

气相色谱/质谱法测定化妆品中的15种邻苯二甲酸酯

作者

1. 国家化妆品监督检验中心, 南京 210029;
 2. 南京林业大学森环院, 南京 210037
- 王峰^{1,2} 张晓强¹ 卢剑¹ 张春鹏¹

摘要

以甲醇为溶剂,采用超声法提取,气相色谱/质谱法同时测定化妆品中的15种邻苯二甲酸酯。该方法线性范围为2~100 mg/L,方法检出限0.1~4 ng,回收率84.1%~105.6%。实验表明,该方法简便、快速、灵敏、准确、重复性好。实际样品检测结果表明邻苯二甲酸酯类物质在化妆品中普遍存在。

关键词

GC-MS 邻苯二甲酸酯 化妆品 测定

Determination of 15 Phthalates in Cosmetic by Chromatography/ Mass Spectrometry

WANG Feng^{1,2} ZHANG Xiaoqiang¹ LU Jian¹ ZHANG Chunpeng¹

(1. National Supervising & Testing Center for Cosmetics Quality, Nanjing 210029, China; 2. College of Forest Resources and Environment of Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract The determination of 15 phthalates in cosmetic was performed by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry after sonication extraction with methanol. The linearity of this method is 2~100 mg/L, the detection limit is 0.1~4 ng and the recovery is 84.1%~105.6%. The method appeared to be simple, accurate, reproducible. Detection of practical samples showed that phthalates in cosmetic are common.

Key words GC-MS phthalates cosmetic determination

邻苯二甲酸酯类物质是一类环境雌激素,它是世界卫生组织(WHO)1995年公布的必须控制的一类扰乱内分泌的化学物质^[1]。邻苯二甲酸酯在人体内发挥着类似雌性激素的作用,可导致男子精子数量减少、精子形态异常,严重的会导致睾丸癌,是造成男子生殖问题的“罪魁祸首”,还会增加女性患乳腺癌的机率,危害到未来男婴的生殖系统。邻苯二甲酸酯在化妆品中主要用作溶剂和定香剂^[2],较多应用于香水、指甲油、头发喷雾剂、香波、洗涤用品等产品。人类脸部、头发、手等皮肤通过使用化妆品可直接吸收邻苯二甲酸酯,而且长期使用能在人体残留并蓄积。对此美国商品标签法案明确要求,若化妆品中添加了邻苯二甲酸酯,必须在标签中明确标出^[3-4]。在欧盟的化妆品规程76/768/EEC和我国的2007版《化妆品卫生规范》中将邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯等7种邻苯二甲酸酯类

物质列为化妆品中的禁用组分,我国台湾禁止化妆品使用邻苯二甲酸二辛酯,德国的日用品和化妆品法令于2006年6月9日公布对每种或几种邻苯二甲酸酯总和的最大允许限值为0.1%。鉴于邻苯二甲酸酯的危害,建立化妆品中邻苯二甲酸酯的检验方法具有重要的现实意义。

近年来,有关邻苯二甲酸酯类化合物检测的研究主要有气相色谱法、超高效液相色谱法、固相萃取-气相色谱/质谱法、气相色谱-离子阱质谱法等。研究对象大多集中于食品及其包装材料,而对化妆品的研究相对较少。本文采用超声波提取,气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,监测方式采用灵敏度较高的选择离子模式,建立了测定15种邻苯二甲酸酯的分析方法。该方法可准确、快速、简便地测定化妆品中的邻苯二甲酸酯类物质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890-5973N 气相色谱-质谱联用仪;数

收稿日期:2009-02-27;修回日期:2009-03-25

控超声波清洗器(KQ-250DB),昆山超声仪器有限公司。

15种邻苯二甲酸酯标准品:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸苄基丁基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)。

甲醇(色谱纯)、正己烷(色谱纯)。

化妆品样品为企业的送检样品。

1.2 GC-MS 条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱:HP-5MS(30 m × 0.25 mm(i.d.) × 0.25 μm);进样口温度:250;升温程序:初始柱温60,保持1 min,以20 /min的速度升至220,

保持1 min,再以5 /min的速度升至280,保持4 min;载气:氦气;流速:1 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL。

