文章编号: 1001-5914(2007)11-0915-02

化妆品中邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定法

刘祥萍¹, 黄薇¹, 李春野¹, 吴秀兰², 唐世树¹

摘要:目的 建立以气相色谱-质谱联用技术测定化妆品中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)含量的方法。方法 化妆品样品用甲醇或乙酸乙酯提取,采用气相色谱法进行分离,采用质谱法进行定性、定量。结果 DBP的线性范围为0.5~100.0 μg/ml,其标准曲线回归方程为 $y=2 \times 10^6 x - 2 \times 10^6$,相关系数为0.999 6。DEHP的线性范围为5.5~110.0 μg/ml,其标准曲线回归方程为 $y=988 223 x - 7 \times 10^6$,相关系数为0.995 9。以3倍信噪比进行计算,当取样1.0 g,定容至10.0 ml时,样品中DBP和DEHP的检出限均为1.0 mg/kg;当取样为0.2 g,定容至10.0 ml时,DBP和DEHP的检出限均为5.0 mg/kg。DBP和DEHP回收率分别为90.8%~119.0%和90.4%~115.3%,RSD分别为4.8%~9.8%和6.0%~8.6%。结论 该方法灵敏度较高,结果准确稳定,适用于化妆品中DBP和DEHP含量的检测。

关键词:化妆品;邻苯二甲酸二丁酯;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯;气相色谱-质谱法

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Determination of Dibutyl Phthalate and Bis(2-ethylhexyl) Phthalate in Cosmetics by Gas Chromatography-Mass Spectrometry
LIU Xiang-ping, HUANG Wei, LI Chun-ye, et al. Nanjing Centers for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210003, China

Abstract: Objective To develop a method for the determination of DBP and DEHP in cosmetics by GC-MS. Methods The samples was extracted by methanol or acetic ether, DBP and DEHP were separated by GC and determined by MS. Results The linear range, regression equation of calibration curve and correlation coefficient were 0.5- 100.0 μg/ml, $y=2 \times 10^6 x - 2 \times 10^6$, 0.999 6 for DBP respectively and 5.5- 110.0 μg/ml, $y=988 223 x - 7 \times 10^6$, 0.995 9 for DEHP respectively. Based on threefold ratio of signal and noise, as the sample was 1.0 and 0.2 g respectively, the volume was 10.0 ml, the detection limits were 1.0 and 5.0 mg/kg respectively for both DBP and DEHP. The recovery rates were 90.8%- 119.0% for DBP and 90.4%- 115.3% for DEHP. Relative standard deviations were 4.8%- 9.8% for DBP and 6.0%- 8.6% for DEHP. Conclusion This method is sensitive, accurate and high reproducible, and was applicable to the determination of DBP and DEHP in the cosmetics.

Key words: Cosmetics, Dibutyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl) phthalate, Gas chromatography-mass spectrometry

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)均属于邻苯二甲酸酯类(phthalates, PAEs)物质,通常在化妆品中被用作香味稳定剂。邻苯二甲酸酯类物质可致癌、致畸,能引起人体内分泌紊乱,造成男性生殖能力下降和少女性早熟。欧盟委员会于2003年1月对化妆品卫生规范进行了第7次修订,对Directive 76-769-EEC的附录中包括的致癌物、诱变剂、生殖毒性物质进行了增加和删除。其中,在目录2中新增加了16种禁止在化妆品中使用的生殖毒性物质,其中就包括DBP和DEHP。目前,检测邻苯二甲酸酯类物质采用的方法有气相色谱法^[1-3]、液相色谱法^[4-6]等,但国内关于测定化妆品中DBP和DEHP含量的研究较少。笔者采用气相色谱-质谱联用技术测定化妆品中DBP和DEHP的含量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Trace DSQ型菲尼根气相色谱质谱联用仪(美国

