

应用LC-MS/MS快速分析化妆品中10种 α -羟基酸

Simultaneous Determination of 10 α -hydroxy acid in Cosmetics by High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

李广宁, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Li Guangning, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

Key Words : SCIEX Triple Quad; α -hydroxy acid; Cosmetics

引言

α -羟基酸, 是羟基位于 α 位的一类有机酸, 其中如乙醇酸、乳酸、扁桃酸和柠檬酸是化妆品中的常见成分。 α -羟基酸可被迅速吸收, 故具有较好的保湿作用, 另外通过渗透至皮肤角质层, 引起角质脱落和角质溶解, 其还具有去皱, 抗衰老等作用。但过量使用则会产生一定的副作用, 例如导致皮肤产生红斑, 水肿等现象。因此, 我国《化妆品卫生规范》规定 α -羟基酸的使用总量不得超过6%, 且产品使用状态下pH值不得低于3.5。国家药监局2019年发布的第12号通告中提供了《化妆品中10种 α -羟基酸的检测方法》(下称通告方法), 其中主要使用液相色谱法对 α -羟基酸进行定量分析。

由于化妆品成分复杂, 通告方法分析时有较严重的基质干扰, 因此我们在液相色谱质谱系统上开发了常见的10种 α -羟基酸液质联用检测的方法, 该方法具有以下特点:

1. 抗基质干扰, 特异性强, 保证结果可靠性。
2. 本方法覆盖《化妆品安全技术规范》及通告方法中规定的化妆品中 α -羟基酸的检测。
3. 13 min内完成10种 α -羟基酸的检测, 快速方便。
4. 灵敏度高, 完全满足通告方法中的检出限要求。

仪器设备

SCIEX ExionLC™ 系统 + SCIEX Triple Quad™ 系统



SCIEX ExionLC™系统+ SCIEX Triple Quad™ 系统

样品处理:

同国家药监局2019年发布的第12号通告:《化妆品中10种 α -羟基酸的检测方法》。

色谱方法:

色谱柱: CAPCELL PAK C18 3 μ m, 3.0 \times 150mm;

流动相: A: 水, 含0.1% 甲酸

B: 乙腈, 含0.1% 甲酸

梯度洗脱:

时间 [min]	流速 [mL/min]	B[%]
0.00	0.3000	0
4.00	0.3000	0
6.50	0.3000	95
10.00	0.3000	95
10.10	0.3000	0

流速: 0.3 mL/min;

柱温: 40°C;

进样量: 2 μL

质谱方法:

扫描方式: 负模式

离子源: ESI

离子对列表见附表

实验结果

化合物提取离子流色谱图 (图1)

