实时直接分析电离质谱法快速检测化妆品中的 3 种成分

姜 涛 杜连云 朱 爽 王 欢 战 宇 俞 萍 张 哲 王恩鹏* 陈长宝*
(长春中医药大学,吉林省人参科学研究院 长春 130117)

摘 要 建立用于化妆品中违禁成分尿刊酸(URA)、准用防晒剂甲氧基肉桂酸乙基己酯(EHMC)、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷(B-MDM)快速检测的快速检测方法。采用实时直接分析(DART)离子源结合四极杆飞行时间质谱(Q-TOF MS),在正离子模式下,采用 Full scan 扫描方式,将化妆品样品直接置于离子化区域内进行快速定性分析。在定量分析时,采用筛网模块进样,对实验参数进行系统优化,测得 3 种成分的定量范围在 25 ~ 1000 mg/L之间,线性关系良好($r > 0.99$),该方法的最低检出限($S/N = 3$)为 7.5 mg/L,最小定量限($S/N = 10$)为 25 mg/L,方法回收率在 96.7% ~ 109.2% 之间,精密度 RSD($n = 6$)为 3.59% ~ 11.23% 。该方法操作简单、快捷高效、环保绿色,可广泛应用于化妆品中化妆品中违禁防晒剂及添加剂的快速筛查与定量检测。

关键词 实时直接分析电离质谱;防晒剂;尿刊酸;甲氧基肉桂酸乙基己酯;丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷
中图分类号:O657.6 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2020)11-1333-07
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2020.11.200202

随着消费水平的提高和护肤观念的增强,人们的日常生活已离不开化妆品,越来越多的人开始注重保养,同时也对化妆品的功效和质量提出了更高的要求[1-2]。《化妆品安全技术规范》(2015 年版)明确规定,对于防晒类化妆品,尿刊酸(URA)属于违禁成分,甲氧基肉桂酸乙基己酯(EHMC)、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷(B-MDM)是准用成分,常用作防晒添加剂。一些不良商家为达到更好的防晒效果,将尿刊酸加入化妆品中,且对某些准用成分也过量使用,严重损害到了消费者的健康。防晒添加剂可吸收紫外线,对于太阳照射引起的皮肤损伤能有效缓解,但过量使用存在安全隐患,例如,使人体内分泌受到干扰,产生紊乱现象,人体发育毒性产生的可能性增加,机体免疫力低下,刺激肌肤表皮,从而出现皮肤过敏等不良症状[3-5],因此,对于市场上的防晒产品中违禁添加剂的筛查及对防晒剂含量的快速测定具有重要意义。

目前应用于检测化妆品中防晒添加剂含量的方法多样,常用的方法包括高效液相色谱法(HPLC)[6-8]、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)[9]和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)[10],但这些方法各有优缺点:HPLC 的优点是仪器成本较低,仪器精密度较高,但是只能对已知、特定的样品进行分析;LC-MS、GC-MS 优点在于可对未知样品进行分析,与 HPLC 共同的缺点是样品前处理过程复杂,分析时间较长,仪器成本、溶剂耗材较贵,容易造成离子抑制效应[1]。而实时直接分析(Direct Analysis in Real Time,DART)作为一种可结合高分辨质谱的新型离子源,具有实时原位、快速和绿色等多方面优点,在药物发现与开发(ADME)、食品药品安全控制与检测、司法鉴定、临床检验和材料分析等领域已成功广泛地应用[11-16]。DART 技术自 2005 年出现以来,发展较为迅速,在目前已知的直接分析技术中,它是最早实现商品化的接口技术[17],其适用范围广,可通过调节载气温度,对样品表面分子进行差异化解析并离子化,从而实现无损耗定性和定量检测分析,效率高,质谱信息获得速度快[18]。因为 DART 离子化是发生在开放的条件下,所以易受周围环境因素影响,尽管其有这样的缺点,但是由于方法对待测样品要求不高,前期处理简便,所以该技术越来越多地受到各个领域的青睐,也将被广泛应用于化妆品的检测

2020-07-03 收稿,2020-08-05 修回,2020-09-04 接受
国家重点研发计划项目(2019YFC1710704)、吉林省科技发展计划项目(20200404042YY,20190201297JC,20190304099YY,20200504003YY)、长春市科技局科技创新重大专项(17YJ008)和珈伊生化研发中心(苏州工业园区)有限公司资助
通讯联系人:王恩鹏,副研究员; Tel:0431-86763987; E-mail:robbinwang@163.com; 研究方向:分析化学、天然药物化学
共同通讯联系人:陈长宝,研究员; Tel:0431-86763987; E-mail:ccb@126.com; 研究方向:中药资源开发

