

化妆品中 42 种致敏香精香料的分析

刘茜 余肿天

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

目标

本方法建立了一种分析化妆品中 42 种致敏香精香料的分析方法，方法采用 10% 甲醇-乙酸乙酯来进行提取，采用 T-SIM 扫描方式，有效的去除了基质干扰，方法有效，适用于香精香料的分析。

引言

随着社会的发展，化妆品已经从最初的非生活必需品转化为当前的生活必需品，人们对化妆品消费指数呈几何倍数增加。而化妆品的组成成份的一项重要分支即为香精香料，因此香精香料作为化妆品的一种传统普通原料，其卫生安全问题也成为我们的重点关注点。化妆品中的香精香料多种多样，而天然香精有清洁及杀菌作用，但由于其种类复杂，所以其对人体的安全性也存在差异。在人体香精香料皮肤过敏性试验中，有大部分人对之产生过敏现象。目前有些香料可以直接导致代谢系统紊乱，降低人体免疫力等，另外也有部分香料存在潜在致癌性，目前虽未被临床实验证明，但已有动物实验证明其可致畸性。致敏性芳香剂被认为可以引起皮肤病、呼吸疾病（例如哮喘、重型哮喘等）、头痛、黏膜症状。

目前已有对化妆品中中香精香料的分析 Niederer 等提出基于尺寸排阻色谱与 GC-MS 联用测定化妆品中 24 种致敏性芳香剂。对于已报道的致敏性芳香剂检测方法主要用 GC-MS 进行分析，另外国标中也有对于 19 种香精香料分析方法，本方法采用 GCMS 法测定化妆品中 42 种香精香料，方法快速简便，灵敏度高，满足对于化妆品中香精香料的分析。



仪器

仪器条件见表 1。

表 1. 仪器参数设置

仪器型号及配置	Trace 1310-ISQ SSL 进样口
色谱柱类型尺寸、S/N 号及柱温	TG-5 MS, 60 m, 0.25 mm, 0.25 μ m 柱温: 50°C (1min), 5°C /min 到 155°C (6 min), 3°C /min 到 260°C P/N: 26098-1540; S/N: 1044212
检测器类型、工作参数	ISQ: 离子源: 温度 280°C, Transfer line: 280°C 扫描方式: T-SIM
载气类型及流速	氦气, 恒流模式, 流速: 1.0 mL/min
进样方式及进样体积 (如使用顶空、吹扫捕集需增加具体参数)	进样模式: splitless, 进样口温度: 250°C; 进样体积: 1 μ L

