

GC-MS/MS 法测定化妆品中 12 种致敏源

GCMSMS-017

摘要：本文建立了三重四级杆气质联用仪检测化妆品中 12 种致敏源的测定方法。结果表明，采用 GCMS-TQ8030 分析 12 种香料化合物，在 0.01~1.0 mg/L 浓度范围内线性良好，0.1 mg/L 的标准品溶液的峰面积 RSD 均小于 3.5% (n=5)，各组分回收率均在 80% 以上，完全满足检测的要求。

关键词：三重四级杆气质联用仪 化妆品 致敏源

日用香精是化妆品的重要组成部分，但其中一部分对人体有害，为此欧盟和中国的化妆品法规对化妆品中香料的使用作了明确的规定，特别是欧盟化妆品法规 (Regulation(EC)1223/2009) 制定了 26 种致敏源在化妆品中的最高限量，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。

目前化妆品中致敏源类成分的检测主要有高效液相色谱法、气相色谱质谱法等。串联质谱能够提供足够

的化合物结构信息，可用于定性分析及推测化合物结构，准确可靠，特征母离子和子离子的一一对应性使之排除干扰能力强，定量时本底值低，检测灵敏度高，特别适用于分析背景干扰严重、定性困难、被测化合物含量很低的样品。

本实验通过甲醇超声萃取，利用岛津公司三重四级杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 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-TQ8030 三重四级杆气质联用仪

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℃

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

采集方式：MRM 模式，各组分 MRM 条件见表 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

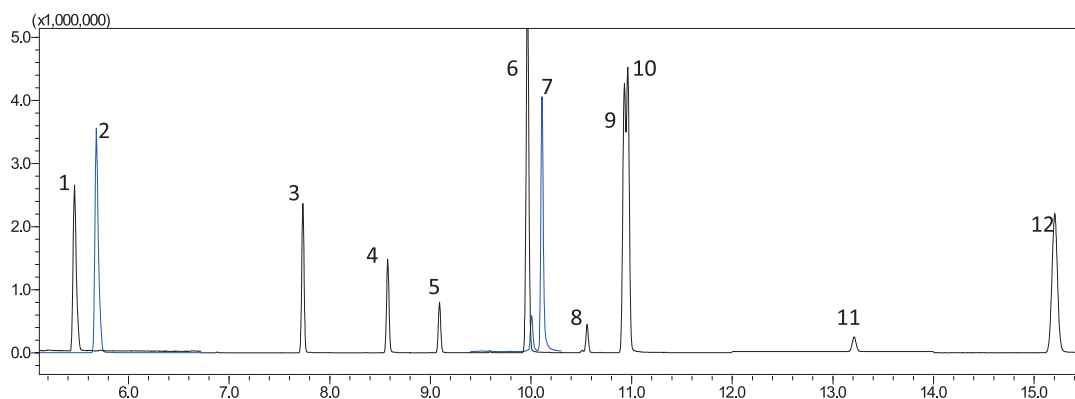


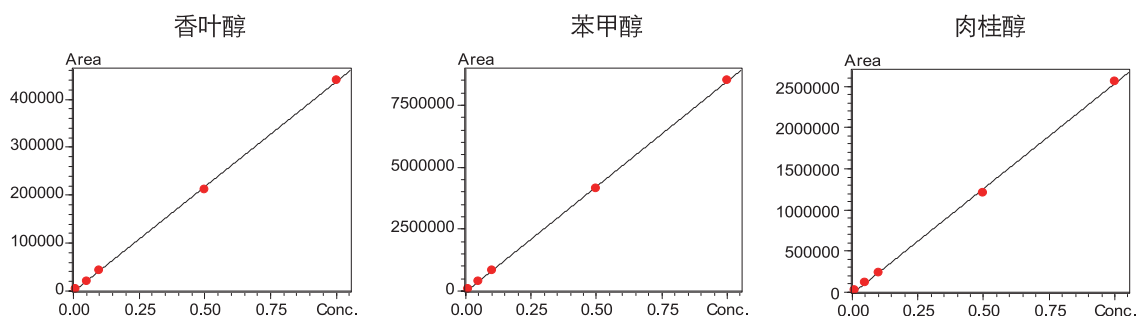
图1 12种香料组分混合标液 MRM 图

表1 12种香料组分 MRM 条件

ID	中文名称	定量离子 (m/z)	碰撞能量 CE	定性离子 (m/z)	碰撞能量 CE
1	香叶醇	123>81	10	123>163	10
2	苯甲醇	108>79	14	108>77	26
3	丁子香酚	164>149	10	164>104	14
4	肉桂醇	134>92	10	134>105	20
5	异丁子香酚	164>149	10	164>104	10
6	香豆素	146>118	10	146>90	20
7	新铃兰醛	136>79	20	136>117	10
8	戊基肉桂醇	133>115	10	133>77	26
9	6-甲基香豆素	160>132	10	160>104	22
10	7-甲基香豆素	160>132	10	160>104	22
11	水杨酸苄酯	91>65	10	228>210	3
12	7-甲氧基香豆素	176>148	10	148>133	10

