

GC-MS/MS 法测定化妆品中 23 种邻苯二甲酸酯含量

GCMSMS-018

摘要：本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 对化妆品中 23 种邻苯二甲酸酯进行同时检测。样品用正己烷萃取，离心分离后上样，进行 GC-MS/MS 分析。该方法操作简便，定性定量准确，灵敏度高，检出限低，DINP 和 DIDP 的检出限为 10.0 μg/L，其余各组分的检出限为 1.0 μg/L，可用于化妆品中 PAEs 的检测。

关键词：GC-MS/MS 化妆品 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 作为一种塑料改良剂，广泛应用于塑料、农药、涂料、化妆品、食品包装物等产品中。PAEs 性质稳定，毒性强，是一种具有类似雌性激素作用的环境激素，影响人体内分泌系统。已经成为环境中的主要污染物之一。为了人体健康和环境安全，各国纷纷立法限制使用邻苯二甲酸酯类化合物。欧盟最新的化妆品法规《Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council》中规定了不同邻苯二甲酸酯的限值。

目前，PAEs 的检测方法主要有高效液相色谱法、气相色谱 / 质谱法、高效液相色谱 / 质谱法等。但采用 GC-MS/MS 的方法较少报道。采用 GC-MS/MS 中 MRM (多反应监测) 方法可以有效排除基质干扰，提高仪器的选择性和灵敏度。

本文参考《化妆品中邻苯二甲酸酯类物质的测定》方法，用适量的正己烷萃取，离心静置后取上层清液，用 GC-MS/MS 分析，实现对化妆品中 23 种邻苯二甲酸酯类化合物进行了同时测定。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
柱温程序：90°C (1 min)_15°C /min_210°C (2 min)_
5°C /min_240°C (5 min)_5°C /min_250°C (5 min)_
25°C /min_300°C (6 min)
CID 气：氦气
进样口温度：280°C
进样量：1 μL

进样方式：不分流进样 1 min

恒线速度：37 cm/sec

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

接口温度：300°C

离子源温度：230°C

采集方式：MRM

1.3 样品制备

精确称取乳霜样品 1.0 g 于离心管中，加 10 mL 正己烷，超声 30 min，高速离心后取上层清液，进行 GC-MS/MS 分析。

结果与讨论

2.1 色谱图

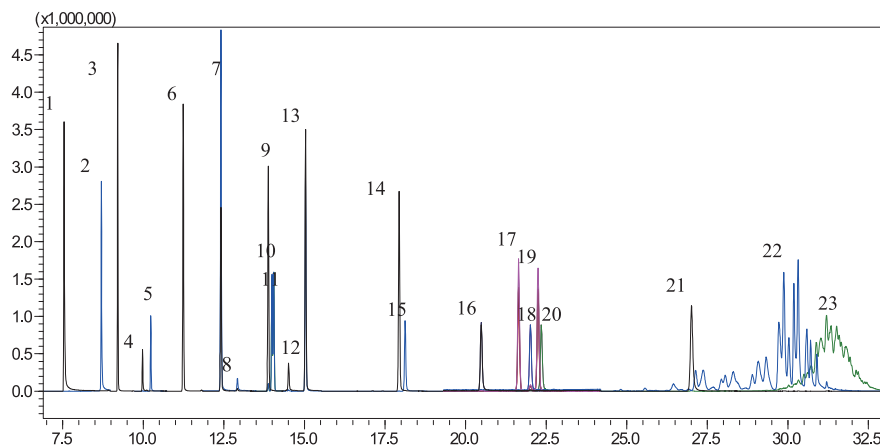
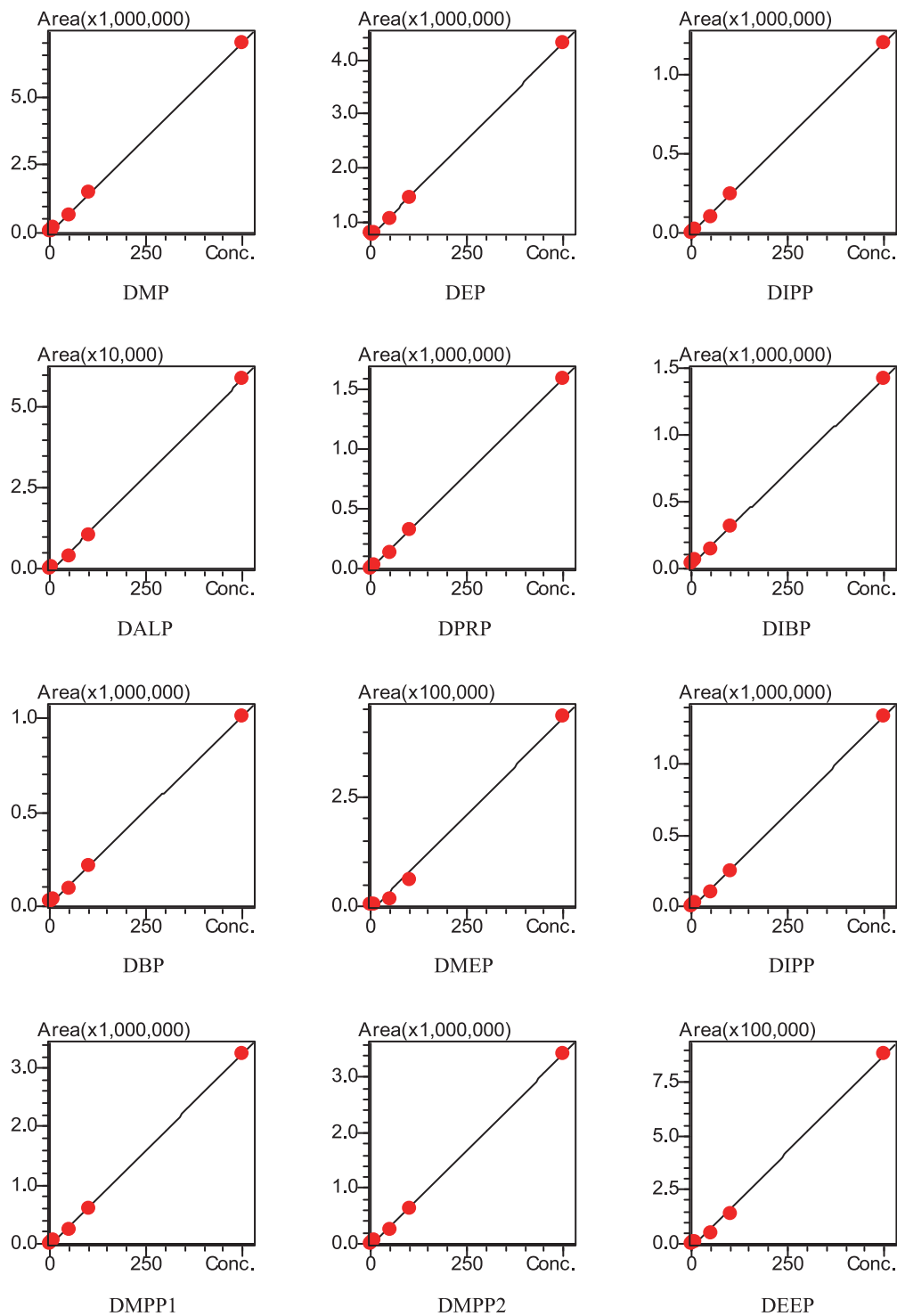


