

气相色谱-质谱法同时测定化妆品中 19 种邻苯二甲酸酯

梁 婧^{1,3}, 庄婉娥¹, 魏丹琦², 欧 延³, 弓振斌^{1*}

(1. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 福建省食品药品监督管理局, 福建 福州 350031; 3. 福建远东技术服务有限公司, 福建 泉州 362000)

摘要: 建立了同时测定化妆品中 19 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱(GC-MS)方法。样品经二氯甲烷超声提取后,用硅胶-中性氧化铝(2:3, m/m)混合填料固相小柱保留-乙酸乙酯-正己烷(8:2, v/v)洗脱等步骤净化后,采用 GC-MS 对 19 种目标物进行定性、定量分析。采用保留时间与特征离子丰度比共同进行定性分析,减少了复杂样品基质中的干扰。在优化的实验条件及 0.1、0.5、2.0 $\mu\text{g/g}$ 的添加水平下,平均加标回收率为 72.2%~110.9%,其中加标水平为 0.1 $\mu\text{g/g}$ 的相对标准偏差(RSD, $n=6$)小于 10.3%;方法检出限(以 3 倍标准偏差计)为 0.0065 $\mu\text{g/g}$ (邻苯二甲酸二异戊酯)~0.062 $\mu\text{g/g}$ (邻苯二甲酸二异丁酯)之间。应用该方法检测了 6 种化妆品中 19 种 PAEs 的含量。该方法可推广用于多种类型化妆品中 PAEs 的测定。

关键词: 气相色谱-质谱; 邻苯二甲酸酯; 化妆品

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2012)03-0273-07

Simultaneous determination of 19 phthalate esters in cosmetics using gas chromatography-mass spectrometry

LIANG Jing^{1,3}, ZHUANG Wan'e¹, WEI Danqi², OU Yan³, GONG Zhenbin^{1*}

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Fujian Food and Drug Administration, Fuzhou 350031, China;

3. Fareast Testing & Technology Services Co., Ltd. (Fujian), Quanzhou 362000, China)

Abstract: A method was developed for the simultaneous determination of 19 phthalate esters (PAEs) at trace level in cosmetics by solid phase extraction (SPE) purification and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) detection. The PAEs were extracted from cosmetic samples by dichloromethane with ultrasonic-assisted technique, purified by an SPE column packed with silica gel and neutral alumina (2:3, m/m) with the elution of 20 mL of mixed solvent of ethyl acetate-hexane (8:2, v/v). Qualitative and quantitative analysis were carried out by GC-MS in full scan and selected ion monitoring modes. The retention time of quantitative ions and the abundance ratio of characteristic ions were applied to rapidly and accurately identify each analyte so as to prevent the occurring of possible mistakes from complex matrix intervention. Under optimized conditions, the average recoveries for a shampoo sample spiked with the standards at 0.1, 0.5, 2.0 $\mu\text{g/g}$ were in the range of 72.2% and 110.9%, and the relative standard deviations (RSDs) for the 19 PAEs were less than 10.3% ($n=6$) at the spiked level of 0.1 $\mu\text{g/g}$. The limits of detection (LODs, as 3 times of standard deviation) were between 0.0065 $\mu\text{g/g}$ (for diisopentyl phthalate) and 0.062 $\mu\text{g/g}$ (for diisobutyl phthalate). The method was successfully applied to the determination of the PAEs in 6 types of cosmetics. It is expected to promote the determination of the PAEs in other cosmetics with different matrices.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); phthalate esters (PAEs); cosmetic

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)是一种应用广泛的塑料添加剂,主要用于提高塑料制品的可塑性,常用于建筑材料、服装、家具及医药产品

等领域^[1]。此外,PAEs也作为生产原料用于生产指甲油、发胶、香皂、洗发香波和香水等化妆品和日用品^[2]。早期研究认为 PAEs 的毒性较低,但后来越

* 通讯联系人: 弓振斌, 博士, 教授, 主要从事分析化学研究。Tel: (0592) 2186222, E-mail: zbgong@xmu.edu.cn.

基金项目: 福建省食品药品监督管理局和福建远东技术服务有限公司委托项目。

收稿日期: 2011-11-14

来越多的研究显示其对动物具有致畸、致癌和致突变等毒性,并显示较强的内分泌干扰性^[3,4]。由于人类与化妆品、日用品接触的亲密程度仅次于食品,过多使用含有 PAEs 的用品可能会对人体健康造成危害。因此,世界卫生组织(WHO)于 1995 年把 PAEs 列为必须控制的一类能够扰乱内分泌的化学物质,欧盟 76/768/EEC 指令和我国 2007 年颁布的《化妆品卫生规范》也把多种 PAEs 列为化妆品中禁用物质。

目前,PAEs 的测定方法主要有高效液相色谱法^[5-7]、液相色谱-质谱法^[8]、气相色谱及气相色谱-质谱法(GC-MS)^[9-13]。但国内外针对化妆品中多种 PAEs 同时测定的方法研究相对较少^[14,15],已报道的方法也主要是测定其中几种 PAEs^[5,6,16,17],且样品前处理方法较为简单,未采用净化处理步骤^[5,6,14-16],因此仅适用于简单基质样品中 PAEs 的测定。本文建立了超声提取、硅胶-中性氧化铝固相萃取(SPE)小柱净化、GC-MS 同时测定化妆品中 19 种 PAEs 的方法。该方法可推广用于不同基质类型化妆品中 PAEs 的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

7890A GC-5975C MS 气相色谱-质谱联用仪(Agilent Technologies, 美国); KQ-400KDE 超声波振荡器(昆山市超声仪器有限公司); TGL-10B 离心机(上海安亭科学仪器厂); DC-12H 氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司)。

甲醇、丙酮为色谱纯试剂(Tedia, 美国),正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷为农残级试剂(Fisher, 美国);硅胶、中性氧化铝均为分析纯填料(100~200 目,国药集团化学试剂有限公司),二者分别于 160 °C、180 °C 下活化 12 h 后使用。

邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(diallyl phthalate, DAP)、邻苯二甲酸二丙酯(dipropyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP)、邻苯二甲酸二异戊酯(diisopentyl phthalate, DIPP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(bis(2-methoxyethyl) phthalate, DMEP)、邻苯二甲酸戊基异戊酯(pentyl isopentyl phthalate, PIPP)、邻苯二甲酸二戊酯(di-*n*-pentyl phthalate, DnPP)、邻苯二甲酸二

(2-乙氧基乙基)酯(bis(2-ethoxyethyl) phthalate, BEEP)、邻苯二甲酸二己酯(di-*n*-hexyl phthalate, DnHP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(butyl benzyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二庚酯(di-*n*-heptyl phthalate, DHP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)和邻苯二甲酸二辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DnOP) 18 种标准品纯度均高于 97.0%(Dr. Ehrenstorfer GmbH, 德国);邻苯二甲酸双十一酯(diundecyl phthalate, DUP) 纯度高于 97.0%(Sigma-Aldrich, 美国)。内标物(IS) 1 为邻苯二甲酸二丁酯-氘 4(di-*n*-butyl phthalate-3,4,5,6-D4, DBP-D4), 纯度高于 98.0%(Sigma-Aldrich, 美国);内标物 2 为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯-氘 4(di(2-ethylhexyl) phthalate-3,4,5,6-D4, DEHP-D4), 纯度高于 95.0%(Dr. Ehrenstorfer GmbH, 德国)。

样品为市售洗发水,主要包含去离子水、植物性油脂、维生素 E、乙二胺四乙酸、阴离子型硫酸盐类表面活性剂、铵盐类表面活性剂、甜菜碱类两性表面活性剂、香精和色素等成分。

1.2 标准溶液的配制

用正己烷将上述 19 种 PAEs 标准品配制成质量浓度均为 100 mg/L 的混合标准储备溶液;同样将两种内标物 DBP-D4 和 DEHP-D4 配制成质量浓度均为 100 mg/L 的内标混合储备溶液。上述溶液均于 4 °C 下避光保存。根据实验需要,使用前用正己烷将 19 种 PAEs 混合标准储备溶液稀释至合适的浓度,内标混合储备溶液稀释至 10 mg/L。

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

称取 0.50 g 样品,加入 10.0 mL 二氯甲烷,于 40~50 °C 下超声提取 15 min,于 2 000 r/min 速率下离心 5 min,移取有机相;再按上述方法重复提取 1 次;合并 2 次提取液,用氮气吹扫浓缩至近干,用正己烷溶解并定容至 1.0 mL。

1.3.2 净化

称取已经活化的 800 mg 硅胶和 1 200 mg 中性氧化铝,充分混匀后干法装入玻璃柱管内。使用前用 5 mL 乙酸乙酯-正己烷(8:2, v/v)混合液对小柱进行预淋洗,弃去淋洗液。将 1.3.1 节制备的提取液转移至 SPE 小柱,待样品充分过柱后,用 20 mL 乙酸乙酯-正己烷(8:2, v/v)混合液洗脱保留在 SPE 小柱上的 PAEs,流速为 2 mL/min;收集洗脱液并用氮气吹扫浓缩至近干,加入 DBP-D4 和 DEHP-

D4 内标混合溶液 50 μL , 最后用正己烷定容至 0.5 mL, 供 GC-MS 测定。

1.4 气相色谱-质谱分析

色谱条件: 采用恒流模式, 脉冲不分流进样, 进样量为 1.0 μL 。DB-35 MS 毛细管色谱柱 (30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 进样口温度为 300 $^{\circ}\text{C}$; 脉冲压力为 250 kPa, 脉冲时间为 1.0 min; 载气为高纯 (>99.999%) He, 流速 1.0 mL/min; 柱温升温程序: 初始温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 再以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 320 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5.0 min 至所有组分流出。

质谱条件: 离子源为电子轰击电离源 (electron ionization, EI) (70 eV), 温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$; 采集模式为全扫描/选择离子监测 (Scan/SIM) 共用模式; 溶剂延迟时间为 3.5 min。各目标化合物的保留时间、特征离子等参数见表 1。

表 1 19 种 PAEs 和 2 种内标物的保留时间、特征离子及其丰度比
Table 1 Retention times (t_R), characteristic ions and their abundance ratios of 19 PAEs and 2 internal standards

PAE	t_R/min	Characteristic ion (m/z)	Abundance ratio
DMP	4.625	163*, 164, 194	100:10:8
DEP	5.230	149*, 150, 177, 176	100:13:27:10
DAP	6.192	149*, 189, 188	100:8:2
DPP	6.247	149*, 209, 191	100:7:6
DIBP	6.745	149*, 205, 223	100:3:6
DBP-D4 (IS)	7.613	153*	100
DBP	7.632	149*, 205, 223	100:4:5
BMPP	8.217	149*, 167, 85	100:47:44
DIPP	8.487	149*, 237, 219	100:12:3
DMEP	8.637	59*, 58, 104, 149	100:70:38:24
PIPP	8.945	149*, 237, 219	100:6:1
DnPP	9.429	149*, 237, 219	100:7:1
BEEP	9.606	72*, 73, 193, 149	100:95:8:66
DnHP	11.206	149*, 150, 251	100:9:8
BBP	11.967	149*, 206, 91	100:25:64
DEHP-D4 (IS)	12.255	153*, 171	100:33
DEHP	12.268	149*, 167, 279	100:33:12
DHP	12.395	149*, 150, 265	100:8:10
DCHP	12.922	149*, 167, 249	100:32:18
DnOP	13.324	149*, 150, 279	100:10:9
DUP	17.064	149*, 150, 321	100:14:11

* Quantitative ion. IS: internal standard.

1.5 背景控制

为了减少实验过程和环境可能引入的 PAEs 对测定结果的影响, 实验中对使用的器皿材料、器皿清洗过程、保存条件, 以及实验使用的化学试剂、实验室环境等进行了严格规定。实验中尽量使用玻璃

器皿, 禁止使用任何塑料材料、塑料器皿、塑料移液枪头、滴管等; 玻璃器皿的清洗, 需经铬酸洗液浸泡、碱洗、超声清洗后, 于 400 $^{\circ}\text{C}$ 中焙烧 4 h 以上, 清洁完后密封保存; 尽量选择低 PAEs 背景值的有机溶剂和氮吹所用气体。

2 结果与讨论

2.1 定性和定量分析

19 种 PAEs 混合标准溶液、样品加标后的色谱图如图 1 所示。

从图 1 谱图可以看出, DBP 与 DBP-D4、DEHP 与 DEHP-D4 的色谱峰并没有完全分开, 但表 1 结果显示 DBP、DEHP 与它们各自的氘代内标物的特征离子不同, 相互之间不存在定性、定量测定的干扰问题。对实际样品测定时, 除了采用保留时间对 PAEs 进行定性外, 各个 PAEs 的特征离子丰度比也是待测目标物定性的重要依据, 特征离子丰度比的相对偏差控制在 $\pm 20\%$ 以内, 以避免复杂样品基质中可能存在的干扰。使用内标校正的标准校正曲线法对各 PAEs 进行定量, 其中峰号为 1~13 的 PAEs 使用 DBP-D4 进行校正, 峰号为 14~21 的 PAEs 使用 DEHP-D4 进行校正。

2.2 样品前处理方法的优化

2.2.1 提取溶剂及提取方式的选择

配制了 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的加标洗发水样品, 分别考察了二氯甲烷 (DCM)、乙酸乙酯 (EtAc)、甲醇 (Met)、正己烷 (Hex) 以及正己烷-丙酮 (Ace) 混合液 (1:1, v/v) 为提取剂对该样品中 PAEs 的提取效果, 按照 1.3 节和 1.4 节的步骤进行处理、测定, 并重复试验 1 次, 以确保选择的提取溶液具有可重复性。结果表明, 正己烷-丙酮 (1:1, v/v) 混合液、乙酸乙酯、甲醇作为提取溶剂时, 同时溶解了基质中较多的化学成分, 提取液在进行后续浓缩时, 易析出大量絮状沉淀, 且在进行 GC-MS 测定时产生了基质干扰, 影响了 PAEs 的准确定性、定量分析; 而用二氯甲烷、正己烷进行提取时, 基质干扰相对较少, 通过固相小柱净化后可以基本消除样品基质的干扰。图 2 为加标洗发水样品在以不同提取溶剂提取时的回收率情况, 从图 2 中可以看出, 二氯甲烷对所有目标分析物的提取回收率均较好, 因此选择二氯甲烷作为超声振荡提取溶剂。

选用加标 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的洗发水样品, 以二氯甲烷为提取溶剂, 对提取方式进行优化。分别考察了以下 3 种方式: (a) 提取溶剂总体积为 10 mL、提取 1 次、总时间为 30 min; (b) 提取溶剂总体积为 20

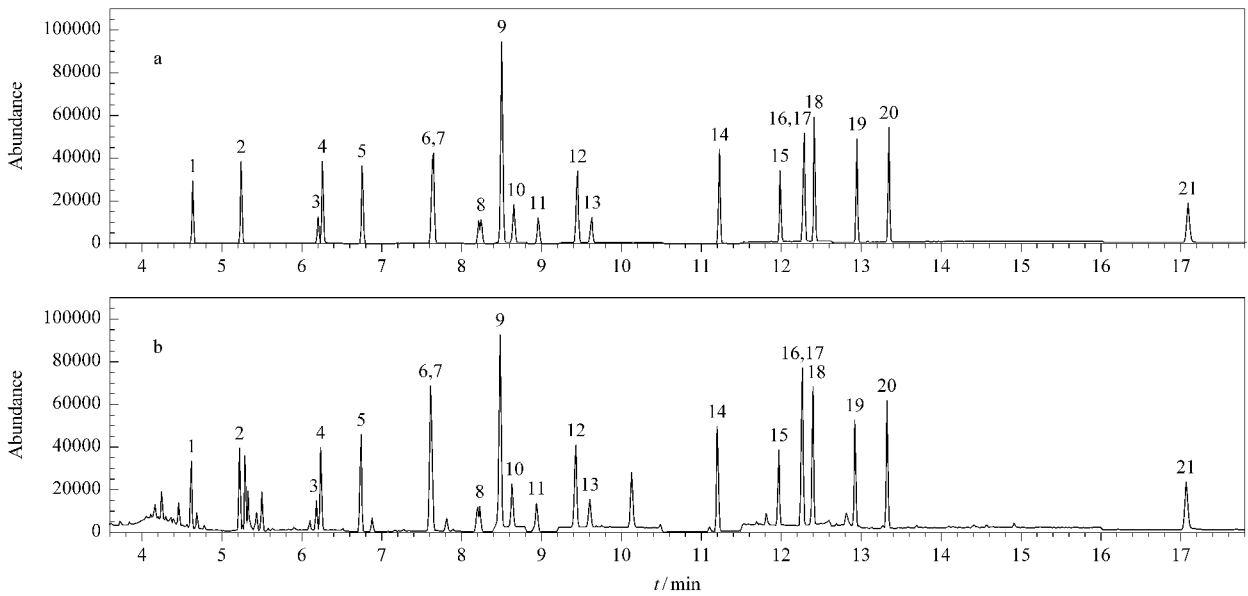


图 1 (a) 19 种 PAEs 混合标准溶液及 (b) 加标洗发水样品 (添加水平为 0.5 µg/g) 的 SIM 谱图
 Fig. 1 Selected ion monitoring chromatograms of (a) a mixed solution of 19 PAEs standards and (b) a shampoo sample spiked with 19 PAEs standards at 0.5 µg/g

Peaks: 1. DMP; 2. DEP; 3. DAP; 4. DPP; 5. DIBP; 6 and 7. DBP and DBP-D4 (IS); 8. BMPP; 9. DIPP; 10. DMEP; 11. PIPP; 12. Dn-PP; 13. BEEP; 14. DnHP; 15. BBP; 16 and 17. DEHP and DEHP-D4 (IS); 18. DHP; 19. DCHP; 20. DnOP; 21. DUP.

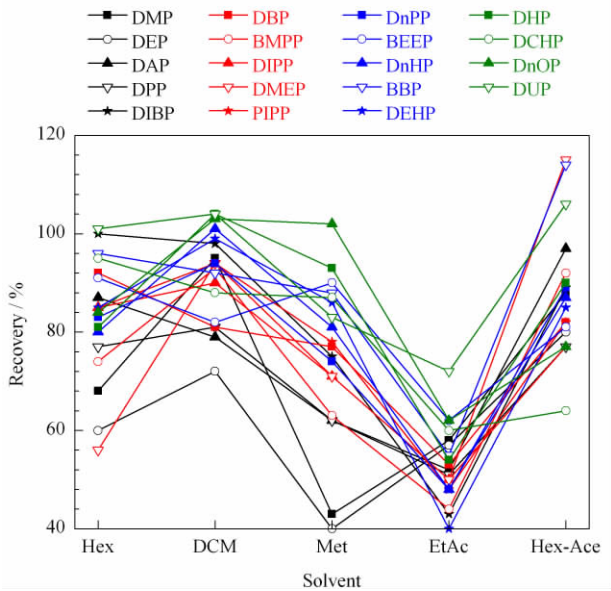


图 2 不同提取溶剂对加标洗发水样品中 PAEs 的提取效果

Fig. 2 Efficiencies of extraction by different solvents for PAEs spiked in a shampoo sample

Extraction solvents: Hex, *n*-hexane; DCM, dichloromethane; Met, methanol; EtAc, ethyl acetate; Hex-Ace, *n*-hexane-acetone (1:1, v/v).

mL、提取 2 次、总时间为 30 min,即 10 mL/15 min/次; (c) 提取溶剂总体积为 30 mL、提取 3 次、总时间 30 min,即 10 mL/10 min/次。净化及检测步骤按照 1.3.2 及 1.4 节进行。结果显示,提取方式 a 的回收率低于 b、c (见图 3),因此最终选择回收率高、溶

剂用量相对适中、流程较为简单的提取方式 b。

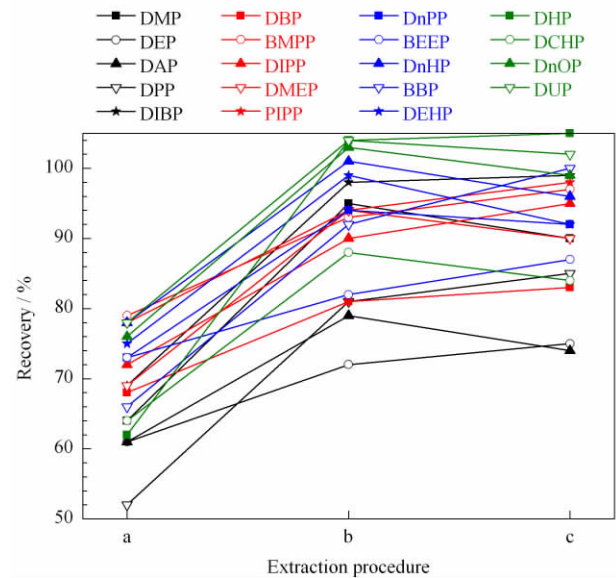


图 3 3 种提取方式对加标洗发水样品中 PAEs 回收率的影响

Fig. 3 Influences of three different extraction procedures on the recoveries of PAEs spiked in a shampoo sample

a. 10 mL/30 min/time, one time; b. 10 mL/15 min/time, two times; c. 10 mL/10 min/time, three times.

2.2.2 净化条件的选择

如果样品含有较为复杂的基质成分,则容易干扰目标成分的分析测定。为了更好地评价净化效果,选择了基质复杂的洗发水样品作为考察对象,考察了按照不同比例混合制作的硅胶和中性氧化铝固

相萃取小柱对加标回收率的影响。样品的加标水平为 0.1 μg/g, 提取及测定方法按照 1.3.1 节及 1.4 节方法进行。另外, 还考察不同洗脱液对提取液中杂质的去除效果及回收率的影响。结果表明, 当硅胶-中性氧化铝二者以总质量为 2 g、比例为 4:6 (m/m) 混合时, 洗发水基质中添加的所有 PAEs 的回收率最高(见图 4); 另外, 当以乙酸乙酯-正己烷(8:2, v/v) 为洗脱溶剂、洗脱溶剂体积为 20 mL 时, 所有 PAEs 的回收率均较高(见图 5), 洗脱效果最佳。因此, 实验采用总质量为 2 g、混合比例为 4:6 (m/m) 的硅胶-中性氧化铝为固相萃取净化的填料, 以 20 mL 8:2 (v/v) 的乙酸乙酯-正己烷的混合溶液为目标物的洗脱溶剂。

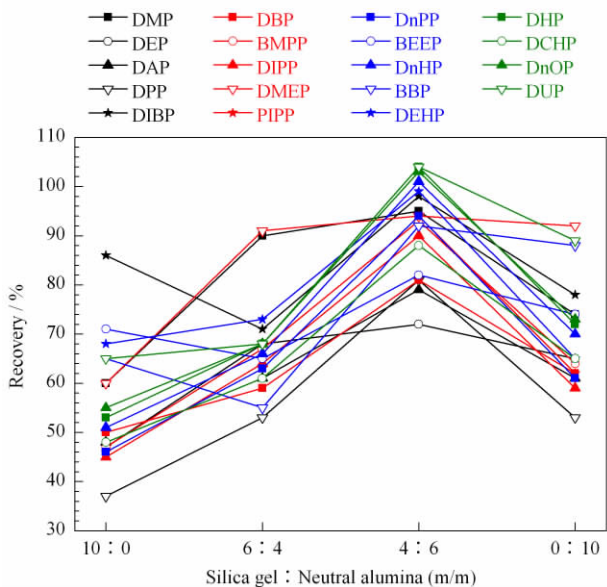


图 4 硅胶-中性氧化铝净化填料的混合比例对加标洗发水样品中 PAEs 回收率的影响

Fig. 4 Influences of mixture ratio of silica gel and neutral alumina as sorbents on the recoveries of PAEs spiked in a shampoo sample

2.3 方法的精密度、准确度和检出限

为了评价方法的准确性, 配制了 6 个加标水平(分别为 0、0.05、0.1、0.5、1.0 及 2.0 μg/g) 的洗发水空白样品, 其中加标水平为 0.05 μg/g 和 0.1 μg/g 的洗发水样品各平行 6 份, 按照 1.3 节和 1.4 节的实验步骤对上述加标样品进行处理及测定。以 6 个不同的加标水平为 x (μg/g)、目标物定量离子峰面积与内标物定量离子峰面积之比为 y 进行线性回归, 得到线性方程及相关系数(r)。以加标水平为 0.05 μg/g 的 6 个平行样的测定结果计算得到的 3 倍标准偏差为检出限(LOD)。采用加标水平为 0.1、0.5、2.0 μg/g 的样品进行加标回收率试验, 并以其中的加标水平为 0.1 μg/g 的 6 个平行样品计算

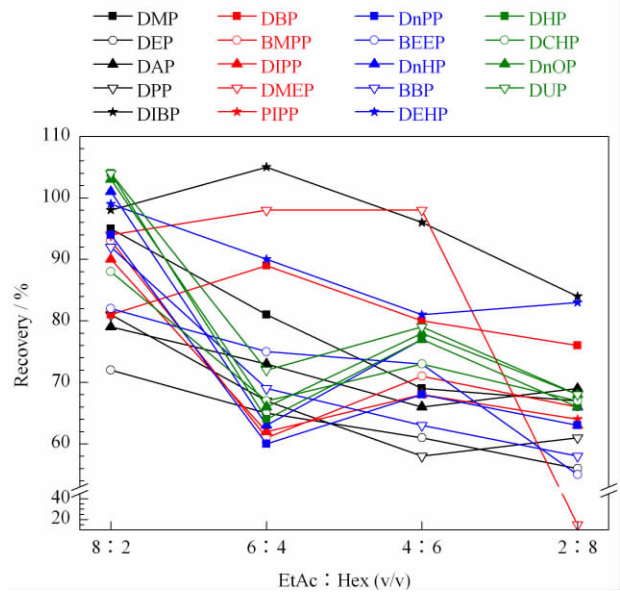


图 5 不同比例的乙酸乙酯-正己烷为洗脱液对加标洗发水样品中 PAEs 回收率的影响

Fig. 5 Influences of different ratios of EtAc-Hex as eluents on the recoveries of PAEs spiked in a shampoo sample

方法的相对标准偏差(RSD)。结果表明, 在所测定的加标水平范围内, 19 种 PAEs 呈现良好的线性关系($r \geq 0.9989$), PAEs 的回收率为 72.2% ~ 110.9%, RSD 为 4.3% ~ 10.3%, LOD 为 0.0065 μg/g(DIPP) ~ 0.062 μg/g(DIBP) (见表 2)。

经多次实验发现, 方法空白值(无样品基质存在, 主要为试剂、气体、填料及器皿的背景值) 主要体现在 DIBP、DBP 及 DEHP 3 种 PAEs 上, 其值分别低于 0.20、0.02 及 0.10 μg/g, 而其他待测组分的空白值低于方法的检出限。

2.4 实际样品的测定

随机选择 6 种不同类型市售化妆品样品(柔肤水、面膜粉、护手霜、发蜡、润肤露及指甲油), 按照 1.3 节和 1.4 节步骤进行处理, 配制质量浓度为 0.1 ~ 10 mg/L 的标准曲线, 对样品进行外标法定量。前 5 种化妆品分别测定了加标回收率, 加标水平为 1.0 μg/g。对目标物含量超出线性范围的样品, 增加最终的定容体积, 使其待测液浓度在线性范围内。指甲油类样品中 PAEs 含量很高, 该样品最终定容体积为 25 mL, 稀释 10 倍后进行测定。因为指甲油样品的稀释倍数较大, 加标水平为 1.0 μg/g 的回收试验不适宜, 且 DBP、DEHP 的含量很高, 难以添加相同浓度水平的待测物进行回收率试验, 所以指甲油样品没有进行加标回收试验。结果表明, 样品的加标回收率为 80.0% ~ 116.9%; 6 种样品中都有一种或几种 PAEs 检出, 除指甲油外, 其余 5 种化妆品

中 PAEs 含量相对较低(见表 3 和表 4),可能是包装 的生产原料,所以在指甲油中的含量很高^[2]。材料或者原材料引入。因为 PAEs 经常作为指甲油

表 2 19 种 PAEs 的线性方程、线性相关系数、加标回收率、相对标准偏差 (RSD) 及检出限 (LOD)
Table 2 Calibration equations, correlation coefficients (*r*), spiked recoveries, relative standard deviations (RSDs) and limits of detection (LODs) of 19 PAEs

PAE	Calibration equation ¹⁾	<i>r</i>	Spiked recovery /%			RSD (<i>n</i> = 6) ²⁾ /	LOD (<i>S/N</i> = 3) ³⁾ /
			0.1 μg/g	0.5 μg/g	2.0 μg/g	%	(μg/g)
DMP	$y = 0.4526x - 0.0093$	0.9998	90.8	84.3	96.2	5.1	0.0077
DEP	$y = 0.5628x - 0.0014$	0.9997	72.2	85.6	98.0	4.7	0.0071
DAP	$y = 0.209x - 0.004$	0.9998	79.3	96.9	96.7	6.0	0.0090
DPP	$y = 0.8955x - 0.0077$	0.9999	80.7	92.7	100.7	5.7	0.0086
DIBP	$y = 0.8886 + 0.0844$	0.9996	101.6	94.6	104.8	10.3	0.062
DBP	$y = 0.9876x + 0.0306$	0.9995	81.1	94.6	96.4	7.9	0.012
BMPP	$y = 0.4788x - 0.0048$	0.9999	90.3	102.6	106.9	8.1	0.012
DIPP	$y = 2.7601x - 0.0006$	0.9998	90.1	95.9	102.3	4.3	0.0065
DMEP	$y = 0.3564x - 0.0022$	0.9998	94.5	106.0	109.7	6.7	0.010
PIPP	$y = 0.4119x + 0.0002$	0.9994	93.5	100.9	105.6	8.0	0.012
DnPP	$y = 1.2505x - 0.0051$	0.9997	92.4	105.2	110.9	5.4	0.0081
BEEP	$y = 0.1864x + 0.00002$	0.9998	81.6	108.4	94.2	5.2	0.0078
DnHP	$y = 2.4276x + 0.0046$	0.9997	99.9	108.1	109.5	4.4	0.0066
BBP	$y = 0.9323x - 0.0037$	0.9998	83.1	104.4	105.2	6.9	0.010
DEHP	$y = 1.3674x + 0.0796$	0.9996	96.3	86.5	92.7	9.4	0.045
DHP	$y = 2.4094x + 0.0409$	0.9998	103.7	99.8	103.8	4.5	0.0068
DCHP	$y = 1.5362x + 0.0093$	0.9994	85.9	94.0	99.0	9.3	0.014
DnOP	$y = 2.421x + 0.002$	0.9998	103.7	104.9	99.3	6.7	0.010
DUP	$y = 1.9196x - 0.0234$	0.9989	104.6	97.9	94.0	7.7	0.012

1) *x*: the spiked level, μg/g; *y*: the peak area ratio of quantitative ions of analyte and IS. 2) The RSDs were obtained from the spike test at 0.1 μg/g. 3) The LODs were obtained from the spike test at 0.05 μg/g.

表 3 柔肤水、面膜粉和护手霜样品中 19 种 PAEs 的含量及加标回收率(加标水平为 1.0 μg/g)
Table 3 Contents of 19 PAEs in smoothing toner, mask powder and hand cream samples and recoveries of 19 PAEs spiked in 3 cosmetic samples at 1.0 μg/g

PAE	Smoothing toner		Mask powder		Hand cream	
	Found (Original) / (μg/g)	Recovery / %	Found (Original) / (μg/g)	Recovery / %	Found (Original) / (μg/g)	Recovery / %
DMP	0.93 (n. d.)	92.8	0.89 (n. d.)	89.4	1.023 (0.20)	82.6
DEP	1.03 (n. d.)	103.3	20.51 (19.07)	-	14.99 (13.9)	-
DAP	0.93 (n. d.)	92.8	1.06 (n. d.)	106.2	1.08 (n. d.)	107.9
DPP	0.89 (n. d.)	88.7	0.95 (n. d.)	95.2	0.81 (n. d.)	81.3
DIBP	1.09 (0.28)	81.4	3.16 (2.29)	86.8	6.65 (5.64)	100.9
DBP	1.05 (n. d.)	104.5	0.99 (n. d.)	99.2	0.98 (n. d.)	97.9
BMPP	0.97 (n. d.)	97.3	1.02 (n. d.)	101.6	1.13 (n. d.)	113.4
DIPP	1.02 (n. d.)	102.3	1.07 (n. d.)	106.6	1.09 (n. d.)	109.2
DMEP	0.86 (n. d.)	86.2	0.89 (n. d.)	89.4	0.93 (n. d.)	93.4
PIPP	0.95 (n. d.)	94.7	0.93 (n. d.)	92.8	1.01 (n. d.)	101.4
DnPP	0.92 (n. d.)	91.8	0.94 (n. d.)	94.0	0.82 (n. d.)	82.4
BEEP	1.02 (n. d.)	102.3	1.01 (n. d.)	101.4	0.96 (n. d.)	96.0
DnHP	0.95 (n. d.)	94.8	0.91 (n. d.)	91.4	1.14 (n. d.)	113.7
BBP	0.98 (n. d.)	97.6	0.92 (n. d.)	92.1	0.95 (n. d.)	95.0
DEHP	1.07 (0.12)	95.1	1.07 (n. d.)	107.0	1.17 (n. d.)	116.9
DHP	0.88 (n. d.)	87.7	1.02 (n. d.)	102.2	1.03 (n. d.)	103.0
DCHP	0.99 (n. d.)	98.6	1.04 (n. d.)	104.2	0.84 (n. d.)	84.3
DnOP	0.95 (n. d.)	94.6	1.06 (n. d.)	106.0	1.01 (n. d.)	101.2
DUP	1.05 (n. d.)	104.6	0.83 (n. d.)	83.2	0.90 (n. d.)	90.1

n. d.: The result was less than the LOD. -: It is difficult to obtain accurate recovery because the content in the sample is too high.

表 4 发蜡、润肤露和指甲油样品中 19 种 PAEs 的含量及加标回收率(加标水平为 1.0 $\mu\text{g/g}$)Table 4 Contents of 19 PAEs in hair vaseline, lotion and nail polish samples and recoveries of 19 PAEs spiked in 3 cosmetic samples at 1.0 $\mu\text{g/g}$

PAE	Hair vaseline		Lotion		Nail polish
	Found (Original) / ($\mu\text{g/g}$)	Recovery/ %	Found (Original) / ($\mu\text{g/g}$)	Recovery/ %	Original/ ($\mu\text{g/g}$)
DMP	0.82 (n. d.)	82.4	0.89 (n. d.)	89.0	5.50
DEP	0.87 (n. d.)	87.2	0.94 (n. d.)	93.6	n. d.
DAP	0.81 (n. d.)	80.8	0.83 (n. d.)	83.0	n. d.
DPP	0.91 (n. d.)	90.8	0.97 (n. d.)	96.7	n. d.
DIBP	1.06 (0.24)	82.0	2.01 (0.94)	107.0	22800
DBP	1.05 (n. d.)	105.2	1.07 (0.21)	86.2	420
BMPP	0.86 (n. d.)	86.4	1.03 (n. d.)	102.8	n. d.
DIPP	0.80 (n. d.)	80.0	0.97 (n. d.)	97.0	n. d.
DMEP	1.04 (n. d.)	104.2	0.99 (n. d.)	98.8	n. d.
PIPP	0.86 (n. d.)	86.0	0.85 (n. d.)	85.0	n. d.
DnPP	0.86 (n. d.)	85.8	1.10 (n. d.)	109.6	n. d.
BEEP	0.82 (n. d.)	81.8	0.83 (n. d.)	82.8	n. d.
DnHP	0.82 (n. d.)	82.2	0.98 (n. d.)	97.6	n. d.
BBP	0.80 (n. d.)	80.0	0.99 (n. d.)	98.8	n. d.
DEHP	0.84 (n. d.)	84.0	1.14 (0.23)	91.4	5980
DHP	0.93 (n. d.)	93.4	1.02 (n. d.)	102.2	n. d.
DCHP	0.84 (n. d.)	84.4	0.81 (n. d.)	81.2	n. d.
DnOP	1.03 (n. d.)	102.7	0.98 (n. d.)	98.0	n. d.
DUP	0.87 (n. d.)	87.4	0.80 (n. d.)	80.4	n. d.

n. d.: The result was less than the LOD. -: It is difficult to obtain accurate recovery because the content in the sample is too high.

3 结论

本文建立了二氯甲烷超声提取、固相萃取小柱净化、GC-MS 同时测定化妆品中 19 种 PAEs 的方法。实验结果表明,采用混合的硅胶-中性氧化铝为固相萃取填料,对于复杂基质的化妆品样品有较好的净化效果。该方法干扰小,灵敏度高,可应用于多种类型化妆品中 19 种 PAEs 的测定。

参考文献:

- [1] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. Chemosphere, 1997, 35(4): 667
- [2] Bai J R, Teng J. Cosmetics Formulation and Application Examples. Beijing: China Petrochemical Press (白景瑞,滕进. 化妆品配方设计及应用实例. 北京: 中国石化出版社), 2003
- [3] Wang X Y, Lin X T, Ke H M, et al. Journal of Environment and Health (王小逸,林兴桃,客慧明,等. 环境与健康杂志), 2007, 24(9): 736
- [4] McKee R H, Butala J H, David R M, et al. Reprod Toxicol, 2004, 18(1): 1
- [5] Zheng H H, Li J, Wu D N, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (郑和辉,李洁,吴大南,等. 分析试验室), 2008, 27(7): 75
- [6] Chen H M, Wang C, Wang X, et al. Journal of Instrumental Analysis (陈会明,王超,王星,等. 分析测试学报), 2004, 23(4): 61
- [7] Jen J F, Liu T C. J Chromatogr A, 2006, 1130(1): 28
- [8] Liu C, Li L S, Wang S W, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘超,李来生,王上文,等. 色谱), 2007, 25(5): 766
- [9] US EPA 8061A
- [10] Lin F, Wen Y Y, Hong X Y, et al. Analytical Instrumentation (林芳,温裕云,洪小燕,等. 分析仪器), 2009(2): 15
- [11] Earls A O, Axford I P, Braybrook J H. J Chromatogr A, 2003, 983(1/2): 237
- [12] Zhang L F, Huang Y R, Shi S X, et al. Chinese Journal of Chromatography (张利飞,黄业茹,史双昕,等. 色谱), 2010, 28(5): 465
- [13] Zeng F, Chen L X, Cui K Y, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (曾峰,陈丽旋,崔昆燕,等. 分析化学), 2005, 33(8): 1063
- [14] Wang F, Zhang X Q, Lu J, et al. Flavour Fragrance Cosmetics (王峰,张晓强,卢剑,等. 香料香精化妆品), 2009, 10(5): 20
- [15] Zhou X J, Zhao Y Q, Li W, et al. China Surfactant Detergent & Cosmetics (周相娟,赵玉琪,李伟,等. 日用化学工业), 2010, 40(2): 148
- [16] Liu X P, Huang W, Li C Y, et al. Journal of Environment and Health (刘祥萍,黄薇,李春野,等. 环境与健康杂志), 2007, 24(11): 915
- [17] Shen H Y, Jiang H L, Mao H L, et al. J Sep Sci, 2007, 30: 48