

三重四极杆气质联用仪测定化妆品中挥发性亚硝胺含量

GCMSMS-055

摘要: 本文建立了三重四极杆气质联用仪测定化妆品中挥发性亚硝胺含量的方法。样品经 30 % 甲醇水溶液涡旋提取, 离心后, 用 HLB 小柱净化, 浓缩后用 GC-MS/MS 分离和检测。9 种亚硝胺化合物在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 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 85.7 ~ 118.1 % 之间, 对 10 $\mu\text{g/L}$ 亚硝胺混合标准溶液连续 5 次进样, 峰面积相对标准偏差均小于 5.0 %, 精密度良好。

关键词: 三重四极杆气质联用仪 亚硝胺

亚硝基化合物是一类很强的化学致癌物质, 包含亚硝胺和亚硝酰胺两类化合物, 通常泛称为亚硝胺, 它们能诱发许多动物恶性肿瘤。亚硝胺很容易由前身物仲胺和亚硝酸盐反应生成, 无论在实验室和自然条件下还是在人体和动物体内, 生成反应均能顺利进行。因此, 亚硝胺在自然界中分布广泛, 在土壤、工业废水、空气以及烟草、熏肉、腌菜、啤酒等视频饮料中都发现了这类物质。亚硝胺可经皮肤吸收进入人体, 有研究发现, 皮肤接触化妆品后, 在尿中能检出 N-亚硝基二乙醇胺。检测环境中的亚硝胺及其前身物的种类和数量, 是恶性肿瘤流行病学和病因学的重要研究内容之一。因此, 化妆品中亚硝胺的监测也成为化妆品工业中一个令人关注

的主要问题。

我国化妆品卫生规范、欧盟化妆品法规 (EC1223/2009) 及东盟化妆品法规中均明确规定亚硝胺类化合物为化妆品组分中禁用物质, 美国食品药品监督管理局颁布的化妆品手册 (Cosmetic Handbook) 和加拿大卫生部颁布的化妆品成分热点清单 (Cosmetic Ingredient Hotlist) 中也规定亚硝胺类化合物为化妆品禁用组分。

本文采用岛津 GCMS-TQ8030 测定化妆品中的亚硝胺, 具有抗干扰能力强、准确、灵敏度高等优点, 能够有效的监控化妆品中亚硝胺含量。

实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津 GCMS-TQ8030

试剂: 甲醇 (色谱纯)、水 (超纯水)、二氯甲烷 (色谱纯)

1.2 分析条件

色谱柱: WONDACAP WAX(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) (日本 GL 公司)

进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

1.3 样品前处理

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _130 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)
-30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _230 $^{\circ}\text{C}$ (12 min)

线速度: 36.3 cm/sec (恒线速度方式)

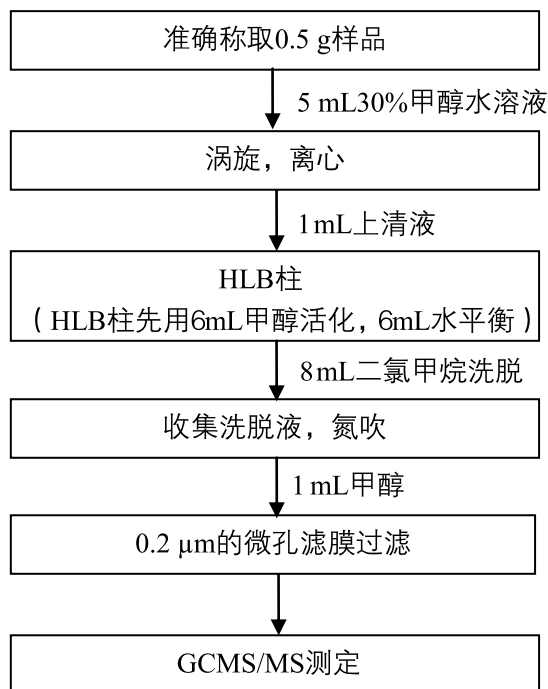
分流比: 20:1

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

测定模式: MRM (见表 1)