表 2. 分析物保留时间及定性定量离子

序号	化合物	保留时间 (min)	CAS	定量离子	定性离子
1	5- 甲基 -2,3- 己二酮	9.29	13706-86-0	57	85,128
2	反式 -2- 庚烯醛	12.69	18829-55-5	55	70,83
3	反 -2- 己烯醛二甲基乙缩醛	13.46	18318-83-7	71	113,101
4	d- 柠檬烯	15.04	5989-27-5	68	93,136
5	苯甲醇	15.11	100-51-6	79	108,77
6	柠檬酸二甲酯	16.84	617-54-9	127	59,99
7	反 -2- 己烯醛二乙缩醛	16.92	67746-30-9	57	127,85
8	芳樟醇	17.06	78-70-6	71	93,55
9	苯乙腈	18.36	140-29-4	117	89,90
10	马来酸二乙酯	19.09	141-05-9	99	127,126
11	2- 辛炔酸甲酯	20.05	111-12-6	123	95,55
12	4- 甲氧基苯酚	20.5	150-76-5	109	124,81
13	柠檬醛 异构体 1	21.61	5392-40-5	69	41,84
14	香茅醇	20.83	106-22-9	69	67,81,95
15	柠檬醛 异构体 2	22.14		69	41,123
16	肉桂醛	22.31	104-55-2	131	103,77
17	4- 乙氧基苯酚	22.47	622-62-8	110	138,81
18	羟基香茅醛	22.54	107-75-5	59	71
19	肉桂醇	22.58	104-54-1	92	78,134
20	对叔丁基苯酚	22.76	98-54-4	135	107,150
21	丁香酚	24.95	97-53-0	164	103,77
22	苯亚甲基丙酮	25.02	122-57-6	146	131,103
23	二氢香豆素	26.16	119-84-6	148	120,91
24	香豆素	28.43	91-64-5	146	118,90
25	2,4- 二羟基 -3- 甲基苯甲醛	29.69	6248-20-0	151	152
26	α - 异甲基紫罗兰酮	30.08	127-51-5	135	150,107
27	铃兰醛	32.06	80-54-6	189	147,131
28	6- 甲基香豆素	33.68	92-48-8	160	132,104
29	7- 甲基香豆素	33.68	2445-83-2	160	132,104
