

文章编号 :1002-1124(2011)10-0036-04

GC-MS/MS法分析日化产品中三氯生

赵海辉¹,李春娟²

(1.东北农业大学 食品科学与工程学院 黑龙江 哈尔滨 150030 2.黑龙江省质量监督检测研究院 黑龙江 哈尔滨 150050)

摘要 建立了三重四极杆气相色谱-质谱联用(GC-MS/MS)分析日化产品中三氯生的方法。用乙酸乙酯提取三氯生,优化了仪器条件、考察了基质效应,采用多反应监测(MRM)技术,对三氯生进行了定性定量分析。以三氯生离子对 $m/z290>218$ 、 $m/z290>148$ 离子对进行定性,以 $m/z290>148$ 进行定量。方法在 $0.010\sim 1.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线性关系,方法检测限为 $0.006\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,精密度的 $3.6\%\sim 6.8\%$,回收率为 $86.5\%\sim 106.5\%$ 。为日化产品中三氯生的定性定量检测提供了方法。

关键词 三重四极杆气质联用;多反应监测;日化产品;三氯生

中图分类号 O658

文献标识码 A

Analysis of triclosan in daily chemical products by GC-MS/MS

ZHAO Hai-hui¹, LI Chun-juan²

(1.Institute of Food Science and Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China 2. Institute of Supervision and Injection On Quality of Heilongjiang Province, Harbin 150050, China)

Abstract The method for determination of triclosan in daily chemical products by gas chromatography tandem triple quadruple mass spectrometry (GC-MS/MS) was established. The samples were extracted by acetic ether. The method optimized parameters of instruments and studied matrix effects. MRM scan mode of GC-MS/MS monitored was applied, the ratio of ions $m/z290>148$ and $m/z290>218$ relative abundance was used to qualitative confirm and peak area of $m/z290>148$ was used to quantitative analysis for triclosan. The liner ranges were from 0.010 to 1.00mg·L⁻¹. The limit of detection was 0.006mg·kg⁻¹ (S/N=3). The RSD of method were 3.6%~6.8%. The average recoveries were 86.5%~106.5% in the added range from 1.0 to 25.0mg·kg⁻¹. The method was suitable for detection triclosan in daily chemical products.

Key words gas chromatography tandem triple quadruple mass spectrometer; MRM; daily chemical products; triclosan

三氯生(Triclosan, cas:3380-34-5)又名三氯新、三氯沙,化学名为2,4,4'-三氯-2-羟基-二苯醚,其分子式为C₁₂H₇Cl₃O₂,微溶于水,溶于乙醇、丙酮、乙醚和碱溶液^[1]。三氯生作为防腐剂和防霉剂,用于高档日化产品的生产,医疗、饮食行业器械消毒剂、织物抗菌防臭整理剂的配制等,它还是一种广谱抗菌药剂,具有高效的杀菌作用,以往被认为对环境和人体高度安全^[2],因此,过去的30多年来,三氯生作为防腐抗菌剂被广泛添加到洗发水、肥皂、牙膏等日化产品中^[3]。由于三氯生的广泛使用,引起的负面环境问题逐渐受到关注,因此,建立三氯生的分析方法尤为重要。目前,检测三氯生的方法有可见分光光度法^[4]、液相色谱-紫外检测器法^[5]、快速液相色谱法^[6]、同位素内标-离子阱气质联用法^[7]进行检

测、衍生化-GC-MS方法^[8]等。本文利用三重四极杆气质联用其对牙膏、护理液等5类日化产品中三氯生进行分析,通过多反应监测(MRM)技术检测三氯生,并考察了方法的效果。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

Varian 320-MS气相色谱质谱联用仪(配CP-8400型自动进样器),VF-5MS色谱柱(30m×0.25mm,0.25μm瓦里安公司),KQ5200DE型超声波提取仪(昆山市超声仪器有限公司),KX96-A快速混匀器(姜堰市辛康医疗器械有限公司)。

三氯生标准品(纯度>99.5% Dr Ehrenstorfer公司);甲醇、乙腈、乙酸乙酯、正己烷、乙醇、丙酮、无水Na₂SO₄等均为分析纯。

肥皂、牙膏、洗涤剂、沐浴露和香皂购自超市。

1.2 仪器条件

收稿日期 2011-08-30

作者简介:赵海辉(1973-),男,黑龙江省兰西人,2008级硕士研究生,主要从事质量监督工作。

色谱条件 载气:He(纯度>99.9995%);柱流速:1.0mL·min⁻¹;汽化室温度:280℃;进样方式:不分流;进样量:1.0μL;柱温程序:初始温度130℃并保持1min,以10℃·min⁻¹速率升温至260℃并保持5min,总运行时间为19min。