方法开发中[19]。本研究利用 DART-MS/MS 技术,建立了一种对化妆品中 URA、EHMC、B-MDM 快速筛查及定量的方法,快捷高效、前处理简便、绿色环保,如能配合小型质谱仪可实现原位在线现场检测,可极大地提高化妆品市场安全监管的效率及水平,该方法可为防晒化妆品的违法添加产品监测提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司);乙醇(分析纯,哈尔滨生物制药有限公司);尿刊酸对照品(山东西亚化学工业有限公司);甲氧基肉桂酸乙基己酯对照品(南京广润生物有限公司);丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷对照品(衢州市瑞尔丰化工有限公司);高纯 N_2 气、He 气(纯度 99.999%,长春巨洋氧气厂);空白 O/W 型防晒霜(实验室自制);防晒霜(O/W 型)样品购于本地超市。

DART 离子源(美国 Ion Sense 公司);Waters Purifier-RM200 超纯水机(长春莱博特公司);Agilent 6520-Q-TOF 质谱仪(美国安捷伦公司);BT25S 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);KQ-500 DA 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Centrifuge 5810 R 型离心机(德国 Eppendorf 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 对照品溶液的制备

精密称取 URA、EHMC、B-MDM 对照品各 5.0 mg,置于 5.0 mL 容量瓶中,分别用甲醇、乙醇、乙醇溶解并定容至刻度,摇匀,配置成 1.0 g/L 的对照品储备溶液,于 4 ℃冰箱保存,备用。

1.2.2 标准曲线的绘制

精密称取 0.2000 g 空白 O/W 型防晒霜样品置于 10.0 mL 具塞玻璃离心管中,向每个样品中分别精密加入不同质量的 URA、EHMC、B-MDM 对照品溶液,配置成浓度分别为 0、25、50、100、200、500、750 和 1000 mg/L 的标准曲线系列溶液;分别向 3 种样品中加入 10.0 mL 甲醇、乙醇、乙醇,摇匀,超声提取 5 min,8000 r/min 离心 5 min,将上清液过 0.45 μm 微孔滤膜,得供试品溶液,于 4 ℃冰箱保存备用。以测得的峰面积(y)为纵坐标,对应的标准溶液质量浓度(x,mg/L)为横坐标,进行线性回归,绘制标准曲线。

1.2.3 检测条件

气体的选择 DART 离子源常用的工作气体为 N_2 气和 He 气,N_2 气作为离子化试剂时较 He 气易发生副反应[20],为了减少副反应的发生,本实验在分析样品时通入 He 气,由于 N_2 气较 He 气成本低,出于对节约成本的考虑,在待机时通入 N_2 气,节省资源。

DART 条件 气体压力为 0.5 MPa,定量分析采用筛网模块方式进行检测,载样器滑动速度为 0.2 mm/s,正离子模式采集,其它参数采用仪器默认设置。

质谱条件 扫描范围 m/z 50 ~ 750,分辨率为 35000,AGC Target 1×10^{-6}(Automatic Gain Control),正离子模式扫描(Full scan),DART 离子源与质谱入口间距离 1 cm,其它参数采用仪器默认设置[21]。

2 结果与讨论

2.1 工作参数优化

2.1.1 载气温度的选择

DART 离子源需要一定的载气温度才可对表面分子进行差异化解析并使之离子化,所以不同检测物质的载气温度是重要的参数,温度高低会影响检测效率。适当高温会加速待测样品气化,热解析效率提高[1],使更多样品离子化从而进入质谱,但温度过高使样品受热降解,而温度过低无法使样品离子化完全。

为使载气温度达到最优,分别配置 3 种成分的 10 mg/L 的供试品溶液,按 1.2.2 节步骤处理并按 1.2.3 节方法进行检测,用移液枪各移取 10.0 μL 至筛网模块,平行 5 次,在 DART-MS 软件分别手动调节载气温度为 50、100、150、200、250、300、350、400 和 450 ℃,在离子源温度 350 ℃、fragmentors 电压 175 V、格栅电压 350 V 的条件下检测响应值与载气温度的关系,检测结果利用峰面积进行比较。结果表明,载气温度随着温度的升高峰面积呈现先增大后减小的趋势,分别在 300、350 和 150 ℃时最高,其

