

气相色谱-质谱选择离子法测定化妆品中抗氧化剂 丁基羟基茴香醚、二丁基羟基甲苯

张伟亚¹, 吴采樱², 王成云¹, 杨左军¹, 刘 丽¹

(1. 深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518045; 2. 武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072)

摘要 采用气相色谱-质谱(选择离子方式)测定化妆品中抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)和二丁基羟基甲苯(BHT)样品用甲醇振荡萃取,以 Supelco WAXTM-1Q(30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm)为分析柱。该方法对样品中 BHA 和 BHT 的检测限分别为 2.5 μg/g 和 0.5 μg/g。方法简便、快速、灵敏,可用于多种化妆品的检验。

关键词 气相色谱-质谱; 选择离子法; 化妆品; 丁基羟基茴香醚; 二丁基羟基甲苯

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-871X(2002)02-0178-04

Determination of Antioxidants Butylated Hydroxyanisole (BHA) and Butylated Hydroxytoluene (BHT) in Cosmetics by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Selected Ion Method

ZHANG Wei-ya¹, WU Cai-ying², WANG Cheng-yun¹, YANG Zuo-jun¹, LIU Li¹

(1. Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China;

2. Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A new method for the determination of butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) in cosmetics by gas chromatography-mass spectrometry selected ion storage (SIS) method was developed. The BHA and BHT in samples were extracted by methanol. The m/z 165 and m/z 205 were the monitoring ion for BHA and BHT respectively. The detection limits of BHA and BHT in samples were 2.5 μg/g and 0.5 μg/g, respectively. The method is simple, rapid and accurate.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; selected ion method; cosmetic; butylated hydroxyanisole; butylated hydroxytoluene

化妆品中主要的基质原料是油脂、蜡,有的化妆品中还含有不饱和化合物,因此在贮存或使用过程中,受空气、水分、阳光等因素影响,其中的油脂会发生氧化、变质,对皮肤产生刺激,引起炎症。为此,生产厂家常在化妆品配方中加入一定量的抗氧化剂^[1]。丁基羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole, BHA)和二丁基羟基甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)是两种常用的酚类抗氧化剂。BHA与没食子酸丙酯、柠檬酸及丙二醇混合的制品常作为化妆品的抗氧化剂,其中BHA含量(以质量分数计,下同)通常为0.001%~0.010%;BHT则可单独应用于化妆品中,含量(以质量分数计,下同)一般为0.02%。过量的BHA和BHT对敏感性皮肤有刺激,因此它们在化妆品中的含量应受到严格控制^[2]。对化妆品中BHA和BHT的测定,未曾见文

献报道。化妆品成分复杂,杂质干扰较多,而选择离子法(SIS)作为离子阱质谱对目标化合物采用的工作方式,可有效排除干扰,提高检测灵敏度1~2个数量级^[3]。本文采用气相色谱-质谱全扫描方式对组分进行定性,以选择离子法定量,以 m/z 165和 m/z 205的离子为选择离子,分别对BHA和BHT进行测定,提高了分辨率和灵敏度。方法简便、快速、准确。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Varian GC STAR 3800Cx-Saturn 2000 气相色谱-质谱联用仪,配自动进样器, Saturn GC/MS Version 5.5 工作站, NIST 98 谱库; Q-250 超声波清洗器; BHA(纯度(以质量分数计,下同)99%)

和 BHT(纯度 99.5%)均由 Chem Service 公司提供; 甲醇为色谱纯。

1.2 分析条件

色谱条件: Supelco WAXTM-10 色谱柱(30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm)柱温采用程序升温:初温 100 °C,以 10 °C/min 的速率升至 220 °C,保持 6 min,进样口温度 220 °C;载气为高纯氦(He),纯度 >99.999% 流速 1.2 mL/min,不分流进样。

质谱条件:电离方式为电子轰击(EI),电子能量 70 eV,离子源温度 150 °C,连接管温度 220 °C,电子倍增器电压 1.3 kV。

溶剂延迟 6 min,扫描范围 35 u ~ 300 u;6 min ~ 7.5 min 全扫描工作方式;7.5 min ~ 10 min SIS 工作方式,选择离子的 m/z 为 205;10 min ~ 13.5 min 全扫描工作方式;13.5 min ~ 16 min SIS 工作方式,选择离子的 m/z 为 165。

