

文章编号: 1001-5914(2007)05-0358-02

化妆品中黄樟素和 6-甲基香豆素的气相色谱-质谱测定法

王星, 蔡天培, 王超, 肖海清, 张帆, 刘柳

摘要: 目的 研究建立用气相色谱-质谱联用法测定化妆品中黄樟素、6-甲基香豆素的方法。方法 样品用甲醇提取, 超声后定容, 脱水, 经 0.45 μm 滤膜过滤, 用 GC-MS 法定性, 外标法定量。结果 方法的回收率为 101.3%~106.0%, RSD 为 0.9%~1.4% (黄樟素), 0.9%~2.1% (6-甲基香豆素), 黄樟素和 6-甲基香豆素的测定限 (以 $S/N=10$ 计) 分别为 5、10 $\mu\text{g/g}$ 。结论 该方法准确度和灵敏度均较高, 样品用量少, 检测周期短, 用于测定化妆品中黄樟素、6-甲基香豆素的含量, 结果满意。

关键词: 化妆品; 气相色谱-质谱; 黄樟素; 6-甲基香豆素

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Determination of Safrole and 6-methyl Coumarin in Cosmetics Using GC and GC-MS WANG Xing, CAI Tian-pei, WANG Chao, et al. Institute of Industrial Product Inspection, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China

Abstract: Objective To develop a method for separation and determination of safrole and 6-methyl coumarin in cosmetics by GC-MS. Methods The cosmetics were extracted with methanol and then dehydrated, and filtrated through the membrane of 0.45 μm . The filtration liquid was injected into GC and GC-MS for detection and quantitative analysis with external standard method. Results The recovery rates of safrole and 6-methyl coumarin were 101.3%-106.0% and relative standard deviations of safrole and 6-methyl coumarin were 0.9%-1.4% and 0.9%-2.1% respectively. The detection limits were 5 and 10 $\mu\text{g/g}$. Conclusion This method is accurate and sensitive for detection of safrole and 6-methyl coumarin in cosmetic.

Key words: Cosmetic; Gas chromatography-mass spectrometry; Safrole; 6-methyl coumarin

黄樟素曾常作为香料香精的原料用于食品添加剂和化妆品中。但近年来, 由于有研究表明, 黄樟素易诱发基因突变和肝损伤, 甚至肝癌^[1], 因此被禁止作为食品添加剂使用。6-甲基香豆素是一种合成香料, 常用作定香剂配制化妆品; 也是一种光感性皮炎致敏物, 当添加有 6-甲基香豆素的化妆品涂于皮肤表面后, 经光照会引起皮肤炎症。《化妆品卫生规范》(2002) 规定黄樟素是禁用成分, 但当化妆品的天然成分中含有, 且不超过 100 ng/kg 时除外; 在牙齿及口腔卫生用品中的含量不得超过 50 ng/kg, 在专供儿童使用的牙膏中禁止使用。6-甲基香豆素在口腔卫生产品中是限用物质, 其最大允许浓度为 0.003%。目前, 虽有关于测定空气中黄樟素方法^[2]和化妆品中香豆素方法的报道^[3], 但尚未见国内有同时测定化妆品中黄樟素和 6-甲基香豆素的报道。笔者采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 法测定化妆品中的黄樟素和 6-甲基香豆素。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

6890N 型气相色谱仪配氢火焰离子化检测器 (FID, 美国 Agilent 公司); 6890N-5973N GC-MS 联用仪 (美国 Agilent 公司)。甲醇 (分析纯); 无水硫酸钠 (分析纯); 黄樟

素标准品: 购自美国 ChemService 公司, 纯度 $\geq 98.0\%$; 6-甲基香豆素标准品: 购自美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 $\geq 99.0\%$; 标准储备液: 准确称取黄樟素 (safrole)、6-甲基香豆素 (6-methylcoumarin) 各 0.100 0 g 置于 50 ml 烧杯中, 加入约 10 ml 甲醇, 用玻璃棒搅拌直至固体溶解, 将此溶液转入 100 ml 容量瓶中, 用少量甲醇洗涤小烧杯 3 次后也转入 100 ml 容量瓶中, 用甲醇定容, 摇匀, 即得黄樟素、6-甲基香豆素浓度各为 1 000 $\mu\text{g/ml}$ 的混合标准储备液。

1.2 仪器条件

HP-5MS 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 初始温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 210 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 载气为氦气 (1.2 ml/min), 进样口温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 1.0 μl , 进样方式为分流进样, 分流比为 1:5。质谱条件: 传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, EI 源, 电离能量为 70 eV, 倍增器电压为 1 200 V, 全扫描质量范围为 45~250 amu, 溶剂延迟为 3 min。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品的处理 称取化妆品 1.000 g (固体、膏体、液体) 置于 50 ml 三角瓶中, 准确加入 6 ml 甲醇作为提取溶剂, 超声 20 min 后将其转入 10 ml 的比色管中, 在原来的三角瓶中分次加入少量无水甲醇, 清洗三角瓶后也转入 10 ml 比色管中定容, 加入 3 g 无水硫酸钠脱水, 取上清液经 0.45 μm 微孔膜过滤, 滤液供测定。

1.3.2 标准工作液的配制 准确吸取 1 ml 混合标准

作者单位: 中国检验检疫科学研究院 工业品检验研究所 (北京 100025)
作者简介: 王星 (1958-), 女, 高级工程师, 从事商品中有毒有害物质检

储备液于 10 ml 容量瓶中,用甲醇定容,充分摇匀,即得 100 $\mu\text{g/ml}$ 的混合标准工作溶液。分别准确吸取 0.5、1、3、5 ml 的标准工作液于 10 ml 容量瓶中定容,即得到 5、10、30、50 $\mu\text{g/ml}$ 的混合标准工作溶液,再从 5、10 $\mu\text{g/ml}$ 混合标准工作液分别取 1 ml 转移到 10 ml 的容量瓶中定容,即得 0.5、1 $\mu\text{g/ml}$ 的混合标准溶液,在 4℃保存可使用 1 周。