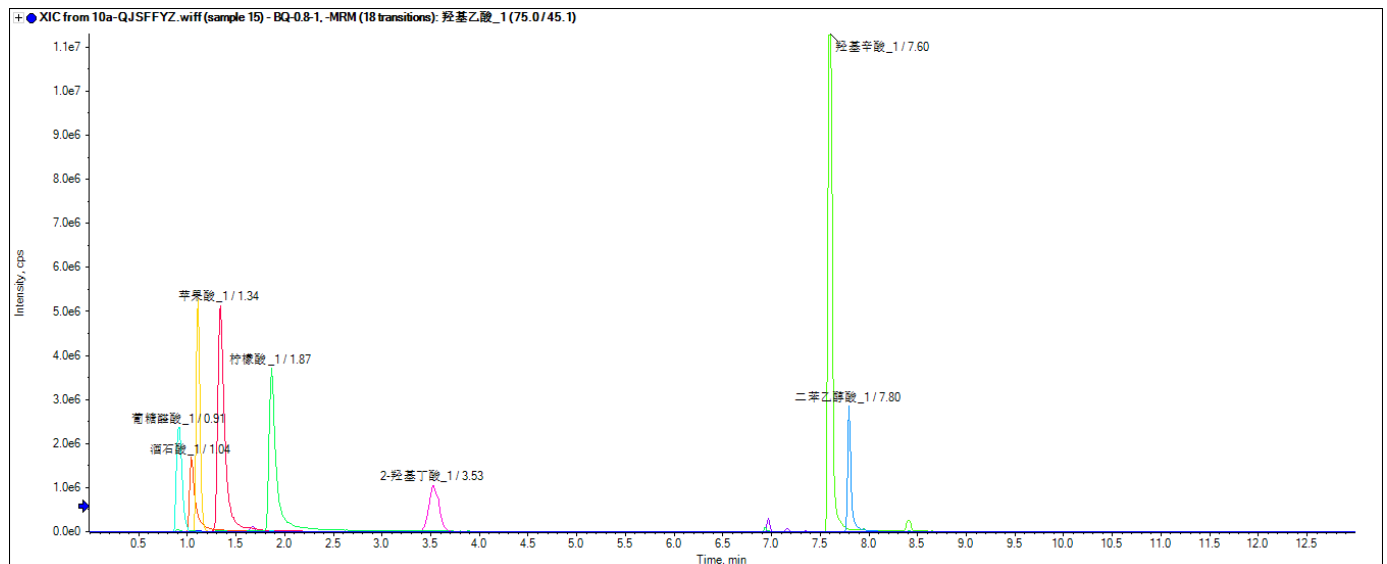


图1. 10种α-羟基酸的提取离子流色谱图

1. 线性范围, 回归方程及回归系数

α-羟基酸极性较强, 在C18色谱柱上保留较差, 故采用100%水作为初始流动相, 使用0.1%甲酸可以增强其保留并降低背景。不同α-羟基在液质上响应差异较大, 其线性及相关系数见附表1。

表1. 10种α-羟基酸的线性范围, 回归曲线及回归系数

化合物名称	线性范围 (μg/mL)	回归方程	回归系数r
葡萄糖醛酸	0.01-50	$y=1.35771e5X+3.5949e4$	0.99511
酒石酸	0.02-30	$y=2.19668e5X+24329.21649$	0.99792
羟基乙酸	0.05-50	$y=3289.28233X+12612.11507$	0.99465
苹果酸	0.005-50	$y=3.8804e5X+1.31935e4$	0.99615
乳酸	0.05-60	$y=8881.78577X+3.1404e4$	0.99831
柠檬酸	0.05-20	$y=9.50362e5-3.23066e5$	0.99732
2-羟基丁酸钠	0.02-60	$y=1.11198e5X+2.59775e5$	0.99589
扁桃酸	0.0001-2	$y=8.17593e6+2.54681e5$	0.99512
二苯乙醇酸	0.005-2	$y=3.6058e6X+26302.58041$	0.99926
羟基辛酸	0.0005-50	$y=8.76201e5+4.02815e5$	0.99479