色谱质谱接口温度: 240 $^{\circ}\text{C}$

采集模式: MRM



结果讨论

2.1 标准谱图

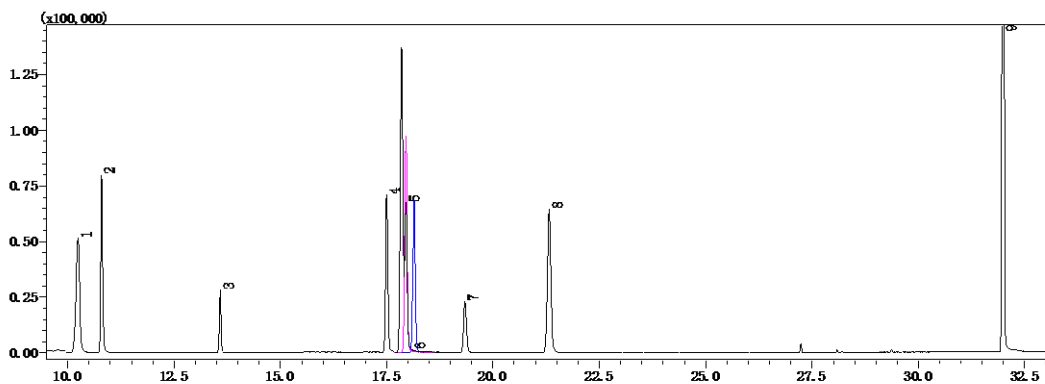


图 1 9 种亚硝胺的 TIC 图 (c=0.5 mg/L)

表 1 9 种亚硝胺定量离子和参考离子

No.	化学名称	英文名称	CAS号	保留时间 (min)	目标离子对 (m/z)	碰撞能量 CE	参考离子对 (m/z)	碰撞能量 CE
1	N-亚硝基甲基乙基胺	N-nitrosodiethylamine	10595-95-6	10.251	88.00>71.00	5	88>73	7
2	N-亚硝基二乙胺	N-nitrosodiethylamine	55-18-5	10.810	102.00>85.00	5	102>56	13
3	N-亚硝基二丙基胺	N-nitrosodipropylamine	621-64-7	13.602	130.00>113.00	3	130>88	5
4	N-亚硝基二丁基胺	N-nitrosodibutylamine	924-16-3	17.513	84.00>56.00	17	84>57	7
5	N-亚硝基N-乙基苯胺	N-Ethyl-N-nitrosoaniline	612-64-6	17.970	121.00>106.00	10	121>77	30
6	N-亚硝基哌啶	N-nitrosopiperidine	100-75-4	18.163	114.00>84.00	9	114>97	10
7	N-亚硝基吡咯烷	Nitrosopyrrolidine	930-55-2	19.372	100.00>55.00	10	100>68	11
8	N-亚硝基吗啉	N-nitrosomorpholine	59-89-2	21.360	116.00>86.00	5	116>56	13
9	N-亚硝基二苯基胺	N-Nitrosodiphenylamine	86-30-6	31.997	169.00>168.00	13	169>66	23

2.2 标准曲线

配制浓度分别为 10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的亚硝胺混合标准溶液，取 1 μL 标准溶液进样，以 MRM 方式采集，各组分监测离子对见表 1，各组分标准曲线图 2 所示。

