

固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定化妆品中 多环芳烃和邻苯二甲酸酯类物质

张瑞瑞¹,汪晨霞²,李秀英¹,杜伟锋¹,郭新东²

(1. 广州检验检测认证集团有限公司, 广东 广州 511447;

2. 广州质量监督检测研究院, 广东 广州 511447)

摘要:建立了固相萃取(SPE)-GC-MS法同时测定化妆品中的16种多环芳烃(PAHs)和17种邻苯二甲酸酯类(PAEs)的分析方法。样品经乙腈超声萃取后,经PSA/Slica玻璃柱净化,以Agilent Select PAH色谱柱分离,气相色谱-质谱法选择离子(SIM)监测测定。16种PAHs和17种PAEs在0.5~200 μg/L范围内线性良好,相关系数均大于0.99;PAHs方法检出限为0.6~1.0 μg/kg,方法定量限为1.9~3.3 μg/kg,阴性样品3个添加水平的平均回收率为86.4%~112.2%;PAEs方法检出限为0.4~2.3 μg/kg,方法定量限为1.5~7.6 μg/kg,阴性样品3个添加水平的平均回收率为82.2%~114.1%;相对标准偏差均小于10% (n=6)。

关键词:化妆品;多环芳烃;邻苯二甲酸酯类;固相萃取;气相色谱-质谱法

中图分类号:TQ658 文献标识码:A 文章编号:1001-1803-(2018)06-0356-07

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2018.06.011

Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in cosmetics by GC-MS with solid-phase extraction

ZHANG Rui-rui¹, WANG Chen-xia², LI Xiu-ying¹, DU Wei-feng¹, GUO Xin-dong²

(1. Guangzhou Inspection and Testing Certification Group Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 511447, China;

2. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou, Guangdong 511447, China)

Abstract: A sensitive method for the simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 17 phthalic acid esters (PAEs) in cosmetics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) coupled with solid-phase extraction (SPE) was established. Samples were ultrasonically extracted with acetonitrile, purified using PSA/Slica Glass SPE column, separated using Agilent Select PAH chromatographic column and detected by GC-MS with selected ion monitoring (SIM). Results indicate that the linear relationship of 16 PAHs and 17 PAEs in the range of 0.5-200 μg/L is good, with correlation coefficient greater than 0.99. The limits of detection and quantification of the method for PAHs are in the range of 0.6-1.0 and 1.9-3.3 μg/kg, respectively, the average recoveries of negative samples at three spiked levels are between 86.4% and 112.2%. The limits of detection and quantification of the method for PAEs are in the range of 0.4-2.3 and 1.5-7.6 μg/kg, respectively, the average recoveries of negative samples at three spiked levels are between 82.2% and 114.1%, and the relative standard deviation (RSD, n=6) is less than 10%.

Key words: cosmetics; polycyclic aromatic hydrocarbons; phthalic acid esters; solid-phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry

收稿日期:2018-03-03;修回日期:2018-04-25

作者简介:张瑞瑞(1988-),女,山西运城人,工程师,硕士,电话:15017554203, E-mail:zhangrui1212@126.com。

通讯联系人:郭新东,教授级高工,博士,电话:(020)83376692, E-mail:gdone@21cn.com。

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类分布广泛且难降解的有机污染物,具有明显的致癌和致突变作用^[1,2]。国际癌症研究机构将苯并[a]芘归为I类致癌物,将苯并[a]蒽、蒽和苯并[b]荧蒽归为2B类致癌物^[3];国际上对化妆品中的多环芳烃都有着严格的规定,我国2015版《化妆品安全技术规范》和欧盟化妆品法规76/768/EEC明确规定,禁止在化妆品中使用萘、蒽、苯并[a]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽等9种多环芳烃^[4-6]。邻苯二甲酸酯类(Phthalic Acid Esters, PAEs)是环境污染物,长期接触会致使人体肢体畸形、内分泌失调、生殖系统病变等^[7]。邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯已被美国环保署列为2B类致癌物^[7];欧盟及我国相继规定含PAEs材料不得接触婴幼儿配方食品^[8,9];我国2015版《化妆品安全技术规范》规定邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯等6种化合物为禁用物质^[6]。随着人们对化妆品功效要求的提高,化妆品质量安全问题仅次于食品安全,过多使用富含多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的化妆品会增加患癌风险^[10,11],因此研究建立同时检测化妆品中PAHs和PAEs类污染物的分析方法,有利于提高化妆品中污染物检测效率,降低检测成本。

