

应用Triple Quad™ 3500快速分析化妆品中32种对苯二胺和苯酚类物质

Simultaneous determination of 32 kinds of components in hair dyes by high performance liquid chromatography-mass spectrometry

李广宁, 刘冰洁, 李立军, 郭立海
Li Guangning, Liu Bingjie, Li Lijun, Guo Lihai
SCIEX China

Key Words: Triple Quad™ 3500; hair dyes; Cosmetic; p-phenylenediamines; Phenols

引言

染发剂是通过改变头发颜色, 达到美化毛发目的一类化妆品。目前主要分为两类, 一类为天然染发剂, 另一类则主要为氧化型染发剂。其中氧化型染发剂主要成分为芳香胺类和苯酚类有机化合物, 长期使用, 易引起人体过敏、至畸变甚至致癌等“三致”危害。鉴于氧化型染发剂的安全性问题, 为保障消费者的健康安全, 我国颁布了《化妆品安全技术规范》(2015版)(下称规范), 其中规定了目前允许使用的75种染发剂的最大使用量及使用方法。

其中关于对苯二胺等32种染发剂, 规范中主要采用用抗氧化剂溶剂提取后紫外检出的方法, 方法灵敏度差、专属性不高, 且为了达到好的分离度, 分析时间长。本文针对对苯二胺等32种染发剂, 开发了相关的液质检测方法, 具有如下特点, 可满足日常染发剂的检测要求。

1. 本方法覆盖《化妆品安全技术规范》(2015版)中对苯二胺等32种组分。
2. 可采用正负模式同时采集, 10 min内完成32种染发剂的检测, 快速方便。
3. 灵敏度高, 远低于《化妆品安全技术规范》中的限量要求。

仪器设备

SCIEX ExionLC™液相系统 + Triple Quad™ 3500质谱系统



SCIEX ExionLC™液相系统 + Triple Quad™ 3500质谱系统

样品处理:

同《化妆品安全技术规范》(2015版)对苯二胺等32种组分测定部分

色谱方法:

色谱柱: Atlantis T3, 2.1 × 100 mm, 3 mm;

流动相: A: 甲酸铵水溶液

B: 甲醇/乙腈

梯度洗脱

流速: 0.5 mL/min;

柱温: 40°C;

进样量: 2 µL

质谱方法:

扫描方式: MRM正负模式同时检测

离子源: ESI

实验结果

1. 32种染发剂的提取离子流色谱图

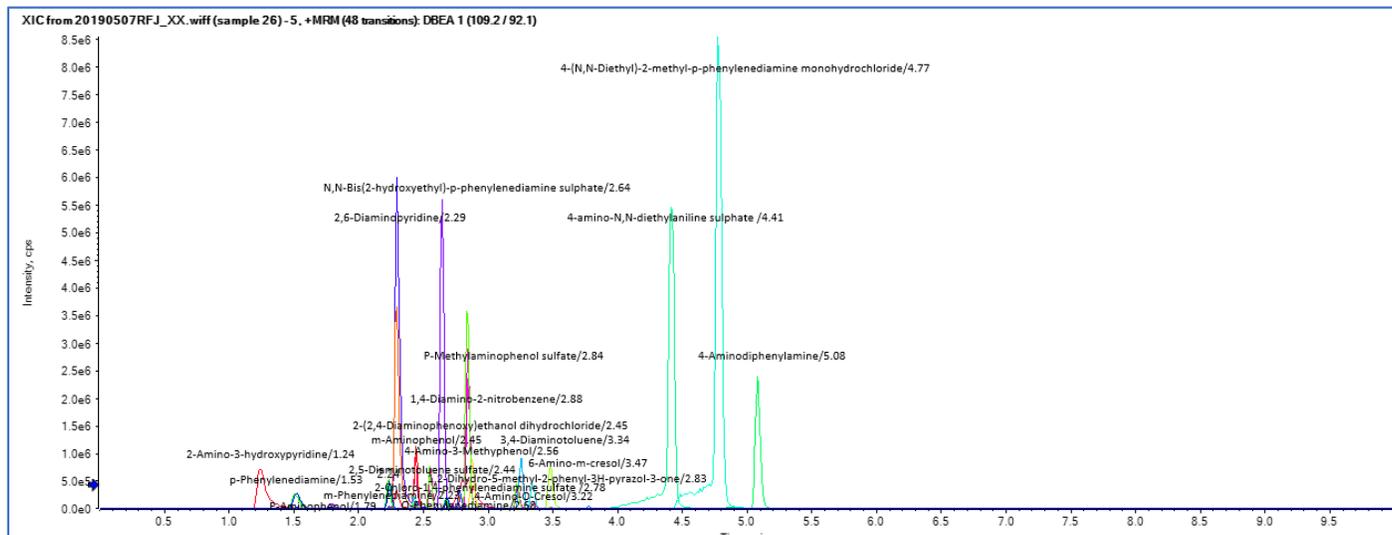


图1. 24种正模式采集染发剂踢去离子流图。

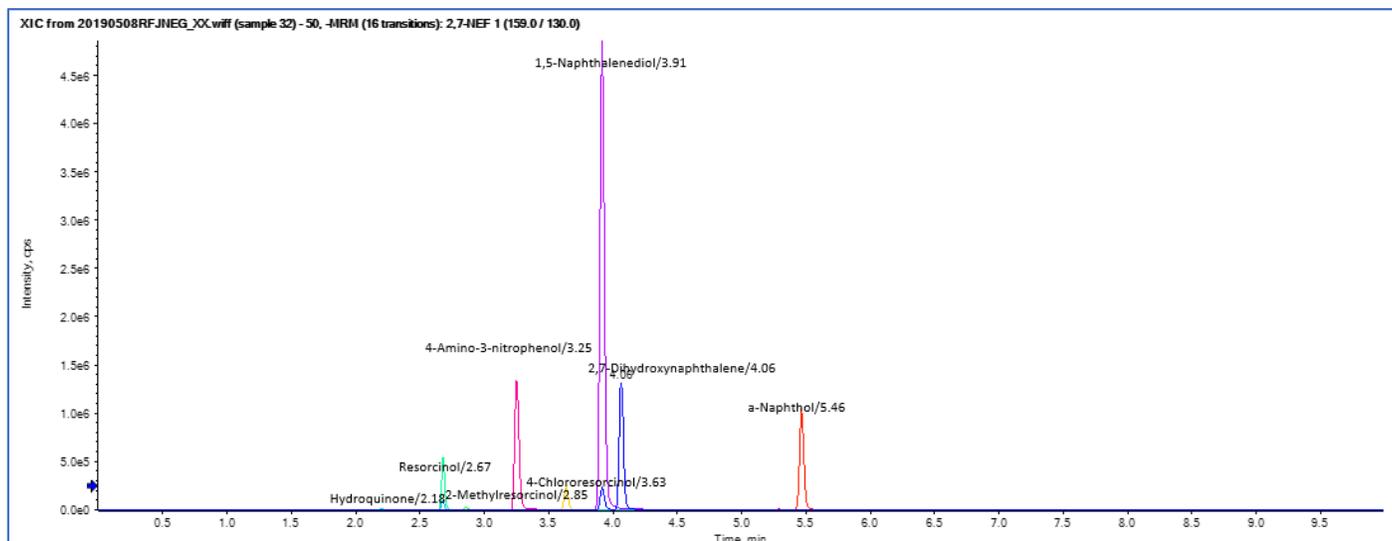


图2. 8种负模式采集染发剂提取离子流图线性范围，回归方程及回归系数。

所测32种染发剂均为氧化型染发剂，主要为苯胺类及苯酚类物质，其性质相对不稳定，易氧化，需冷藏保存。大部分化合物

在0.001~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 均具有良好的线性，其回归系数 $r > 0.995$ ，详见表1。

