

使用LC-MS/MS测定化妆品中比马前列素等5种前列腺素类似物

Determination of 5 Prostaglandin Analogues including Bimatoprost in Cosmetics Using LC-MS/MS

赵刘清, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Zhao Liuqing, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

Keywords: prostaglandin analogues, cosmetics, Triple Quad™ system

引言

随着人们生活水平的提高, 化妆品已成为日用必备品。化妆品的安全问题也引起人们的广泛关注。前列腺素类似物 (prostaglandin analogues, PGA) 是一类广泛用于治疗青光眼和高眼压症的药物, 主要包括比马前列素、拉坦前列素、曲伏前列素、他氟前列素、他氟乙酰胺。由于试验表现有显著增长睫毛的效果, 一些不良厂家为促使产品快速起效, 会在睫毛精华液、睫毛增长液等化妆品中违规添加该类成分。消费者长期或不当使用会产生眼睛刺激、眼睑黑色素沉着、结膜充血、虹膜色素沉着、视力下降等不良反应。

本文采用SCIEX Triple Quad™ system建立了5种前列腺素类似物的检测方法, 该方法具有以下几个特点:

1. 本方法灵敏度高, 达到pg级别, 远低于已有标准的定量下限 (2.5-25 ng/mL)。
2. 该方法效率高, 一针进样只需要15 min (标准方法22 min), 可对比马前列素等5种物质进行检测。
3. 该方法重现性好, 在极低浓度下基质加标样本峰面积的RSD%基本上在2%以内。

1 实验方法

1.1 混合标准工作液配制

取混合标准储备溶液适量, 用50%乙腈溶液进行稀释, 配制

成比马前列素、他氟乙酰胺、拉坦前列素浓度为40 ng/mL, 曲伏前列素、他氟前列素浓度为400 ng/mL的混合标准溶液。

1.2 样品前处理

称取样品0.2 g (精确到0.0001 g), 置于50 mL离心管中, 加入饱和氯化钠溶液3 mL, 涡旋30 s, 分散均匀, 准确加入乙腈10 mL, 涡旋30 s, 超声提取20 min, 静置至室温, 以10000 r/min转速离心5 min, 准确吸取上清液5 mL, 加水定容至10 mL, 混匀, 经0.22 μm滤膜过滤后, 滤液作为基质空白溶液备用。

1.3 液相色谱条件

色谱柱: C18 (100 mm X 2.1 mm, 2.6 μm)

流动相: A为含0.05%甲酸的5 mmol/L

乙酸铵的水溶液; B为乙腈

流速: 0.3 mL/min

运行时间: 15分钟

梯度条件: 见表1

表1. 液相梯度洗脱程序

Time (min)	A %	B %
1.0	70	30
6	45	55
11	5	95
12	5	95
12.1	70	30
15	70	30

1.4 质谱条件

采集方式：MRM

扫描模式：详细质谱条件见表2，MRM离子对见表3

表2. 质谱条件

质谱条件	参数
电喷雾电离 (ESI)	正离子
气帘气CUR (psi)	35
碰撞气CAD (psi)	Medium
喷雾电压IS (V)	5500
温度TEM (°C)	550
雾化气GS1 (psi)	50
辅助雾化气GS2 (psi)	50
入口电压EP (eV)	10
碰撞池出口电压 (eV)	14

表3. MRM离子对列表

中文名	英文名	Q1(Da)	Q3(Da)	CE(V)	DP(V)
比马前列素	Bimatoprost	398.3	362.3	13	90
		398.3	317.2	18	90
他氟乙酰胺	Tafluprost	438.3	288.3	17	80
	ethyl amide	439.3	306.2	14	80
拉坦前列素	Latanoprost	433.3	337.2	18	80
		433.3	397.3	10	80
曲伏前列素	Travoprost	501.2	321.2	8	80
		501.2	303	12	80
他氟前列素	Tafluprost	453.3	335.1	16	90
		453.3	261.2	18	90