目前,PAHs和PAEs的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[12]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[13,14]、液相色谱法(LC)^[15,16]及液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[17,18]等,质谱法因灵敏度高、抗干扰能力强等优势在检测中应用广泛,但该法均是针对PAHs或PAEs进行检测,国内未见同时测定这两类化合物的报道。由于化妆品种类繁多,基质复杂,基于GC-MS在易挥发物质定性定量方面的优良性能,本文结合固相萃取净化,建立了同时测定化妆品中16种多环芳烃和17种邻苯二甲酸酯类物质的分析方法,以期更好地监测化妆品的污染状况,维护消费者的健康权益。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水剂类、粉类、乳霜类化妆品,市售;乙腈、丙酮、二氯甲烷、甲醇、正己烷,德国Merck公司;16种多环芳烃混标, $w > 99\%$,上海安谱科技有限公司;17种邻苯二甲酸酯类标准品, $w > 98\%$,德国Dr. Ehrenstorfer公司;PSA/Slica复合填料玻璃柱(1 000 mg,6 mL)、C₁₈固相萃取柱(500 mg,6 mL)、Florisil(1 g,6 mL),上海安谱科技有限公司。5975C-7890A气相色谱-质谱联用

仪,美国安捷伦公司;IKA MS2涡旋振荡器,德国IKA公司;Turbo LV浓缩工作站,美国Biotage公司;3k15高速离心机,美国Sigma公司;KQ-500DE数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;固相萃取装置,美国Waters公司。

1.2 标准溶液配制

准确称取邻苯二甲酸酯标准品各0.025 g(精确至0.000 1 g),乙腈溶解并定容于25 mL容量瓶,配成质量浓度为1 000 mg/L的单标储备液(4 °C冰箱避光保存)。分别移取适量体积的多环芳烃混标和邻苯二甲酸酯单标储备液,乙腈稀释成质量浓度为10.0 mg/L的混合工作溶液。测试时用乙腈将混合工作液逐级稀释成质量浓度为0.5,1.0,2.0,5.0,10,20,50,100和200 μg/L的系列标准工作溶液。

1.3 样品前处理

混匀待测样品,准确称取0.5 g于10 mL玻璃比色管,加入3 mL乙腈,超声提取20 min后于4 000 r/min离心机中离心2 min,收集上层清液。重复提取2次,合并提取液待净化。

依次用5 mL二氯甲烷、5 mL乙腈过SPE柱;将待净化液加入SPE柱,使其在重力作用下自然流过萃取柱;收集流出液后加入5 mL乙腈洗脱,收集洗脱液;再加入1 mL丙酮,收集合并流出液和洗脱液,于40 °C氮气吹至1.0 mL,供GC-MS分析。

1.4 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件:Agilent Select PAH色谱柱(30 m × 0.25 mm,0.15 μm);进样口温度280 °C;程序升温条件:初始温度80 °C保持1 min,28 °C/min升温至120 °C,8 °C/min升温至230 °C,5 °C/min升温至280 °C保持3 min,3 °C/min升温至310 °C保持7 min;不分流进样;载气为高纯氮气;柱流量1 mL/min。

质谱条件:EI源70 eV;离子源温度250 °C;四级杆温度150 °C;传输线温度310 °C;选择离子监测(SIM)模式;经NIST谱库检索对照确定各物质保留时间和定性定量离子分别见表1和表2(见下页)。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件

