

GCMS 法测定化妆品中丙烯酸乙酯等 40 种香料组分含量

GCMSMS-254

摘要： 本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX，建立了化妆品中 40 种香料组分的测定方法。结果表明，在 0.5 ~ 10 mg/L 浓度范围内各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 0.5 mg/L 的混合标准溶液，连续进样 6 次，各组分峰面积与内标物峰面积比的相对标准偏差均小于 5.0%。对空白样品进行加标回收率测试，加标浓度为 10 mg/kg，加标回收率在 89 ~ 111% 之间，均能满足日常检测的要求。

关键词： 三重四极杆气质联用仪 化妆品 香料组分

随着国民经济水平的提高，化妆品已成为人们日常生活的必需品，人们花费在化妆品上的费用所占比重逐渐增大。与此同时，由于化妆品的使用而引起的过敏反应也逐渐增加，而香料是引起化妆品过敏最常见的成分。据统计，化妆品过敏中至少有 35% 是由香料引起的。因此，必须从安全性的角度认真分析香料，建立检测方法和使用目录清单，制订标注规定，进行安全评估，达到加强监管，防止过敏事件发生，维护消费者使用安全的目的。

欧盟化妆品法规 (EC1223-2009-EU Cosmetics Regulation-In Force)，于 2013 年部分开始正式实施。在化妆品中禁用的香料方面，对国际化的香料组织 (IFRA) 提出的禁用名单欧盟几乎全部接收。对化妆品中香精致敏原 (香料)，在驻留型化妆品中含量

$\geq 0.001\%$ ，在冲洗型化妆品中含量 $\geq 0.01\%$ 时，要求 26 种香精致敏原 (香料) 必须在化妆品标签上予以标注。

我国《化妆品安全技术规范》中对禁用香料未单独列表，但与欧盟化妆品法规中的禁用香料大体一致。

目前化妆品中香料的检测较多采用气质联用技术和高效液相色谱法。本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX，建立了 40 种香料组分的检测方法。采用 Q3SIM 采集模式，具有灵敏度高，抗污染能力强的优点，应对更为复杂的化妆品样品，若出现阳性结果，可使用 MRM 数据采集模式进行定性确认，有效地避免假阳性样品的发生，能准确的测定化妆品中 40 种香料组分的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

色谱柱：DB-Wax, 30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μ m

柱温程序：40 $^{\circ}$ C (2 min) _5 $^{\circ}$ C /min_240 $^{\circ}$ C (18 min)