后逐渐下降(图 1A)。

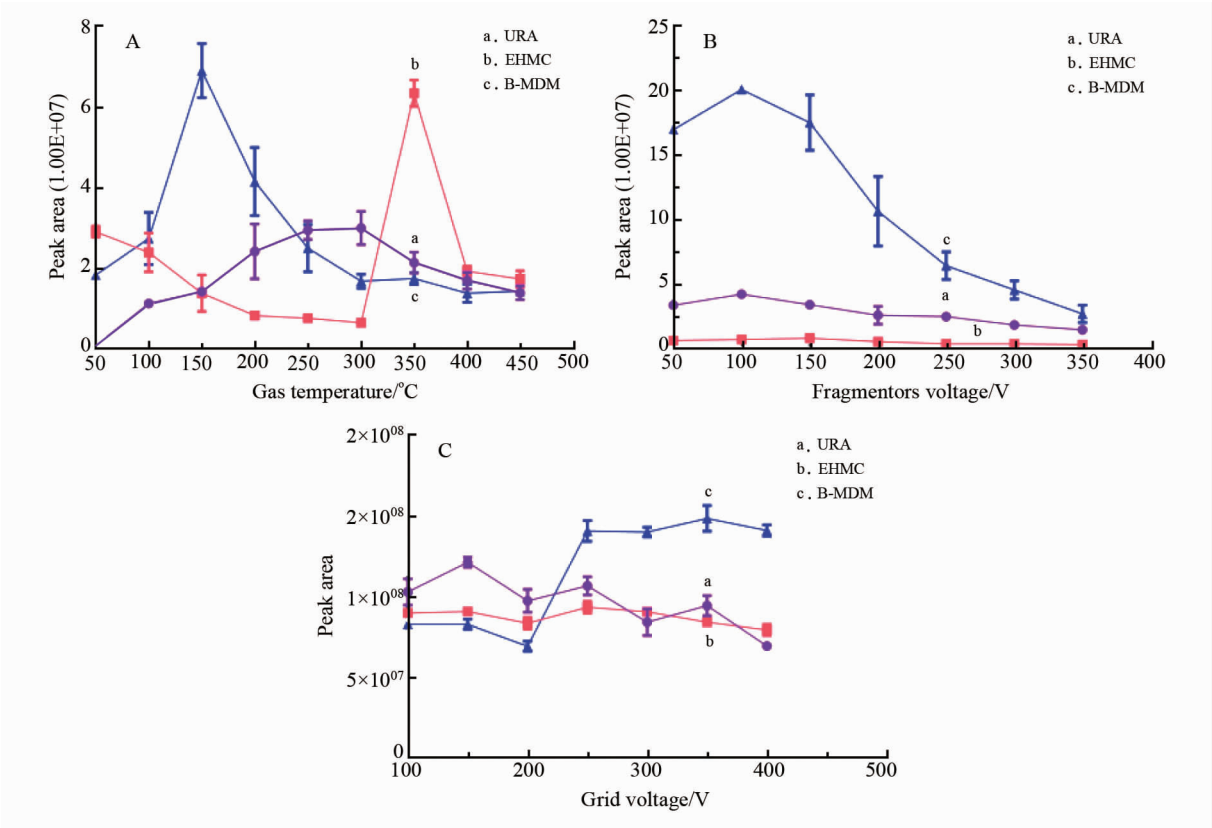


图 1　载气温度(A)、fragmentors 电压(B)和格栅电压(C)参数的优化

Fig. 1　Optimization of gas temperature (A), fragmentors voltage (B) and grid voltage (C)

2.1.2　Fragmentors 电压的选择

Fragmentors 电压增大会提高响应值,大到一定程度则会有碎片产生。为使 fragmentors 电压达到最适值,分别配置 3 种成分的 10 mg/L 的供试品溶液,按 1.2.2 节步骤处理并按 1.2.3 节方法进行检测,用移液枪各移取 10.0 μL 至筛网模块,平行 5 次,在 DART-MS 软件分别手动调节 fragmentors 电压为 50、100、150、200、250、300 和 350 V,在离子源温度 350 ℃、载气温度 250 ℃、格栅电压 350 V 的条件下检测响应值与 fragmentors 电压的关系,检测结果利用峰面积进行比较。结果表明,fragmentors 电压随着电压的增加峰面积呈现先增大后减小的趋势,分别在 100、150 和 100 V 时峰面积最大,其后逐渐下降(图 1B)。