PAHs含有两个及以上苯环,以并联形式构成非极

表1 多环芳烃质谱参数
Tab.1 MS parameters of PAHs

序号	化合物(英文简写)	保留时间/min	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
1	萘(Nap)	5.25	128	129、127、102
2	蒽烯(Acy)	9.11	152	153、150、151
4	蒽(Ace)	9.54	152	153、150、151
6	芴(Fl)	11.09	166	139、167、165
9	菲(Phe)	14.23	178	152、179、176
10	蒽(Ant)	14.36	178	152、179、176
16	荧蒽(Flu)	18.16	202	101、203、200
17	芘(Pyr)	19.20	202	101、203、200
24	苯并[a]蒽(BaA)	24.19	228	113、226、229
25	蒎(Chr)	25.06	228	226、228、229
11	苯并[b]荧蒽(BbF)	31.89	252	126、253、250
29	苯并[k]荧蒽(BkF)	32.16	252	126、253、250
30	苯并[a]芘(BaP)	34.69	252	126、253、250
31	茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)	41.72	276	138、277、274
32	二苯并[a,h]蒽(DahA)	41.98	278	276、279、138
33	苯并[g,h,i]芘(BghiP)	44.03	276	138、277、274

表2 邻苯二甲酸酯质谱参数
Tab.2 MS parameters of PAEs

序号	化合物(英文简写)	保留时间/min	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
3	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	9.27	163	77、194、133
5	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	10.86	149	177、105、202
7	邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)	12.97	149	41、132、189
8	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	13.79	149	223、104、167
11	邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	15.15	149	223、205、104
12	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	15.73	149	167、85、251
13	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	16.64	149	59、104、176
14	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	17.25	149	237、219、104
15	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	17.65	149	72、104、193
18	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	19.46	149	251、104、233
19	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	19.69	149	91、206、104
20	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	19.88	149	167、279、113
21	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	20.19	149	101、85、193
22	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	21.44	149	167、249、104
23	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	21.98	149	279、104、261
26	邻苯二甲酸二苯酯(DPhp)	25.89	225	77、104、153
27	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	28.20	149	293、167、275

性稠环化合物。使用通用性强、适用范围广的 DB-5MS 色谱柱分析时, BaA 与 Chr、BbF 与 BkF 等同分异构体不易达到较好的基线分离; 采用 Agilent Select PAH 色谱柱分析时, PAHs 和 PAEs 各物质达到较好的基线分离, 且 PAH 柱峰型尖锐, 半峰宽窄, 提高了检测灵敏度和准确度。因此, 选择 Agilent Select PAH 色谱

柱作为分析色谱柱。

应用 SCAN 全扫模式对 PAHs 和 PAEs 混标溶液进行定性分析, 采用分段 SIM 选择离子扫描模式, 总离子流色谱图(TIC)见图1。由1图可知, 采用 Agilent Select PAH 色谱柱, 各待测目标物得到较好的分离。

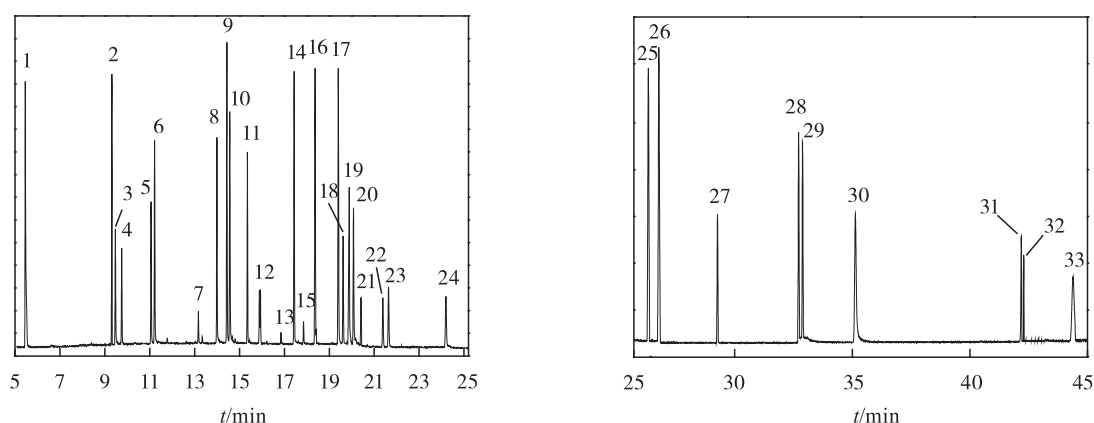


图1 PAHs和PAEs混标溶液总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of PAHs and PAEs mixed standard solution

