

# 气相色谱质谱法检测化妆品中 12 种防腐剂及抗氧化剂

GCMS-149

**摘要：**建立了气相色谱质谱法检测化妆品中 12 种防腐剂及抗氧化剂。样品经甲醇超声提取，离心后，用 GCMS 分离和检测。12 种防腐剂及抗氧化剂在 1~100  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，样品加标回收率在 82~111% 之间，对基质加标样品连续 5 次进样，峰面积 RSD 值均小于 5.0%，精密度良好。

**关键词：**气相色谱质谱 防腐剂 抗氧化剂 化妆品

化妆品中防腐剂的作用主要是阻止微生物滋生，合理地延长产品的保存期，确保产品在使用期间不会因为各种污染而变质；但加入量过大亦会对人体产生刺激，甚至可引起接触性皮炎。化妆品中主要的基质原料油脂、蜡，在加工、贮存、使用过程中极易受到光、热、酶、金属离子等作用而发生氧化，生成过氧化物、醛、酮、酸等，以致酸败而变质、变味。因此，为了保证化妆品质量安全、防止发生变质常添加防腐剂及抗氧化剂。

近年来，化妆品生产加工过程中常用化学物质违规及超限量使用的事件时有发生，各种防腐剂及抗氧化剂的安全性越来越受到人们重视。欧盟化妆品新规 (Regulation(EC)1223/2009) 严格规定可在化妆品中使用的防腐剂抗氧化剂种类及使用限量。

本文采用岛津气相色谱质谱联用仪测定化妆品中的防腐剂及抗氧化剂，该方法快速、准确、灵敏度高，能够有效的检测化妆品中的防腐剂和抗氧化剂。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

线速度：38.1 cm/sec

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-wax 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱温度：120 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_190 $^{\circ}\text{C}$

\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_220 $^{\circ}\text{C}$  (6 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240 $^{\circ}\text{C}$  (6 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

进样方式：分流

分流比：20:1

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

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 0.5 g 样品于离心管中，依次加入 1 g 氯化钠和 10 mL 甲醇，超声提取 5 min，高速离心分离，上清液用有机滤膜过滤后进样。

## 结果与讨论

### 3.1 混合标准溶液色谱图

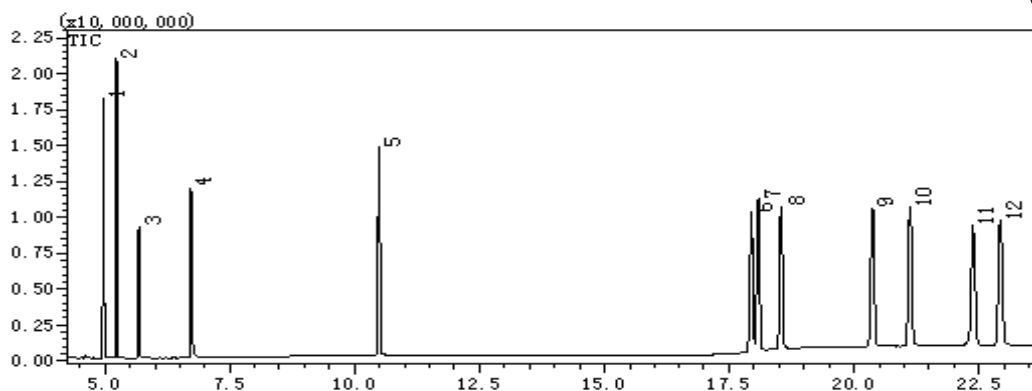


图 1 防腐剂及抗氧化剂 TIC 图

表 1 防腐剂抗氧化剂化合物名称、保留时间及选择离子

ID	化合物名称	保留时间 (min)	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	苯甲醇	4.975	108	91、107
2	2,6-二叔丁基对苯甲酚	5.240	205	220、177
3	2-氯乙酰胺	5.682	93	76、95
4	山梨酸	6.724	112	97、111
5	叔丁基羟基茴香醚	10.491	165	137、180
6	对羟基苯甲酸甲酯	17.943	121	152、93
7	对羟基苯甲酸异丙酯	18.081	121	180、165
8	对羟基苯甲酸乙酯	18.540	121	138、166
9	对羟基苯甲酸丙酯	20.367	121	138、93
10	对羟基苯甲酸异丁酯	21.123	121	138、139
11	叔丁基对苯二酚	22.381	151	123、166
12	对羟基苯甲酸丁酯	22.927	138	121、93