30	假紫罗兰酮	34.38	141-10-6	69	81,124
31	二苯胺	36.15	122-39-4	169	168,167
32	甲位戊基桂醛	37.16	122-40-7	117	129,91
33	4-(4- 甲氧苯基)-3- 丁烯 -2- 酮	37.25	943-88-4	161	176,133
34	新铃兰醛	37.8	31906-04-4	79	93,136
35	7- 甲氧基香豆素	40.47	531-59-9	176	148,133
36	己基肉桂醛	41.17	101-86-0	129	91,215
37	1-(4- 甲氧苯基)-1- 戊烯 -3- 酮	41.32	104-27-8	161	133,190
38	苯甲酸苄酯	41.98	120-51-4	105	91,77
39	葵子麝香	44.72	83-66-9	253	268,223
40	水杨酸苄酯	45.92	118-58-1	91	65,228
41	7- 乙氧基 -4- 甲基香豆素	49.11	87-05-8	148	176,204
42	肉桂酸苄酯	53.30	103-41-3	91	131,192,103

工作液配制

标准溶液：称取各标准物质配制成 1000 µg/mL，逐级稀释至 0.01 µg/mL，0.02 µg/mL，0.05 µg/mL，0.1 µg/mL，0.2 µg/mL，0.5 µg/mL，1 µg/mL 标准工作液，待分析。

样品的前处理

浅色类样品：称取某样品 0.5 g，溶于 5 mL 10% 甲醇 - 乙酸乙酯溶液，超声提取 20min，取上清液过无水硫酸钠后过滤膜，上机分析。

深色类样品：称取某样品 0.5g，溶于甲醇提超声提取 20min，过 Envi-carb 石墨化碳固相萃取小柱，采用二氯甲烷洗脱，洗脱液浓缩至近干，以乙酸乙酯定溶至 5mL，上机分析。

结果与讨论

前处理条件的选择

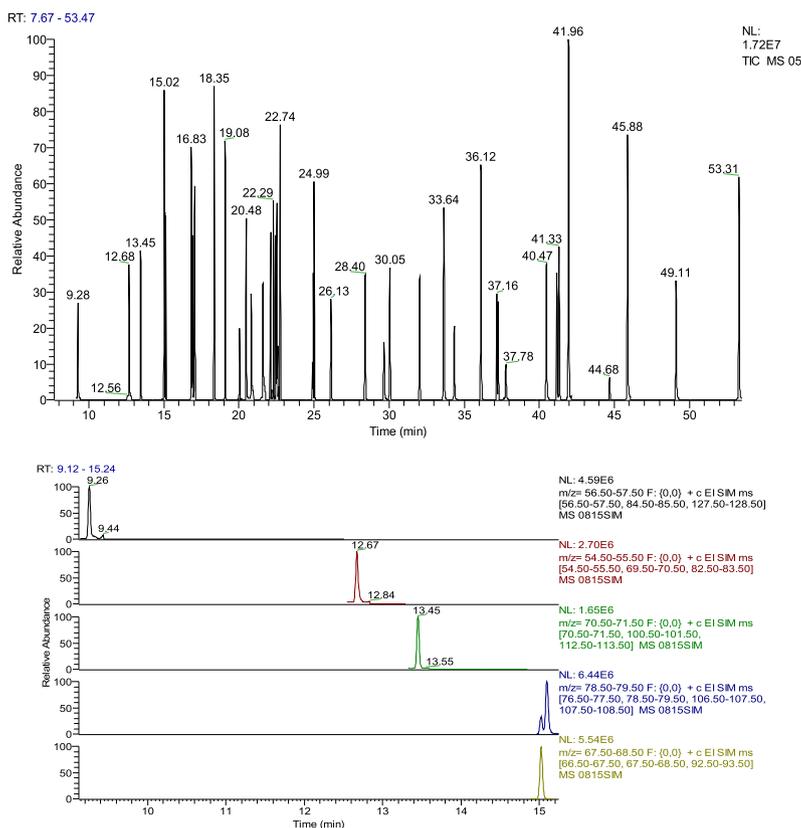
本实验选取 4 种不同溶剂提取考察方法的提取效率，分别采用甲醇、乙酸乙酯、乙腈、10% 甲醇 - 乙酸乙酯进行提取回收率的考察，由于所用色谱柱为非极性柱，当采用甲醇、乙腈做提取溶剂时需做溶剂转换，即将甲醇或乙腈吹干，再采用乙酸乙酯定溶。由于所分析目标化合物中部分为低沸点易挥发性物质，在做溶剂浓缩时提取回收率较低。而对于化妆品而言，大部分化妆品为水溶性或醇溶性，因此不易采用乙酸乙酯进行提取。最终实验结果表明，当采用 10% 甲醇乙酸乙酯时提取回收率最好。

