

气相色谱质谱法测定化妆品中的苯酚、氢醌

刘茜 余翀天

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

禹重科技® ÜZONGLAB

关键词

化妆品；单四级杆质谱仪；苯酚；氢醌

目标

建立气相色谱质谱联用检测方法，对化妆品中的苯酚、氢醌含量分析与确证。

引言

苯酚是一种具有特殊气味的无色针状晶体，有毒，是生产某些树脂、杀菌剂、防腐剂以及药物（如阿司匹林）的重要原料。氢醌，又名对苯二酚，苯的两个对位氢被羟基取代形成的化合物，白色结晶，有毒，可致头痛、头晕、耳鸣、面色苍白等症状。

氢醌、苯酚作为消毒防腐药用于治疗皮肤癣、湿疹及止痒，同时具有一定的美白功效，常添加于美白祛斑类化妆品中。因苯酚和氢醌均具有一定的腐蚀性，故我国化妆品卫生标准规定了苯酚和氢醌在祛斑美白类化妆品中为禁用物质，在染发类化妆品中为限用物质。因此，建立化妆品中苯酚、氢醌的检测方法，能达到一定的检出限，对维护消费者的健康和权益具有重要意义。

我国《化妆品卫生规范》(2007年版)采用高效液相和填充柱气相色谱法测定苯酚和氢醌，后者虽易操作，但灵敏度低，且不能达到理想的基线分离。本文采用气相色谱质谱法采用TG-5MS毛细管柱测定化妆品中苯酚、氢醌。本法建立了一种快速测定化妆品中测定苯酚氢醌的方法，实验结果表明本方法对苯酚氢醌的分析灵敏度较高，回收率较好，线性较好，同时具有采用溶剂量少，提取速度快、操作方便等优点。

仪器

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪，配EI源（Thermo Scientific）；天平（Thermo Scientific）



耗材

色谱柱：TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
(Thermo Scientific, PN: 26098-1420)

试剂与标准品

苯酚、氢醌标准品：含量≥99% (Sigma)；
试剂：甲醇，乙酸乙酯（色谱纯，赛默飞世尔科技）；
高温烧结的无水硫酸钠（分析纯，北京化学试剂厂）

标准溶液的制备

苯酚、氢醌标准储备液：准确称取适量的苯酚、氢醌标准品（准确至0.0001g），用甲醇配制成浓度为1000mg/L的标准储备液，储存在冰箱中备用。

苯酚、氢醌标准工作液：用乙酸乙酯将上述储备液分别配成浓度为0.02mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.0 mg/L的标准工作溶液。

样品前处理

准确称取样品约 1.0g 于具塞比色管中，必要时在水浴上馏除乙醇等挥发性有机溶剂。

用甲醇定容至 10mL，常温超声提取 15min，取上清液过 0.45 μ m 滤膜后备用。

实验条件

色谱柱类型尺寸及柱温	TG-5 MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m 柱温: 30 $^{\circ}$ C (5 min), 50 $^{\circ}$ C/min 到 100 $^{\circ}$ C, 保持 2 min。
检测器类型、工作参数	MS 检测器, 全扫描模式: 50-350 离子源温度: 280 $^{\circ}$ C 传输线温度: 250 $^{\circ}$ C
载气类型及流速	高纯氦气, 恒流模式, 流速: 1.0 mL/min