2.1.3　优化格栅电压

分别配置 3 种成分的 10 mg/L 的供试品溶液,按 1.2.2 节步骤处理并按 1.2.3 节方法进行检测,用移液枪各移取 10.0 μL 至筛网模块,平行 5 次,在 DART-MS 软件分别手动调节格栅电压为 100、150、200、250、300、350 和 400 V,在离子源温度 350 ℃、载气温度 250 ℃、fragmentors 电压 150 V 的条件下检测响应值与格栅电压的关系,检测结果利用峰面积进行比较。结果表明,格栅电压随着电压的增加峰面积呈现先增大后减小的趋势,电压分别在 150、250 和 350 V 时较高,其后出现下降趋势(图 1C)。

经过优化,URA 的最佳检测方法是:载气温度 300 ℃、fragmentors 电压 100 V、格栅电压 150 V;EHMC的最佳检测方法是:载气温度 350 ℃、fragmentors 电压 150 V、格栅电压 250 V;B-MDM 的最佳检测方法是:载气温度 150 ℃、fragmentors 电压 100 V、格栅电压 350 V。

2.2　定性分析

本实验对防晒霜样品定性检测采用直接进样方式。取少量防晒霜样品,放置于 DART 离子源与质谱接口处的离子化区域内,按 1.2.3 节方法进行检测,利用四级杆飞行时间质谱仪进行信号收集,在质谱图中可看到 URA 的$[M+H]^+$峰(m/z 139.0513)、EHMC 的$[M+H]^+$峰(m/z 291.4070)和 B-MDM

的[M + H]$^+$峰(m/z 311.3985),进而直接定性,3 种成分的实测值与理论值对比如表 1 所示。虽然直接检测信号强度低,但对于化妆品定性鉴别影响不大。3 种成分的串联质谱图如图 2 所示。

表 1 实测值与理论值对比

Table 1 Comparasion of the theoretical values and measured values

Components	Theoretical value [M + H]$^+$	Measured value	Deviation
URA	139.050 8	139.051 3	3.60
EHMC	291.407 9	291.407 0	−3.09
B-MDM	311.397 9	311.398 5	−1.93

