

# 化妆品中23种塑化剂的液质快速检测方法

## Determination of 23 Phthalate Esters in Cosmetics By LC-MS/MS

张景然, 刘冰洁, 李立军, 郭立海  
Zhang Jingran, Liu Bingjie, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX 中国应用支持中心, 上海  
SCIEX China, Shanghai

**Key Words:** Phthalate Esters; Cosmetics; LC-MS/MS;

### 引言

邻苯二甲酸酯 (Phthalate Esters, PAEs) 是邻苯二甲酸形成的酯的统称, 又称酞酸酯, 是常见的增塑剂。因其加工性能良好且成本低, 被广泛的应用到化妆品、包装材料、农药、玩具等生产过程中。近年来随着塑料垃圾的大量增加, 邻苯二甲酸酯不断的进入环境, 目前已成为全球性的污染物之一。邻苯二甲酸酯为生物内分泌干扰素。可干扰人体激素分泌。在体内长期积累会导致畸形、癌变和致突变。

邻苯二甲酸酯作为增塑剂用于增加化妆品的粘稠度和润滑感, 可通过皮肤或黏膜被直接吸收, 长期接触会在人体残留并带来相应的危害。《化妆品安全技术规范》(2015版) 将邻苯二甲

酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸丁基苄酯和邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯列为化妆品禁用组分。本方法基于SCIEX Triple Quad™仪器, 建立了化妆品中23种邻苯二甲酸酯的LC-MS/MS分析方法。

### 实验方法特点

1. 化妆品采用有机溶剂提取稀释后, 直接进样分析, 方法简单快速灵敏度高。
2. 采用Kinetex Biphenyl色谱柱, 12 min即可完成23种的液相色谱分离, 且同分异构体分离良好。
3. 通过在液相系统中增加捕集柱, 可以有效降低流动相和管路中的本底干扰。

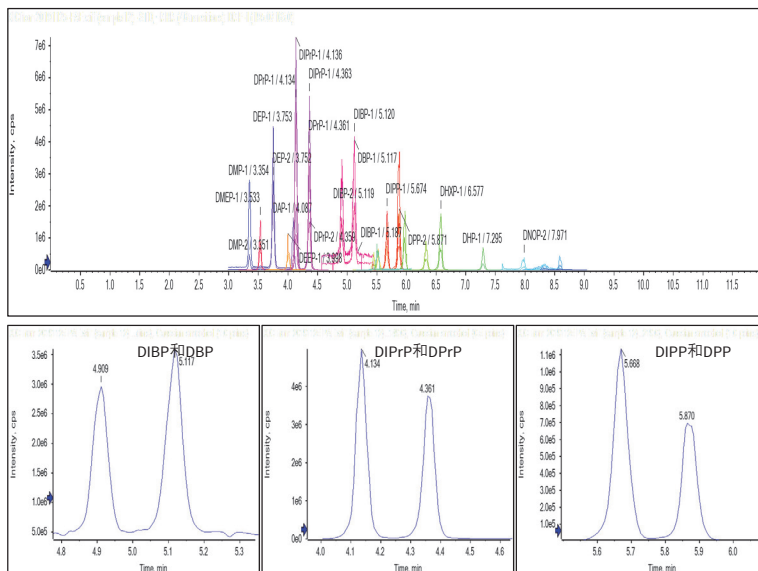


图1. 23种邻苯二甲酸酯类化合物MRM提取离子流色谱图。

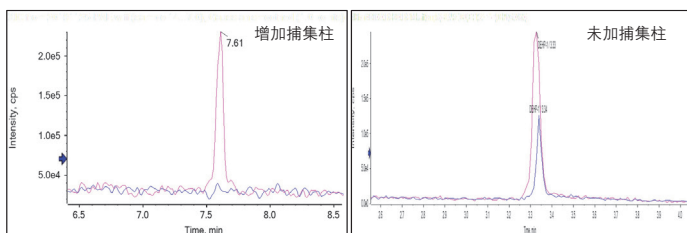
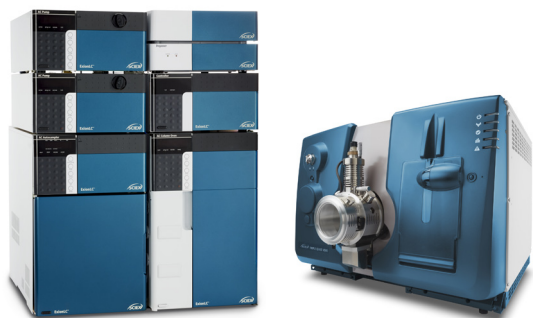