质谱条件 传输线温度:240℃;离子源温度:240℃;离子化方式:EI;电离能量:70eV;溶剂延迟时间:4min;EDR电压:1200V;碰撞气:高纯Ar(纯度99.999%);碰撞气压力:2.0×10⁻⁷Pa;质谱扫描方式:多反应监测(MRM);碰撞气(高纯Ar)压力:2.0×10⁻⁷Pa;定性定量离子对:m/z290>148(碰撞能为15V)、m/z290>218(碰撞能为12V)。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 标准储备液、次级标准储备液 准确称取三氯生标准物质0.0200g,置于200mL容量瓶中,加乙酸乙酯定容,得100mg·L⁻¹标准储备液,并以乙酸乙酯稀释成10.0mg·L⁻¹的次级标准溶液。

1.3.2 标准工作溶液 准确移取10.0mg·L⁻¹的次级标准溶液,逐级稀释成含三氯生浓度为0.010、0.020、0.050、0.10、0.20、0.50、1.00mg·L⁻¹的标准工作溶液。

1.4 样品处理

称取0.2g(精确至0.0001g)样品置于10mL具塞比色管中,加入2mL水,使样品与水充分均相,然后加入4.5mL乙酸乙酯剧烈振荡5min,静置分层清晰,转移有机相至另一个10mL比色管中,反复处理合并有机相,定容至刻度,然后加入1.5g无水Na₂SO₄振荡,待充分静置后,收集上清液进行测试。

2 结果与分析

2.1 溶剂筛选

对甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯和正己烷通过以下两个条件进行筛选:(1)三氯生的溶解性良好;(2)溶剂对日化产品具有良好的两相分离性。实验表明,正己烷对三氯生的溶解性差于其它溶剂;而乙酸乙酯优于甲醇、乙醇、丙酮和乙腈对日化产品的分散性。最终选定乙酸乙酯为提取溶剂。

2.2 提取方法

由于肥皂、香皂为固体,而牙膏、沐浴乳呈乳状、洗涤剂呈流动性良好的液体,若直接采用溶剂萃取肥皂、牙膏等固体或乳状样品,会导致固体、乳状物和溶剂接触不良,从而影响提取率;采用超声波提取时发现超声波对香皂、肥皂样品提取效果较好,而对牙膏或沐浴乳等效果较差。因此,实验确定

先采用以水对肥皂、牙膏进行溶解以均相,然后再以溶剂进行萃取提取三氯生,最后以无水H₂SO₄干燥吸收溶剂中水分,以消除水对色谱柱和仪器的影响。

2.3 提取时间

振荡时间会影响提取效率,实验对1、2、3、4、5、8、10min进行了测试,实验数据表明,当振荡3min、反复萃取两次,提取效率超过80%;当振荡5min时,提取效率超过90%。综合分析速度和提取效率,实验选定振荡时间为5min。

2.4 定性定量离子对的选择

三氯生的结构见图1,利用选择反应监测(SRM)对三氯生的裂解方式进行实验,获得了两者在不同碰撞能5、10、15、20、25V条件下的质谱图。

定性方法:采用与标准物质比较,在多反应监测(MRM)色谱图中,保留时间变化在2.5%,离子对相对丰度比例变化在20%范围内即可定性确认。

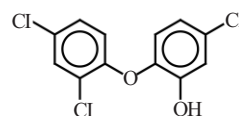


图1 三氯生的分子结构

Fig.1 Structure of triclosan

通过不同碰撞能下的峰面积和碰撞能的关系确定最优碰撞能,实验确定m/z290>148的最优碰撞能为15V,m/z290>218的最优碰撞能为12V。在此条件下,三氯生的MRM质谱图为图2,对应的质谱图为图3,其中m/z146与m/z218相对丰度比例为100/58。

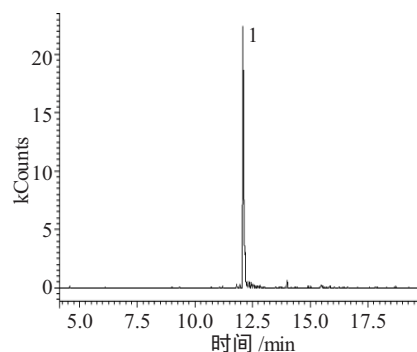


图2 三氯生标准物质MRM质谱图($t_R=12.097\text{min}$)

Fig.2 MRM mass chromatogram of triclosan standard material

由图2可见,三氯生母离子m/z290,碎片离子主要有m/z114、148、218、253,其中m/z146、218丰度最高。空白基质加标实验表明两个子离子干扰小、灵敏度高,可用于定性定量。