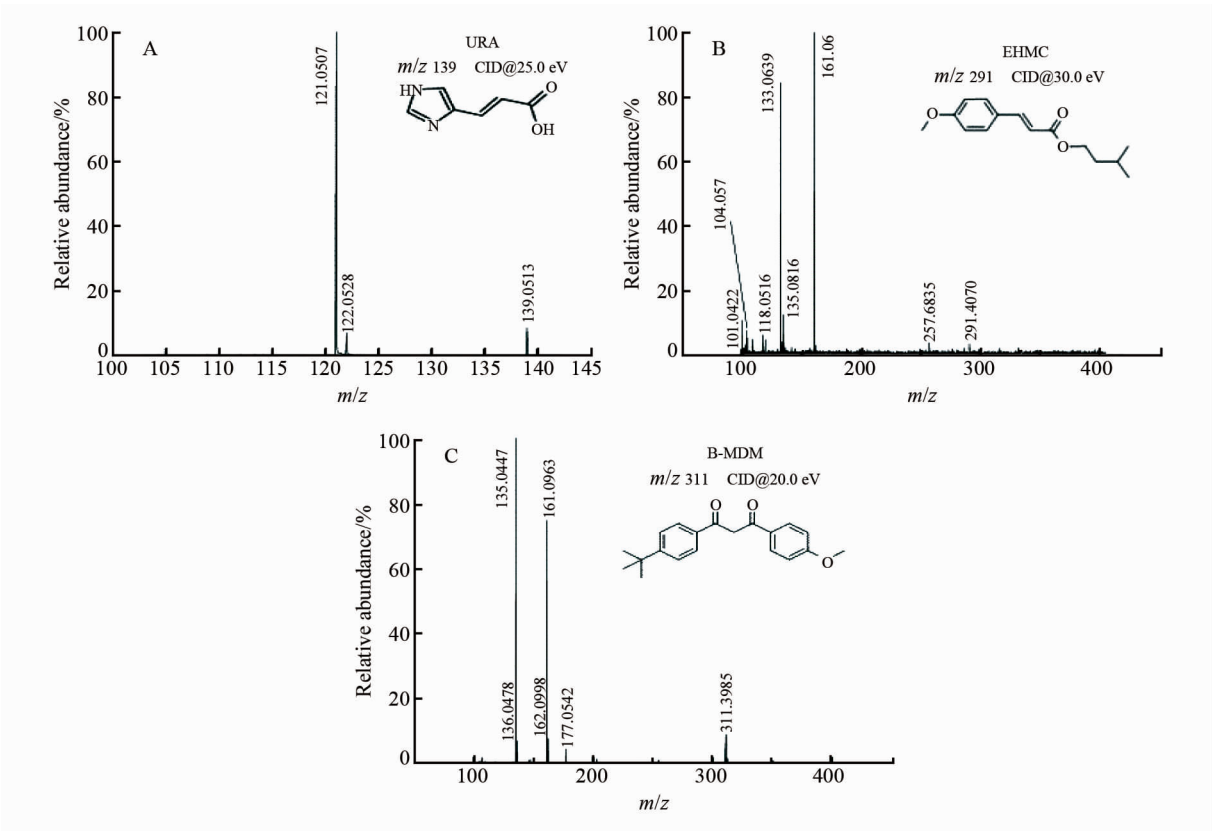


图 2 URA(A)、EHMC(B)和 B-MDM(C)的二级质谱图

Fig. 2 MS^2 spectra of URA (A), EHMC (B) and B-MDM (C) obtained by DART-MS

2.3 定量分析

依据《化妆品安全技术规范》(2015 年版)的规定,对 URA、EHMC 和 B-MDM 进行定量检测。按

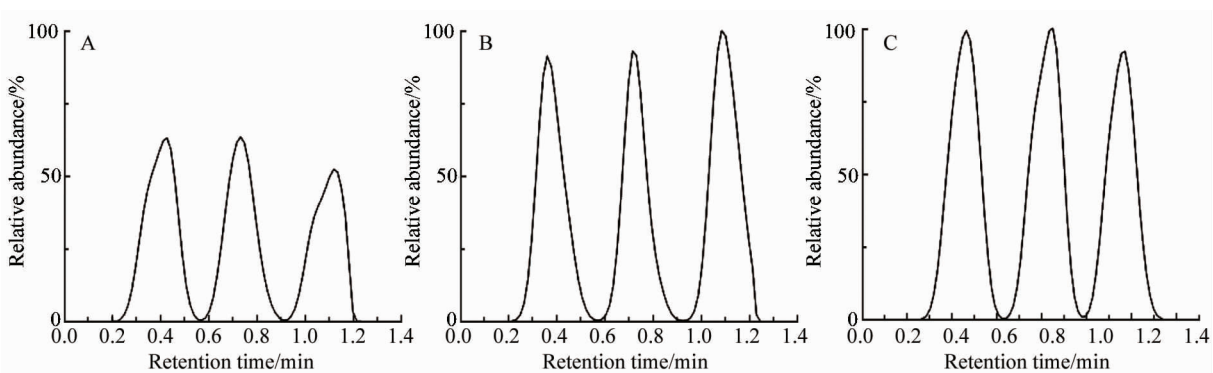


图 3 URA(A)、EHMC(B)和 B-MDM(C)的提取离子流图

Fig. 3 EIC of URA(A), EHMC(B) and B-MDM(C) obtained by DART-MS

1.2.2 节步骤处理并按 1.2.3 节方法连续进样检测,通过正离子模式扫描模式,分别对 3 种成分的提取离子流图(图 3)进行积分,通过峰面积计算含量。

2.3.1　线性范围及检出限

按 1.2.2 节步骤处理样品并按 1.2.3 节方法测定得其回归方程、相关系数等列于表 1。可以看出:该方法的线性关系良好($r>0.99$),按照 3 倍信噪比($S/N=3$)得最低检出限为 7.5 mg/L;按照 10 倍信噪比($S/N=10$)得定量限(LOQ)为 25 mg/L。

表 2　回归方程、相关系数及检出限

Table 2　Regression equation, correlation coefficient and detection limit

Components	The regression equation	The correlation coefficient(r)	Linear range/($mg\cdot L^{-1}$)	Detection limit/($mg\cdot L^{-1}$)
URA	$y=33786x-1E+06$	0.99	50 ~ 1000	15
EHMC	$y=19359x-78647$	0.991	25 ~ 1000	7.5
B-MDM	$y=38257x-2E+06$	0.992	50 ~ 1000	15