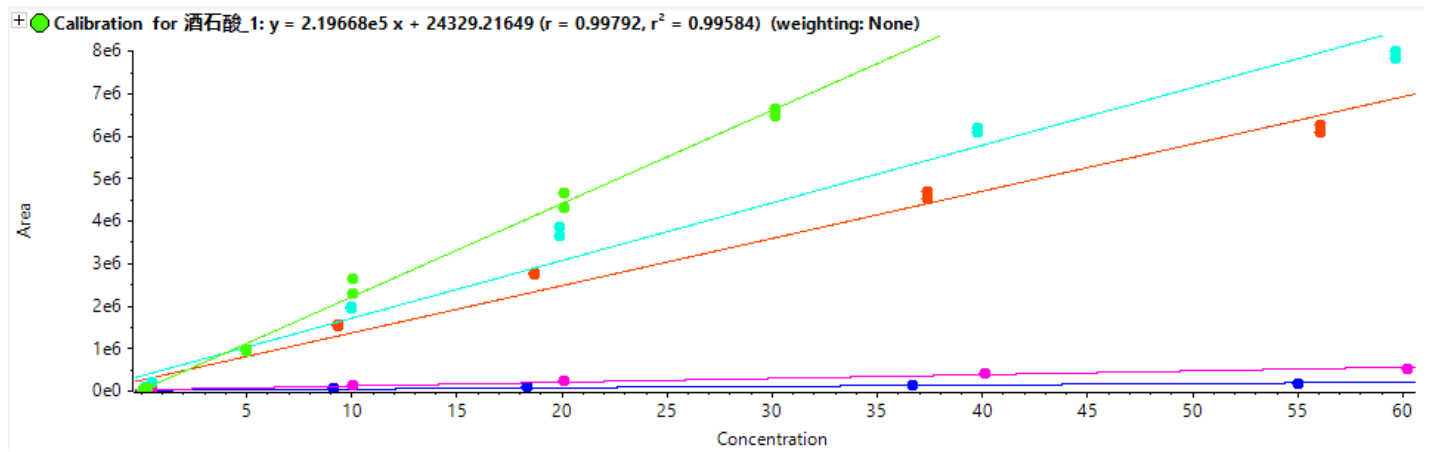


图2. 部分 α -羟基酸的校准曲线

2. 回收率及重现性

精确称量样品1g，进行加标回收实验，使其添加浓度为0.1 $\mu\text{g/mL}$ ，处理后进行回收率试验。所有化合物回收率均在93%-115%之间。

添加浓度为0.1 $\mu\text{g/mL}$ ，连续进样6针，所有化合物RSD值均小于4.5%。

化合物名称	RSD% (n=6)	化合物名称	RSD% (n=6)
葡糖醛酸	2.88	柠檬酸	1.99
酒石酸	3.98	2-羟基丁酸钠	3.16
羟基乙酸	2.36	扁桃酸	4.18
苹果酸	2.47	二苯乙醇酸	3.85
乳酸	4.23	羟基辛酸	3.41

3. 按照采样1g经预处理后计算检出浓度，本方法检出下限远低于通告方法规定，可直接用于化妆品中 α -羟基酸的测量或复检。

化合物名称	通告方法最低检出浓度 ($\mu\text{g/g}$)	液质方法最低检出浓度 ($\mu\text{g/g}$)
葡糖醛酸	150	0.05
酒石酸	60	0.1
羟基乙酸	40	0.2
苹果酸	40	0.02
乳酸	100	0.1
柠檬酸	40	0.2
2-羟基丁酸	80	0.08
扁桃酸	2	0.0005
二苯乙醇酸	1	0.02
羟基辛酸	40	0.002

总结

本实验在SCIEX Triple Quad™ 系统上，建立了10种 α -羟基酸类的LC-MS/MS方法，该方法完全能达到国家药监局2019年发布的第12号通告中相关 α -羟基酸的检测要求。方法具有快速简便且通量高的优点。检出限量远低于现行法规的要求，连续基质加标进样6针重现性好，具有较好的可靠性和适用性。

参考文献：

1. 化妆品安全技术规范，2015年版

附录：10种 α -羟基酸的质谱离子对参数

中文名称	英文名称	Q1	Q3	DP	CE
羟基乙酸	Glycolic acid	75	45.1	-45	-14
			47.1	-45	-13
乳酸	Lactic acid	89.1	43.1	-72	-15
			45.1	-72	-14
2-羟基丁酸钠	DL-2-Hydroxybutyric Acid Sodium	103.1	57.1	-50	-16
			45.1	-50	-16
苹果酸	Malic acid	133	115	-42	-15
			71.2	-42	-20
酒石酸	Tartaric acid	149.1	87.1	-50	-17
			73	-50	-21
扁桃酸	Mandelic acid	151	75.1	-10	-18
羟基辛酸	Hydroxycaprylic acid	159	113.2	-72	-19
			45	-72	-24
柠檬酸	Citric acid	191	111.1	-43	-18
			87.1	-43	-24
葡糖醛酸	Glucuronic acid	193	113.1	-65	-17
			131.1	-65	-12
二苯乙醇酸	Benzilic acid	227	183.2	-50	-14

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-02-12864-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：[ABSciex-China](https://www.absciex.com.cn)