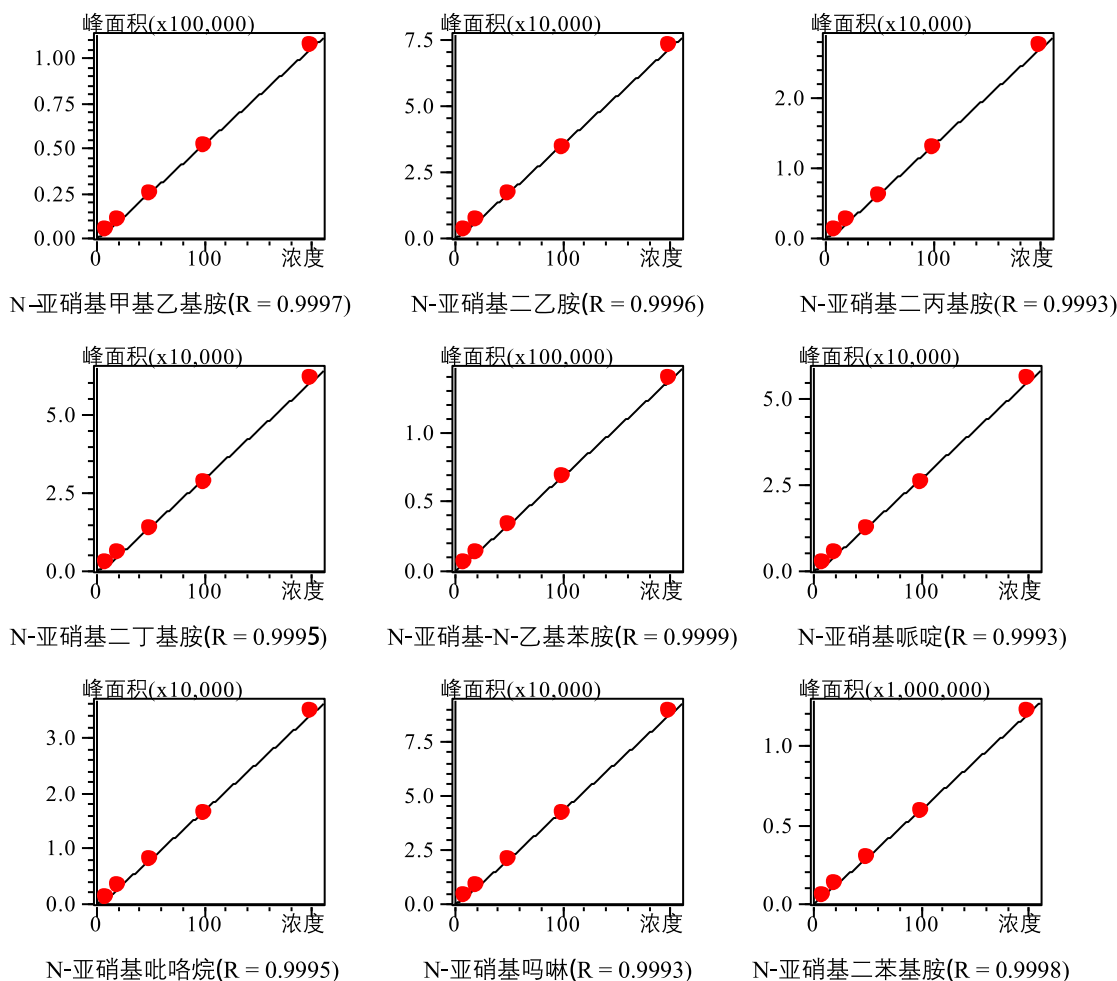


图2 9种亚硝胺标准曲线

2.3 精密度实验

10 $\mu\text{g/L}$ 亚硝胺混合标准溶液连续 5 次进样，考察方法的重复性，测定结果见表 2。

表2 峰面积重复性结果(n=5)

化合物名称	面积1	面积2	面积3	面积4	面积5	平均值	RSD(%)	LOD($\mu\text{g/kg}$)
N-亚硝基甲基乙基胺	3893	3750	4016	3907	3889	3891	2.43	2.5
N-亚硝基二乙胺	2875	2970	2911	2876	2905	2907	1.33	0.7
N-亚硝基二丙基胺	1143	1136	1077	1067	1022	1092	4.65	2.5
N-亚硝基二丁基胺	2727	2656	2390	2601	2543	2583	2.20	1.8
N-亚硝基-N-乙基苯胺	6153	6044	5570	5912	6037	5943	3.79	0.4
N-亚硝基哌啶	1991	1888	1922	1803	1854	1892	3.75	2.6
N-亚硝基吡咯烷	1148	1071	1087	1136	1061	1101	3.56	2.8
N-亚硝基吗啉	3689	3707	3599	3616	3607	3644	1.38	1.4
N-亚硝基二苯基胺	61784	57121	56565	55823	55635	57386	4.41	0.1

