

# GCMS 法测定化妆品中 5 种禁用有机磷类 阻燃剂含量

GCMS-444

**摘要：** 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了化妆品中 5 种禁用有机磷类阻燃剂的测定方法。结果表明，磷酸三丁酯、磷酸三（2-氯乙）酯和磷酸三甲酚酯等 5 种有机磷类阻燃剂在 0.02~1.0 mg/L 的浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.9998 以上，方法回收率在 86.6 ~ 119.6% 之间，取浓度为 0.02 mg/L 的标准样品连续进样 5 次，相对标准偏差均小于 5.0%，重复性良好。本方法根据不同基质采用不同的前处理方法，可有效去除基质的干扰，能够准确的测定化妆品中 5 种有机磷类阻燃剂的含量。

**关键词：** 气质联用仪 化妆品 有机磷类阻燃剂

阻燃剂通常添加在电子设备、塑料制品、家具等产品中用于避免燃烧或者延迟火灾蔓延，通常分为四大类：无机阻燃剂类、有机磷阻燃剂类、含氮阻燃剂类和卤代有机阻燃剂类。近年来，越来越多的数据显示溴代阻燃剂（PBDEs）对环境和人体存在健康风险，以及 2004 年欧洲地区禁用五溴联苯醚和八溴联苯醚，使得作为主要替代物的有机磷类阻燃剂（OPFRs）使用量大幅增多。

研究表明，有机磷类阻燃剂性质十分稳定，具有生物累积性、神经毒性、生殖毒性、内分泌毒性，对生物可能致癌致畸等。因此，各国纷纷立法限制有机磷类阻燃剂的使用。欧盟 79/663/EEC、83/264/EEC 指令、德国《食品与日用消费品法》、英国《有害物质安全法规》、

日本《家用产品有害物质控制法》、欧洲玩具 EN71 标准中均严格限制了有机磷类阻燃剂的使用。2010 年 10 月欧洲化学品管理局风险评估委员会将三（1,3-二氯丙基）磷酸酯（TDCP）阻燃剂列入欧盟致癌物质的分类中。

化妆品在生产和存储过程中，若原料或容器中有添加有机磷类阻燃剂，这些有机磷类阻燃剂将会转移到化妆品中，长期接触会对人体产生不利的影响。

本文参照《QB/T5293-2018 化妆品中禁用物质磷酸三丁酯、磷酸三（2-氯乙）酯和磷酸三甲酚酯的测定 气相色谱 - 质谱法》标准，采用 GCMS-QP2020 NX 建立了化妆品中 5 种有机磷类阻燃剂的检测方法，根据不同基质结合不同的前处理方法，可以有效的去除基质干扰，准确的测定化妆品中 5 种有机磷类阻燃剂的含量。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：90°C (1 min)\_10°C /min\_280°C (2 min)\_25°C /min\_300°C (5 min)

进样口温度：280°C

离子源温度：230°C

进样方式：不分流进样

接口温度：280°C

进样量：1 μL

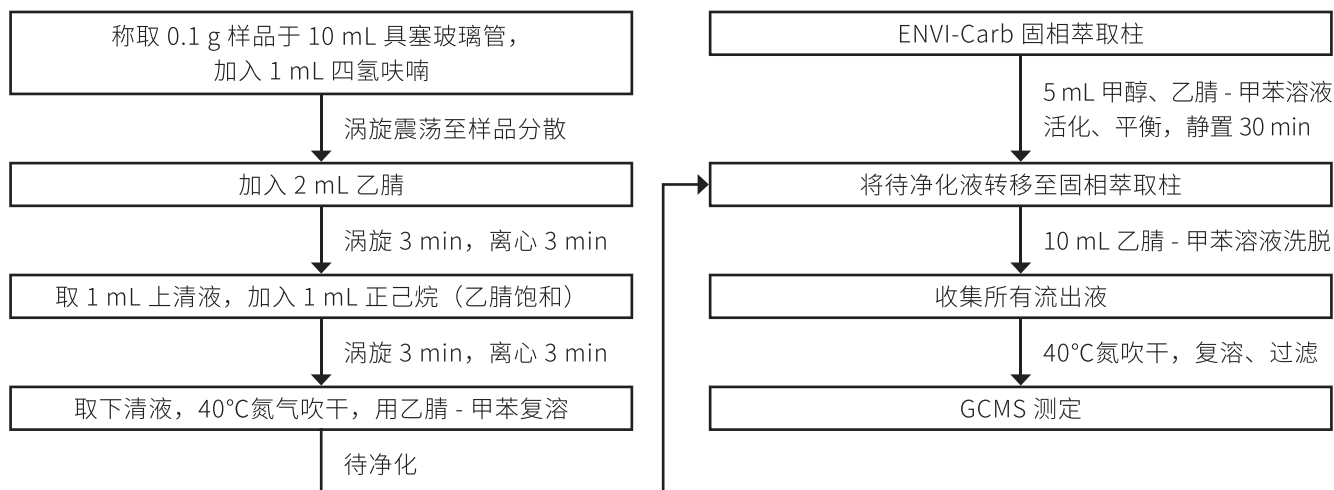
检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