热电公司),惠普-5MS毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦公司)。邻苯二甲酸二丁酯(纯度98.7%)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(纯度99.5%)均购自美国Sigma公司;甲醇(色谱纯,江苏汉邦科技有限公司),乙酸乙酯(分析纯,南京化学试剂厂),超纯水由Milli-Q型纯水仪(法国密理博公司)制得。1.00 mg/ml的DBP标准储备液:准确称取DBP 0.100 g,用甲醇定容至100.0 ml;1.10 mg/ml的DEHP标准储备液:准确称取DEHP 0.110 g,用甲醇定容至100.0 ml。由于邻苯二甲酸酯类物质无处不在,在试验过程中应尽量避免使用塑料材料制成的器皿,并且玻璃仪器的洗涤应先用10%硝酸浸泡,再用超纯水洗涤,然后用丙酮和二氯甲烷淋洗,恒温箱烘干,备用。

1.2 色谱条件

进样口温度为280℃,EI(离子)源温度为280℃,电子能量为70 eV,传输线温度为280℃;定性测定采用SCAN模式,质量数范围为50~400 amu;定量测定采用SIM模式,特征碎片为149。柱温:采用程序升温,100℃保持3.0 min,以25.0℃/min升温到180℃,保持2.0 min,再以30.0℃/min升温到280℃,保持20.0 min。载气:氦气,流量为1.0 ml/min;进样方式:不分流进样,进样体积为2.0 μl。

作者单位:1.南京市疾病预防控制中心理化检验科(江苏南京210003);

2.中国药科大学基础部分析化学教研室(江苏南京210009)

作者简介:刘祥萍(1974-),女,主管技师,博士研究生,从事食品、化妆品理化检验研究。

1.3 标准曲线的制备

以甲醇为溶剂, 采用逐级稀释的方法配制标准使用液。DBP 标准使用液的浓度系列为 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/ml; DEHP 标准使用液的浓度系列为 5.5、11.0、22.0、55.0、110.0 μg/ml。在选定的色谱条件下, 进样 2.0 μl, 分别以 DBP 和 DEHP 的色谱峰面积(y)与浓度(x)作标准曲线。

1.4 样品制备

对于香水、花露水、柔肤水等化妆品样品, 取 1.0 g, 用甲醇定容至 10.0 ml, 振荡均匀, 取 2.0 μl 进样; 对于摩丝、啫喱、面霜、洁面乳等化妆品样品, 取 0.2 g, 加 2.0 ml 水将其溶解, 然后再加 8.0 ml 甲醇, 振荡均匀, 静置, 上清液过 0.45 μm 滤膜后, 进样 2.0 μl; 对于指甲油类化妆品样品, 取 0.2 g, 加 10.0 ml 乙酸乙酯振荡摇匀, 静置, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 进样 2.0 μl。

2 结果与讨论

2.1 线性范围、相关系数和检出限

DBP 的线性范围为 0.5~100.0 μg/ml, 其标准曲线回归方程为 $y=2 \times 10^6x - 2 \times 10^6$, 相关系数为 0.999 6。DEHP 的线性范围为 5.5~110.0 μg/ml, 其标准曲线回归方程为 $y=988 223x - 7 \times 10^6$, 相关系数为 0.995 9。

以 3 倍信噪比进行计算, 当取样 1.0 g, 定容至 10.0 ml 时, 样品中 DBP 和 DEHP 的检出限均为 1.0 mg/kg; 当取样为 0.2 g, 定容至 10.0 ml 时, DBP 和 DEHP 的检出限均为 5.0 mg/kg。

2.2 精密度和准确度试验

向指甲油样品中分别加入 3 个不同浓度水平的 DBP 和 DEHP 标准溶液, 测得 DBP 和 DEHP 回收率分别为 96.2%~119.0% 和 92.7%~115.3%, RSD 分别为 4.8%~5.7% 和 7.6%~8.6%。见表 1。

表 1 指甲油中 DBP 和 DEHP 的气相色谱-质谱测定法的精密度和准确度试验 (n=5)

PAEs	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定值 ($\bar{x} \pm s$, mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
DBP	134.0	84.0	214.8 ± 2.2	96.2	5.7
	134.0	288.0	475.0 ± 3.8	118.0	5.0
	134.0	469.0	690.5 ± 3.1	119.0	4.8
DEHP	234.0	88.0	315.6 ± 2.1	92.7	8.6
	234.0	302.0	580.0 ± 7.6	114.6	8.2
	234.0	491.0	800.0 ± 0.8	115.3	7.6

