

气相色谱质谱联用法测定化妆品中 12 种致敏源

GCMS-148

摘要：本文建立了气相色谱质谱联用仪检测化妆品中 12 种致敏源的测定方法，方法重复性好，检测线性范围宽，定量准确。

关键词：气相色谱质谱联用仪 化妆品 致敏源

化妆品中的致敏原是指与人体接触后能够引起急、慢性化妆品接触性皮炎的一类物质。在我国，化妆品接触性皮炎在六大类化妆品皮肤病中最为常见，病症主要表现为皮肤红斑、水肿、脱屑和角质形成细胞囊泡化样变，长期还会引起皮肤裂隙、苔藓化和角质化过度等状况。按照欧盟化妆品法规 (Regulation(EC)1223/2009) 的规定，包括芳樟醇在内的 26 种日用香料要求在驻留类

化妆品中其含量不得高于 0.001%，非驻留类化妆品中含量不得高于 0.01%，并要在化妆品的成分表中注明。对于个别致敏源成分禁止含量超过 0.02%。

本实验通过甲醇超声萃取，利用岛津公司气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 对化妆品样品中 12 种致敏源进行分析，该法检测线性范围宽，线性关系及重复性良好，定量准确。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-WAX 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度：240℃

色谱柱温度：100℃ (1 min) 25℃ /min 170℃

10℃ /min 235℃ (10 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

线速度：37.0 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子源温度：200℃

色谱质谱接口温度：240℃

采集方式：SIM 模式，各组分选择离子见表 1。

样品前处理

准确称取化妆品试样 1.0 g 于 20 mL 具塞刻度比色管中，准确加入甲醇至 10 mL，超声 15 min，以 12000 r/min 高速离心 15 min，取上清液加入 2 g 无水硫酸钠脱水，经 0.45 μm 有机滤膜过滤，滤液供测定用。

结果与讨论

3.1 12 种香料组分混合标准溶液色谱图

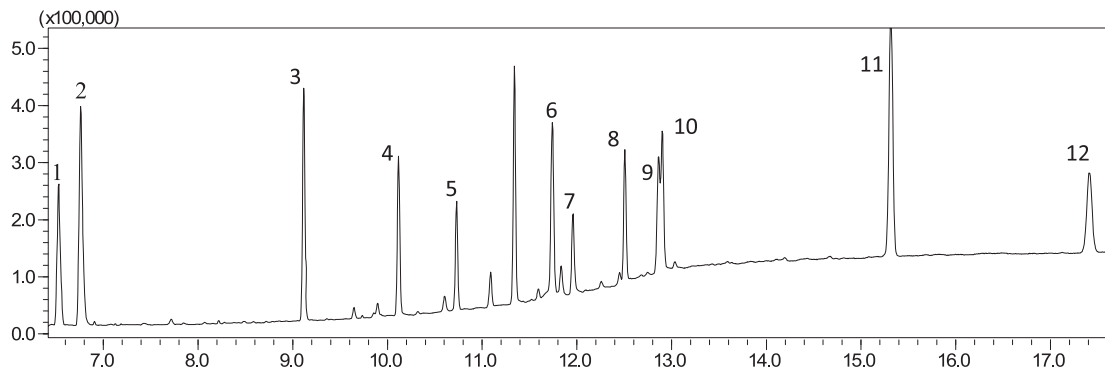


图 1 12 种香料组分混合标准液总离子流图

表1 12种香料组分选择离子

ID	化合物名称	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	ID	化合物名称	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	香叶醇	69	41、93	7	新铃兰醛	79	136、93
2	苯甲醇	79	108、107、77	8	戊基肉桂醇	91	133、115、129
3	丁子香酚	164	149、103、131	9	6-甲基香豆素	160	132、131、104
4	肉桂醇	92	78、134	10	7-甲基香豆素	160	132、131、104
5	异丁子香酚	164	103、131	11	水杨酸苄酯	91	65、228、92
6	香豆素	118	146、90、89	12	7-甲氧基香豆素	176	133、148

3.2 标准曲线及检出限

将12种香料组分用甲醇配制成标准混合储备液，再用该标准储备液配制成浓度为0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 mg/L系列标准工作液，以SIM方式采集，各组分线性关系均在0.999以上。部分典型香料组分标准曲线见图2所示。以3倍信噪比计算各组分检出限，结果见表3。