2 实验结果

2.1 条件优化

对源参数用流动注射分析 (FIA) 优化, 得到合适的源参数为气帘气CUR: 35 psi, 碰撞气CAD: 7 psi, 离子源温度TEM: 550 °C, 雾化气GAS 1: 50 psi, 辅助加热气GAS 2: 50 psi。比马前列素等5种物质的提取离子流图如图1所示。

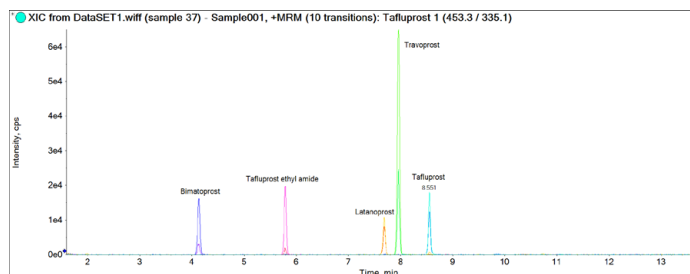


图1. 比马前列素等5种物质的提取离子流图 (XIC)

2.2 化合物线性范围

回归线性方程该方法采用基质匹配做标准曲线, 比马前列素、他氟乙酰胺和拉坦前列素在0.5 ng/mL-20 ng/mL范围内进行线性实验, 曲伏前列素和他氟前列素在5 ng/mL-200 ng/mL范围内进行线性实验, 线性关系良好, $r > 0.999$, 保证了不同浓度样品的定量准确性。

表4. 比马前列素等5种组分的基质混合标准系列溶液浓度

组分名称	基质混合标准系列溶液浓度 (ng/mL)					
比马前列素	0.5	1	2.5	5	10	20
他氟乙酰胺	0.5	1	2.5	5	10	20
拉坦前列素	0.5	1	2.5	5	10	20
曲伏前列素	5	10	25	50	100	200
他氟前列素	5	10	25	50	100	200

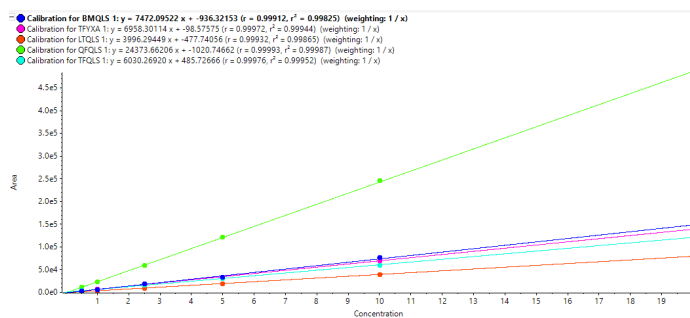


图2. 比马前列素等5种物质的校准曲线图

2.3 重现性

使用比马前列素、他氟乙酰胺和拉坦前列浓度为0.5 ng/mL和1 ng/mL, 曲伏前列素和他氟前列素浓度为5 ng/mL和10 ng/mL的基质 (睫毛膏) 混合标准溶液, 连续进样6针, 所有化合物RSD值均小于3%, 具有良好的重现性。

表5. 比马前列素等5种物质的重现性

化合物名称	0.5(5) ng/mL RSD%(n=6)	1(10) ng/mL RSD%(n=6)
比马前列素	1.87	1.51
他氟乙酰胺	1.89	1.22
拉坦前列素	1.82	1.29
曲伏前列素	2.29	0.83
他氟前列素	2.69	1.84

3 小结

本文建立了液相色谱串联质谱快速分析检测化妆品中比马前列素等5种物质的检测方法。该方法详细优化了质谱条件，具有灵敏度高，重现性好等特点，为准确量化化妆品中的前列腺素类似物提供可靠的液质检测方法。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14206-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
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
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
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
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：SCIEX-China