2.2 提取净化条件选择

影响化妆品中 PAHs 和 PAEs 准确测定的主要因素是样品中含有的油脂、烃、醇、酯和高分子等产生的干扰。化妆品基质复杂,同时 PAHs 和 PAEs 属痕量检测,对方法精度、灵敏度要求高,实验采用分散萃取,再经 SPE 固相萃取柱富集净化。常见的提取溶剂有正己烷、甲醇、乙腈、乙酸乙酯和丙酮等非极性溶剂,结果表明,当乙酸乙酯、甲醇、丙酮作为萃取剂时,溶解了样品中较多的化学物质,提取液在进行氮吹浓缩时易析出大量絮状沉淀,对 GC-MS 的准确定量分析产生干扰;用正己烷和乙腈提取,基质干扰少,通过对阴性样品加标进行提取时,乙腈对目标化合物的回收率均达到 86% 以上。因此整合考虑,选择乙腈作为超声提取溶剂。

PAHs 和 PAEs 为非极性物质,实验比较了 PSA/Slica 复合填料玻璃柱、 C_{18} 固相萃取柱和 Florisil 3 种固相萃取小柱对待测萃取液的净化效果,每种小柱进行 3 次平行空白加标实验。结果显示,上述 3 种固相萃取小柱对两类化合物的回收率分为 78.7% ~ 112.1%, 70.0% ~ 110.2% 和 68.7% ~ 120.0%。实验发现,Florisil 柱对 PAHs 中的轻组分吸附力强,回收率降低; C_{18} 固相柱管壁为塑料制品,净化过程中会造成 PAEs 本底迁入性干扰;PSA/Slica 复合填料玻璃柱在净化过程中可以很大程度减少 PAEs 本底干扰,回收率符合 US EPA 标准 70% ~ 130% 的要求,故选用 PSA/Slica 复合填料玻璃柱进行净化。

2.3 水浴氮吹温度的选择

PAHs 和 PAEs 中的 Nap、Acy、Ace 和 DMP、DEP 沸点相对低,实验考察了不同水浴氮吹温度(25, 30,

40, 50 和 60 $^{\circ}\text{C}$) 对目标物回收率的影响。取 10 mL 50 $\mu\text{g/L}$ 的混标溶液,分别置于不同温度的水浴中氮吹浓缩至 1.0 mL,通过 GC-MS 测定。实验表明,随着温度的升高,对 Nap、Acy、Ace、DMP 和 DEP 的回收率影响较大,对其他目标物影响幅度不大;随着氮吹时间的延长,PAHs 中一些重组分回收率降低。选择水浴温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,PAHs 各目标物回收率均达到 80% 以上,PAEs 各目标物回收率均达到 85% 以上。另外实验发现,当溶剂浓缩至吹干,PAHs 回收率大幅降低,而溶剂不吹干则无明显差异。综合考虑回收率和时效性,实验采用 40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至 1.0 mL 后直接进行 GC-MS 测定。

2.4 线性关系与检出限

在优化后的色谱与质谱条件下进行混标溶液标准曲线测定,以 3 倍信噪比($S/N = 3$) 计算检出限,以 10 倍信噪比($S/N = 10$) 计算定量限,实验结果见表 3 和表 4 (见下页)。由表中数据可知,16 种 PAHs 和 17 种 PAEs 在质量浓度为 0.5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 时线性关系良好,相关系数均大于 0.99;结合样品前处理过程(稀释 2 倍),PAHs 的方法检出限为 0.6 ~ 1.0 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 1.9 ~ 3.3 $\mu\text{g/kg}$;PAEs 的方法检出限为 0.4 ~ 2.3 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 1.5 ~ 7.6 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.5 方法的准确度与精密度

选用阴性化妆水、粉饼、面霜进行低、中、高 3 水平加标回收实验,每个加标水平平行测定 6 次,结果如表 5 所示(见下页)。化妆水加标回收率及精密度见表 6 和表 7。由表中数据可以看出,方法具有良好准确性和重现性。

表3 PAHs的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Tab. 3 Linear equations, correlation coefficients, detection limits, and quantification limits of PAHs

