标准溶液，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制单点标准曲线，以定量计算样品中各香精致敏源的含量。图 3 列举了部分化合物的质量色谱图。

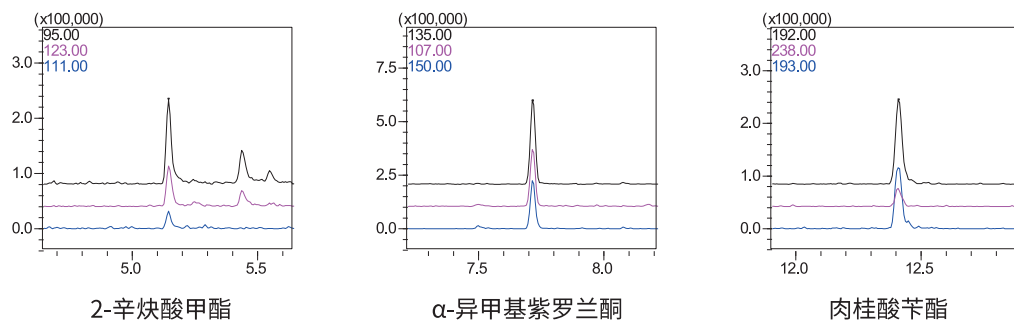
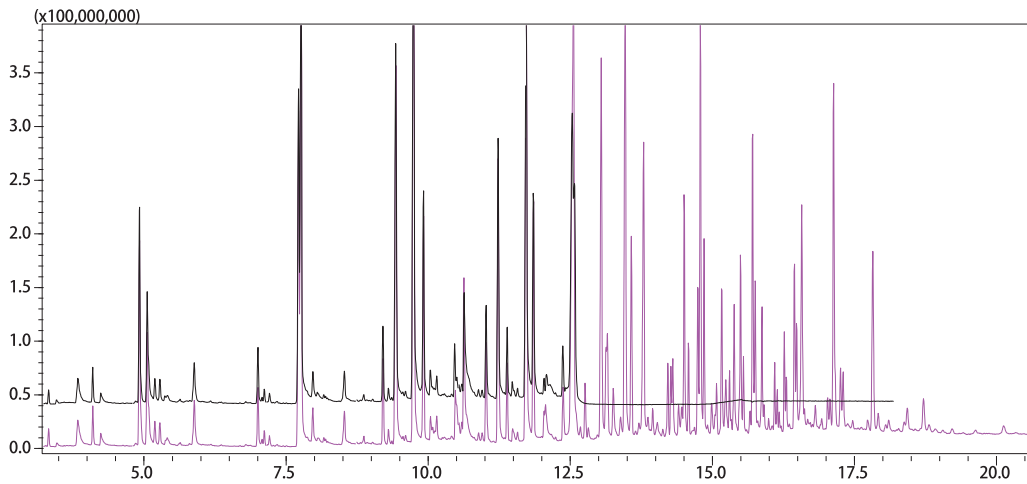


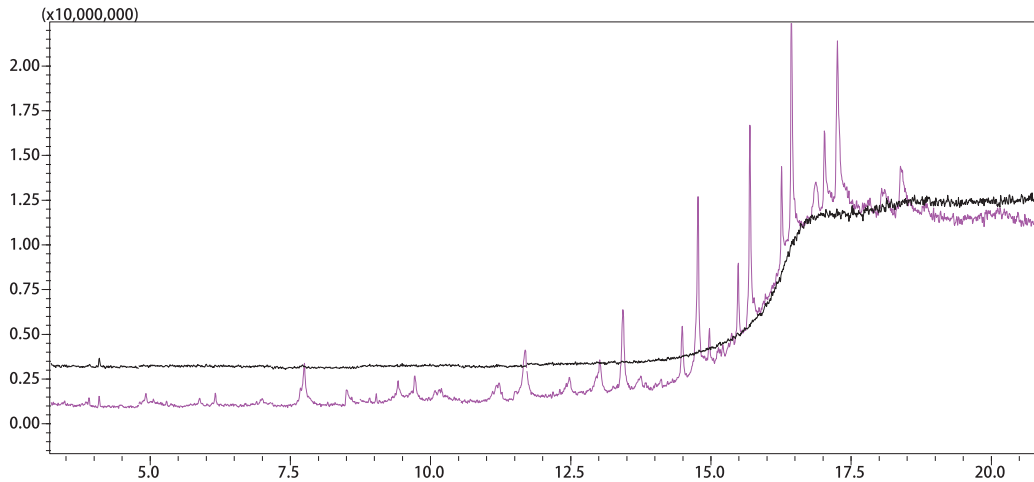
图3 部分香精致敏源的质量色谱图 (10 µg/mL)

2.3 样品反吹与未反吹结果比较

首先，在常规分析条件下不反吹并将柱温程序升温到 320°C，以确保难挥发性成分也流出色谱柱来分析洗发水样品；其次，利用反吹装置，分析洗发水样品，两种方式的对比图如图 4 所示。由图 4 可以看出，当所有目标物流出后 (12.5 min)，仍有大量的高沸点物质残留在色谱柱，即使使用 320°C 的高温，维持 5 min 仍有物质流出，不仅影响色谱柱的使用寿命，同时如直接进样分析，会导致对下一个样品色谱图的干扰，如图 5 所示，未反吹进样前与进样后的甲醇色谱图的对比可以看出，其高沸点物质会在下一针样品色谱图中流出，干扰下一针样品的色谱图从而导致分析结果的偏差。