进样方式：分流，分流比：10:1

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}$ C

载气控制方式：恒线速度，51 cm/sec

采集模式：Q3SIM 模式，各组分选择离子见表 1。

离子源温度：230 $^{\circ}$ C

■ 样品前处理

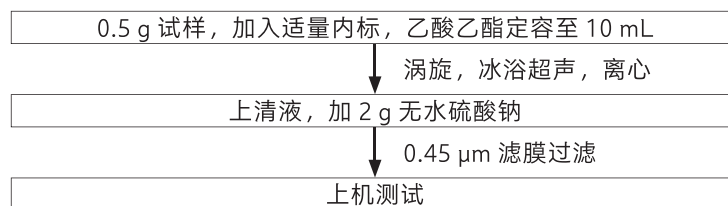


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准色谱图

40 种香料组分标准溶液色谱图如图 1 所示，各组分相关信息见表 1。

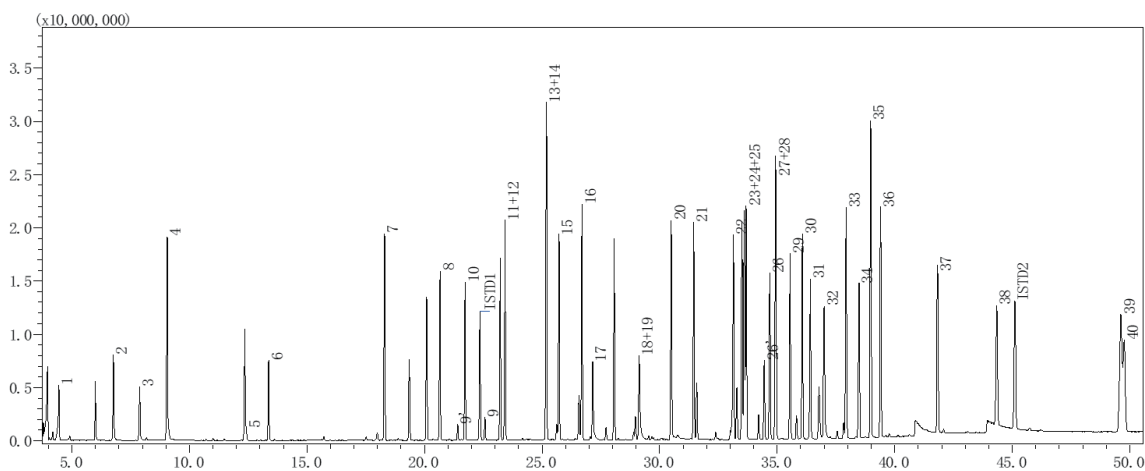


图 2 40 种香料组分标准溶液色谱图

表 1 40 种香料组分信息

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	特征离子 (m/z)	推荐内标
1	丙烯酸乙酯	140-88-5	4.616	55 99 73	1
2	反式-2-丁烯酸甲基酯	623-43-8	7.261	69 85 100	1
3	5-甲基-2,3-己烷二酮	13706-86-0	8.446	57 43 85	1
4	苧烯	5989-27-5	9.554	93 121 136	1
5	反式-2-庚烯醛	18829-55-5	13.120	55 83 70	1
6	烯丙基芥子油	57-06-7	14.273	99 72 100	1
7	芳樟醇	78-70-6	18.955	71 93 121	1
8	2-辛炔酸甲酯	111-12-6	21.500	95 123 111	1
9	*柠檬醛-1	5392-40-5	22.222	69 94 109	1

10	二甲基柠康酸酯	617-54-9	22.643	127	99	59	1
11	*柠檬醛-2	5392-40-5	23.394	69	84	137	1
12	马来酸二乙酯	141-05-9	24.093	99	127	100	1
13	香茅醇	106-22-9	24.102	69	95	123	1
14	香叶醇	106-24-1	25.896	69	93	81	1
15	α -异甲基紫罗兰酮	127-51-5	25.935	135	107	150	1
16	苯甲醇	100-51-6	26.679	79	108	107	1
17	苜基氰	140-29-4	27.804	117	90	116	1
18	羟基香茅醛	107-75-5	27.943	59	71	96	1
19	肉桂醛	104-55-2	30.014	131	132	103	1
20	丁苯基甲基丙醛	80-54-6	30.023	189	147	204	1
21	4-苯基-3-丁烯-2-酮	122-57-6	31.502	131	145	146	1
22	丁香酚	97-53-0	32.457	164	131	103	1
23	戊基肉桂醛	122-40-7	34.026	129	117	145	1
24	茴香醇	105-13-5	34.513	138	109	121	1
25	肉桂醇	104-54-1	34.599	92	134	115	1
26	4-叔丁基苯酚	98-54-4	34.697	135	107	150	1
27	*金合欢醇-1	4602-84-0	35.184	69	81	41	1
28	异丁香酚	97-54-1	35.730	164	131	137	1
29	*金合欢醇-2	4602-84-0	35.665	136	161	179	1
30	己基肉桂醛	101-86-0	35.812	129	117	216	1
31	对羟基苯甲醚	150-76-5	36.673	109	124	81	1
32	乙氧基苯酚	622-62-8	37.148	110	138	109	2
33	香豆素	91-64-5	37.567	146	118	90	2
34	新铃兰醛	31906-04-4	37.858	136	107	192	2
35	戊基肉桂醇	101-85-9	38.815	133	115	148	2
36	葵子麝香	83-66-9	39.499	253	268	223	2
37	二苯胺	122-39-4	40.083	169	167	141	2
38	苯甲酸苄酯	120-51-4	40.419	105	194	212	2
39	水杨酸苄酯	118-58-1	42.926	91	228	92	2
40	7-甲氧基香豆素	531-59-9	46.017	176	133	148	2
41	肉桂酸苄酯	103-41-3	51.945	192	193	238	2
42	7-乙氧基-4-甲基香豆素	87-05-8	52.281	148	204	176	2
内标1	1,4-二溴苯 (内标)	106-37-6	23.318	236	234	155	/
内标2	4,4-二溴苯 (内标)	92-86-4	46.736	312	152	310	/