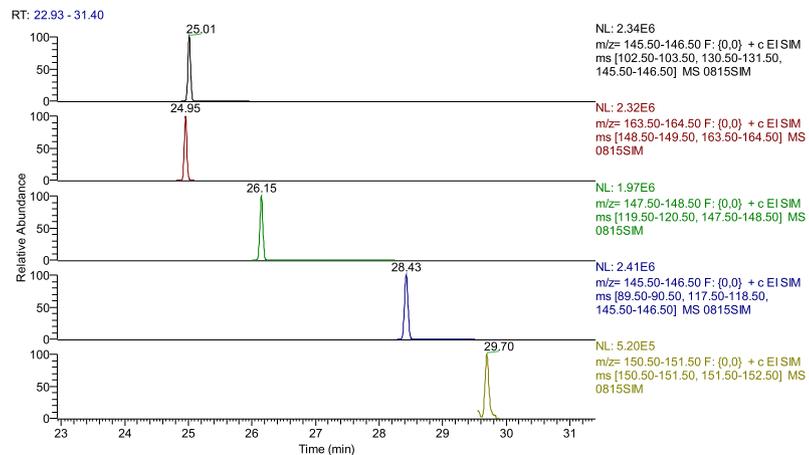
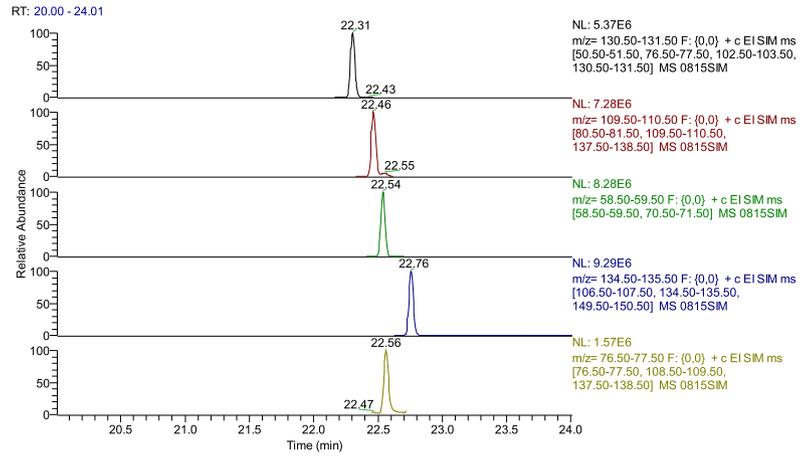
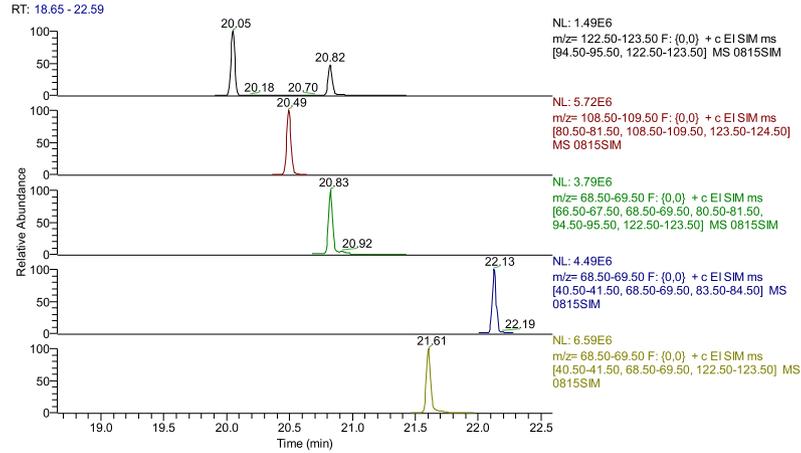
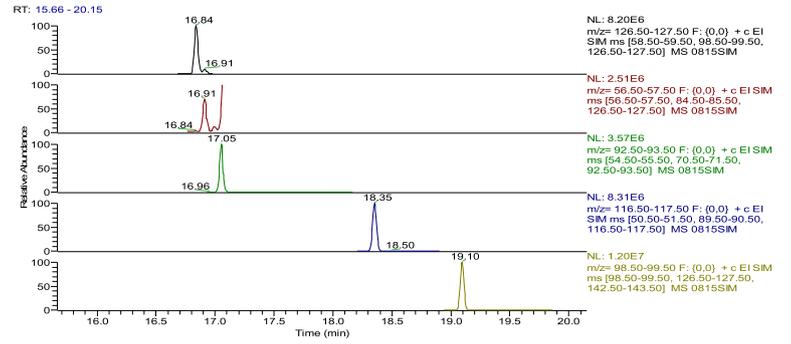
实际检测中发现，多数情况下化妆品为无色样品，此时可直接过滤膜后上机测定。对于唇膏及捷毛膏等提取后溶液颜色较深，需采用固相萃取进行净化。具体做法采用 5 mL 甲醇提取，取溶液待用。用 5 mL 甲醇润洗 Envi-carb 石墨化碳固相萃取小柱，将提取步骤得到的澄清溶液过柱，15 mL 二氯甲烷洗脱，收集所有过柱液体于鸡心瓶中。将溶液通过在 10 kPa、30 °C 条件下旋蒸至近干。加入 5mL 乙酸乙酯，将溶液过滤膜后供仪器分析。