### 3.2 标准曲线

分别配制 1、5、10、50、100  $\mu\text{g/mL}$  的防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液，取 1  $\mu\text{L}$  进样，以 SIM 方式采集，得到标准曲线及相关系数如表 2 所示。根据 1  $\mu\text{g/mL}$  标样数据，以 3 倍信噪比计算防腐剂及抗氧化剂检出限，防腐剂及抗氧化剂各组分的检出限结果见表 2。

表 2 防腐剂抗氧化剂线性方程、相关系数及检出限

ID	化合物名称	线性方程	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	苯甲醇	$Y = 19015.9X + 7346.801$	0.9999	0.004
2	2,6-二叔丁基对苯甲酚	$Y = 41023.94X + 42911.47$	0.9993	0.001
3	2-氯乙酰胺	$Y = 7137.419X + 61.09434$	0.9999	0.070
4	山梨酸	$Y = 8765.709X - 4302.939$	0.9999	0.114
5	叔丁基羟基茴香醚	$Y = 34597.36X + 14847.86$	0.9997	0.003
6	对羟基苯甲酸甲酯	$Y = 53350.93X + 5857.56$	0.9999	0.026
7	对羟基苯甲酸异丙酯	$Y = 56384.72X + 20728.39$	0.9999	0.084
8	对羟基苯甲酸乙酯	$Y = 58924.84X + 17135.29$	0.9999	0.488
9	对羟基苯甲酸丙酯	$Y = 59932.34X + 25350.96$	0.9999	0.016
10	对羟基苯甲酸异丁酯	$Y = 64647.61X + 22090.21$	0.9999	0.016
11	叔丁基对苯二酚	$Y = 35755.17X + 14384.9$	0.9999	0.016
12	对羟基苯甲酸丁酯	$Y = 43316.87X + 11094.38$	0.9999	0.012

### 3.3 精密度与回收率实验

分别准确称取 0.5 g 的化妆水及面霜空白样品，将防腐剂及抗氧化剂标液添加于样品中，添加浓度为 0.1%，经甲醇提取后，连续测定 5 次，考察仪器回收率及精密度，结果见表 3。

表 3 回收率及精密度

ID	化合物名称	化妆水		面霜	
		平均回收率%	RSD%(n=5)	平均回收率%	RSD%(n=5)
1	苯甲醇	84.9	1.1	106.1	1.5
2	2,6-二叔丁基对苯甲酚	99.7	1.2	106.1	1.1
3	2-氯乙酰胺	82.9	2.3	95.8	1.7
4	山梨酸	107.3	0.7	110.7	3.4
5	叔丁基羟基茴香醚	92.8	2.4	107.9	1.4
6	对羟基苯甲酸甲酯	109.4	1.8	103.5	1.0
7	对羟基苯甲酸异丙酯	93.3	2.2	104.3	1.1
8	对羟基苯甲酸乙酯	92.8	2.0	103.3	1.1
9	对羟基苯甲酸丙酯	92.5	1.4	101.1	0.9
10	对羟基苯甲酸异丁酯	93.6	1.3	101.3	0.9
11	叔丁基对苯二酚	92.1	1.3	99.0	1.2
12	对羟基苯甲酸丁酯	93.3	1.7	101.3	0.6