载气控制方式：线速度，52.4 cm/sec

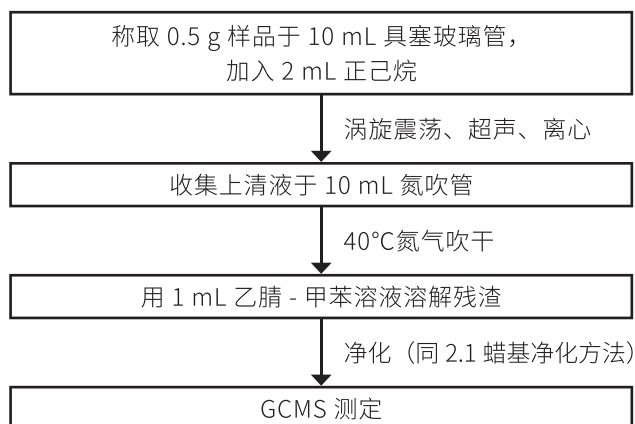
采集模式：SIM，参数见表 1

## ■ 样品前处理

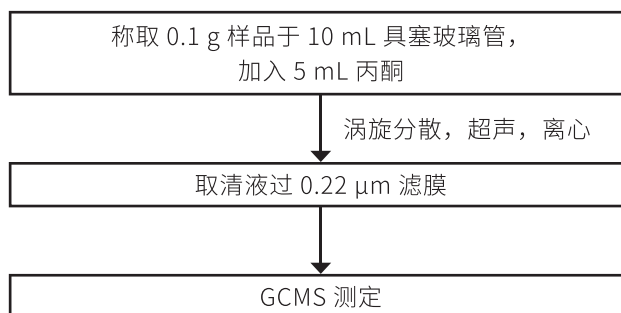
### 2.1 蜡基类化妆品



## 2.2 膏霜乳液类化妆品



## 2.3 粉剂类化妆品



## 2.4 水剂类化妆品

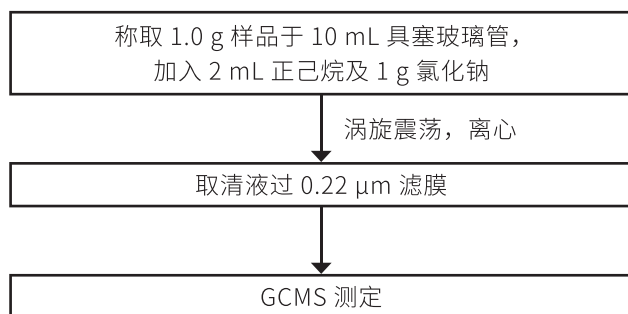


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准溶液色谱图

5 种有机磷类阻燃剂色谱图如图 2 所示。

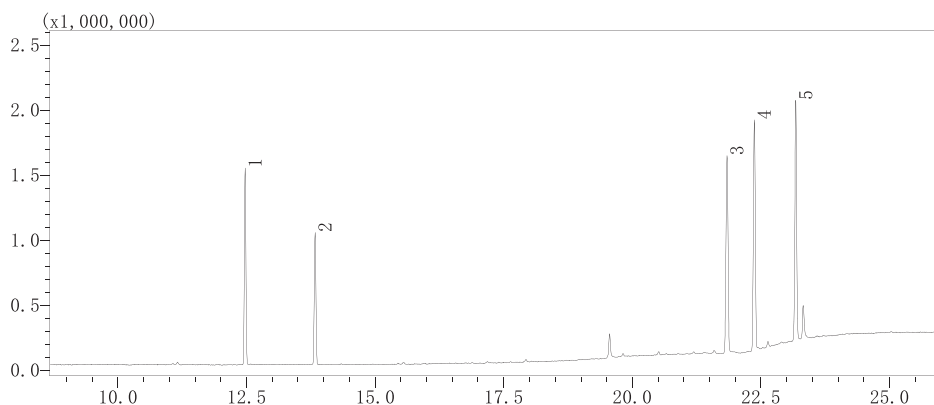


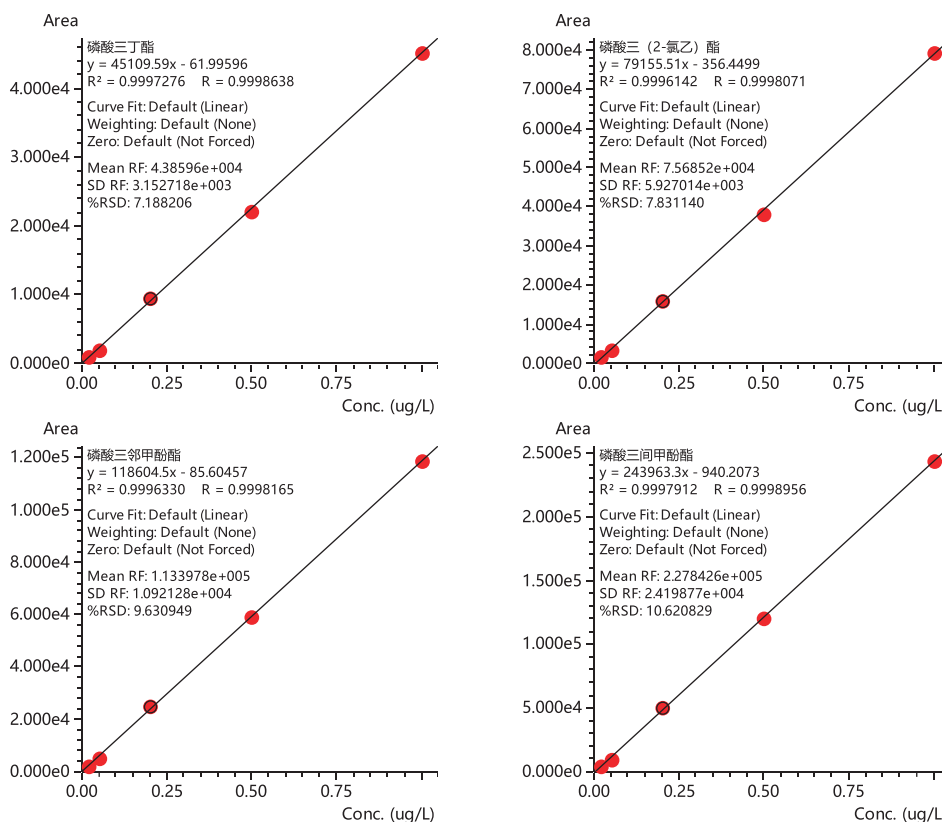
图 2 5种有机磷类阻燃剂 TIC 谱图

表 1 5种有机磷类阻燃剂保留时间及选择离子信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	磷酸三丁酯	Tributyl phosphate	126-73-8	12.479	211	155、137、125
2	磷酸三(2-氯乙)酯	Tri(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	13.838	249	143、205、223
3	磷酸三邻甲酚酯	Phosphoric acid, tris(2-methylphenyl) ester	78-30-8	21.845	368	367、277、165
4	磷酸三间甲酚酯	Phosphoric acid, tris(3-methylphenyl) ester	563-04-2	22.374	368	367、165、277
5	磷酸三对甲酚酯	Phosphoric acid, tris(4-methylphenyl) ester	78-32-0	23.178	368	367、277、165