1.3 标准溶液的配制

先称取 BHA 和 BHT 各 1.000 g 置于 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配制成 20 g/L 的混合储备液,再逐级稀释至所需要的浓度。

1.4 样品前处理

取样品 0.5 g 于 50 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 甲醇,振荡 3 min,过滤,定容至 25.0 mL,进样。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱及色谱条件的选择

将 BHA 和 BHT 的混合标准液(质量浓度为 5 mg/L)在 DB-5MS 柱(30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm)上分析时,两个峰的出峰时间非常接近。当流速为 1.0 mL/min 柱温为以下条件:初温 40 °C,以 10 °C/min 的速率升至 220 °C,在 220 °C 保持 4 min 时,BHA 和 BHT 的保留时间分别为 13.133 min 和 13.353 min。在 Supelco WAXTM-10 柱上以相同的色谱条件进行分析时,BHA 和 BHT 的保留时间分别为 21.441 min 和 14.820 min。由此可见,BHA 和 BHT 的出峰顺序在上述两根色谱柱上有所不同,且在 Supelco WAXTM-10 柱上分离效果好。

如果两个峰的保留时间太接近,定量时可能会互相干扰,也不利于分成多个 SIS 片段做质谱分析。因此,本文选择 Supelco WAXTM-10 柱作分析柱,并将色谱条件优化为“1.2”节所述条件。此时,BHT 和 BHA 的保留时间分别为 8.541 min 和 14.860 min。

2.2 质谱方法设定

将 BHA 和 BHT 的混合标准液进行 GC/MS 全扫描分析,质谱图分别见图 1 和图 2。由图 1、图 2 可知,BHA 和 BHT 的基峰分别为 165 和 205。根据选择离子窗口越小,灵敏度越高的原则,本文分别以 m/z 165, m/z 205 的离子为选择离子,对 BHA 和 BHT 作同时监测。根据“2.1”节中所述 BHA 和 BHT 的保留时间,将整个质谱过程分成如“1.2”节中所述的 5 个时间段的工作过程。

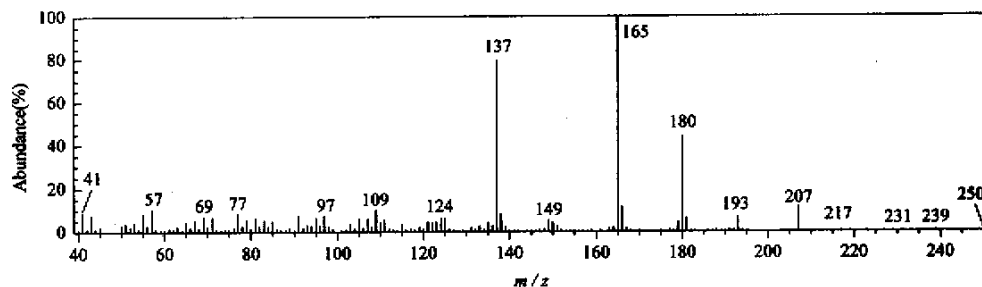


图 1 BHA 的质谱图

Fig.1 Mass spectrum of BHA

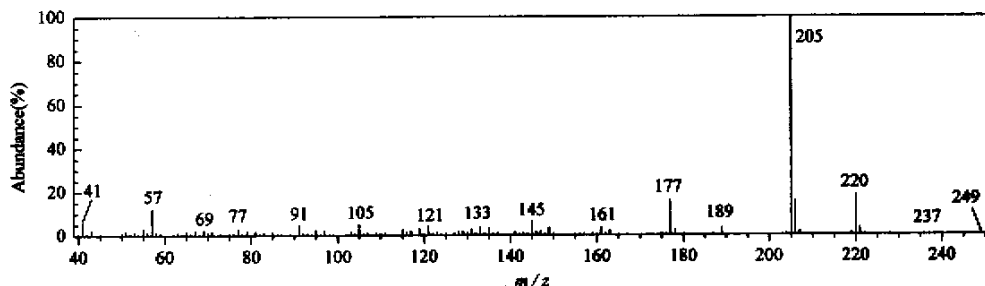


图 2 BHT 的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of BHT

同一样品溶液的总离子流图和 GC/MS-SIS 图分别见图 3 和图 4(实验条件见前述“实验部分”)。本文根据总离子流图对样品中的 BHA 和 BHT 进行定性,以保留时间及 NIST 98 谱库检索的结果进行判定,再以图 4 中 m/z 165, m/z 205 特征离子峰面积分别对 BHA, BHT 定量。图 3 中 BHA 和 BHT 的信噪比(S/N)分别为 55 和 29,图 4 中 BHA 和 BHT 的信噪比(S/N)分别为 2 155, 3 980。以上结果表明, SIS 方式与全扫描方式相比,信噪比大大提高,杂质干扰大幅度减少,灵敏度也有所增加。

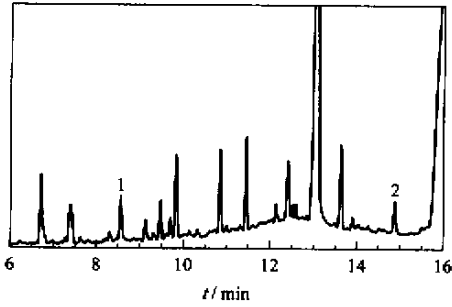


图 3 样品的总离子流图

Fig.3 GC/MS total ion chromatogram of sample 1. BHT ; 2. BHA.

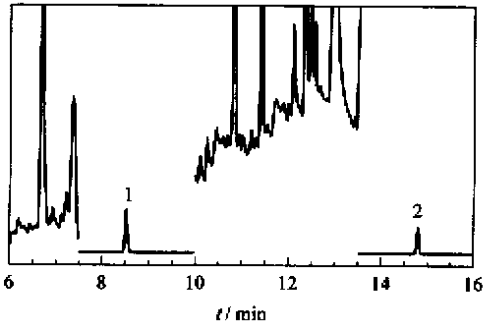


图 4 样品的 GC/MS-SIS 图

Fig.4 GC/MS-SIS chromatogram of sample 1. BHT ; 2. BHA.

2.3 前处理条件的优化

2.3.1 提取溶剂的选择 从含有 BHA, BHT 的一瓶晚霜样品中称取 5 份平行样,分别用甲醇、乙醚、丙酮、正己烷和氯仿 5 种溶剂超声提取 15 min 结果发现乙醚非常容易挥发,如果作为提取剂,会造成定量误差;正己烷和氯仿的提取液中有一层油状物,丙酮提取液中有沉淀析出,而甲醇提取液为透明溶液。以正己烷、甲醇、丙酮、氯仿分别作为提取溶剂时,测得提取液中 BHA 的含量分别为 0.052 5%, 0.060 1%, 0.035 2% 和 0.050 4%, BHT 的含量分别为 0.021 6%, 0.037 8%, 0.022 5% 和 0.038 4%。显然,甲醇对 BHA 的提取率最高,远高于其他 3 种溶剂,氯仿对 BHT 的提取率最高。考虑到氯仿毒性

较大,且甲醇对 BHT 的提取率非常接近氯仿,而且可以实现一种溶剂对两种抗氧化剂的同时提取,因此本文选择甲醇作为提取溶剂。

2.3.2 萃取方式的选择 称取 6 份平行样,其中 5 份分别超声振荡 5 min, 10 min, 15 min, 20 min 和 30 min,发现超声振荡 5 min 就可以达到最佳效果;超声时间较长时,反而会有样品损失。对第 6 份样品不进行超声处理,而是振荡 3 min。结果表明,振荡 3 min 与超声振荡 5 min 的效果一样。因此,本文选择的萃取方式为振荡 3 min。

2.4 线性 and 灵敏度

分别配制 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 2.5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L 和 60 mg/L BHA 和 BHT 的标准溶液,以标样色谱峰面积 Y 对其质量浓度 X (mg/L) 作图,得到 BHA 的线性回归方程为 $Y = 16\ 803 X + 29\ 106$, $r = 0.998\ 7$; BHT 的线性回归方程为 $Y = 38\ 042 X + 45\ 617$, $r = 0.999\ 0$ 。

在上述分析条件下,以 1.0 μ L 进样, BHA 的最小检测质量浓度为 0.05 mg/L ($S/N = 3$), BHT 的最小检测质量浓度为 0.01 mg/L ($S/N = 3$);折算成样品中 BHA 和 BHT 的检测限则分别为 2.5 μ g/g, 0.5 μ g/g。

2.5 方法的精密度与回收率试验

从含有 BHA 和 BHT 的一瓶晚霜样品中称取 7 份平行样,测得样品中 BHA 和 BHT 的含量(取平均值)分别为 0.093 1% 和 0.066 1%,标准偏差分别为 $(2.18 \times 10^{-3})\%$ ($1.31 \times 10^{-3})\%$,相对标准偏差分别为 2.34% 和 1.98%。

回收率试验采取实际样品添加标样的方法测定,取“精密度试验”中的同一化妆品,从中称取 5 份平行样,分别加入 BHA 和 BHT 的标准溶液,混匀,按样品前处理方法制成待测溶液,做 GC/MS-SIS 分析,结果见表 1。

表 1 回收率的测定结果
Table 1 Results of recovery test

| Component | Added(μ g) | Found(μ g) | Recovery(%) |
|-----------|-----------------|-----------------|-------------|
| BHA | 24.0 | 23.4 | 97.4 |
| | 48.0 | 45.5 | 94.8 |
| | 96.0 | 93.1 | 97.0 |
| | 180.0 | 177.0 | 98.3 |
| | 300.0 | 303.0 | 101.0 |
| BHT | 32.8 | 29.8 | 90.9 |
| | 65.6 | 62.8 | 95.7 |
| | 131.0 | 123.0 | 93.9 |
| | 262.0 | 264.0 | 101.0 |
| | 328.0 | 344.0 | 105.0 |

2.6 实际样品测定

对市面上 11 种化妆品进行了检测,包括晚霜、日霜、防晒霜、防皱霜、洗面奶、沐浴露、护发素等多个品种,结果见表 2。

表 2 样品测定结果
Table 2 Analytical results of samples

| Sample No. | Sample name | w(BHA) (%) | w(BHT) (%) |
|------------|-------------------|------------|------------|
| 1 | facial cleanser | - | - |
| 2 | suntan cream | - | - |
| 3 | anti-wrinkle mask | - | - |
| 4 | suntan oil | - | 0.0604 |
| 5 | suntan cream | - | 1.1460 |
| 6 | suntan cream | 0.0931 | 0.0661 |
| 7 | night cream | 1.0390 | 0.0938 |
| 8 | active day cream | - | - |
| 9 | emulsion | - | - |
| 10 | hair conditioner | - | - |
| 11 | shampoo | - | - |

- : not detected.

3 结语

本文首次采用气相色谱-质谱选择离子法测定化妆品中抗氧化剂 BHA 和 BHT。方法简便、快速、灵敏,精密度好,回收率高,可用于多种化妆品的检验。该方法的建立对于监督化妆品的品质、保护人体健康,有着非常重要的意义。

参考文献:

- [1] DONG Li-li. Cosmetics. Beijing: China Materials Press, 1999. 10
董丽丽. 化妆品. 北京:中国物质出版社,1999. 10
- [2] GB 7916-87
- [3] ZHU Liang-yi. Analytical Instrument Manual. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 816
朱良漪. 分析仪器手册. 北京:化学工业出版社,1997. 816

新书推荐

《毛细管电色谱及其应用》

——分析化学新方法新技术丛书

毛细管电色谱(CEC)是近年发展起来的新型微分离分析技术。本书以作者的研究工作为基础,比较系统、全面地介绍了毛细管电色谱微分离分析技术的方法、原理、现状和发展动态。

本书共分 7 章,内容包括绪论、毛细管电色谱理论基础、毛细管电色谱的仪器装置和技术、毛细管电色谱的固定相和流动相及操作参数的影响、毛细管电色谱的应用、毛细管电色谱用于拆分手性化合物等。

本书内容新颖、丰富,注重理论与实际、原理与应用现状及发展趋势的结合,可读性、实用性好,可供化学、化工、生物、医学、药学和生物工程等方面的研究人员和技术人员参考,也可作为高等院校本科生、研究生的参考书和教科书。

编著者:邹汉法,刘震,叶明亮,张玉奎;字数:200千字;出版者:科学出版社;出版时间:2001-12-24;装帧:精装。

购书者请与科学出版社操时杰联系,电话(010)64015178。