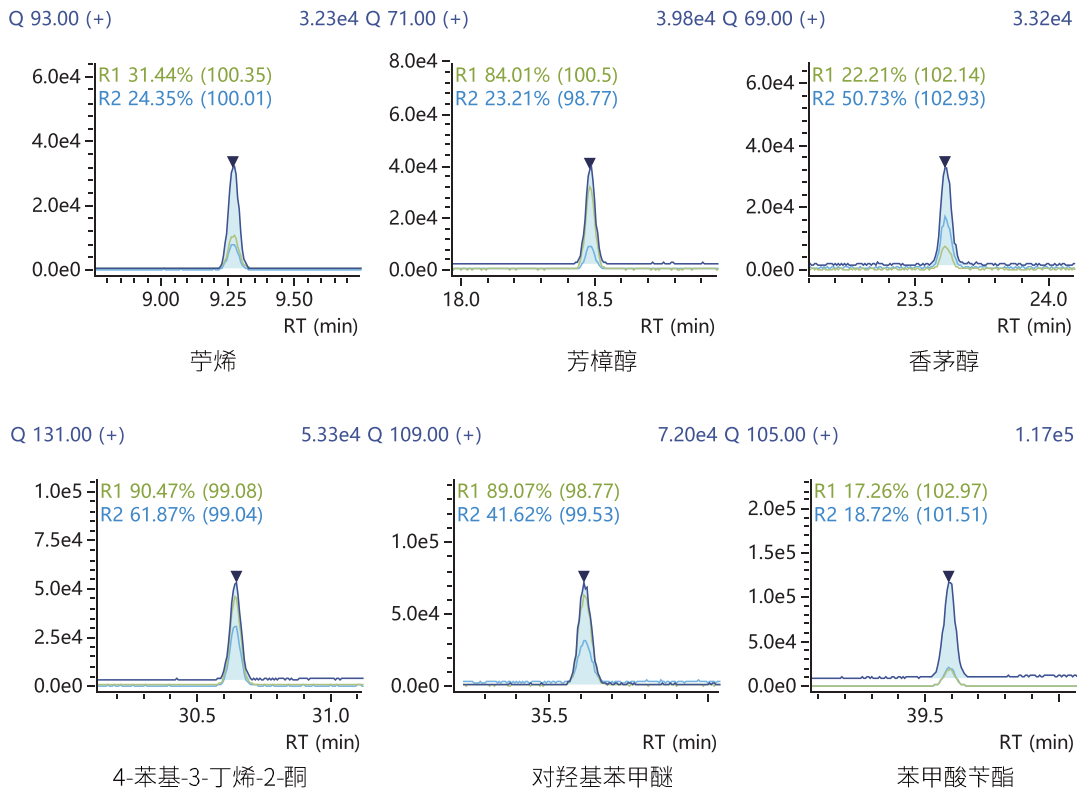
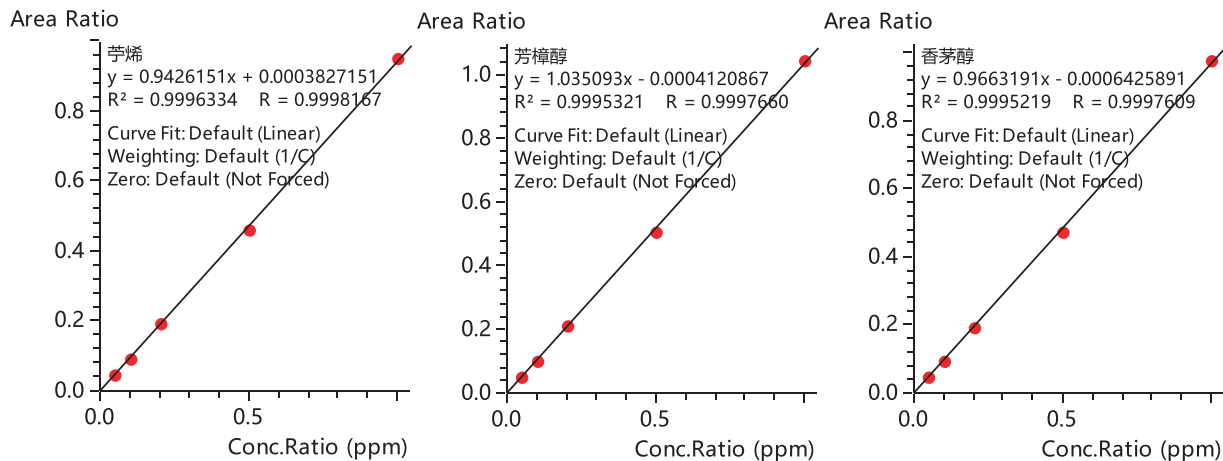