图 1 邻苯二甲酸酯混合标准溶液(50μg/L)MRM 图

3.2 标准曲线及检出限

配制 6 个浓度点邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，浓度分别为：0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 mg/L（其中 DINP、DIDP 浓度分别为：0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 mg/L），以 MRM 方式采集，得到各目标组分标准曲线，线性线性关系良好，标准曲线见图 2，相关系数见表 1。以 3 倍信噪比计算各组分的检出限，结果见表 1。



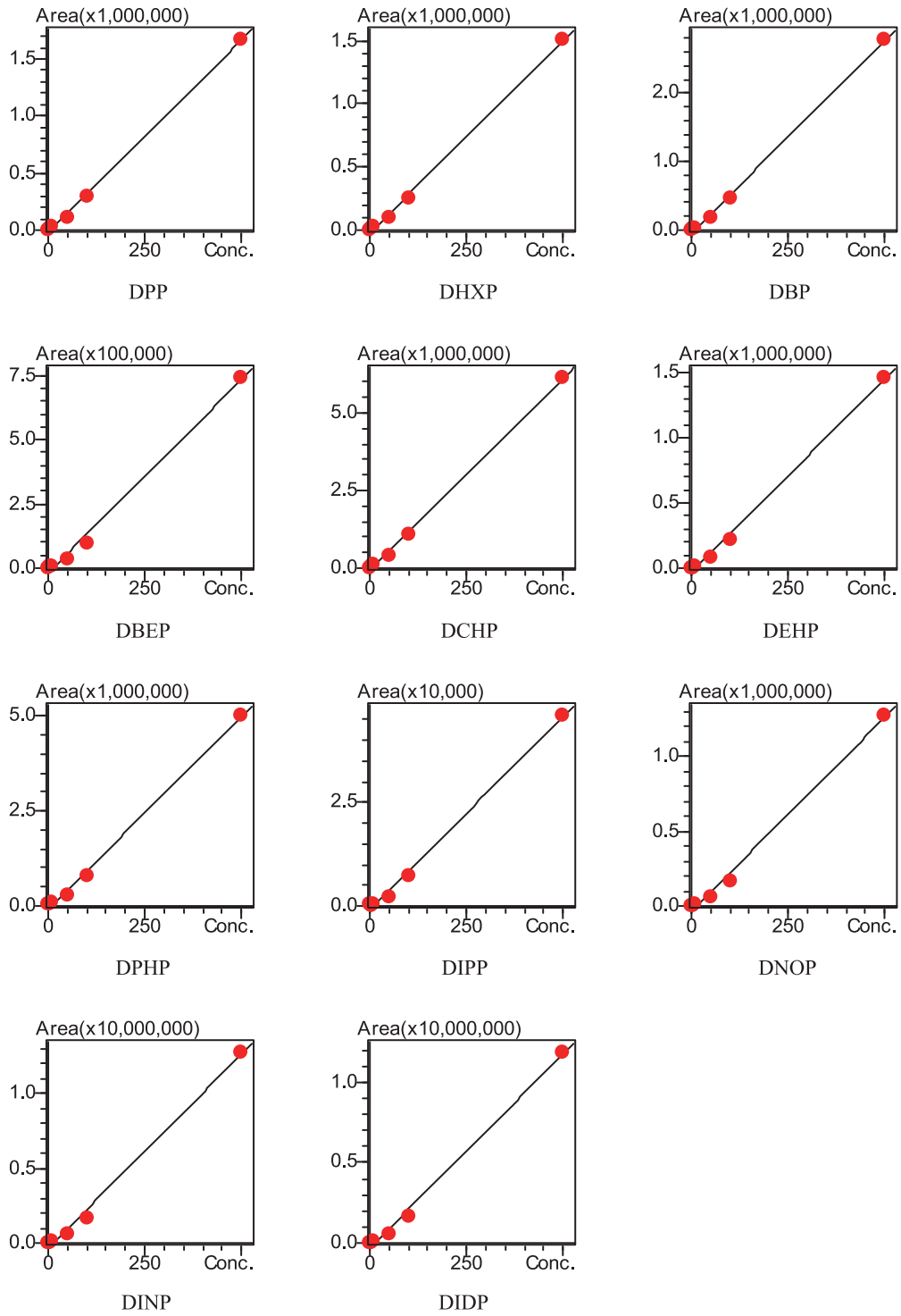


图 2 23 种邻苯二甲酸酯各组分的标准曲线

表 1 方法保留时间、定量定性离子、碰撞能量、线性相关系数、精密度、检出限及回收率

序号	化合物简称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	碰撞能量 CE	定性离子 (m/z)	碰撞能量 CE	线性 R ²	检出限 (μg/L)	重复性 (N=5) (%)	回收率 (%)
1	DMP	7.542	163 >77	22	163>133	10	0.9999	1.0	2.5	78.0
2	DEP	8.704	177>149	5	177>930	25	0.999	1.0	2.1	104.2
3	DIPRP	9.212	209>149	10	209>121	25	0.9997	1.0	1.8	76.1
4	DAP	9.983	189>132	3	189>105	17	0.999	1.0	2.4	110.6
5	DPRP	10.243	191>149	5	191>121	20	0.9996	1.0	2.1	80.5
6	DIBP	11.249	223>149	10	223>121	25	0.9997	1.0	2.2	92.3
7	DBP	12.421	223>149	5	223>121	25	0.999	1.0	3.3	90.7
8	DMEP	12.925	149>65	25	149>93	15	0.995	1.0	8.4	99.6
9	DIPP	13.892	237>149	10	237>71	10	0.999	1.0	1.7	85.0
10	DMPP1	14.007	167>149	10	167>121	15	0.999	1.0	2.6	97.1