2.3.2　精密度

分别配置 3 种成分的 100 mg/L 的供试品溶液,按 1.2.2 节步骤处理并按 1.2.3 节方法连续进样检测,每个样品重复测定 6 次,记录峰面积。结果表明,3 种成分的相对标准偏差(RSD)平均值在3.59% ~ 11.23%之间,表明仪器精密度良好。

2.3.3　回收率、相对标准偏差及定量限

将空白 O/W 型防晒霜在工作曲线的线性范围内分别加入低、中、高浓度(即 50%、100% 及 150%)的对照品溶液,按 1.2.2 节步骤处理并按 1.2.3 节方法测定其回收率,$n=6$,求其平均值。结果表明,平均回收率在 96.7% ~109.2%,相对标准偏差(RSD)在 1.31% ~8.65% 之间,结果见表 3。

表 3　化妆品中防晒剂的回收率和相对标准偏差

Table 3　Spiked recoveries and RSDs of sunscreens in cosmetics

Components	Spiked/($mg\cdot L^{-1}$)			Average recovery/%	RSD/%
	50%	100%	150%		
URA	5.09	10.17	15.26	102.9 98.3 100.6	3.83 2.25 1.31
EHMC	5.15	10.10	15.15	96.7 109.2 104.5	4.18 8.65 4.24
B-MDM	5.03	10.06	15.09	105.4 102.2 108.6	5.54 2.98 7.39

2.3.4　稳定性试验

分别配置 3 种成分的 100、200 和 500 mg/L 的供试品溶液,按 1.2.2 节步骤处理并按 1.2.3 节方法测定,每种成分每个浓度进行 3 样本分析。分别将供试品在室温下放置 0、2、4、6、8、12 h 进样测定,考察供试品溶液在放置不同时间条件下的稳定性,依次记录峰面积。结果表明,供试品溶液在 12 h 内稳定。

2.4　实际样品测定

应用本研究建立的方法对市面流通的防晒霜进行检测,结果显示,样品中的违禁成分 URA 未检出,其余两种防晒剂的含量在本方法的定量线性范围内,EHMC 检出质量分数在 10% 以内,B-MDM 的检出质量分数范围在 5% 以内。本方法在检出限、定量限等方面优于传统方法,表明本方法切实可行。

3　结 论

本研究利用 DART 技术结合高分辨质谱,建立了一种快速筛查化妆品中非法防晒添加剂的方法,通过对载气温度、fragmentors 电压和格栅电压等参数进行优化,确定了最佳实验条件。该方法采用筛网模块进样,样品前处理简单、试剂消耗量少、无需色谱分离过程、绿色环保、离子化和重现性均较好,可对防晒化妆品中的违禁添加剂如 URA 等,在几秒钟时间即可完成其定性筛查工作,对于准用防晒添加剂如 EHMC、B-MDM 在 30 ~90 s 即可完成初步的定量检测,具有较好的方法精密度与重现性,该方法为以后化妆品市场的监管提供有力的方法支持及借鉴,同时为拓展 DART-MS 技术在化妆品快速筛查领域奠定了一定的基础。

参 考 文 献

[1] LAN Cao, SHAO Linzhi, CHEN Simin. Rapid Determination of Chloramphenicol in Cosmetics Using Direct Real-time Analsis-High Resolution Mass Spectrometry[J]. *Instrum Anal*, 2019, **38**(12): 1503-1506(in Chinese).
蓝草,邵琳智,陈思敏. 实时直接分析-高分辨质谱发快速检测化妆品中的氯霉素[J]. 分析测试学报, 2019, **38**(12): 1503-1506.

[2] LIAO Huayong, WANG Jing, LI Hongyu. Rapid Determination of 17 Quinolones in Cosmetics Using Ultra-perforance Liquid Chromatography-Quadrupole/Eletrostatic Field Orbitrap High Resolution Mass Spectrometry[J]. *Instrum Anal*, 2019, **38**(9): 1102-1107 (in Chinese).
廖华勇,王景,李红玉. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速分析化妆品中 17 种喹诺酮类药物[J]. 分析测试学报, 2019, **38**(9): 1102-1107.

[3] DING Yi. Investigation on the Changes of Sunscreen Agents Using in Sunblock Cosmetics During 2007-2015[J]. *Chinese J Health Lab Technol*, 2016, **26**(6): 882-884(in Chinese).
丁怡. 2007 年-2015 年防晒类化妆品中防晒剂的使用情况变化[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, **26**(6): 882-884.