向洗面乳样品中分别加入 3 个不同浓度水平的 DBP 和 DEHP 标准溶液, 测得 DBP 和 DEHP 回收率分别为 90.8%~98.1% 和 90.4%~95.7%, RSD 分别为 8.9%~9.8% 和 6.0%~8.2%。见表 2。

从上述测定结果可以看出, 气相色谱-质谱法测定化妆品中 DBP 和 DEHP 的精密度和准确度均较高, 可

满足化妆品样品的测定要求。指甲油样品加标回收率结果比洗面乳样品加标回收率结果高, 可能是因为在指甲油样品处理过程中使用乙酸乙酯试剂, 该试剂容易带来邻苯二甲酸酯类的污染, 从而造成指甲油样品回收率结果偏高。

表 2 洗面乳中 DBP 和 DEHP 的气相色谱-质谱测定法的精密度和准确度试验 (n=5)

PAEs	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定值 ($\bar{x} \pm s$, mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
DBP	41.6	100.0	132.4 ± 3.0	90.8	9.8
	41.6	250.0	271.2 ± 25.0	91.8	9.2
	41.6	500.0	531.9 ± 47.3	98.1	8.9
DEHP	41.6	110.0	141.0 ± 1.0	90.4	7.8
	41.6	275.0	296.3 ± 24.3	92.6	8.2
	41.6	550.0	567.9 ± 34.1	95.7	6.0

2.3 样品测定结果

不同化妆品中 DBP 和 DEHP 含量见表 3。在不同化妆品中 DBP 和 DEHP 均检测出 DBP 和 DEHP。其中, 香水和指甲油两类产品中 DBP 和 DEHP 的含量较高。

表 3 气相色谱-质谱法测定不同化妆品中 DBP 和 DEHP 的含量 (mg/kg)

化妆品	DBP	DEHP	化妆品	DBP	DEHP
香水 1	2.1	3.3	柔肤水	7.3	19.3
香水 2	4 569.5	1 139.5	洁面乳	41.6	41.6
香水 3	63.2	132.3	指甲油 1	153.0	12 690.8
面霜	11.2	8.2	指甲油 2	234.1	388.5
摩丝	5.2	43.7	指甲油 3	23.0	335.4
啫喱膏	<5.0	12.5	唇彩	<5.0	263.8

3 小结

气相色谱-质谱联用法测定化妆品中的 DBP 和 DEHP 的含量, 结果准确, 灵敏度较高。通过样品测定, 可以看出 DBP 和 DEHP 在目前市售化妆品均可以被检出, 其中, 香水和指甲油中两种化妆品中含量较高, 说明对这两种有害物质在化妆品中的含量应引起国内各生产厂家的重视。

参考文献:

- [1] 曾锋, 陈丽旋, 崔昆燕, 等. 硅胶-氧化铝层析柱-气相色谱法测定沉积物中邻苯二甲酸酯类有机物 [J]. 分析化学, 2005, 33 (8): 1063-1067.
- [2] 周益奇, 许宜平, 马梅, 等. 柱前衍生/气相色谱-质谱法同时测定水中壬基酚和邻苯二甲酸酯 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(1): 49-52.
- [3] 牛增元, 房丽萍, 孙健, 等. 气相色谱法同时测定涂料中的苯系物和邻苯二甲酸酯类环境激素 [J]. 分析测试学报, 2004, 23(3): 106-109.
- [4] 孙俊红, 张克荣, 胡晓宇, 等. HPLC 法测定塑料大棚空气中的邻苯二甲酸酯 [J]. 中国公共卫生, 2003, 19(1): 108.
- [5] 陈会明, 王超, 王星, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测器测定化妆品中的 6 种酞酸酯 [J]. 分析测试学报, 2004, 23(4): 61-64.
- [6] 林兴桃, 王小逸, 陈明, 等. 固相萃取高效液相色谱法测定水中邻苯二甲酸酯类环境激素 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(5): 71-74.

(收稿日期: 2007-06-11 收稿日期: 2007-09-11)

(本文编辑: 韩威)