11	DMPP2	14.064	167>149	10	167>121	15	0.999	1.0	2.1	92.6
12	DEEP	14.517	149>65	20	149>93	15	0.997	1.0	8.7	112.6
13	DPP	15.049	237>149	10	237>121	26	0.999	1.0	1.4	82.7
14	DHXP	17.953	251>149	12	251>121	25	0.998	1.0	1.5	80.1
15	BBP	18.142	206>149	10	206>121	25	0.998	1.0	1.4	91.6
16	DBEP	20.507	193>149	15	193>121	20	0.994	1.0	3.3	113.7
17	DCHP	21.672	167>149	10	167>93	25	0.999	1.0	1.8	95.0
18	DHP	22.041	265>149	10	265>249	20	0.997	1.0	1.6	88.8
19	DEHP	22.273	167>149	5	167>121	20	0.997	1.0	2.3	104.9
20	DPHP	22.378	225>149	10	225>71	20	0.997	1.0	5.7	102.0
21	DNOP	27.044	279>149	10	279>121	25	0.994	1.0	1.9	87.0
22	DINP	30.337	293>149	10	293>71	15	0.995	10.0	1.6	95.3
23	DIDP	31.213	307>149	20	307 >85	15	0.995	10.0	1.4	83.3

3.3 重复性测试

取浓度为 100 μg/L PEAs 混合标准溶液, 重复进样 5 次, 其重复性结果见表 1。

3.4 回收率

分别取化妆品空白样品, 加入一定量邻苯二甲酸酯混标溶液, 加标浓度为 0.05 mg/L (其中 DINP、DIDP 浓度分别为: 0.5 mg/L), 按照上述前处理方法进行基质加标回收试验, 回收率结果见表 1。

结论

采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对化妆品中的邻苯二甲酸酯进行分析。该方法操作简单, 在 0.001~0.5 mg/L 浓度范围内标准曲线线性关系好。DINP 和 DIDP 的检出限分别为 10.0 μg/L, 其余各组分的检出限均低于 1.0 μg/L。加标回收率在 78%~113% 之间, 能够准确地对化妆品中的邻苯二甲酸酯的含量进行测定。