化合物	线性方程	R^2	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
Nap	$y = 3\ 867.1x + 1\ 307$	1.000 0	0.5 ~ 200	0.6	1.9
Acy	$y = 3\ 451.1x - 151.1$	0.999 6	0.5 ~ 200	0.8	2.6
Ace	$y = 1\ 214.5x - 212.4$	0.999 7	0.5 ~ 200	0.8	2.7
Fl	$y = 2\ 283.8x - 228.1$	0.999 9	0.5 ~ 200	0.9	2.8
Phe	$y = 3\ 531.6x - 1\ 101.1$	0.999 4	0.5 ~ 200	0.9	2.9
Ant	$y = 2\ 585.1x - 2\ 920$	0.999 0	0.5 ~ 200	0.8	2.7
Flu	$y = 3\ 427.9x - 309.5$	0.999 6	0.5 ~ 200	0.6	1.8
Pyr	$y = 3\ 561.2x - 917.2$	0.999 0	0.5 ~ 200	0.6	1.9
BaA	$y = 1\ 661.5x + 457.1$	0.999 9	0.5 ~ 200	0.7	2.4
Chr	$y = 2\ 139.8x + 1\ 458.5$	0.999 0	0.5 ~ 200	0.7	2.2
BbF	$y = 1\ 728.3x + 1\ 542.6$	0.998 9	0.5 ~ 200	0.8	2.8
BkF	$y = 1\ 638.0x - 323.2$	1.000 0	0.5 ~ 200	0.8	2.9
BaP	$y = 1\ 321.1x - 981$	0.999 7	0.5 ~ 200	0.9	3.0
IcdP	$y = 863.4x - 2\ 817.6$	0.998 9	1.0 ~ 200	1.0	3.3
DahA	$y = 367.3x - 311.9$	0.999 2	1.0 ~ 200	1.0	3.3
BghiP	$y = 365.4x - 166.2$	0.999 0	1.0 ~ 200	1.0	3.3

表4 PAEs的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Tab. 4 Linear equations, correlation coefficients, detection limits, and quantification limits of PAEs

化合物	线性方程	R^2	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
DMP	$y = 2\ 683.2x - 5\ 288.4$	0.999 3	0.5 ~ 200	1.0	3.2
DEP	$y = 2\ 834.7x - 5\ 613.1$	0.999 2	0.5 ~ 200	1.0	3.3
DAP	$y = 591.15x - 1\ 601.2$	0.998 5	1.0 ~ 200	1.2	3.5
DIBP	$y = 3\ 410.9x + 41\ 799$	0.999 3	0.5 ~ 200	0.4	1.5
DBP	$y = 3\ 597.5x - 4\ 115.3$	0.999 4	0.5 ~ 200	0.5	1.7
BMPP	$y = 2\ 248.3x - 5\ 170.4$	0.999 4	1.0 ~ 200	0.8	2.6
DMEP	$y = 233.06x - 1\ 598.4$	0.996 0	2.0 ~ 200	1.8	5.8
DPP	$y = 5\ 558.6x - 11\ 839$	0.997 2	0.5 ~ 200	1.0	3.3
DEEP	$y = 469.36x - 2\ 431.8$	0.998 9	2.0 ~ 200	2.3	7.6
DHXP	$y = 1\ 226.3x - 33.8$	0.999 5	0.5 ~ 200	1.1	3.6
BBP	$y = 1\ 602.2x - 4\ 908.3$	0.999 0	0.5 ~ 200	1.1	3.5
DEHP	$y = 1\ 570.4x - 2\ 269.0$	0.999 6	0.5 ~ 200	0.5	1.7
DBEP	$y = 427.2x - 1\ 951.1$	0.999 0	2.0 ~ 200	2.0	6.7
DCHP	$y = 1\ 756.2x - 2\ 473.7$	0.999 0	0.5 ~ 200	0.7	2.2
DNOP	$y = 2\ 111.1x - 4\ 994.8$	0.998 7	0.5 ~ 200	0.8	2.5
DPhp	$y = 779.2x - 1\ 392.5$	0.999 1	1.0 ~ 200	0.8	2.7
DNP	$y = 1\ 072.9x - 1\ 081.2$	0.999 2	0.5 ~ 200	0.7	2.3