[4] Giokas D L, Salvador A, Chisvert A. UV: From Sunscreens to Human Body and the Environment[J]. *TrAC Trends Anal Chem*, 2007, **26**(5): 360-374.

[5] ZHANG Jialing, HUO Feifeng, ZHOU Zhigui, *et al*. The Principles and Applications of an Ambient Ionization Method-Direct Analysis in Real Time (DART)[J]. *Prog Chem*, 2012, **24**(1): 101-109(in Chinese).
张佳玲,霍飞凤,周志贵,等. 实时直接分析质谱的原理及应用[J]. 化学进展, 2012, **24**(11): 101-109.

[6] LUO Shaoqiang, TANG Qingtao, WU Zhiyun. Simultaneous Determination of UV Filters in Cosmetic[J]. *Deterg Cosmet*, 2010, **33**(8): 14(in Chinese).
罗绍强,唐青涛,吴志韵, 美白日霜中防晒成分的检测[J]. 日用化学品科学, 2010, **33**(8): 14.

[7] MA Jie, LIN Weixuan. Determination of Sunscreen Agents in Cosmetics by Reversed-phase High Performance Liquid Chromatography[J]. *China Surfactant Deterg Cosmet*, 2010, 40(3): 225(in Chinese).
马杰,林维宣. 反相高效液相色谱法测定化妆品中的几种防晒剂[J]. 日用化学工业, 2010, **40**(3): 225.

[8] XU Yinyu. Damage and Detection of Hormone in Cosmetics[J]. *Chem Enterprise Manage*, 2018, (16): 38-39 (in Chinese).
许银玉. 化妆品中激素的危害与检测[J]. 化工管理, 2018, (16): 38-39.

[9] Nakajima M, Kawakami T, Niino T, *et al*. Aquatic Fate of Sunscreen Agents Octyl-4-methoxycinnamate and Octyl-4-dimethylaminobenzoate in Model Swimming Pools and the Mutagenic Assays of Their Chlorination Byproducts[J]. *J Health Sci*, 2009, **55**(3): 363-372.

[10] XIE Jianjun, WANG Lu, LI Ju, *et al*. Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cream Cosmetic with Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2018, **46**(7): 84-87(in Chinese).
谢建军,王璐,李菊,等. 气质联用法检测霜膏类化妆品中 16 种多环芳烃[J]. 广州化工, 2018, **46**(7): 84-87.

[11] Gross J H. Direct Analysis in Real time-A Critical Review on DART-MS[J]. *Anal Biochem*, 2014, **406**(1): 63-80.

[12] Sisco E L, Robinson E. Determination of Ethanol Concentration in Alcoholic Beverages by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS)[J]. *Forensic Chem*, 2020: 18.

[13] SUN Yu'an, KE Wei, LI Zhenxing, *et al*. Rapid Screening of Sulfonamides Drugs in Animal Feed Using DART-Orbitrap High Resolution Mass Spectrometry[J]. *Mass Spectrom*, 2014, **35**(1): 52-58(in Chinese).
孙雨安,柯玮,李振兴,等. DART-Orbitrap 质谱法快速筛查饲料中磺胺类药物[J]. 质谱学报, 2014, **35**(1): 52-58.

[14] GUO Yunlong, LI Lele, DAI Yulin, *et al*. Rapid Qualitative Analysis of Zuojin Pills by DART-Q-TOF-MS[J]. *Chinese Anal Lab*, 2016, **35**(1): 47-50(in Chinese).
郭云龙,李乐乐,戴雨霖,等. DART-Q-TOF 质谱法对左金丸的快速定性分析[J]. 分析试验室, 2016, **35**(1): 47-50.

[15] ZHAO Zhidong. Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry (DART-MS) Application in Forensic Science[J]. *Guangdong Gong'an Keji*, 2014, **1**: 42-46(in Chinese).
赵志东. 实时直接分析-质谱(DART-MS)新技术在法庭科学中的应用[J]. 广东公安科技, 2014, **1**: 42-46.

[16] Khaled A, Belinato J R, Pawliszyn R. Rapid and High-Throughput Screening of Multi-residue Pharmaceutical Drugs in Bovine Tissue Using Solid Phase Microextraction and Direct Analysis in Real Time-Tandem Mass Spectrometry (SPME-DART-MS/MS)[J]. *Talanta*, 2020, **217**: 121095.