图3 部分化合物的质量色谱图 (0.5 mg/L)

3.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10 mg/L 的香料混合标准溶液 (内标 1,4-二溴苯、4,4-二溴苯浓度分别为 10 mg/L)。以浓度比作为横坐标, 峰面积比作为纵坐标, 绘制标准曲线, 部分香料组分标准曲线如图 4 所示, 各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。



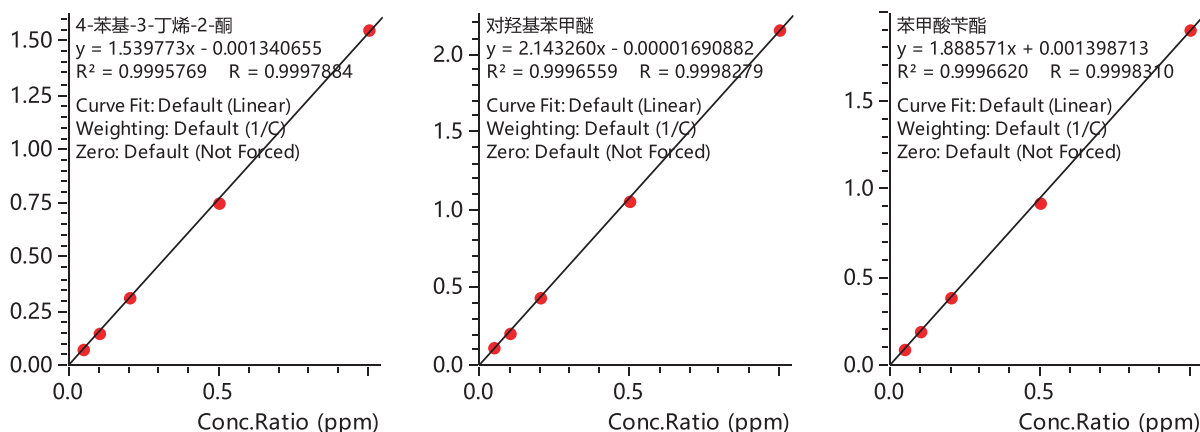


图 4 部分化合物的标准曲线

表 2 各组分标准曲线相关系数、检出限、回收率及重复性 (n=6)

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (mg/kg)	回收率 (%)					RSD (%)
				液态类	膏霜乳液类	粉类	香水类	蜡基类	
1	丙烯酸乙酯	0.9998	1.0	95.1	91.8	93.6	92.2	102.6	1.5
2	反式-2-丁烯酸甲基酯	0.9998	3.0	97.4	95.9	94.5	94.1	96.5	1.4
3	5-甲基-2,3-己烷二酮	0.9998	3.0	95.7	95.1	93.0	94.2	98.0	2.4
4	苧烯	0.9998	3.0	97.6	95.4	93.2	93.3	90.7	1.3
5	反式-2-庚烯醛	0.9997	3.0	97.4	94.7	94.3	96.2	96.5	1.4
6	烯丙基芥子油	0.9998	1.0	97.9	93.5	93.4	92.8	93.8	1.1
7	芳樟醇	0.9998	3.0	101.9	98.1	96.8	96.7	94.6	1.4
8	2-辛酸酸甲酯	0.9998	3.0	100.3	94.6	94.1	93.5	97.5	1.0
9	*柠檬醛	0.9998	3.0	99.2	96.4	93.8	95.6	89.2	3.6
10	二甲基柠檬酸酯	0.9998	3.0	98.0	94.9	94.9	94.3	95.5	0.6
11	马来酸二乙酯	0.9998	1.0	96.2	96.2	96.7	97.0	97.6	1.0
12	香茅醇	0.9998	3.0	101.3	101.5	95.7	95.9	94.7	2.4
13	香叶醇	0.9999	3.0	100.3	94.1	94.6	96.1	96.1	3.4
14	α -异甲基紫罗兰酮	0.9998	3.0	100.0	94.8	94.4	94.1	93.4	1.2
15	苯甲醇	0.9997	3.0	98.3	94.5	92.3	93.0	89.2	1.2
16	苜基氰	0.9998	3.0	99.1	96.8	95.5	95.9	95.4	3.4
17	羟基香茅醛	0.9998	3.0	94.2	96.3	95.3	93.4	92.4	5.0
18	肉桂醛	0.9998	3.0	98.8	96.0	94.8	95.4	95.3	1.4
19	丁苯基甲基丙醛	0.9998	3.0	101.6	98.6	96.5	95.9	94.3	2.0
20	4-叔基-3-丁烯-2-酮	0.9998	1.0	100.4	97.2	95.4	96.1	94.6	1.8
21	丁香酚	0.9998	3.0	100.8	96.5	96.8	97.8	98.2	1.1
22	戊基肉桂醛	0.9998	3.0	105.2	100.2	97.5	95.8	95.1	2.6
23	茴香醇	0.9999	3.0	101.0	98.6	96.0	96.1	91.7	2.1