1.2.2 质谱条件

接口温度:280;EI源;监测方式:选择离子监测(SIM);电离能量:70 eV;质量数扫描范围:m/z 40~350;溶剂延迟:5 min。

1.3 样品前处理

称取0.5 g左右的化妆品样品于50 mL比色管中,加入25 mL甲醇,超声30 min,取上清液并加入适量无水硫酸钠脱水,过0.45 μm的滤膜后,滤液供测定用。

1.4 标准溶液的配制

称取上述15种标准品(精确至0.1 mg),用正己烷配成1 000 mg/L的储备液,于4℃冰箱中避光保存。标准储备液用正己烷稀释为浓度2、5、10、20、100 mg/L的标准工作液待用。

2 结果与讨论

2.1 邻苯二甲酸酯的色谱分析

2.1.1 邻苯二甲酸酯类物质总离子流色谱图

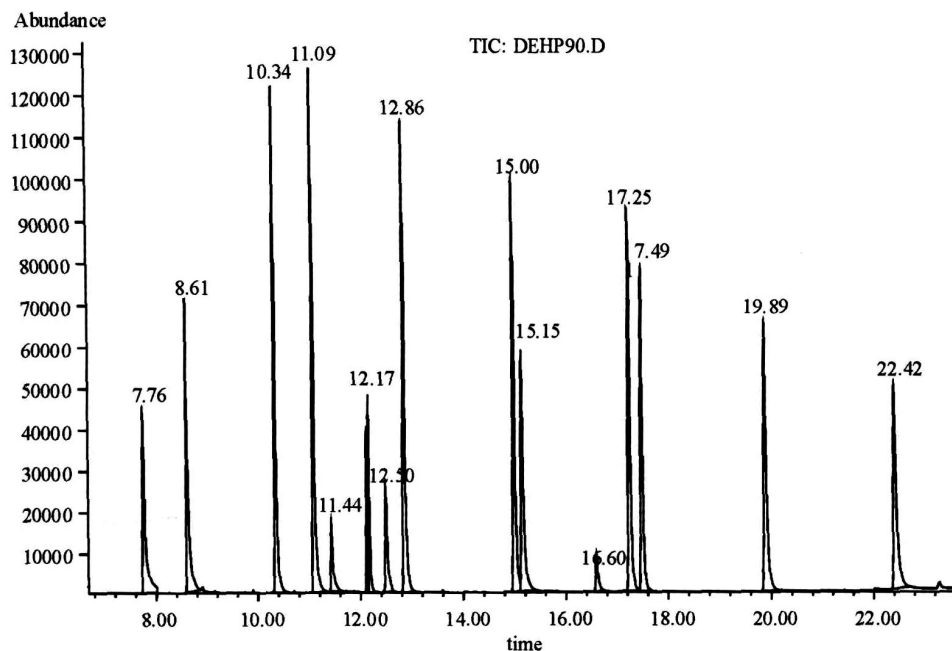


图1 邻苯二甲酸酯类物质总离子流色谱图

邻苯二甲酸二甲酯(7.76 min)、邻苯二甲酸二乙酯(8.61 min)、邻苯二甲酸二异丁酯(10.35 min)、邻苯二甲酸二丁酯(11.09 min)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(11.44 min)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(12.15 min)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(12.50 min)、邻苯二甲酸二戊酯(12.87

min)、邻苯二甲酸二己酯(15.02 min)、邻苯二甲酸苄基丁基酯(15.16 min)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(16.61 min)、邻苯二甲酸二环己酯(17.26 min)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(17.50 min)、邻苯二甲酸二正辛酯(19.90 min)、邻苯二甲酸二壬酯(22.43 min)。