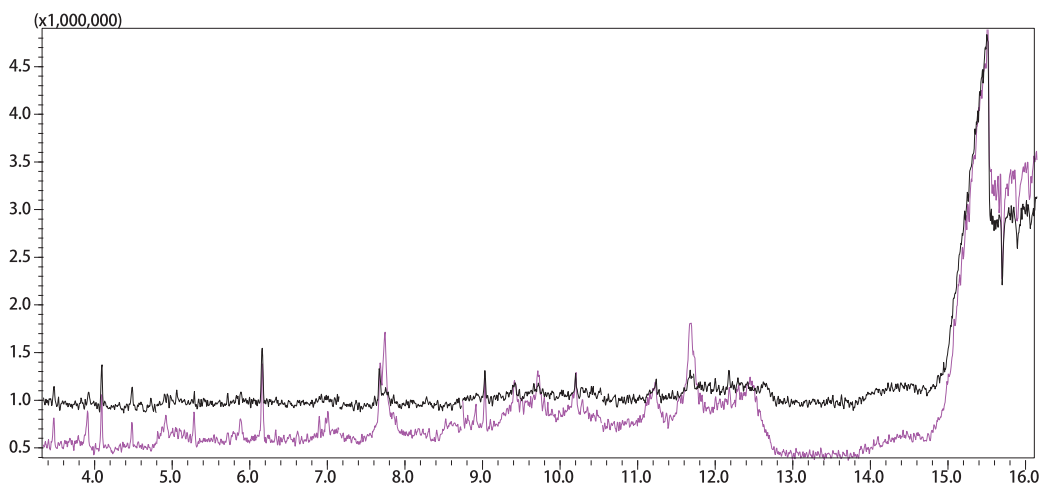


粉色：未反吹样品色谱图 黑色：反吹色谱图
 图4 不反吹与反吹样品色谱图对比



黑色：未反吹进样前甲醇色谱图 粉色：未反吹进样后甲醇色谱图
 图5 未反吹进样前与进样后甲醇色谱图对比

采用反吹系统可在所有目标物流出后，将色谱柱中的物质快速从进样口排出，缩短了分析时间，反吹程序的样品分析需 15 min，而未反吹程序的样品分析需要 21.33 min，分析效率得到了显著的提高。同时，通过反吹程序后，柱中残留物质完全从进样口中排出，更加有利于连续样品的分析且不易受到之前样品残留物的干扰，图 6 给出了反吹进样前后甲醇色谱图的对比，可以看出色谱图基本无干扰，也充分说明反吹装置对于高沸点物质的去除效果。



黑色：反吹程序样品进样前甲醇色谱图 粉色：反吹程序样品进样后甲醇色谱图
 图6 反吹程序样品进样前与进样后甲醇色谱图对比

2.4 样品测定结果

利用反吹程序对实际样品进行测试，样品色谱图如图 7 所示，结果见表 2。

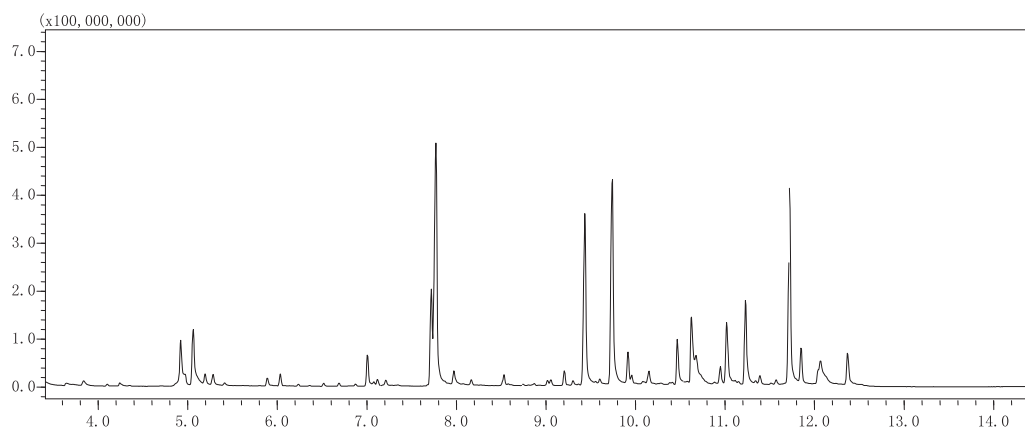


图7 样品色谱图

表2 样品测定结果表

化合物名称	样品1 (mg/kg)	样品2 (mg/kg)
苧烯	-	158.84
芳樟醇	124.82	158.84
香茅醇	-	1103.86
香叶醇	-	223.86
异丁香酚	-	24.18
α -异甲基紫罗兰酮	-	44.85
丁苯基甲基丙醛	-	187.43
α -己基肉桂醛	513.48	587.69
苯甲酸苄酯	178.33	134.38
水杨酸苄酯	13.45	416.18

结论

本文利用 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合反吹技术，在目标化合物流出后，直接将难挥发性组分从色谱柱柱头的分流出口排出，以减少对 GCMS 仪器的污染，从而提高了分析效率。并利用此技术对化妆品中可疑香精致敏源成分进行分析，化妆品利用甲醇进行提取后，直接进样分析，利用反吹技术将难挥发的物质从进样口端排出，不仅提高了分析效率，也提高了色谱柱的使用寿命。