1.3.3 样品的测定 取 1 μl 待测样液,注入气相色谱仪。根据峰的保留时间定性,记录峰面积。对于在气相色谱上检测出含有这 2 种成分样品,再用 GC-MS 联用仪对样品进行确证。按公式(1)计算:

$$X_i = c_s \cdot V / m \quad (1)$$

式中: X_i —试样中黄樟素或 6-甲基香豆素的含量, $\mu\text{g/g}$; c_s —标准工作曲线中查得的样液中黄樟素或 6-甲基香豆素的浓度, $\mu\text{g/ml}$; V —样液最终体积, ml; m —试样的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法

通过实验选用甲醇作为提取剂。为了考察提取时间对化妆品中黄樟素和 6-甲基香豆素的提取效率的影响,在空白样品加入相同量黄樟素和 6-甲基香豆素,分别提取 10、20、30、40 min,测定回收率。黄樟素的回收率分别为 89%、91%、99%、92%; 6-甲基香豆素的回收率分别为 93%、96%、103%、99%,从测定的回收率可以看出提取 10~40 min 的效率差异不明显。因随着超声时间的延长,水的温度逐步升高,且所测物质挥发性较强,易受热损失,但超声 10 min 样品没有完全溶解,所以选择超声时间为 20 min。

2.2 色谱条件的优化

根据被测物的物理特性,采用 HP-5MS 毛细管柱。起始柱温低时,出峰时间过长,故以 90℃为起始温度;以 10℃/min 升温,两种物质(10 $\mu\text{g/ml}$)峰型良好(图 1)。

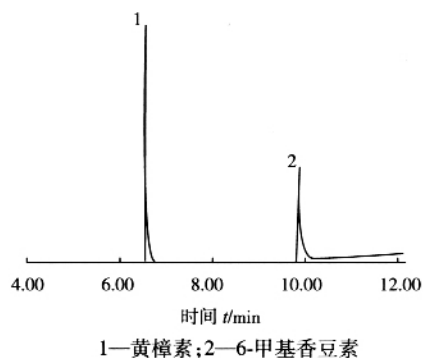


图 1 黄樟素和 6-甲基香豆素的总离子流图

2.3 质谱条件的确定

在实际样品的检测中,如果样品中的峰与标准峰非常接近,仅依靠保留时间很难进行定性,故用质谱法对样品进行确证,通过与谱库中的标准质谱图的比较从

而排除可能的错误结果。本方法采用全扫描,质量范围为 45~250 amu;溶剂延迟 3 min。黄樟素的特征离子(相对丰度比): 162 amu(100%), 131 amu(34.7%), 104 amu(38.9%); 6-甲基香豆素特征离子(相对丰度比): 160 amu(100%), 132 amu(74.3%), 131 amu(50.9)。

2.4 方法的线性关系

在所确定的实验条件下,取一系列标准溶液($n=7$)进行测定。结果表明,黄樟素浓度(x)在 0.5~100 $\mu\text{g/ml}$ 范围内与峰面积(y)呈线性关系,其线性方程为 $y=2.154\ 453\ 59x+1.107\ 24$, $r=0.998\ 8$ 。以峰面积(y)对相应的 6-甲基香豆素浓度(x)作图($n=6$),结果表明,6-甲基香豆素浓度在 1~100 $\mu\text{g/ml}$ 范围内呈线性关系,其线性方程为 $y=2.479\ 985\ 42x+0.312\ 42$, $r=0.999\ 9$ 。

2.5 方法的测定限

在多个 1.000 g 空白样品中分别加入不同浓度的黄樟素和 6-甲基香豆素混和标准溶液,按照 1.3.1 节处理后,采用气相色谱法对样品进行测定,按照 2.4 节线性方程进行计算。以 $S/N=10$ 计算黄樟素、6-甲基香豆素的测定限,分别为 5、10 $\mu\text{g/g}$ 。实验显示,当添加低于这个添加浓度时,出峰与空白样品噪声已很难区分。

2.6 方法的回收率和精密度

选取不含黄樟素和 6-甲基香豆素的化妆品,对每个物质设定了 3 个添加浓度,按方法所确定的实验条件,每个浓度进行 6 次实验,测得结果见表 1。

表 1 黄樟素和 6-甲基香豆素回收率实验结果 ($n=6$)

化合物	加标值 (ng/kg)	平均测定值 (ng/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
黄樟素	30	31.8	106.0	0.9
	50	51.9	103.8	1.2
	100	105.3	105.3	1.4
6-甲基香豆素	30	30.4	101.3	1.5
	50	51.7	103.4	0.9
	100	102.1	102.1	2.1

2.7 实际样品的检测

采用本方法检测化妆品样品,均未检出黄樟素和 6-甲基香豆素。

该方法的准确度和灵敏度均较好,样品用量少,检测周期短,结果令人满意。

参考文献:

- [1] 章瑜,陈跃进.黄樟油的毒性研究[J].苏州医学院学报,1995,15(2):241.
- [2] 罗中杰,黄亮.气相色谱法测量空气中的黄樟素[J].化学研究与应用,1999,11(1):96.
- [3] 肖上甲,王世平.气相色谱法测定化妆品中 6-甲基香豆素[J].环境与健康杂志,2002,19(2):146-147.

(收稿日期:2006-12-10)

(本文编辑:董子珍)