2.4 回收率实验

平行取 3 份空白样品，分别往其中 2 份样品添加适量亚硝胺混合标准溶液，添加浓度分别为 0.1 mg/kg，按上述步骤进行前处理，取 1 μ L 进样并用 GC-MS/MS 进行测试，考察方法回收率，测定结果见表 3。

表3 添加回收结果

化 合 物 名 称	空白值 (mg/kg)	测试值1 (mg/kg)	测试值2 (mg/kg)	平均测试值 (mg/kg)	添加量 (mg/kg)	平均回收率 (%)
N-亚硝基甲基乙基胺		0.0872	0.0842	0.0857	0.1000	85.7
N-亚硝基二乙胺	-	0.0962	0.0935	0.0948	0.1000	94.8
N-亚硝基二丙基胺	-	0.1070	0.1062	0.1066	0.1000	106.6
N-亚硝基二丁基胺	-	0.1161	0.1085	0.1123	0.1000	112.3
N-亚硝基-N-乙基苯胺	-	0.1179	0.1184	0.1181	0.1000	118.1
N-亚硝基哌啶	0.0402	0.1524	0.1439	0.1481	0.1000	108.0
N-亚硝基吡咯烷	-	0.1069	0.1091	0.1080	0.1000	108.0
N-亚硝基吗啉	-	0.0861	0.0887	0.0874	0.1000	87.4
N-亚硝基二苯基胺	0.0073	0.1136	0.1063	0.1100	0.1000	102.7

2.5 检出限

根据 10 μ g/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算 9 种亚硝胺的检出限，计算结果如表 2 所示。

2.6 样品测试结果

取 0.5 g 样品，按照上述条件进行前处理，并用 GC-MS/MS 进行测试，得到样品的色谱图及测试结果如下：

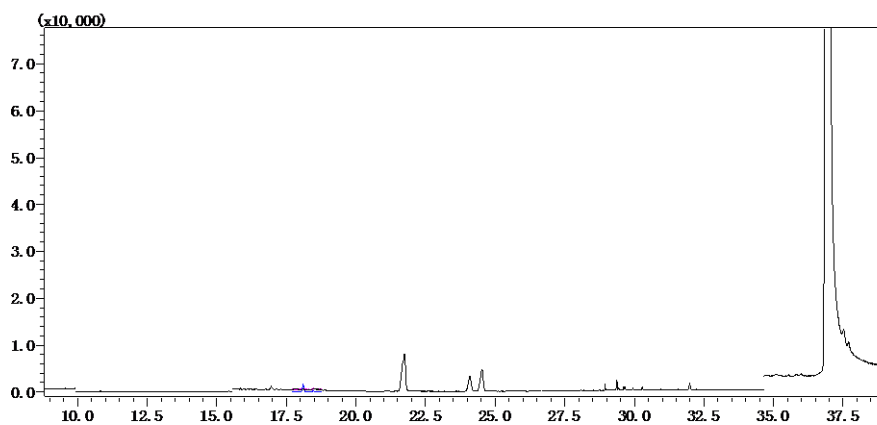


图3 样品 TIC 图

表4 样品测试结果

No.	组分名称	保留时间(min)	含量 (mg/kg)
1	N-亚硝基甲基乙基胺	10.251	N.D
2	N-亚硝基二乙胺	10.810	N.D
3	N-亚硝基二丙基胺	13.602	N.D
4	N-亚硝基二丁基胺	17.513	N.D
5	N-亚硝基-N-乙基苯胺	17.970	N.D
6	N-亚硝基哌啶	18.163	0.0629
7	N-亚硝基吡咯烷	19.372	N.D
8	N-亚硝基吗啉	21.360	N.D
9	N-亚硝基二苯基胺	31.997	0.0072

注：N.D为未检出

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪检测化妆品中 9 种亚硝胺，在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法回收率在 85.7 ~ 118.1 % 之间，10 $\mu\text{g/L}$ 亚硝胺混合标准溶液连续测定 5 次，峰面积的相对标准偏差均小于 5.0 %，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测化妆品中的亚硝胺含量。