根据 1.2 中 GC-MS 条件,对 15 种邻苯二甲酸酯的混合标准溶液进行测定,得到总离子流色谱图(TIC),见图 1。

2.1.2 定性离子和定量离子

采用全扫描模式(Scan)对 15 种组分进行测定,根据各待测物的质谱图,选择 4 个特征离子作为定性分析的质谱条件,丰度较高的作为定量离子,见表 1。

表 1 15 种邻苯二甲酸酯的保留时间和特征离子

分析物	保留时间/ min	定性离子	定量离子
邻苯二甲酸二甲酯	7.76	163,77,135,194	163
邻苯二甲酸二乙酯	8.61	149,177,121,222	149
邻苯二甲酸二异丁酯	10.35	149,223,205,167	149
邻苯二甲酸二丁酯	11.09	149,223,205,121	149
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.44	59,149,194,251	59
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.15	149,251,167,121	149
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	12.50	45,72,149,221	45
邻苯二甲酸二戊酯	12.87	149,237,219,167	149
邻苯二甲酸二己酯	15.02	149,104,76,251	149
邻苯二甲酸苄基丁基酯	15.16	149,91,206,238	149
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.61	149,85,176,249	149
邻苯二甲酸二环己酯	17.26	149,167,83,249	149
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.50	149,167,279,113	149
邻苯二甲酸二正辛酯	19.90	149,279,167,261	149
邻苯二甲酸二壬酯	22.43	149,57,71,167	149

2.2 线性关系

按照 1.2 的实验条件分别对标准工作液进行测定,以各组分的色谱峰面积 Y 对其浓度 X 作图,得到 15 种邻苯二甲酸酯类物质的线性回归方程及相关系数。测定结果表明,方法的线性范围为 2 ~ 100 mg/L。

2.3 检出限

以 3 倍信噪比(S/N)计算方法的检出限,得到各邻苯二甲酸酯的检出限:DMP 为 1.1 ng、DEP 为 0.50 ng、DIBP 为 0.10 ng、DBP 为 0.20 ng、DMEP 为 2.5 ng、BMPP 为 1.0 ng、DEEP 为 2.0 ng、DPP 为 0.24 ng、DHXP 为 0.50 ng、BBP 为 1.0 ng、DBEP 为 4.0 ng、DCHP 为 0.57 ng、DEHP 为 0.22 ng、DNOP 为 0.75 ng、DNP 为 1.4 ng。

2.4 方法的回收率和精密度

选取经测定不含有该 15 种邻苯二甲酸酯的化妆品,在其中加入一定量的 15 种邻苯二甲酸酯,用 1.3 的方法进行处理,按照 GC-MS 条件平行测定 3 次,计算平均回收率和相对标准偏差。测定结果表明 15 种邻苯二甲酸酯的平均回收率范围在 84.1% ~ 105.6% 之间,相对标准偏差在 0.79% ~ 6.28% 之间。

2.5 实际样品的测定

采用所建立的方法,对化妆品进行分析,在样品中检测出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯六种邻苯二甲酸酯类物质,结果见表 2。

表 2 实际样品中邻苯二甲酸酯类物质残留量的测定结果(mg/kg)

样品名称	DMP	DEP	DIBP	DBP	DMEP	DEHP
宾馆沐浴液	-	376.01	97.99	38.83	85.77	-
宾馆洗发液	-	1 153.82	-	-	311.65	-
保湿甘油	-	41.01	-	-	-	-
护发素	-	39.76	-	-	-	-
儿童润肤霜	-	-	67.35	46.07	-	-
儿童保湿霜	-	1 726.77	-	-	-	-
儿童倍护霜	-	635.81	-	-	2 139.42	47.34
宝宝金水花露水	23.87	74.91	-	-	-	-
天然金银花花露水	-	128.25	-	-	-	-

- :未检测到

(下转第 32 页)

人体检测结果表明:超细负离子粉保湿平衡乳能显著提高肌肤自身的保湿能力,30位志愿者24小时保湿效果平均提高62%以上。

4.4 超细负离子粉抗衰老霜性能评价

挑选本公司50例受试者进行了试用观察,方法是早晚用温水洗净面部皮肤,均匀涂抹超细负离子粉抗衰老霜,持续1个月。结果为:38人认为自己的皮肤皱纹和光泽均有明显改善,10人认为自己的皮肤光泽有所改善和细纹有所减少,其他2人认为该产品使用起来比较舒服但对皱纹无明显的改善,均未出现过敏现象。同时,选择20例受试者进行了安慰剂(其他组分相同,配方中不含超细负离子粉)试用评价,结果5例受试者感觉皮肤细纹有所减少,15例受试者认为无明显改变。用紫外可见分光光度计在500 nm处测定样品的抑制氧化率为55%。