表1. 32种染发剂的线性范围，回归曲线及回归系数。

化合物名称	线性范围 (µg/g)	回归方程	回归系数r
对苯二胺	0.005-5	$y=2.41258e5X-1006.93174$	0.99951
对氨基苯酚	0.02-5	$y=5.08829e4X-1693.28044$	0.9993
N, N-二(2-羟乙基)-对苯二胺硫酸盐	0.001-5	$y=3.26994e6X+4147.568$	0.99863
间氨基苯酚	0.005-20	$y=24201.74342X+9769.965$	0.9979
4-氨基-2-羟基甲苯	0.005-50	$y=1.45472e5X+8.16921e4$	0.99786
4-氨基间甲酚	0.005-20	$y=2.21304e5X+6.72502e4$	0.99548
2,5-二氨基甲苯硫酸盐	0.005-5	$y=3.74308e5X+8010.71190$	0.99195
苯基甲基吡唑啉酮	0.001-10	$y=9.16673e5X+9.56356e4$	0.99818
2-氨基-3-羟基吡啶	0.001-5	$y=8.23860e5X+4.79894$	0.9975
2,4-二氨基苯氧基乙醇盐酸盐	0.001-10	$y=3.662136e5X+5.61208e4$	0.99504
2,6-二氨基吡啶	0.001-2	$y=2.80412e6X+9.24195e4$	0.99647
2-氯对苯二胺硫酸盐	0.005-20	$y=9.10726e4X+1.64297580$	0.99673
2-硝基对苯二胺	0.001-5	$y=3.83970e5+3.38385e4$	0.99599
6-氨基间甲酚	0.005-10	$y=3.79335e5X+18794.00517$	0.99903
对甲基氨基苯酚硫酸盐	0.001-2	$y=2.17761e6X+4.30251e4$	0.99763
间苯二胺	0.002-20	$y=2.13936e5X+24626.66417$	0.99873
邻苯二胺	0.005-50	$y=7.13476e4X-3516.78536$	0.99976
N-苯基对苯二胺	0.001-10	$y=1.11898e6-1.52723e5$	0.99532
N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐	0.001-2	$y=4.50686e6X-9.86182e4$	0.99871
N,N-二乙基甲苯-2,5-二胺盐酸盐	0.001-2	$y=7.34572e6X-8.46736e4$	0.99903
甲苯-3,4-二胺	0.005-10	$y=3.54714e5X-3311.66537$	0.99811
4-硝基邻苯二胺	0.001-2	$y=6.09303e5X+23668.48922$	0.99607
6-羟基吲哚	0.02-100	$y=21250.41904X-3975.84950$	0.99964
邻氨基苯酚	0.02-100	$y=9.83906e4-4.14259e4$	0.99533
2,7-萘二酚	0.002-100	$y=6.04109e4X+61.54775$	0.9981
1,5-萘二酚	0.001-100	$y=2.13052e5X+1.72026e5$	0.99652
4-氨基-3-硝基苯酚	0.005-100	$y=5.98106e4X+4.16071e4$	0.99815
α-萘酚	0.005-100	$y=4.85546e4X+62.03079$	0.99948
4-氯间苯二酚	0.01-100	$y=10204.11510X+26.44166$	0.9984
2-甲基间苯二酚	0.1-100	$y=1093.42816X-49.22436$	0.99567
对苯二酚	0.1-100	$y=501.97707X+1005.79818$	0.99935
间苯二酚	0.1-100	$y=3406.35061X-5397.03997$	0.99862

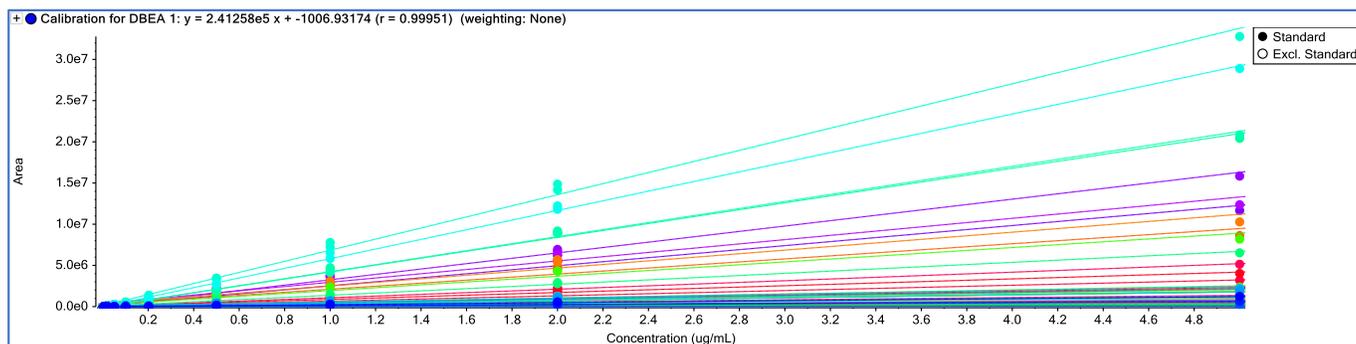


图3. 24种正模式采集染发剂校准曲线。

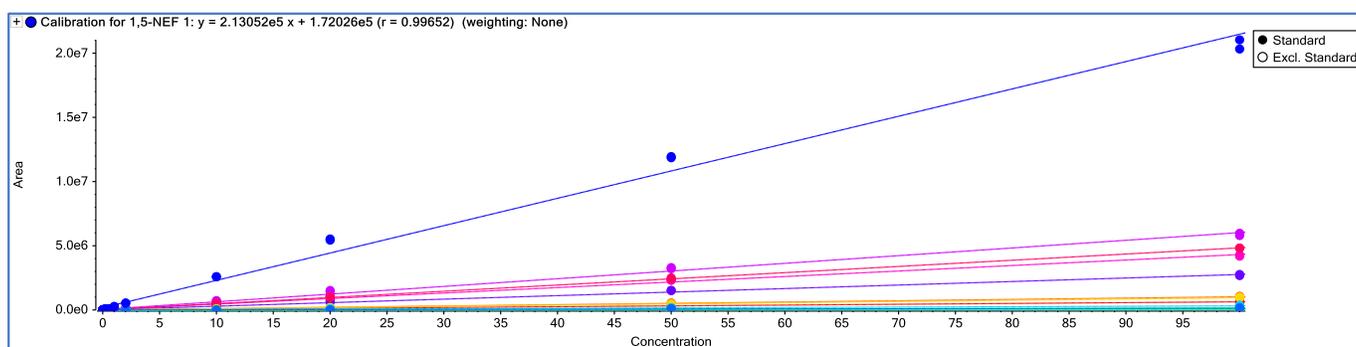


图4. 8种负模式采集染发剂校准曲线。

2. 使用不同空白基质考察实验的重现性，添加浓度2 μg/mL，连续进样6针，所有化合物RSD值均小于3.5%，表明样品在Turbo V™离子源作用下，在复杂基质中，仍然具有良好的重现性。