24	肉桂醇	0.9995	3.0	103.6	98.1	96.3	97.0	94.8	1.9
25	4-叔丁基苯酚	0.9998	3.0	103.8	98.5	97.0	96.1	93.9	1.6
26	*金合欢醇	0.9998	3.0	101.6	98.0	97.6	93.3	93.3	4.5
27	异丁香酚	0.9996	3.0	102.9	99.0	98.0	96.5	96.5	3.4
28	己基肉桂醛	0.9997	3.0	102.5	98.4	98.4	98.4	98.4	3.5
29	对羟基苯甲醚	0.9998	3.0	103.5	94.5	95.3	95.7	92.5	2.5
30	乙氧基苯酚	0.9998	3.0	103.5	96.0	94.3	93.4	89.8	3.3
31	香豆素	0.9999	3.0	103.6	97.6	96.2	94.9	93.5	3.1
32	新铃兰醛	0.9993	3.0	104.6	95.9	96.9	96.2	98.1	4.4
33	戊基肉桂醇	0.9995	3.0	100.3	98.2	98.2	97.4	96.7	3.1
34	葵子麝香	0.9993	3.0	106.5	100.6	96.2	94.0	94.0	3.2
35	二苯胺	0.9998	3.0	108.6	96.7	95.5	94.2	96.5	2.4
36	苯甲酸苄酯	0.9998	1.0	110.7	100.1	100.1	95.3	96.6	2.8
37	水杨酸苄酯	0.9998	3.0	105.2	97.0	94.0	92.8	91.9	3.7
38	7-甲氧基香豆素	0.9999	3.0	108.0	95.6	95.6	95.4	94.4	3.2
39	肉桂酸苄酯	0.9997	3.0	106.5	97.0	91.2	95.5	95.5	2.5
40	7-乙氧基-4-甲基香豆素	0.9999	3.0	107.7	94.1	91.1	93.8	93.4	2.9

注：“*”表示柠檬醛和金合欢醇有异构体，需将异构体合并计算得到其含量。

3.3 重复性测试

取浓度为 0.5 mg/L 的标准混合溶液连续测定 6 次，考察仪器重复性，重复性结果见表 2。

3.4 检出限

40 种香料组分的响应不完全一致，因此，检出限设定以 40 种组分在五种基质里的信噪比作为依据，以能满足所有基质加标溶液的信噪比大于 3 时对应的浓度作为检出限，各组分的检出限详见表 2。

3.5 加标回收结果及实际样品测试结果

准确称取 6 份 0.5 g 化妆品（液态水基类、膏霜乳液类、粉类、香水类、蜡基类）空白样品，往样品中添加适量的香料混合标准溶液，添加浓度为 10 mg/kg，按上述前处理步骤进行处理，取 1 μ L 进样，考察方法的回收率，加标回收结果如表 2 所示。用该方法用于某品牌化妆水的检测，此样品未检出上述 40 种香料组分，样品色谱图见图 5。