3.2 标准曲线及检出限

12种香料组分混合标液用甲醇配制成标准储备液，再用该标准储备液配制成浓度为0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L系列标准工作液，以MRM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3所示。以3倍信噪比计算各组分检出限，结果见表3。



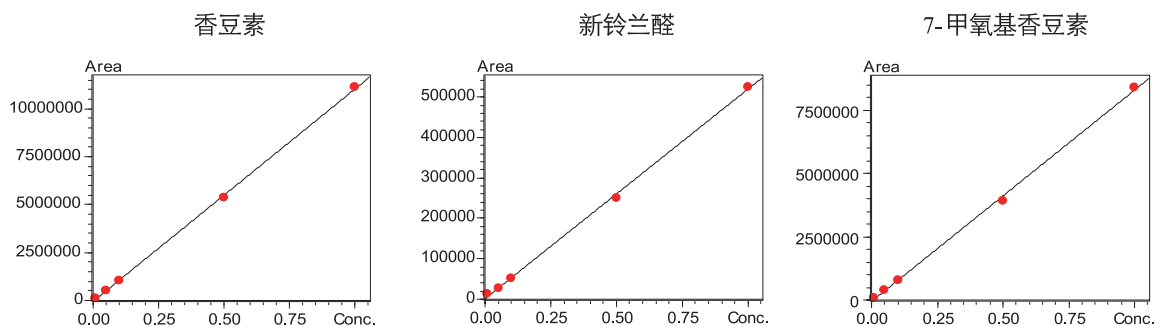


图2 典型香料组分标准曲线

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	42428	43237	43049	42105	41658	1.5
2	苯甲醇	824524	822736	821092	796923	812571	1.4
3	丁子香酚	369198	369418	356522	357755	352187	2.1
4	肉桂醇	234400	242117	241388	236122	235903	1.5
5	异丁子香酚	132853	139324	131695	131950	128968	2.9
6	香豆素	1049401	1057659	1054405	1029928	1031775	1.2
7	新铃兰醛	50188	52504	51652	49748	49312	2.7
8	戊基肉桂醇	73062	74677	73062	71198	70991	2.1
9	6-甲基香豆素	811169	792517	826517	774092	769582	3.0
10	7-甲基香豆素	817553	837135	824849	811553	831068	1.2
11	水杨酸苄酯	52014	51374	54799	51011	54305	3.3
12	7-甲氧基香豆素	804741	800654	766681	764419	762182	2.7

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	0.9998	91.6	1.9	85.2	2.5	0.8
2	苯甲醇	0.9998	100.8	2.1	91.5	1.9	0.2
3	丁子香酚	0.9994	98.7	1.7	90.2	3.2	0.1
4	肉桂醇	0.9996	96.2	1.9	95.1	3.1	0.3
5	异丁子香酚	0.9993	102.6	2.1	86.8	2.5	0.3
6	香豆素	0.9998	101.3	2.2	95.6	2.8	0.2
7	新铃兰醛	0.9996	95.7	1.3	97.2	1.5	0.8
8	戊基肉桂醇	0.9999	100.1	2.1	91.7	2.7	3.0

9	6-甲基香豆素	0.9999	94.6	1.4	99.2	1.9	0.3
10	7-甲基香豆素	0.9999	99.1	1.3	96.2	1.8	0.2
11	水杨酸苄酯	0.9993	96.4	3.0	84.8	4.4	1.5
12	7-甲氧基香豆素	0.9999	103.3	2.7	98.3	2.9	0.3

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 19.2 mg/kg。其余样品均未检测出上述 12 种香料组分。

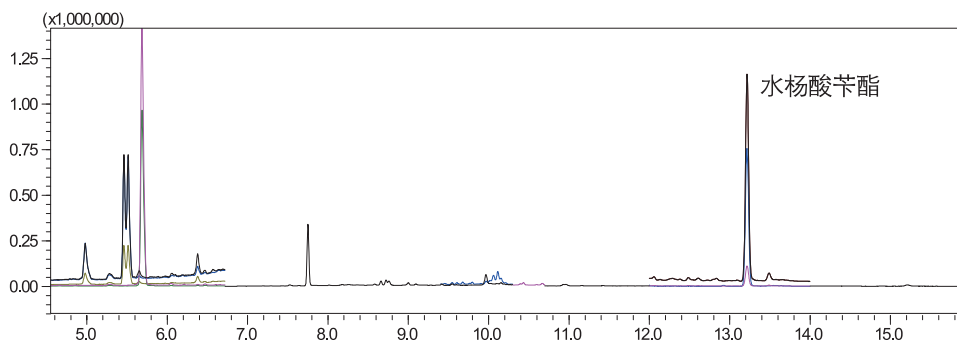


图3 香水样品色谱图

结论

建立了三重四级杆气质联用仪检测化妆品中 12 种致敏源的测定方法。各组分在 0.01~1.0 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 3.5 %，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。