[17] XU Jiaquan, XIAO Yipo, CHEN Huanwen, *et al*. Current Application Status of DART-MS in China[J]. *Mass Spectrom*, 2017, **39**(1): 120-128(in Chinese).
徐加泉,肖义坡,陈焕文,等. DART-MS 在中国的应用研究现状[J]. 质谱学报, 2017, **39**(1): 120-128.

[18] GAO Yunyun. Introduction of DART-MS/MS Method and Review of Pesticide Residue Detection Methods[J]. *Gansu Sci Technol*, 2018, **34**(18): 40-41, 36 (in Chinese).

高芸芸. DART-MS/MS 法简介及农药残留检测方法综述[J]. 甘肃科技,2018,**34**(18):40-41,36.
[19] SHA Yunfei, XIE Wenyan, WANG Haoyang. Study on Background Ions under DART Ionization Conditions by High Resolution Mass Spectrometry and Their Potential Applications[J]. *Instrum Anal*,2018,**37**(10):1264-1268(in Chinese).
沙云菲,谢雯燕,王昊阳. 高分辨质谱技术研究 DART 离子化条件下的背景离子及潜在应用[J]. 分析测试学报,2018,**37**(10):1264-1268.
[20] GUO Yunlong,WANG Yang,LI Bo,*et al*. Identification of Illegal Addition of Auramine O in Chinese Medicine by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry[J]. *Chinese Anal Lab*,2014,**33**(11):1245-1248(in Chinese).
郭云龙,王洋,李波,等. DART-MS 快速检测中药材中非法染色物质金胺[J]. 分析试验室,2014,**33**(11):1245-1248.
[21] LI Lele,GUO Yunlong,LIU Wenlong,*et al*. Rapid Analysis of Scutellaria Radix by Using DART Coupled with Orbitrap Mass Spectrometry[J]. *Instrum Anal*,2016,**35**(7):859-863(in Chinese).
李乐乐,郭云龙,刘文龙,等. DART-Orbitrap 质谱法对黄芩药材的快速分析[J]. 分析测试学报,2016,**35**(7):859-863.

Rapid Determination of Three Components in Cosmetics by Using Direct Real-time Analysis Ionization Mass Spectrometry

JIANG Tao, DU Lianyun, ZHU Shuang, WANG Huan, ZHAN Yu, YU Ping, ZHANG Zhe, WANG Enpeng*, CHEN Changbao*
(*Jilin Ginseng Academy*, *Changchun University of Chinese Medicine*, *Changchun* 130117, *China*)

Abstract A rapid method for the determination of the contraindicated component urocanic acid (URA), approved sunscreens 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate (EHMC) and butyl-methoxydibenzoylmethane (B-MDM) in cosmetics were developed using direct analysis in real time (DART) of ion sources combined with four-pole flight mass spectroscopy. For qualitative analysis by positive ions, the Full MS/Targeted MS^2 mode is applied to obtain the mass spectrum and cosmetics can be directly analyzed in the ionized area. For quantitative analysis, DART parameters are systematically optimized to achieve the best detection performance and the module sampler is used for automatic sampling. The linear range of three kinds of components is 25 ~ 1000 mg/L in the calibration curve with a good linear relationship ($r > 0.99$). The lowest limit of detection ($S/N = 3$) is 7.5 mg/L and the minimum quantitative limit ($S/N = 10$) is 25 mg/L. The method recovery is 96.7% ~ 109.2% and the precision RSD ($n = 6$) is 3.59% ~ 11.23%. The method is simple, rapid, efficient and environmentally-friend. It can be widely used in the rapid screening and quantitative detection of banned additives in cosmetics.

Keywords direct analysis in real time mass spectrometry; sunscreens; urocanic acid; 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate; butyl-methoxydibenzoylmethane

Received 2020-07-03; Revised 2020-08-05; Accepted 2020-09-04

Supported by the National Key Research and Development prijects (No. 2019YFC1710704), Jilin Province Science and Technology Development Plan Project (No. 20200404042YY, No. 20190201297JC, No. 20190304099YY, No. 20200504003YY), the Major Special Project of Science and the Technology Innovation of Changchun Science and Technology Bureau (No. 17YJ008) and Jiayi Biological R&D Centre (Suzhou Industrial Park) Co., LTD

Corresponding author: WANG Enpeng, associate professor; Tel: 0431-86763987; E-mail: robbinwang@163.com; Research interests: analytical chemistry, natural medicine chemistry

Co-corresponding author: CHEN Changbao, professor; Tel: 0431-86763987; E-mail: ccb@126.com; Research interests: development of traditional chinese medicine resources