### 3.2 标准曲线

配制浓度分别为 0.02、0.05、0.2、0.5、1.0 mg/L 的 5 种有机磷类阻燃剂混合标准溶液，取 1  $\mu$ L 进样。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。5 种有机磷类阻燃剂标准曲线如图 3 所示，各组分标准曲线线性相关系数见表 2。



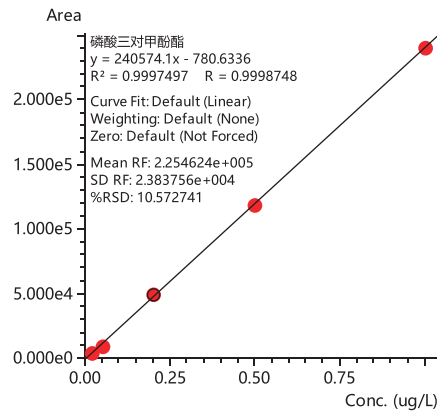


图 3 5 种有机磷类阻燃剂标准曲线

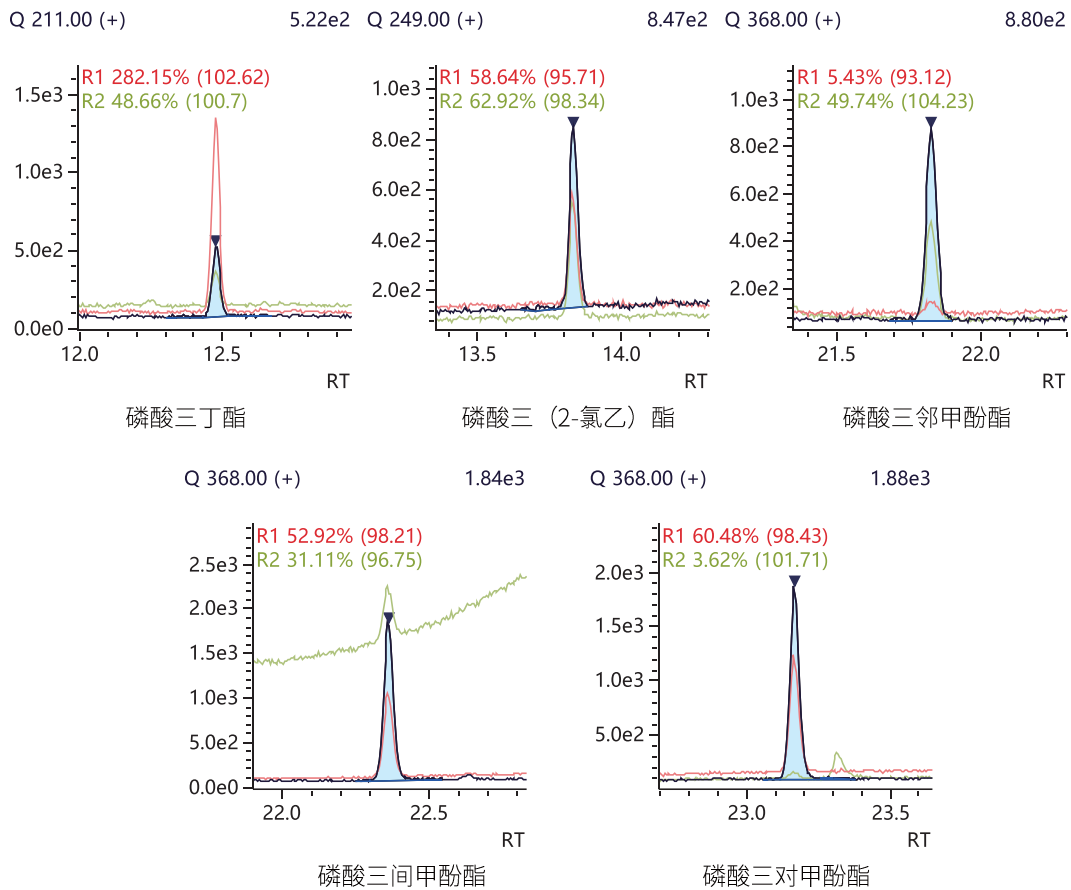


图 4 5 种有机磷类阻燃剂质量色谱图 (浓度 0.02 mg/L)