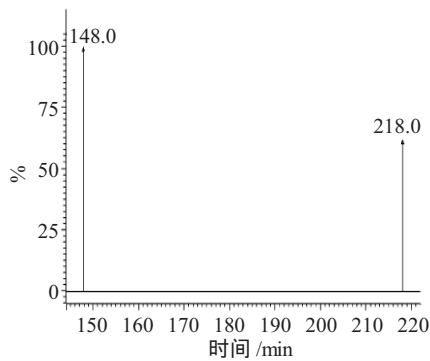


图3 三氯生标准样品 MRM 质谱图($t_R=12.097\text{min}$)

Fig.3 MRM mass chromatogram of triclosan standard sample

2.5 基质效应

通过空白基质加标考察基质效应。实验以经检测不含三氯生的肥皂、香皂、牙膏、沐浴乳洗洁精等样品,分别添加三氯生,添加水平为 $0.020\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,按 1.4 样品处理方法提取测定,试验获得的牙膏空白基质加标见图 4。

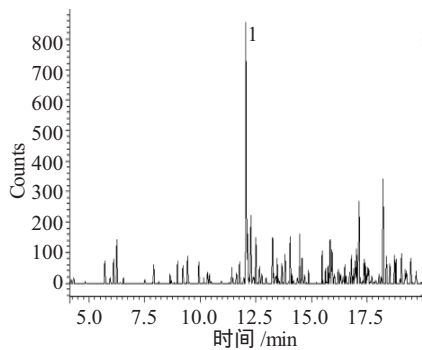


图4 牙膏空白基质(添加 $0.02\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 三氯生)的 MRM 色谱图

Fig.4 MRM mass chromatogram of toothpaste blank base

由图 4 可见,添加 $0.02\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 三氯生信噪比很好,对应的 MRM 质谱图 5 中 $m/z148$ 与 $m/z218$ 相对丰度比例与标准物质一致。空白基质加标实验表明,利用该方法提取分析三氯生基质效应小。

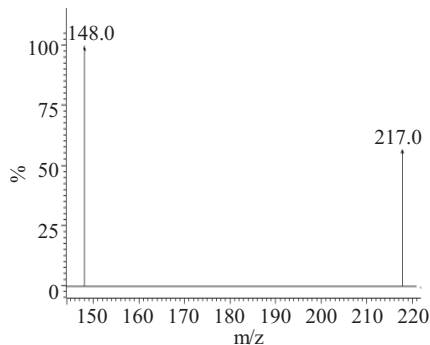


图5 三氯生标准样品($0.50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)—MRM 质谱图

Fig.5 MRM mass chromatogram of triclosan standard sample

2.6 标准工作曲线、线性范围和检测限

对 1.3.2 中标准工作溶液进样分析,以 $m/z148$ 离

子峰面积 S 为横坐标、三氯生浓度 C 为纵坐标绘制标准曲线, $S=5891+6.82\times 10^5C$, 相关系数为 0.9989, 可见方法在 $0.01\sim 1.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好线性关系(当样品超出该曲线时,需增加稀释过程)。以信噪比 $S/N=3$ 计算,仪器对三氯生的最小检测浓度为 $0.12\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 结合处理过程,方法检测限为 $0.006\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.7 精密度、回收率

取经检测不含三氯生的肥皂、洗洁精、牙膏、沐浴乳和香皂的均匀样品每个 12 份,6 份用于添加三氯生(添加水平为 $1.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),另 6 份添加水平为 $25.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,按上述处理过程提取,以实测含量与实际添加量的比值 R 计算方法回收率;以 6 次重复测量结果 X 的相对标准偏差 RSD 表征方法的精密度。实验结果见表 1。

表 1 精密度、加标回收率($n=6$)

Tab.1 Precision and recovery

产品	添加水平 1($1.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)				添加水平 2($25.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	$X_i/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	$R_i/\%$	RSD _i /%	$X_i/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	$R_i/\%$	RSD _i /%
肥皂	0.096	87.0~104.2	96.0	6.2	0.491	92.5~102.0	98.2	5.2
洗洁精	0.101	92.4~98.7	101.0	5.6	0.475	89.5~98.5	95.0	4.1
沐浴乳	0.089	86.5~106.2	89.0	6.8	0.472	92.5~104.2	94.4	4.6
牙膏	0.093	88.4~96.4	93.0	3.6	0.483	88.0~100.0	96.6	3.8
香皂	0.091	89.5~98.5	91.0	5.6	0.489	91.6~103.1	97.8	5.1

表 1 结果可见,分析不同日化产品,回收率为 $86.5\%\sim 106.5\%$,方法的精密度在 $3.6\%\sim 6.8\%$ 之间,方法的回收率和精密度满足检测要求。