4.5 超细负离子粉排毒按摩膏性能评价

委托烟台艾妃儿美容院对50例受试者进行了试用观察,方法为每周使用一次超细负离子粉排毒按摩膏进行按摩排毒,持续1个月。结果为:28人认为自己的皮肤光泽和弹性均有明显改善,17人认为自己的皮肤光泽和弹性有所改善,其他5人认为该产品无明显的改善作用,均未出现过敏现象。同时选择20例进行安慰剂(其他组分相同,配方中不含超细负离子粉)试用评价,结果8例受试者感觉皮

肤光泽和弹性有所改善,12例受试者认为无明显改变。

5 结论

超细负离子粉具有抗菌、抑菌、保湿、抗氧化、延缓肌肤衰老和帮助机体排毒的功能,可以制备具有一定疗效的化妆品。实验证明,将超细负离子粉体添加至化妆品中,性能稳定。经试验和人体使用评价,效果均良好。同时使用添加超细负离子粉的化妆品还具有一定的保健功能^[6]。目前,负离子在保健品领域受到一定重视,但在化妆品行业基本属于一片空白,相信不久的将来,负离子能在化妆品领域发挥不可替代的作用。

参考文献

- [1] 董国臣. 空气负离子与氧自由基的异同及生物学效应机理探讨[J]. 中华理疗杂志, 1991, (4): 158.
- [2] 钟正刚, 王寅生, 等. 负离子技术与负离子产品研制[J]. 新材料产业, 2003, (11): 76-79.
- [3] 李安伯. 空气离子研究近况[J]. 中华理疗杂志, 1988, (11): 100.
- [4] 张燕, 韦宏, 蒙晋佳. 人工空气负离子与自然空气负离子[J]. 科技咨询导报, 2007, 28: 10-11.
- [5] 方木平. 药物面膜联合负离子冷喷治疗面部糖皮质激素依赖性皮炎[J]. 中国美容医学, 2008, 17(4): 551.
- [6] 张国昌. 无水洗手膏: 中国, 01 133 572. 6[P]. 2003-04-23.

(上接第22页)

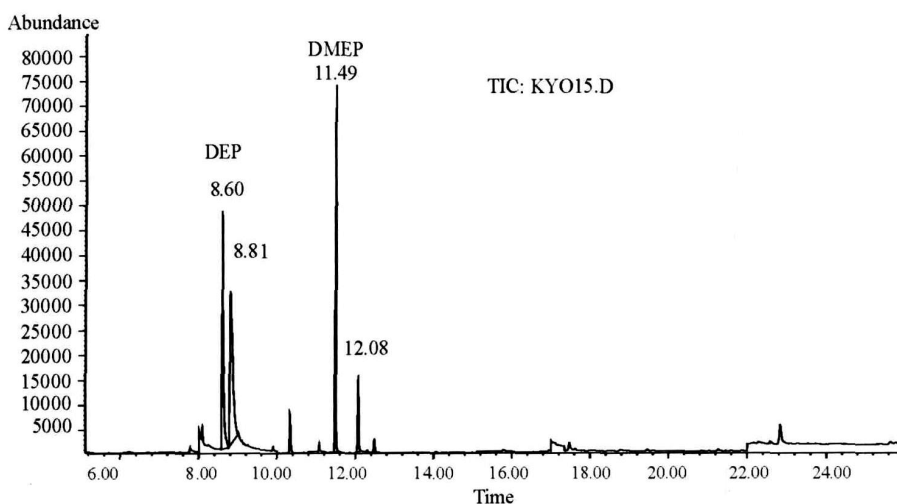


图2 实际样品分析结果的色谱图

参考文献

- [1] 李元星, 李玫瑰, 等. 气相色谱-离子阱质谱法同时测定化妆品中的防腐剂和酞酸酯[J]. 分析测试学报, 2005, (11): 238-241.
- [2] 王培义. 化妆品-原理·配方·生产工艺[M]. 北京: 化学工

业出版社, 1999.

- [3] 陈会明, 王超, 等. 毛细管气相色谱法测定化妆品中的酞酸酯[J]. 色谱, 2004, (5): 224-227.
- [4] 沈昊宇, 应丽艳, 等. 固相萃取-气相色谱/质谱法同时测定化妆品中的邻苯二甲酸酯和对羟基苯甲酸酯[J]. 色谱, 2007, (3): 272-275.