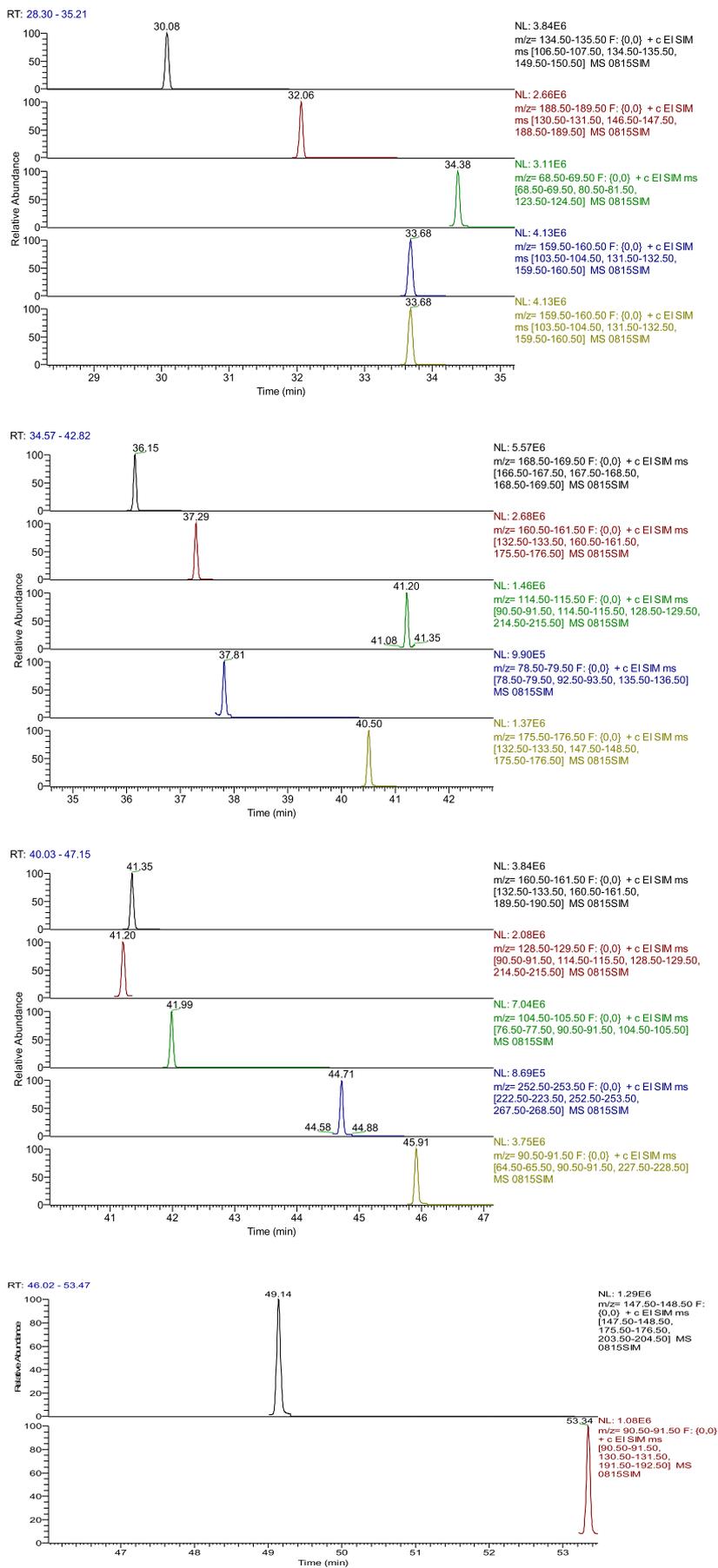
色谱条件的选择

本方法中由于目标化合物较多，因此选择 60m 色谱柱进行分离。主要选择了三种色谱柱：TG-5 (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm)，TG-1 (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm)，TG-wax (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm) 进行实验，实验结果表明，当选择 TG-5 (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm) 和 TG-1 (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm) 两种色谱柱的色谱分离能力较好，能够满足完全的基线分离，本文中选择了 TG-5 (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm) 色谱柱进行分析。

本方法采用 T-SIM 进行扫描。当分离目标化合物较多，如果选择普通 SIM 将在同一时间段输入较多离子，则在同一时间段扫描离子过多导致扫描效率降低，同时也将导致在做样品分析时干扰离子增多，而选择 T-SIM 时，在目标化合物处仅对该离子进行扫描，扫描针对性增强，去除了大部分的基质干扰，且编辑分析方法简便。如下图 1 为 42 种香精的 T-SIM 谱图，下图为单独提取定量离子谱图。





图 1. 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 42 种香精香料在 T-SIM 模式下的分离情况