表5 化妆品加标平均回收率与精密度 ($n=6$)Tab. 5 The average standard addition recovery and precision of negative samples ($n=6$)

化合物	化妆水		粉饼		面霜	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
PAHs	87.5 ~ 112.2	7.3	87.0 ~ 108.1	9.2	86.4 ~ 104.2	9.0
PAEs	87.5 ~ 114.1	5.8	84.2 ~ 107.1	9.4	82.2 ~ 103.6	9.7

表6 PAHs回收率与精密度($n=6$)
Tab.6 Recovery and precision of PAHs ($n=6$)

化合物	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		30 $\mu\text{g}/\text{kg}$		150 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
Nap	87.0	9.1	88.7	7.5	92.6	4.2
Acy	88.1	7.6	90.0	4.2	89.9	4.7
Ace	88.0	8.1	87.7	6.6	89.3	6.0
Fl	99.2	6.9	97.4	6.6	95.7	7.2
Phe	108.0	5.4	97.3	4.3	100.6	6.0
Ant	98.6	7.2	98.7	3.8	97.6	3.0
Flu	92.0	6.2	96.5	4.5	93.7	2.8
Pyr	90.2	5.1	94.6	3.7	91.8	4.6
BaA	89.0	4.0	95.3	3.9	96.3	5.0
Chr	88.1	4.2	95.9	4.5	98.2	6.0
BbF	98.9	4.8	108.1	2.1	106.1	4.0
BkF	94.1	4.5	99.9	2.0	97.4	2.8
BaP	102.3	3.8	102.2	2.0	102.0	3.6
IcdP	90.0	7.3	98.9	6.6	102.2	5.9
DahA	89.4	7.8	103.3	6.9	105.0	5.1
BghiP	90.0	6.4	91.0	5.3	89.3	5.7

表7 PAEs回收率与精密度($n=6$)
Tab.7 Recovery and precision of PAEs ($n=6$)

化合物	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		30 $\mu\text{g}/\text{kg}$		150 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
DMP	85.1	6.1	90.9	5.2	84.2	5.8
DEP	84.3	7.9	87.7	4.9	86.1	5.1
DAP	87.3	8.6	101.2	6.7	98.1	4.2
DIBP	105.6	5.3	107.0	2.1	103.0	1.1
DBP	98.2	3.2	102.5	2.4	104.1	2.0
BMPP	101.5	6.1	103.0	5.3	98.7	3.6
DMEP	90.4	9.4	106.1	7.9	96.7	5.8
DPP	87.9	8.5	94.9	6.8	89.8	7.0
DEEP	91.4	7.6	92.3	7.0	96.8	5.3
DHXP	99.6	6.5	107.1	4.2	105.0	4.2
BBP	95.8	4.2	96.6	4.3	101.8	3.1
DEHP	97.1	3.4	99.8	2.0	106.5	1.0
DBEP	86.0	6.9	106.7	3.6	105.9	5.1
DCHP	92.7	5.2	95.6	6.0	99.3	4.0
DNOP	85.7	7.4	104.6	7.8	102.3	3.2
DPhp	89.1	5.9	96.2	6.0	99.4	4.9
DNP	89.8	6.8	96.1	8.2	101.6	5.4

2.6 实际样品检测

采用建立的方法检测了水剂类(4种)、粉类(2种)、乳霜类(4种)等10种化妆品样品。由检测结果

可知,乳霜类(2种)和水剂类(1种)化妆品检出了目标物,其中DBP和DEHP含量为120~980 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Nap、Flu和BaP含量为9.4~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$;有1种乳霜类同时检出了DBP、DEHP和BaP,总离子流图见图2。