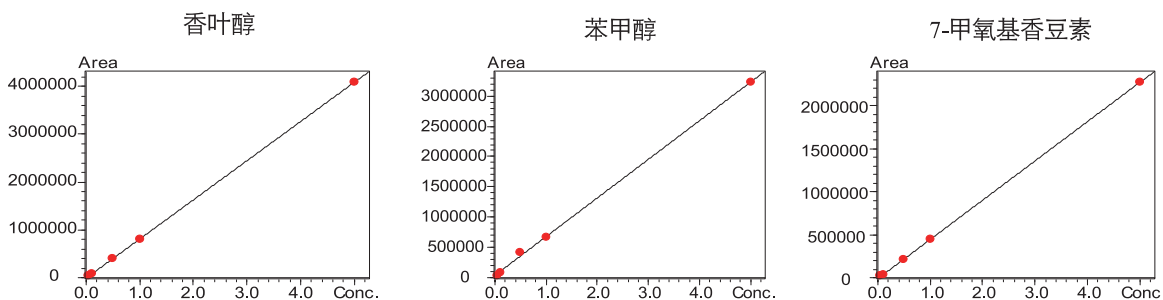


图2 典型香料组分标准曲线

3.3 仪器精密度测试

取12种香料组分混合标准溶液(0.1 mg/L)连续测定5次，考察仪器精密度。结果见表2。

表2 峰面积重复性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1	香叶醇	76834	78940	77499	78167	78833	1.2
2	苯甲醇	82297	86481	82912	88656	84369	3.1
3	丁子香酚	53788	57723	56160	57543	57783	3.0
4	肉桂醇	31652	32516	30490	32531	30586	3.2
5	异丁子香酚	27114	29829	28318	29320	29260	3.7
6	香豆素	46396	48914	48995	49566	47179	2.8
7	新铃兰醛	8966	8796	8768	9173	8759	2.0
8	戊基肉桂醇	15871	17633	16931	16809	15740	4.8
9	6-甲基香豆素	45841	43428	42350	46361	44799	3.7
10	7-甲基香豆素	60410	62557	63305	59863	64285	3.0
11	水杨酸苄酯	33550	36961	34640	35625	36490	3.9
12	7-甲氧基香豆素	35607	36994	35688	38795	36949	3.5

3.4 回收率测试

分别取爽肤水和洗面奶空白样品各 1.0 g，将 12 种香料组分混合标准溶液添加于该两样品中，添加浓度为 0.1 mg/kg，按上述方法进行分析，考察方法回收率。回收率测定结果见表 2。各组分回收率均在 80% 以上，完全满足检测的要求。

表 3 回收率及检测限

No	化合物名称	线性关系R	爽肤水		洗面奶		检测限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			平均回收率%	RSD%(n=3)	平均回收率%	RSD%(n=3)	
1	香叶醇	0.9997	91.2	3.2	84.3	3.9	1.3
2	苯甲醇	0.9996	104.7	2.1	96.8	2.8	0.6
3	丁子香酚	0.9994	95.4	1.8	88.9	4.0	0.3
4	肉桂醇	0.9996	96.3	2.9	93.4	4.5	0.9
5	异丁子香酚	0.9996	101.2	3.4	86.2	2.2	0.8
6	香豆素	0.9996	102.6	3.0	93.7	3.9	3.2
7	新铃兰醛	0.9996	95.1	2.6	95.3	1.7	8.8
8	戊基肉桂醇	0.9995	99.5	3.7	93.4	2.2	9.3
9	6-甲基香豆素	0.9997	98.3	1.9	95.7	2.6	1.2
10	7-甲基香豆素	0.9999	99.4	2.3	98.1	2.9	0.9
11	水杨酸苄酯	0.9991	90.6	4.5	82.5	5.2	2.3
12	7-甲氧基香豆素	0.9999	101.9	2.6	91.2	3.1	1.6

3.5 样品测定

对市场销售的洗面奶、沐浴露、爽肤水、香水等样品进行测定，其中某品牌香水检测出水杨酸苄酯，图 3 为该香水样品色谱图，该样品中水杨酸苄酯含量为 15.3 mg/kg。其余样品均未检测出上述 12 种香料组分。

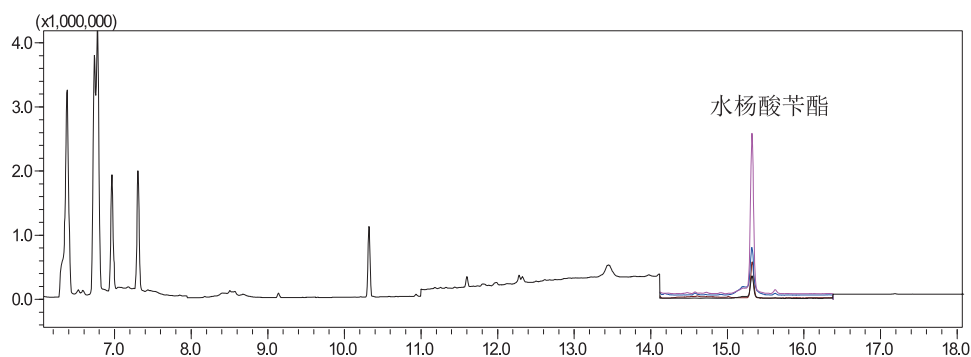


图 3 香水样品色谱图

结论

建立了气相色谱质谱联用仪检测化妆品中 12 种致敏源的测定方法。各组分在 0.05~5.0 mg/L 浓度范围内线性良好，0.1 mg/L 的 12 种香料组分的峰面积 RSD 均小于 5%，重复性好，各组分回收率在 80% 以上，完全满足化妆品中致敏源检测的要求。