表 2 5 种有机磷类阻燃剂标准曲线信息、检出限和重复性结果

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)	峰面积 RSD%
1	磷酸三丁酯	0.9999	0.3	3.6
2	磷酸三(2-氯乙)酯	0.9998	1.3	3.4
3	磷酸三邻甲酚酯	0.9998	1.0	1.9
4	磷酸三间甲酚酯	0.9999	0.4	2.6
5	磷酸三对甲酚酯	0.9999	0.5	2.9

### 3.3 检出限及重复性

根据 0.02 mg/L 混合标准溶液的数据，计算各农药组分的方法检出限（3 倍噪声计算），取 0.02 mg/L 混合标准溶液连续 5 次进样，考察仪器的重复性，各组分检出限及重复性结果见表 2。

### 3.4 样品测试

分别称取某品牌化妆水、乳液、爽身粉及唇膏样品进行测定，该 4 个样品均未检测出上述 5 种有机磷类阻燃剂。其中唇膏样品色谱图见图 5。

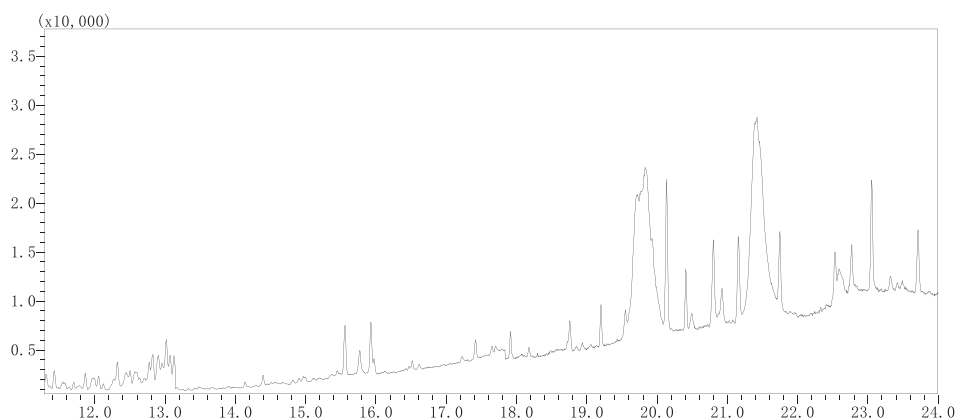


图 5 唇膏样品色谱图

### 3.5 加标回收率测试

以上述化妆水、乳液、爽身粉及唇膏 4 个样品为空白，添加适量的有机磷类阻燃剂混合标准溶液，添加浓度分别为 0.02 mg/L (0.35 -3.5 mg/kg)，按上述前处理步骤进行处理，取 1  $\mu$ L 进样，考察方法的回收率，添加回收结果如表 3 所示。

表 3 不同基质样品加标回收结果

No.	化合物名称	化妆水 (%)	乳液 (%)	爽身粉 (%)	唇膏 (%)
1	磷酸三丁酯	119.0	99.0	116.5	115.6
2	磷酸三(2-氯乙)酯	117.5	86.6	119.6	112.6
3	磷酸三邻甲酚酯	118.5	112.3	116.6	95.4
4	磷酸三间甲酚酯	118.1	119.3	115.9	114.1
5	磷酸三对甲酚酯	119.1	118.8	116.7	109.8

## ■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了化妆品中 5 种有机磷类阻燃剂的测定方法。5 种有机磷类阻燃剂浓度在 0.02~1.0 mg/L 范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.9998 以上，方法回收率在 86.6 ~ 119.6% 之间，浓度为 0.02 mg/L 的混合标准溶液连续 5 次进样，相对标准偏差均小于 5.0%，精密度良好。本方法采用不同的前处理方法对不同基质的样品进行净化，可有效去除基质的干扰，能够准确的测定化妆品中的 5 种禁用有机磷类阻燃剂的含量。

岛津应用云