标准品色谱图及样品加标色谱

香精香料为化妆品中的原料物质，因此加标样品中将含有目标物，但对于基质干扰可通过仪器方法选择合适的离子进行定量来进行去除。本方法选择某

样品测定，发现其中含有香茅醇，该化妆品其它杂质对分析目标物无干扰，如图 2 为某样品及其加标色谱图。其中上图为样品加标色谱图。

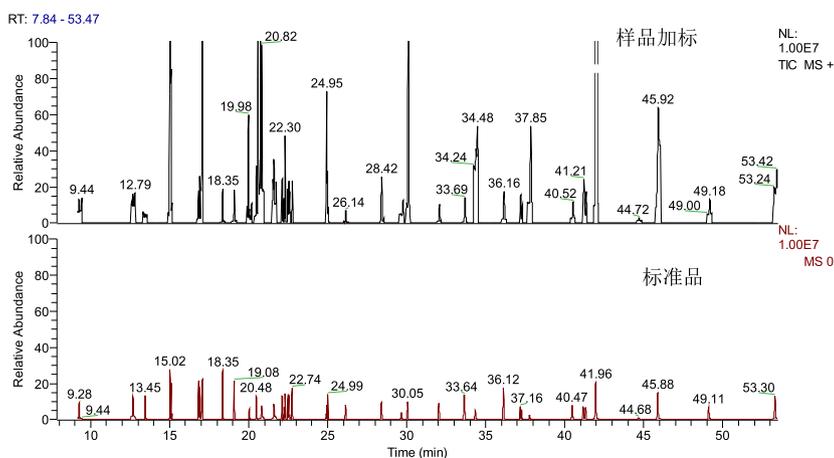


图 2. 图为加标 5.0 µg/g 浓度样品加标、标准品色谱图

线性、检出限及 RSD

配制浓度分别为：10、20、50、100、200、500、1000 µg/L 的校准溶液，采用上述方法分别进样分析，考察各组分在 10-1000 µg/L 浓度范围内的线性。实验结果表明 42 种组分在 10-1000 µg/L 线性关系良好，线性相关系数均大于 0.9935（见表 3）。

对某样品添加混合标准溶液（加标浓度为 2.5 µg/g、25 µg/g），考察 42 种香精香料的加标回收情况。实验结果表明各组分的加标回收率均在 66.3-103.2% 之间，符合日常分析检测的要求。对 2.5、25.0 µg/g 加标水平平行测定 6 次，平均 RSD 值在 3.3-9.0%，符合稳定性要求。同时以三倍信噪比计算各组分检出限，各组分仪器检出限在 0.5-20.0 µg/L（见表 3）。

表 3. 线性、检出限及 RSD 数据 (n=3)

序号	化合物	线性方程	R ²	加标 (µg/g) 回收率 /%		仪器检出限 /µg/L	方法检出限 /µg/g	RSD /%
				2.5	25			
1	5- 甲基 -2,3- 己二酮	Y=-74383.5+1.30883e+007X	0.9985	89.3	88.1	5.0	0.25	6.3
2	反式 -2- 庚烯醛	Y=-190770+1.30976e+007X	0.9954	75.6	77.3	2.0	0.1	9.0
3	反 -2- 己烯醛二甲基乙缩醛	Y=-370660+1.97632e+007X	0.9942	69.0	76.7	1.0	0.05	7.5
4	d- 柠檬烯	Y=-480115+3.14972e+007X	0.9959	88.5	84.2	1.0	0.05	3.9
5	苯甲醇	Y=47407.7+8.932e+006X	0.9991	78.5	88.3	10.0	0.5	6.0
6	柠檬酸二甲酯	Y=-1045893+6.28216e+007X	0.9950	85.0	83.0	0.5	0.25	5.8
7	反 -2- 己烯醛二乙缩醛	Y=102987+1.4144e+007X	0.9956	99.5	95.0	1.0	0.05	5.5
8	芳樟醇	Y=3670926+6.28216e+007X	0.9960	103.5	96.8	1.0	0.05	6.3
9	苯乙腈	Y=-921868+4.39807e+007X	0.9948	100.5	93.7	2.0	0.1	7.0
10	马来酸二乙酯	Y=-271012+1.21322e+007X	0.9984	94.5	87.9	0.5	0.25	6.5
11	2- 辛炔酸甲酯	Y=-260605+1.14547e+007X	0.9974	103.2	98.5	0.5	0.25	5.5
12	4- 甲氧基苯酚	Y=-801693+2.35093e+007X	0.9985	88.7	85.3	1.0	0.05	4.0
13	香茅醇	Y=-760167+1.35283e+007X	0.9956	90.6	93.2	10.0	0.5	3.8
14	柠檬醛 异构体 1	Y=-390969+1.48874e+007X	0.9973	74.3	72.0	10.0	0.5	2.5
15	柠檬醛 异构体 2	Y=-1632665+5.17645e+007X	0.9889	80.0	78.9	10.0	0.5	6.9