图2. 捕集柱对液相系统本底影响对比图（红线为DEHP标准品图，蓝线为空白梯度图）。

## 仪器设备

液质系统：SCIEX ExionLC™液相 + Triple Quad™质谱系统



## 实验方法

### 前处理方法：

称取0.5 g样品于玻璃样品瓶中，加入1 mL饱和氯化钠水溶液，涡旋30 s。加入5 mL正己烷，涡旋，超声提取，4 000 r min<sup>-1</sup>离心3 min；转移上清液至玻璃浓缩管中，残渣使用5 mL正己烷重复提取1次。合并上清液于40 °C氮气吹干，并用5 mL甲醇定容，待进样。

### 液相方法：

色谱柱：Phenomenex Kinetex Biphenyl  
100 × 3.0 mm, 2.6 μm

捕集柱：Phenomenex Kinetex C18 (50 × 4.6 mm, 2.6 μm)；

流动相A：0.1%甲酸的水溶液；

流动相B：0.1%甲酸的甲醇溶液；

流速：0.4 mL/min；

柱温：40 °C；

洗脱方式：梯度洗脱；

### 质谱方法：

扫描方式：多反应监测（MRM）；

离子源：ESI+

IS电压：3000 V                      源温度 TEM：450 °C

气帘气 CUR：40 psi                碰撞气 CAD：7

雾化气 GS1：45 psi                辅助气 GS2：40 psi

## 结果与讨论

### 实验本底

邻苯二甲酸酯作为常见塑化剂，广泛的存在于有机溶剂及塑料制品中。实验过程中应避免使用塑料制品，并对实验中所使用的试剂、实验材料进行本底考察验证。本方法前处理方法简单，可有效避免实验过程中的污染和本底干扰等问题。并通过捕集柱的使用，最大限度的降低了液相系统的本底问题（详见图2）。

### 标准曲线及检出限

将护手霜阴性样品按照“前处理方法”提取净化后，得到空白基质，使用空白基质配制基质标准溶液。实验结果表明（见表1），各目标化合物的线性关系良好，相关系数均大于0.995，23种邻苯二甲酸酯的定量限在1-20 μg/Kg之间，远小于《化妆品安全技术规范》（2015年版）3.5 mg/Kg的定量下限。

### 样品添加回收实验

使用护手霜阴性样品进行添加回收实验，添加浓度为200 μg/Kg，平行6份。实验结果表明（见表2）23种邻苯二甲酸酯的加标回收率在80%-120%之间，RSD均小于10%。

## 总结

1. 本文应用SCIEX Triple Quad™系统，建立了化妆品中23种邻苯二甲酸酯的定量检测方法。一针进样仅需12 min，且同分异构体分离情况良好，省时省力。
2. SCIEX 专利技术的Turbo V™ 离子源，专利的离子源温度设计和主动排空功能带来高离子化效率和极强的抗污染能力。在日常大批量样本检测过程中仍保证的稳定的高灵敏度和重现性。
3. 该方法能快速准确的化妆品中的邻苯二甲酸酯进行定量分析，化合物灵敏度远高于标准要求。