3 日化产品检测

依据建立的方法对各类日化产品中三氯生进行检测,其典型的含三氯生香皂的 MRM 质谱图见图 6,对应质谱图见图 7。

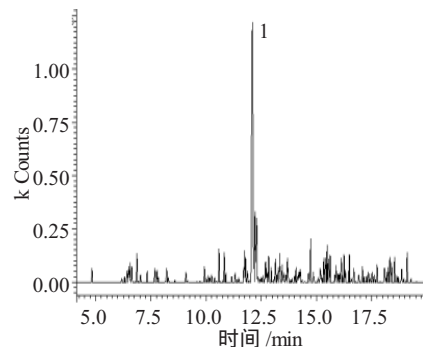


图6 含三氯生香皂样品的 MRM 质量色谱图 ($t_R=12.087\text{min}$)

Fig.6 MRM mass chromatogram of triclosan soap standard sample

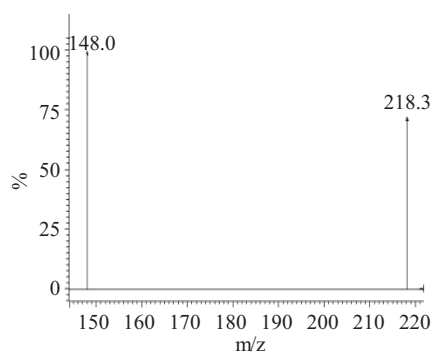


图7 含三氯生香皂样品的MRM质谱图($t_R=12.087\text{min}$)

Fig.7 MRM mass chromatogram of triclosan soap standard sample

三氯生的检测结果为肥皂 $0\sim 28.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。香皂 $0\sim 85\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；沐浴露 $0\sim 165\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；洗涤剂： $0\sim 25.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；牙膏 $0\sim 1850\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

3 总结

通过实验确定了肥皂、沐浴乳、牙膏、洗洁精和香皂等日化产品中三氯生的提取溶剂、提取方法，并通过三重四极杆质谱的多反应监测(MRM)技术建立了三氯生的定性定量检测方法，评价了方法的线性、检测限、回收率和精密度等指标，并通过空白基质加标的方法考察了基质效应，建立的方法不仅灵敏度高，而且定性可靠定量准确，操作也较为简便。

方法应用于日化产品中三氯生的检测效果良好。

参考文献

- [1] 陆慧慧. 化妆品和食品中有害成分的新分析方法研究[D]. 苏州: 苏州大学. 2009.
- [2] Bhargava H N, Leonard P A. Am J Infect Control[J]. 1996, 24: 209
- [3] Daughton C G, Temes T A. Environ Health Perspec[J]. 1999, 107(6): 907.
- [4] Huihui Lu, Hongbing Ma, Guanhong Tao. Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 73(5): 854-857.
- [5] A. Piccoli, J. Fiori, V. Andrisano, et al. Determination of triclosan in personal health care products by liquid chromatography (HPLC) [J]. Il Farmaco, 2002, 57(5): 369-372.
- [6] Jie-Hong Guo, Xing-Hong Li, Xue-Li Cao, et al. Determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(15): 3038-3043.
- [7] Jian-Lin Wu, Ng Pak Lam, Dieter Martens, et al. Triclosan determination in water related to wastewater treatment[J]. Talanta, 2007, 72(5): 1650-1654.
- [8] Stacie L Rice. Microwave-assisted solvent extraction of solid matrices and subsequent detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 589(1): 125-132.
- [9] -lived charge trapping by vectorial electron flow in a heterotriad[J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 5017-5018.
- [7] Y. Murakami, T. Matsumoto, Y. Takasu. Salt catalysts containing basic anions and acidic cations for the sol-gel process of titanium alkoxide: controlling the kinetics and dimensionality of the resultant titanium oxide[J]. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 1836-1840.
- [8] C.C. Wang, J. Y. Ying. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals[J]. Chem. Mater., 1999, (11): 3113-3120.
- [9] H. Zhang, J.F. Banfield. Thermodynamic analysis of phase stability in nanocrystalline titania[J]. J. Mater. Chem., 1998, (8): 2073-2076.

(上接第9页)

ronmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem. Rev., 1995, 95: 69-96.

- [4] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem. Rev., 1995, 95: 735-758.
- [5] S. H. Elder, Y. Gao, X. Li, J. Liu, D. E. McCready. Zirconia-stabilized 25-Å TiO_2 anatase crystallites in a mesoporous structure[J]. Chem. Mater., 1998, (10): 3140-3145.
- [6] X. Marguerettaz, D. Fitzmaurice. Heterosupramolecular chemistry- long