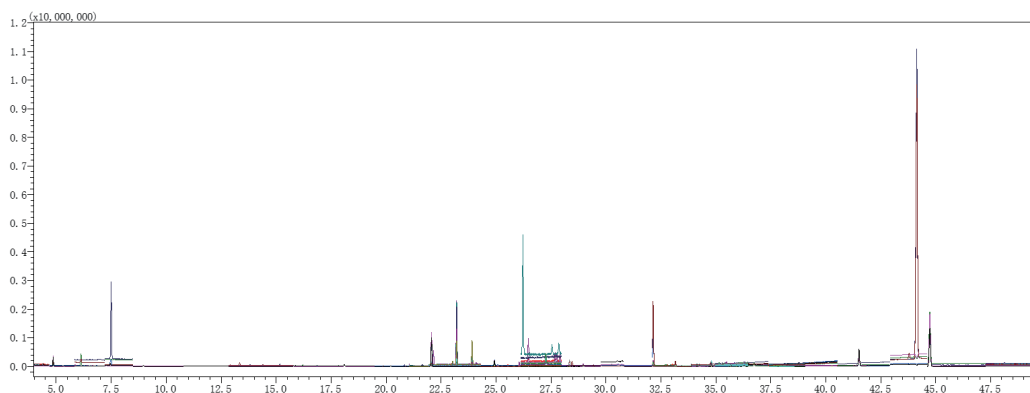


图 5 某品牌化妆水实际样品色谱图

3.6 检测结果复核确认

若检出结果存在不确定因素,实验室可根据自身条件和需求采用 GC-MS/MS 方法 (MRM 采集模式) 进行确认,具体分析条件如 1.2 所示,丙烯酸乙酯等 40 种香料组分 MRM 信息见表 3。该 40 种香料组分 MRM 色谱图见图 6。

表 3 40 种香料组分 MRM 信息

No.	化合物名称	特征离子对 (m/z)	碰撞能量	特征离子对 (m/z)	碰撞能量	特征离子对 (m/z)	碰撞能量
1	丙烯酸乙酯	99.00>53.10	19	99.00>71.10	16	99.00>81.10	16
2	反式-2-丁烯酸甲基酯	69.00>66.90	40	85.00>53.00	16	69.00>67.00	40
3	5-甲基-2,3-己烷二酮	85.00>57.10	16	57.00>55.00	16	85.00>55.00	22
4	苧烯	93.00>77.10	16	93.00>51.00	25	93.00>91.10	16
5	反式-2-庚烯醛	83.00>55.10	16	70.00>55.00	19	83.00>53.00	16
6	烯丙基芥子油	99.00>71.00	16	99.00>54.10	19	99.00>67.10	16
7	芳樟醇	93.00>77.10	16	93.00>51.00	25	93.00>91.10	16
8	2-辛炔酸甲酯	95.00>55.10	16	95.00>67.10	16	123.00>55.10	16
9	柠檬醛-1	94.00>79.10	16	94.00>77.10	22	94.00>51.10	28
10	二甲基柠康酸酯	127.00>59.00	16	127.00>99.10	16	127.00>69.00	16
11	柠檬醛-2	84.00>55.10	16	69.00>53.10	16	84.00>53.10	19
12	马来酸二乙酯	99.00>71.00	16	127.00>99.00	16	127.00>71.10	16
13	香茅醇	95.00>55.10	16	95.00>67.10	16	95.00>53.10	19
14	香叶醇	93.00>77.10	16	93.00>51.00	25	93.00>91.10	16
15	α -异甲基紫罗兰酮	135.00>91.10	16	135.00>79.10	16	150.00>91.10	19
16	苯甲醇	108.00>79.10	16	79.00>77.10	16	79.00>51.10	19
17	苜基氰	117.00>90.10	16	90.00>63.00	22	117.00>64.10	25
18	羟基香茅醛	71.00>53.10	16	59.00>57.00	19	71.00>55.00	28
19	肉桂醛	131.00>77.00	25	131.00>103.10	16	132.00>103.10	19
20	丁苯基甲基丙醛	189.00>131.10	16	189.00>91.10	19	147.00>117.10	19
21	4-苯基-3-丁烯-2-酮	145.00>115.10	22	146.00>103.10	19	145.00>91.10	25
22	丁香酚	164.00>103.10	22	164.00>77.10	28	164.00>149.10	16
23	戊基肉桂醛	117.00>91.10	19	117.00>115.10	16	129.00>127.10	19
24	茴香醇	109.00>77.00	16	138.00>109.10	16	109.00>94.10	16
25	肉桂醇	134.00>91.10	19	92.00>65.10	25	134.00>78.00	16
26	4-叔丁基苯酚	135.00>107.10	16	107.00>77.00	16	135.00>77.10	25
27	金合欢醇-1	81.00>79.10	16	81.00>53.10	16	81.00>77.10	19
28	异丁香酚	164.00>149.10	16	164.00>77.10	28	164.00>55.00	19
29	金合欢醇-2	136.00>93.10	16	136.00>121.10	16	136.00>77.00	25
30	己基肉桂醛	129.00>127.10	19	216.00>129.10	16	129.00>77.10	28
31	对羟基苯甲醚	124.00>109.00	16	109.00>81.10	16	124.00>81.10	19