化合物名称	RSD% (n=6)	化合物名称	RSD% (n=6)
对苯二胺	1.83	邻苯二胺	1.96
对氨基苯酚	2.26	N-苯基对苯二胺	2.65
N, N-二(2-羟乙基)-对苯二胺硫酸盐	0.89	N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐	2.8
间氨基苯酚	1.12	N,N-二乙基甲苯-2,5-二胺盐酸盐	2.56
4-氨基-2-羟基甲苯	0.75	甲苯-3,4-二胺	1.16
4-氨基间甲酚	2.63	4-硝基邻苯二胺	2.38
2,5-二氨基甲苯硫酸盐	1.39	6-羟基吡啶	2.57
苯基甲基吡啶酮	2.55	邻氨基苯酚	1.39
2-氨基-3-羟基吡啶	2.96	2,7-萘二酚	1.79
2,4-二氨基苯氧基乙醇盐酸盐	1.68	1,5-萘二酚	2.23
2,6-二氨基吡啶	2.85	4-氨基-3-硝基苯酚	1.91
2-氯对苯二胺硫酸盐	1.42	α-萘酚	3.21
2-硝基对苯二胺	2.46	4-氯间苯二酚	2.26
6-氨基间甲酚	1.72	2-甲基间苯二酚	1.59
对甲基氨基苯酚硫酸盐	2.38	对苯二酚	2.98
间苯二胺	2.45	间苯二酚	3.01

化合物名称	化妆品规范测定下限 (µg/g)	本方法测定下限 (µg/g)
对苯二胺	48	0.1
对氨基苯酚	26	0.4
N, N-二(2-羟乙基)-对苯二胺硫酸盐	100	0.005
间氨基苯酚	26	0.02
4-氨基-2-羟基甲苯	26	0.1
4-氨基间甲酚	32	0.1
2,5-二氨基甲苯硫酸盐	80	0.02
苯基甲基吡唑啉酮	80	0.02
2-氨基-3-羟基吡啶	52	0.02
2,4-二氨基苯氧基乙醇盐酸盐	32	0.02
2,6-二氨基吡啶	60	0.01
2-氯对苯二胺硫酸盐	60	0.1
2-硝基对苯二胺	20	0.005
6-氨基间甲酚	40	0.1
对甲基氨基苯酚硫酸盐	40	0.02
间苯二胺	32	0.04
邻苯二胺	32	0.1
N-苯基对苯二胺	10	0.02
N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐	100	0.02
N,N-二乙基甲苯-2,5-二胺盐酸盐	80	0.02
甲苯-3,4-二胺	32	0.1
4-硝基邻苯二胺	60	0.02
6-羟基吡啶	12	0.4
邻氨基苯酚	26	0.4
2,7-萘二酚	12	0.04
1,5-萘二酚	20	0.02
4-氨基-3-硝基苯酚	26	0.1
α-萘酚	12	1
4-氯间苯二酚	20	0.2
2-甲基间苯二酚	52	2
对苯二酚	12	2
间苯二酚	32	2

3. 按照采样0.5 g经预处理后计算检出浓度，本方法检出下限符合《化妆品安全技术规范》规定，可直接用于染发剂样品的测量或复检。

总结

本实验在Triple Quad™ 3500平台上，建立了一套染发剂的LC-MS/MS方法，该方法完全能达到《化妆品安全技术规范》中关于对苯二胺等32种染发剂的检测要求，方法一针10 min，快速高通量。且具有灵敏度高，重现性好等特点，定量限远低于现行法规的要求，为准确定量对苯二胺等32种染发剂提供可靠的液质检测方法。

For Research Use Only. Not for use in Diagnostic Procedures.

Trademarks and/or registered trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd., or their respective owners, in the United States and/or certain other countries.

RUO-MKT-02-10357-ZH-A

AB SCIEX™ is being used under license.

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.



SCIEX中国公司

北京分公司
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808 1388
传真：010-5808 1390

全国免费咨询电话：800 820 3488, 400 821 3897

上海公司及中国区应用支持中心
地址：上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

网址：www.sciex.com.cn

广州分公司
地址：广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

微博：@SCIEX