### 3.4 样品测试

对市场销售的化妆水、沐浴露、面霜等样品进行测定，测试谱图及结果如下：

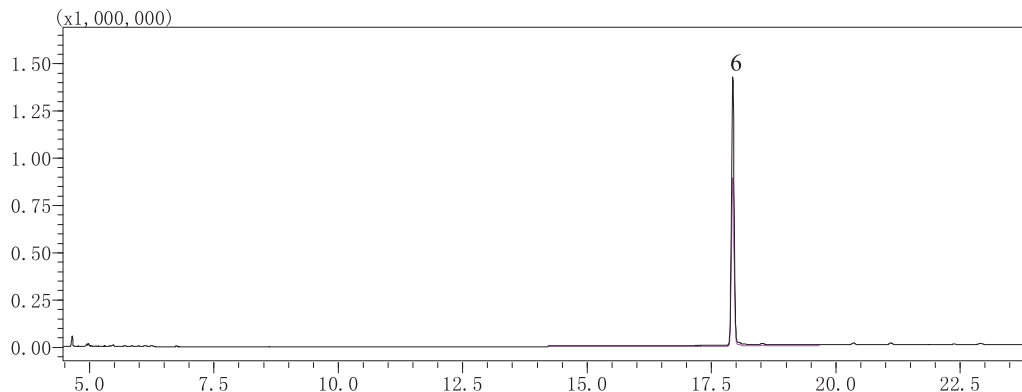


图 2 某品牌化妆水 TIC 图

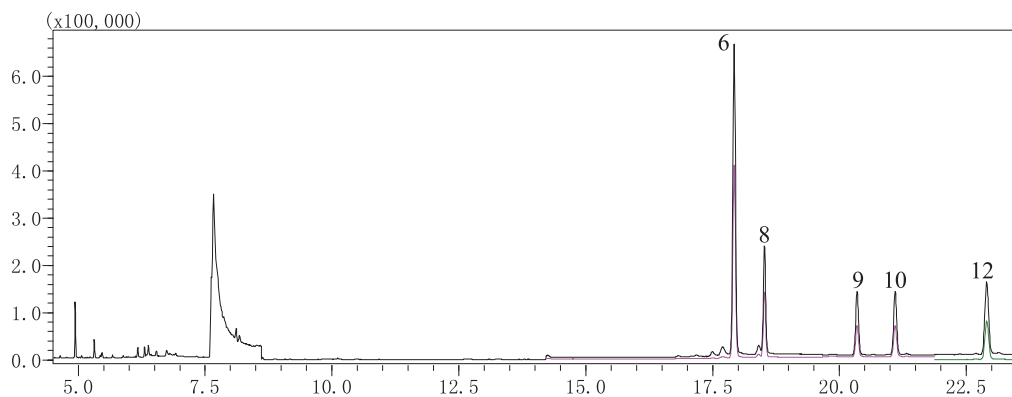


图 3 某品牌沐浴露 TIC 图

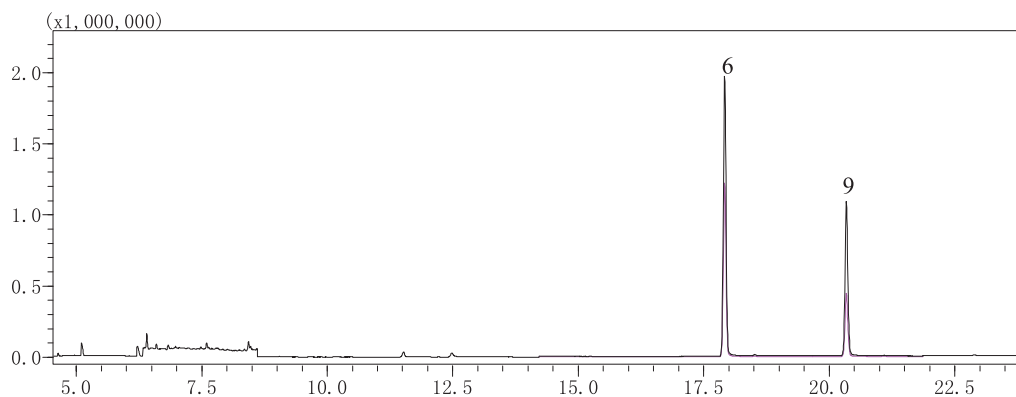


图 4 某品牌面霜 TIC 图

注：图 2、图 3、图 4 峰顶标示的为化合物的 ID 号

表 3 市销化妆水、沐浴露、面霜测试结果

ID	化合物名称	保留时间 (min)	含量 (mg/kg)		
			化妆水	沐浴露	面霜
1	苯甲醇	4.975	-	-	-
2	2,6-二叔丁基对苯甲	5.240	-	-	-
3	2-氯乙酰胺	5.682	-	-	-
4	山梨酸	6.724	-	-	-
5	叔丁基羟基茴香醚	10.491	-	-	-
6	对羟基苯甲酸甲酯	17.943	1143.4	577.6	1544.7
7	对羟基苯甲酸异丙酯	18.081	-	-	-
8	对羟基苯甲酸乙酯	18.540	-	145.5	-
9	对羟基苯甲酸丙酯	20.367	-	72.9	525.8
10	对羟基苯甲酸异丁酯	21.123	-	72.1	-
11	叔丁基对苯二酚	22.381	-	-	-
12	对羟基苯甲酸丁酯	22.927	-	142.5	-

## 结论

本方法使用 GCMS-QP2010 Ultra 测定化妆品中的防腐剂及抗氧化剂，在 1~100  $\mu\text{g/mL}$  范围内各化合物线性良好，方法回收率在 82~111% 之间，对化妆品样品加标连续 5 次测定，相对标准偏差在 0.6~3.4% 之间，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测化妆品中防腐剂及抗氧化剂的含量。