32	乙氧基苯酚	138.00>110.10	16	110.00>81.10	19	110.00>53.10	22
33	香豆素	146.00>118.10	16	118.00>89.10	19	146.00>90.10	22
34	新铃兰醛	136.00>79.10	16	136.00>77.10	25	136.00>105.10	16
35	戊基肉桂醇	133.00>55.00	16	133.00>115.10	16	148.00>91.10	19
36	葵子麝香	253.00>91.10	25	253.00>106.10	16	253.00>79.10	19
37	二苯胺	169.00>167.10	22	169.00>66.10	22	167.00>139.10	25
38	苯甲酸苄酯	105.00>77.10	16	105.00>51.10	28	105.00>95.10	16
39	水杨酸苄酯	91.00>65.10	19	91.00>63.00	22	91.00>51.00	25
40	7-甲氧基香豆素	176.00>133.00	19	176.00>148.10	16	133.00>77.10	16
41	肉桂酸苄酯	193.00>115.10	16	193.00>178.10	16	192.00>189.10	31
42	7-乙氧基-4-甲基香豆素	204.00>148.10	16	148.00>91.10	25	148.00>119.10	19

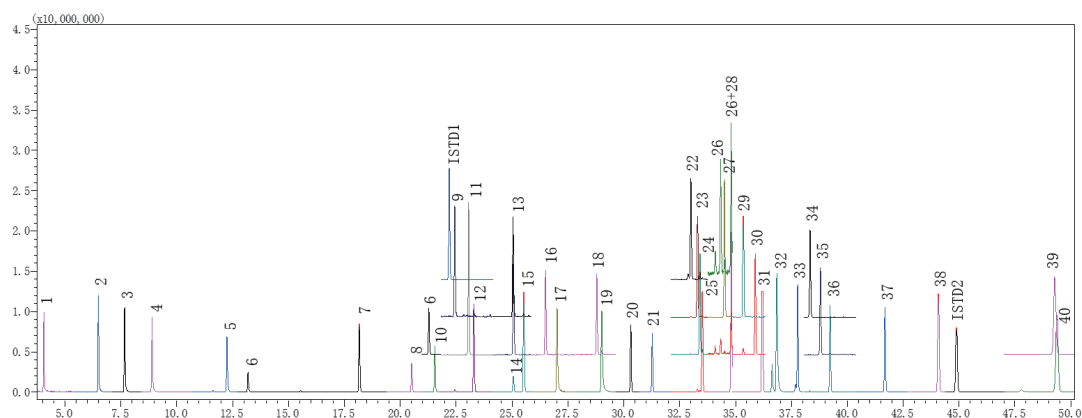


图 6 40 种香料组分标准溶液 MRM 色谱图 (20 mg/L)

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪，建立了化妆品中 40 种香料组分的测定方法。在 0.5 ~ 10 mg/L 浓度范围内目标化合物各组分标准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.999 以上，取浓度为 0.5 mg/L 的 40 种香料混合标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积与内标组分峰面积比的相对标准偏差均小于 5.0%，仪器精密度良好。对空白样品进行加标回收率测试，加标浓度为 10 mg/kg，各组分加标回收率在 89~111% 之间。岛津三重四极杆气质联用仪完美兼容了单四极杆气质的功能，当作为单四极杆气质使用时，灵敏度无损失，在保证灵敏度的前提下，提高定性定量的准确性，可以有效地避免假阳性样品的发生，能准确测定化妆品中 40 种香料组分的含量。

岛津应用云