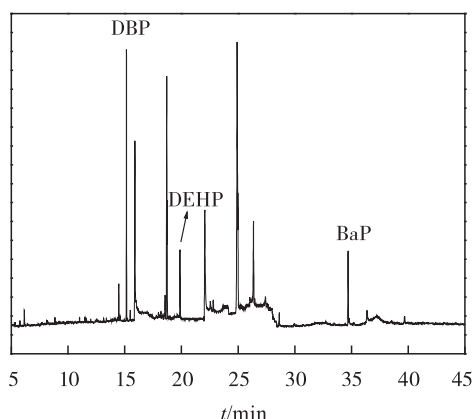


图2 阳性样品总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of positive sample

3 结论

本文通过优化色谱条件、萃取溶剂、固相萃取柱及氮吹温度等条件建立了化妆品中 PAHs 和 PAEs 类有机污染物的气相-质谱联用检测方法。PAHs 的方法检出限为 0.6~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法定量限为 1.9~3.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 多水平加标回收率为 86.4%~112.2%; PAEs 的方法检出限为 0.4~2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法定量限为 1.5~7.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 多水平加标回收率为 82.2%~114.1%; 相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 均小于 10%。该方法操作简便、灵敏度高, 净化效果较好, 分离效果高, 分析速度快, 适用日常检验工作化妆品中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的同时分析。

参考文献:

- [1] Purcaro G, Moret S, Conte L S. Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: occurrence, legislation and innovative determination in foods [J]. *Talanta*, 2013, 105(4): 292-305.
- [2] Taghvaei Z, Piravivanak Z, Rezaei K, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Olive and refined pomace olive oils with modified low temperature and ultrasound-assisted liquid [J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(5): 1220-1227.
- [3] Da Silva S A, Sampaio G R, Da Silva Torres E A. Optimization and validation of a method using UHPLC-fluorescence for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in cold-pressed vegetable oils [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 809-814.
- [4] Xing Shuxia, Su Zhe, Zuo Tiantian, et al. The latest revision of the EU cosmetics regulations and Its Enlightenment [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2015, 18(25): 3214-3217.
- [5] The European parliament and council of the European union. Council directive 76/768/EEC on the approximation of the member status relating to cosmetic products [S]. Brussels: Official Journal of the European Union, 2008.
- [6] China food and drug administration. Safety and technical standards for cosmetics (2015) [EB/OL]. [2018-4-23]. <http://www.sda.gov.cn/WS01/CL0053/140161.html>.

- [7] Zhou Xiangjuan, Zhao Yuqi, Li Wei, et al. Determination of sixteen kinds of Phthalic ester in cosmetics by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2010, 40(2): 148-152.
- [8] Official journal of the European Union. Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [EB/OL]. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02011R0010-20150226&from=EN>.
- [9] Health supervision institute of Shanghai municipal health bureau. Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials; GB 9685-2016 [S]. Beijing: Ministry of Health of the People's Republic of China, 2003.
- [10] Wang Fenghong. Determination of phthalic acid esters in cosmetics by liquid chromatography tandem mass spectrometry [D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [11] Song Xili. Determination of environmental chemical contaminants in human urine by solid phase extraction Urine by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Solid-phase Extraction [D]. Beijing: Chinese Center For Disease Control And Prevention, 2017.
- [12] Bagheri H, Roostaie A. Aniline-silica nanocomposite as a novel solid phase microextraction fiber coating [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1238: 22-29.
- [13] Yue M E, Xu J, Hou W G. Determination of five phthalate esters in running water and milk by micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 70(9): 1147-1152.
- [14] Song Xiaojuan, Li Haiyan, Yin Mingming, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by gas chromatography-tandem mass spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(1): 51-58.
- [15] Wang Y, Meng L, Pittman E N, et al. Quantification of urinary mono-hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical & Bio Analytical Chemistry*, 2017, 409(4): 1-7.
- [16] Liu Yuhong, Wang Ping, Li Jie. Simultaneous determination of nine phthalate esters and bisphenol A in cosmetics by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2012, 41(5): 846-849.
- [17] Yu Jian, Xu Yong, Zheng Rong, et al. Determination of 23 kinds of phthalic ester in cosmetics by UPLC-MS/MS [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2014, 44(9): 529-533.
- [18] Zhao Hengqiang, Chen Junhui, Cheng Hongyan, et al. Determination of high boiling point polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography-Ag⁺ electrospray ionization-time of flight-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(11): 1599-1603.

(编辑:张静)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎惠登广告