序号	化合物	线性方程	R ²	加标 (μg/g) 回收率 /%		仪器检出限 /μg/L	方法检出限 /μg/g	RSD /%
				2.5	25			
16	肉桂醛	Y=-143313+1.09516e+007X	0.9995	66.3	70.5	5.0	0.25	5.4
17	4-乙氧基苯酚	Y=-154318+9.72593e+006X	0.9992	79.0	77.5	5.0	0.25	3.9
18	羟基香茅醛	Y=637215+1.16947e+007X	0.9981	93.0	90.5	2.0	0.1	5.5
19	肉桂醇	Y=-5172.18+65586.8X	0.9941	79.8	93.5	20.0	1.0	7.3
20	丁香酚	Y=-143219+6.61859e+006X	0.9979	90.4	85.6	10.0	0.5	5.3
21	对叔丁基苯酚	Y=-64551.3+1.12839e+007X	0.9957	87.6	82.5	2.0	0.1	6.4
22	苯亚甲基丙酮	Y=778.733+4.33245e+006X	0.9972	90.5	85.9	10.0	0.5	4.9
23	二氢香豆素	Y=-411459+1.98128e+007X	0.9984	88.5	90.4	1.0	0.05	5.5
24	香豆素	Y=-449399+2.04355e+007X	0.9988	79.4	100.2	5.0	0.25	7.2
25	2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛	Y=-657455+1.78229e+007X	0.9935	95.7	89.3	5.0	0.25	4.5
26	α-异甲基紫罗兰酮	Y=-686504+2.46366e+007X	0.9951	88.5	87.0	2.0	0.1	8.0
27	铃兰醛	Y=-616242+2.2098e+007X	0.9950	90.6	84.5	1.0	0.05	6.5
28	6-甲基香豆素	Y=-11766954+4.35723e+007X	0.9972	79.6	88.3	1.0	0.05	5.2
29	7-甲基香豆素					1.0	0.05	6.4
30	假紫罗兰酮	Y=-730963+1.84318e+007X	0.9975	85.7	90.3	2.0	0.1	5.4
31	二苯胺	Y=-469297+1.81589e+007X	0.9949	85.4	83.0	1.0	0.05	5.0
32	4-(4-甲氧苯基)-3-丁烯-2-酮	Y=-18263.8+1.68675e+006X	0.9959	79.5	87.6	20.0	1.0	3.7
33	新铃兰醛	Y=-221499+6.8723e+006X	0.9981	87.3	88.0	5.0	0.25	4.6
34	7-甲氧基香豆素	Y=-475155+1.86956e+007X	0.9961	86.3	80.5	1.0	0.05	5.9
35	己基肉桂醛	Y=17428.1+1.87888e+006X	0.9960	78.5	93.0	10.0	0.5	5.2
36	甲位戊基桂醛	Y=-560137+1.57204e+007X	0.9969	90.3	88.9	10.0	0.5	3.9
37	1-(4-甲氧苯基)-1-戊烯-3-酮	Y=-5139.6+3.27742e+006X	0.9992	90.4	87.4	1.0	0.05	3.3
38	苯甲酸苄酯	Y=-1254063+7.19641e+007X	0.9988	96.5	88.4	0.5	0.25	3.5
39	葵子麝香	Y=-175171+5.84205e+006X	0.9993	84.4	83.2	3.0	0.15	4.8
40	水杨酸苄酯	Y=-2030768+8.90893e+007X	0.9989	94.5	97.2	1.0	0.05	6.5
41	7-乙氧基-4-甲基香豆素	Y=-815836+3.13812e+007X	0.9959	90.6	95.3	1.0	0.05	6.3
42	肉桂酸苄酯	Y=-1005245+3.92875e+007X	0.9964	89.6	82.7	5.0	0.25	3.9

总结

本实验采用赛默飞世尔科技 Trace 1310 ISQ 质谱检测器分析化妆品中的 42 种香精香料，样品采用 10% 甲醇 - 乙酸乙酯进行提取，方法准确，灵敏度高，满足检测要求。

参考文献

- [1] Qing Lv, Qing Zhang, Wentan Li, etc, Determination of 48 fragrance allergens in toys using GC with ion trap MS/MS .2013,00 (00): 1-16.
- [2] 李海玉, 白桦, 吕庆等, 布绒玩具中致敏性芳香物质的快速筛查方法研究. 分析化学 2013, (41):XX-XX

赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC