



环境水样中酞酸酯的提取与分析(二)

HPLC/ PDA/ MS 分析化妆品中的添加剂——酞酸酯

赵贵平 蒋宏键

Waters 公司 北京实验室

(北京市朝阳区三里屯西五街 5 号, 北信京谊大厦 D 座 401 室, 100027)

人工合成的化学物质产生的全球环境问题已引起世界各国政府的高度关注。随着中国经济的快速发展, 人民生活质量的不断提高, 环境污染问题已日渐关注; 内分泌干扰素 (Endocrine disrupting chemicals EDCs)^[1] 的分析方法已成为目前集中的焦点。环境中内分泌干扰素种类很多, 1998 年 5 月, 日本政府发表了题为“对环境内分泌干扰素的战略纲领”公文, 列出了可能引起内分泌紊乱的 67 种化学物质, 其中包括酞酸酯这类化学物质。酞酸酯类化合物主要用于软制品塑料的增塑剂, 已大量添加到各种软制品塑料中。由于此类化合物没有与塑料基质发生聚合, 因而随着塑料制品的使用可由塑料中转移到环境中去, 造成对土壤、水体等的环境污染, 在我国部分土壤、湖泊、江河和水井中的积累已相当可观。另外, 还有少量酞酸酯用于农药、涂料、印染、化妆品、油漆和香料中, 妇女在怀孕期间由于经常使用指甲油等含有酞酸酯类的化妆品造成的孕妇流产、婴儿畸形等病症在中国已有很多临床病例报道。由此可见, 对酞酸酯的监测和控制十分重要。

本文用 Waters 公司的 HPLC/ PAD/ MS 液质联用仪分析了化妆品的添加剂——酞酸酯, 共检测了邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、乙酯 (DEP)、正丁酯 (DBP)、正辛酯 (DOP) 和异辛酯 (DIOP) 等五种化合物。研究了质谱检测方法, 利用质谱选择性高的特点, 可以避免 UV 检测器对酞酸酯类化合物假阳性的误判。

1 实验部分

试剂: 甲醇, 色谱纯 (Fisher); 水, 超纯水 (18.5M Ω , Millpore 超纯水)

标样: 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯。

样品: 由中国进出口商品检验技术研究所提供, 并进行样品的处理。

仪器: Waters 公司 Alliance HT 2790 分离单元, 2996PDA 二极管矩阵检测器, ZQ4000 质谱检测器, API 接口, Masslyn3.5 Ver. 数据系统。

色谱条件: 流动相为甲醇/水 (50/50 梯度至 90/10, 10min), 流速 0.2 mL min⁻¹; 色谱柱为 Symmetry C₁₈ 3.5 μ m, 2.1 $\times$ 150mm, 柱温 30 $^{\circ}$ C。进样量 10 μ L。二极管矩阵检测器的波长范围为 210—400nm; 分辨率 1.2nm。

质谱条件: 电离电压 3.5kV; 锥孔电压 30V; 电离方式 ESI⁺; 采集方式 SIR [m/z 149、二甲酯 (m/z 217)、二乙酯 (m/z 245)、二丁酯 (m/z 301)、正辛酯/异辛酯 (m/z 413)]; 脱溶剂气温度 160 $^{\circ}$ C; 离子源温度 110 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

质谱实验表明, 电喷雾正离子模式适合此类化合物的检测。二极管矩阵检测器和质谱检测器均能检出五种标样 (DMP, DBP, DOP, DEP, DIOP), 质谱 SIR 采集方法选择的离子是酞酸酯类化合物共有的特征离子 m/z 149 (邻苯二甲酸酐) 和各自的准分子离子 (M+Na)⁺, 以提高检测的灵敏度, 通过选择特征碎片离子和准分子离子可有效地避免假阳性的误判。图 1 和图 2 分别是四个样品的质谱总离子流图和紫外色谱图。检测结果见表 1。

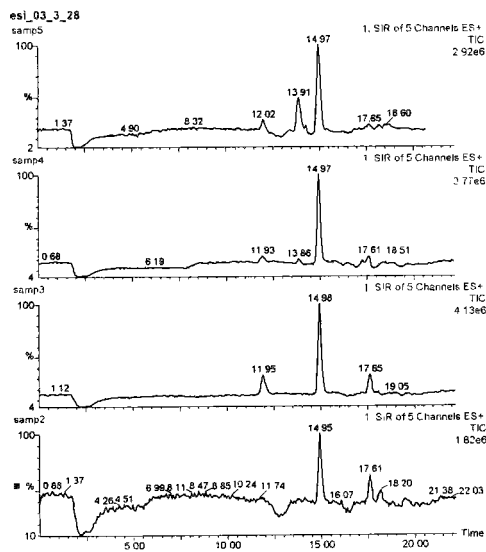


图1 样品1、2、3、4的质谱图

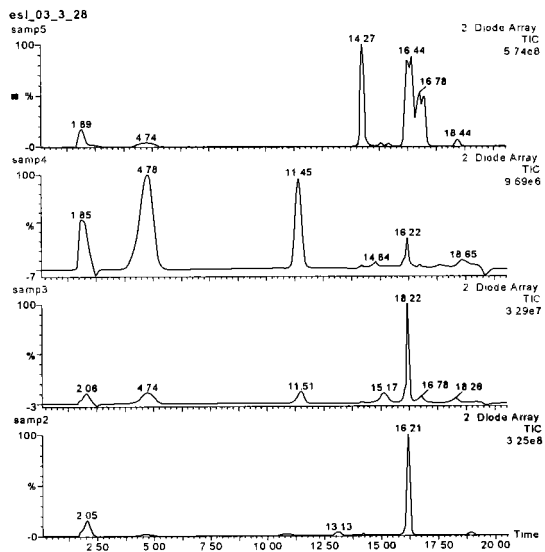


图2 样品1、2、3、4的PAD色谱图

表1 UV/MS 分析化妆品中酞酸酯的检测结果

检测器		DMP	DEP	DBP	DOP	DIOP	检测器		DMP	DEP	DBP	DOP	DIOP
样 1	UV	-	-	+	-	-	样 3	UV	-	-	+	-	-
	MS	-	+	+	+	-		MS	-	+	+	+	-
样 2	UV	-	-	+	-	-	样 4	UV	-	-	+	-	-
	MS	-	+	+	+	-		MS	-	-	+	+	+

二极管矩阵检测器只能检出酞酸酯添加剂 DBP，不能检出其它酞酸酯化合物。而质谱检测器除了检出 DBP 以外，四个样品均检出了 DOP，其中 1 号、2 号、3 号样品还检出了 DEP，4 号样品检出了 DIOP；此外，四个样品中均未检出 DMP，说明该化妆品中的主要添加剂为 DBP；从质量色谱图和紫外色谱图对比可发现，紫外色谱图中有许多干扰的色谱峰，如果从峰的保留时间来定性，就很容易将目标化合物与杂质峰混淆在一起，从而得出错误的结果，如在 RT= 11.90min(DEP) 和 RT= 11.50min(杂质)；RT= 14.90min(DBP) 和 RT= 14.27min(杂质)，用质谱检测器的高选择性能很容易区分开且灵敏度远高于紫外检测器。从样品分析结果来看，总分析时间不超过 3h，并且保留时间的 RSD 不超过万分之五。这也说明 Alliance 色谱系统的输液泵精度很高，质谱离子化效率也很稳定。

3 结论

Waters 的液质联用系统具备可靠、准确、稳定的特性，可有效地监测化妆品中的内分泌干扰素之一的酞酸酯类化学品。同时也为环境监测和控制此类干扰素提供了强有力的工具，使用质谱检测器既可降低检测限还可以避免光谱检测器可能出现的杂质干扰，减少假阳性结果的出现。

参 考 文 献

[1] Kavelock R. J. Reseach Needs for Risk Assessment of Health and Environmental Effects of Endocrine Disrupters: A Report of the US. EPA —— Sponsored Workshop [J]. *Environ. Health Perspect.*, 1996, **104** 715—740