结果与讨论

图 1 为苯酚、氢醌标准溶液的全扫描质谱图。

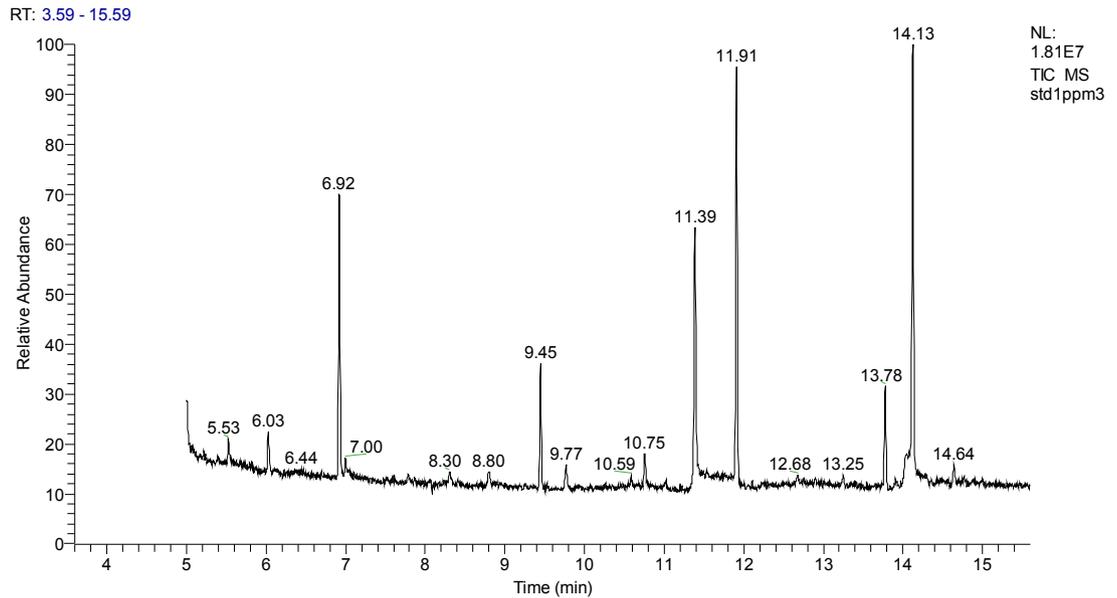
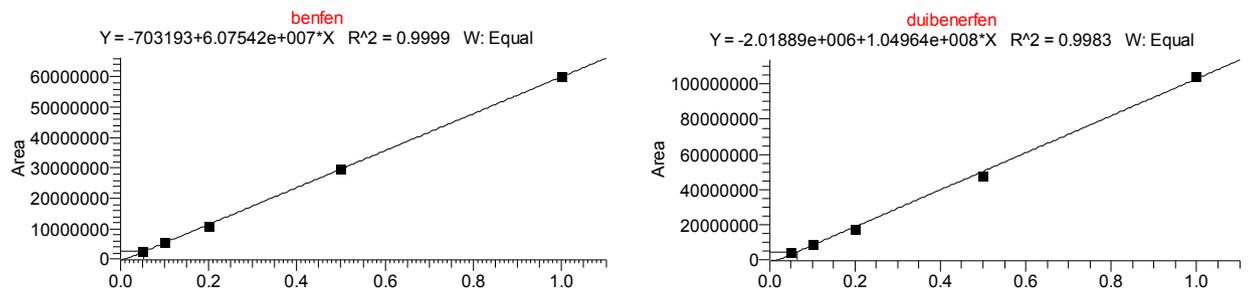


图 1. 苯酚、氢醌标准溶液全扫描质谱图 (1.0 mg/L)，其中 6.92 处为苯酚，11.39 处为氢醌

标准曲线的配制：用乙酸乙酯将上述储备液分别配成浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.0 mg/L 的标准工作溶液，制得标准曲线，曲线如图，其中左图为苯酚右图为氢醌。



标准品色谱图及样品加标色谱图

在选定色谱条件下，如下图为样品加标（浓度10 $\mu\text{g/g}$ ），在本方法条件下，苯酚与氢醌的分析不受样品中其他物质的干扰，分离度较好。

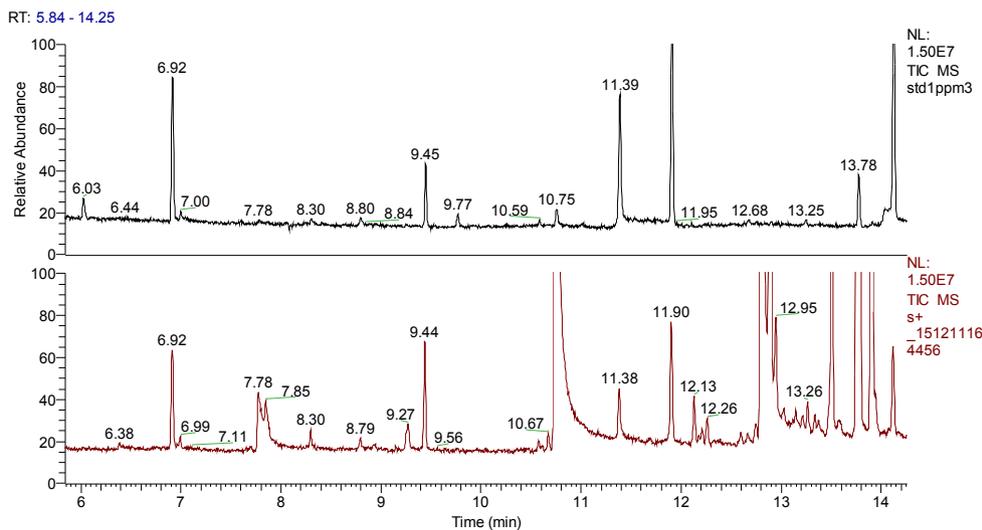


图 4. 加标色谱图，其中上图为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液谱图，下图为某乳液样品加标的谱图（加标量 10 $\mu\text{g/g}$ ）

线性、加标回收、重复性及检出限

配制浓度分别为：0.05、0.1、0.20、0.50、1.0 mg/L 的校准溶液，采用上述方法分别进样分析，考察各组分在 0.05-1.0 mg/L 浓度范围内的线性。实验结果表明苯酚、氢醌在 0.05-1.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好，线性相关系数均大于 0.99（见表 2）。对水质样品添加标准溶液（加标浓度为 0.5、2.0、10.0 $\mu\text{g/g}$ ），考察苯酚、氢醌的加标回收情况。实验结果表明苯酚、氢醌的加标回收率在 68.8-89.6% 之间，符合日常分析检测的要求。对 0.5、2.0、10.0 $\mu\text{g/g}$ 浓度水平的加标样品平行测定 3 次，RSD 值在 3.5-9.4%，符合稳定性要求。同时以三倍信噪比计算检出限，计算仪器检出限为 0.01 mg/L （见表 2）。

表 2. 线性、检出限及重复性（RSD, n=3）

序号	化合物	线性方程	R^2	回收率 /%			仪器检出限 mg/L	RSD /%
				0.5 $\mu\text{g/g}$	2.0 $\mu\text{g/g}$	10.0 $\mu\text{g/g}$		
1	苯酚	$Y = -703193 + 6.0754e^{+007}X$	0.9999	75.8	88.9	89.4	0.01	4.3
2	氢醌	$Y = -2.01889e^{+006} + 1.04964e^{+008}X$	0.9983	68.8	72.3	88.5	0.02	8.8

实际样品测试结果

采用上述方法条件测定了某化妆品乳液，未检出苯酚、氢醌，如下图为某样品检测色谱图，由该图发现在 6.99 处出现一个小峰，经质谱图（图 4）确证，此物质并不是苯酚。

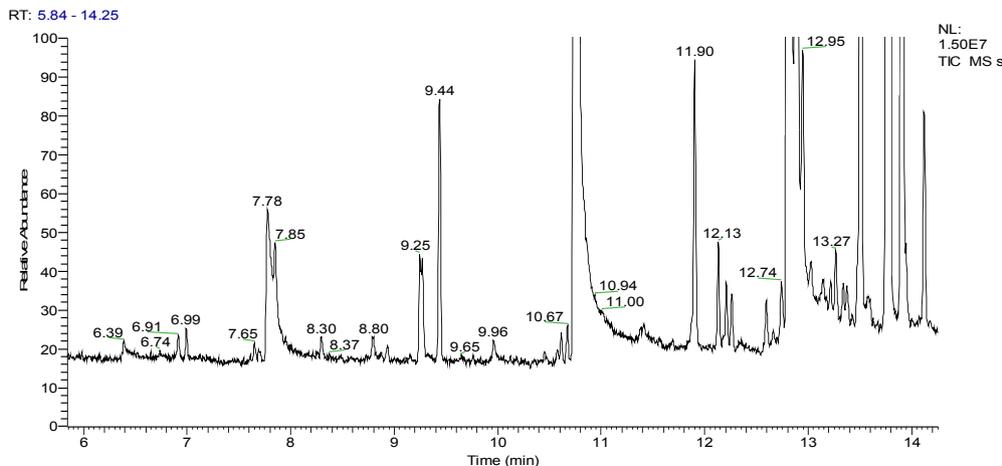


图 3. 某乳液样品色谱图

s#584 RT: 6.98 AV: 1 SB: 84 6.75-6.88, 7.03-7.17 NL: 1.68E5
T: + c EI Full ms [50.00-350.00]

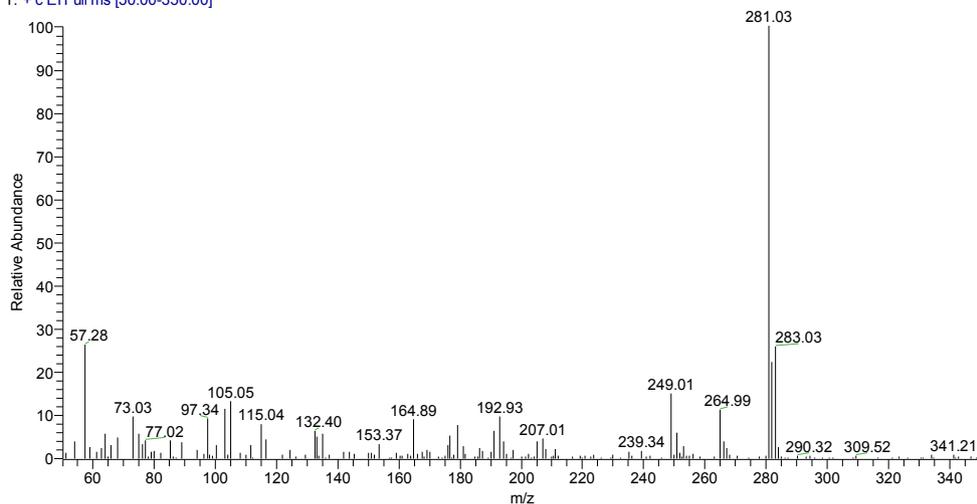


图 4. 该样品在 6.99 处质谱图

结论

使用 GCMS 检测化妆品中的苯酚、氢醌，方法简单，检测灵敏度高，打破了以往采用液相色谱测定灵敏度低的局限性，同时全扫描模式可以有效排除样品中的假阳性，定量结果更加准确，方法重现性好，3 次平行测定 RSD 在 3.5-9.4%，回收率在 68.8-89.6%，满足化妆品中苯酚、氢醌的测定需求。

参考文献

- [1] 2007 版 化妆品卫生规范 [s]
- [2] 张卫国, 郭华, 林野 化妆品中苯酚和氢醌的气相色谱测定法 [J] 职业与健康 2010,26(1):38-39
- [3] 周润煜, 甘宾宾, 程子光 高效液相色谱法检测祛斑类化妆品中的氢醌和苯酚 [J] 广西预防医学 1998,4(5):291-292

禹重科技® UZONGLAB

成分分析仪器 | 表面测试仪器 | 样品前处理仪器

上海市闵行区春申路2525号芭洛商务大楼

电话: 021-8039 4499 传真: 021-5433 0867

上海|北京|沈阳|太原|长沙|广州|成都|青岛|香港

全国销售和售后服务电话: 400-808-4598

邮编: 201104, China

邮箱: shanghai@uzong.cn

更多信息请访问: www.uzong.cn

ThermoFisher
SCIENTIFIC



了解我们



微信公众号