表1. 23种塑化剂的线性方程及定量限。

编号	中文名	简写	线性范围, µg/L	线性方程	相关系数r	定量限, µg/Kg
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	1-100	$y = 3.05985e4 x + -17886.12687$	0.9993	10
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	1-100	$y = 5.88091e4 x + 10155.13987$	0.9996	5
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	1-100	$y = 3.31011e4 x + 2896.12612$	0.9999	2
4	邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	1-100	$y = 1.16863e5 x + 1.61925e5$	0.9966	1
5	对苯二甲酸二异丙脂	DIPrP	1-100	$y = 7.22428e4 x + 10101.14347$	0.9995	2
6	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	2-100	$y = 4.69877e4 x + 1.91471e5$	0.9954	20
7	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	2-100	$y = 5.15355e4 x + 3.36925e5$	0.9996	20
8	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	DMEP	1-100	$y = 3.31143e4 x + 10098.89685$	0.9985	1
9	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	1-100	$y = 3.24684e4 x + 158.29004$	0.9995	10
10	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	1-100	$y = 14743.06856 x + 746.57210$	0.9986	10
11	邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	DEEP	1-100	$y = 24554.56665 x + 3.08880e4$	0.9974	5
12	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	1-100	$y = 7855.71705 x + 1886.82541$	0.9996	2
13	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	1-100	$y = 8217.28235 x + 7639.93217$	0.9990	5
14	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	1-100	$y = 22876.07172 x + -11877.79100$	0.9998	1
15	邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	BMPP	1-100	$y = 3.82704e4 x + -17555.21214$	0.9999	1
16	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	1-100	$y = 3.87892e4 x + -19154.05032$	0.9991	5
17	邻苯二甲酸双庚酯	DHP	1-100	$y = 13094.47674 x + -2499.31466$	0.9996	10
18	邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	DBEP	1-100	$y = 12953.53801 x + 6920.92407$	0.9995	2
19	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	2-100	$y = 2744.87583 x + 2998.25109$	0.9999	20
20	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	1-100	$y = 1777.65941 x + -1133.68781$	0.9991	10
21	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	1-100	$y = 2650.51369 x + -4889.63936$	0.9986	10
22	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	1-100	$y = 381.23409 x + -401.16059$	0.9953	10
23	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	2-100	$y = 189.40123 x + 4181.95264$	0.9954	20

表2. 23种邻苯二甲酸酯的加标回收率结果 (n=6)。

编号	中文名	简写	平均回收率, %	RSD, %	编号	中文名	简写	平均回收率, %	RSD, %
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	92.27	9.49	13	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	109.95	0.85
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	107.82	6.06	14	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	96.61	2.1
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	101.42	2.09	15	邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	BMPP	85.62	1.3
4	邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	97.81	1.35	16	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	98.88	1.22
5	对苯二甲酸二异丙脂	DIPrP	95.18	1.51	17	邻苯二甲酸双庚酯	DHP	110.31	2
6	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	93.08	9.01	18	邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	DBEP	97.24	0.56
7	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	109.58	0.57	19	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	114.86	8.99
8	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	DMEP	98.97	6.1	20	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	119.72	4.77
9	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	116.43	1.3	21	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	96.11	7.56
10	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	96.18	2.73	22	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	98.02	9.82
11	邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	DEEP	102.83	7.3	23	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	115.65	2.52
12	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	100.67	1.61					

## 参考文献

1. 化妆品安全技术规范, 2015年版

## 附录 23种邻苯二甲酸酯的MRM列表。

中文名	简写	Q1	Q3	DP	CE	中文名	简写	Q1	Q3	DP	CE
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	195	163	50	17	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	319	225	75	17
		195	135	50	32			319	77	75	50
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	223	149	50	25	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	331	167	70	19
		223	177	50	15			331	249	70	15
邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	247	189	55	11	邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	BMPP	335	167	63	18
		247	135	55	20			335	251	63	11
邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	251	149	50	26	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	335	149	70	34
		251	191	50	12			335	233	70	11
对苯二甲酸二异丙酯	DIPrP	251	149	55	23	邻苯二甲酸双庚酯	DHP	363	149	85	25
		251	191	55	13			363	247	85	13
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	279	149	60	19	邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	DBEP	367	101	80	17
		279	205	60	10			367	249	80	12
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	279	149	60	19	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	391	167	80	19
		279	205	60	10			391	279	80	14
邻苯二甲酸二甲氧乙酯	DMEP	283	207	60	11	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOF	391	261	90	12
		283	59	60	33			391	149	90	29
邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	307	219	60	11	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	419	275	90	13
		307	149	60	24			419	149	90	30
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	307	219	70	12	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	419	275	100	12
		307	149	70	21			419	149	100	23
邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	DEEP	311	221	72	11	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	447	149	110	40
		311	73	72	16			447	289	110	14
邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	313	149	70	21						
		313	205	70	11						

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。

获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅 <https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。

本文提及的商标和/或注册商标的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。AB SCIEX™ 商标经许可使用。

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-10741-ZH-A



### SCIEX中国公司

北京分公司  
地址: 北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话: 010-5808 1388  
传真: 010-5808 1390

上海公司及中国区应用支持中心  
地址: 上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话: 021-2419 7200  
传真: 021-2419 7333

广州分公司  
地址: 广州市天河区珠江江西路15号  
珠江城1907室  
电话: 020-8510 0200  
传真: 020-3876 0835

全国免费垂询电话: 800 820 3488, 400 821 3897 网址: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn) 官方微信: ABSciex-China