

香水中邻苯二甲酸二乙酯的直接质谱分析研究

黄龙珠, 张席席, 朱腾高, 张兴磊

(东华理工大学分析测试研究中心, 江西 南昌 330013)

摘要:建立了香水中邻苯二甲酸酯的快速检测方法。采用电喷雾萃取电离技术(ESI),对 5 种不同品牌香水中邻苯二甲酸二乙酯(DEP)进行了快速直接质谱分析。结果表明:EESI-MS 法能够对香水中 DEP 进行定性定量分析,线性范围为 20~1 000 $\mu\text{g/L}$,线性相关系数 $R^2=0.9889$,检出限为 0.39 $\mu\text{g/L}$,定量限为 5.47 $\mu\text{g/L}$,回收率为 94.8%~103.4%,RSD 为 1.5%~4.1%。该方法具有检出限低、准确度高、分析速度快(单个样品的测定时间小于 30 s)、无需复杂的样品预处理等优点,可为香水中邻苯二甲酸酯的快速检测提供参考方法。

关键词:邻苯二甲酸二乙酯;质谱分析;香水

中图分类号:O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2014)04--

doi:10.7538/zpxb.2014.35.01.00

The Direct Analysis of Diethyl Phthalate in Perfume by Mass Spectrometry

HUANG Long-zhu, ZHANG Xi-xi, ZHU Teng-gao, ZHANG Xing-lei

(The Research Center of Analysis and Testing of East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Based on the harm of phthalates material to human body health, it is significant to establish a fast method for phthalic acid ester. Taking advantage of extractive electrospray ionization technology, diethyl phthalate (DEP) in 5 different brand of perfume was detected by mass spectrometer directly. The results show that DEP in perfume can be qualitative and quantitative analyzed successfully by extractive electrospray ionization technology, the linear range is 20—1 000 $\mu\text{g/L}$, $R^2=0.9889$, the limit of detection is 0.39 $\mu\text{g/L}$, the limit of quantitation is 5.47 $\mu\text{g/L}$, the recovery rate is 94.8%~103.4%, the RSD is 1.5%~4.1%, respectively. The method has low detection limit, high accuracy, fast analysis speed (about 30 s for single sample) the advantages of no complex sample pretreatment, which can provide reference for rapid detection of phthalic acid ester in cosmetic.

Key words: diethyl phthalate; mass spectrometry; perfume

收稿日期:2013-12-27;修回日期:2014-03-03

基金项目:国家自然科学基金(21305011);江西省科技支撑计划(2010BNB00900)资助

作者简介:黄龙珠(1988~),女(汉族),江西临川人,硕士,分析化学专业。E-mail: huanglongz@126.com

通信作者:张兴磊(1986~),男(汉族),山东肥城人,硕士,分析化学专业。E-mail: leizi8586@126.com

邻苯二甲酸酯是一类环境内分泌干扰物,其主要用作增塑剂,也用于农药、涂料、印染、化妆品和香料等的生产^[1]。有关专家表示,过多使用含邻苯二甲酸酯的化妆品,会对人类生殖系统和神经系统造成危害^[3]。例如,化妆品中的邻苯二甲酸酯物质会通过女性的呼吸系统和皮肤进入体内,增加女性患乳腺癌的几率和危害到她们未来生育的男婴的生殖系统。美国环保局将6种邻苯二甲酸酯类化合物(DMP、DEP、DBP、DOP、BBP、DEHP)列入129种重点控制的污染物名单中,我国环境优先污染物黑名单中也包括3种邻苯二甲酸酯类化合物(DMP, DBP, DOP)^[2]。从2004年10月起,欧盟化妆品指令76/768/EEC禁止了一批邻苯二甲酸酯类化学品在化妆品中的使用,今后对这一类属化学品的禁令将继续扩大。

目前邻苯二甲酸酯的检测方法主要有高效液相色谱法^[4]、气相色谱-质谱法^[5]、大气压化学电离-液相色谱串联质谱法^[6]等,这些方法均需复杂的样品前处理过程(如,用有机溶剂萃取,再通过固相萃取柱净化),因此,存在前操作繁琐,费时费力等问题,且需大量有机溶剂。因此,建立一种简便、高效、快速的化妆品中邻苯二甲酸酯的检测方法具有重要的现实意义。

电喷雾萃取电离质谱(EESI-MS)方法具有以下特点:1)能够承受复杂基质,无需任何样品预处理即可用于复杂样品的直接质谱分析;2)稳定性好、灵敏度高、分析速度快;3)适用面广;4)不会受到化学污染或物理损伤;5)可较方便地进行选择性分子-离子或离子-离子反应研究;6)可用于现场分析。

本实验采用电喷雾萃取电离质谱方法,对5种不同品牌香水进行快速直接质谱分析,希望为香水中邻苯二甲酸酯的快速质谱分析提供方法参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

离子源:江西省质谱科学与仪器重点实验室研制;LTQ-XL型线性离子阱质谱仪:美国Finnigan公司产品,配有Xcalibur数据处理系统;KQ3200B型超声清洗仪:昆山舒美超声仪器有限公司。

5种不同品牌香水:购于当地大型商场,常

温密封保存;邻苯二甲酸二乙酯标准品(色谱纯):德国Dr. Ehrenstorfer公司产品;甲醇(色谱纯):美国ROE公司产品;乙酸(分析纯):西陇化工股份有限公司产品;实验用水为二次蒸馏水。用甲醇溶液配制质量浓度为1.0 mg/L邻苯二甲酸二乙酯(DEP)标准储备液,使用时再根据需要用甲醇溶液稀释至适当浓度的标准工作液。

1.2 EESI原理和装置

EESI离子源^[7-21]主要由相互独立的电喷雾通道和样品引入通道构成,工作原理示于图1。电喷雾通道产生的初级带电试剂(甲醇或水)液滴与由样品引入通道喷出的中性样品液滴在相对宽阔的三维空间内发生碰撞,发生在线液-液萃取反应,中性样品中的待测物质被萃取到初级带电试剂液滴中,形成的待测物离子通过质谱仪的入口进入到质谱仪中进行质量分析。EESI离子源的电喷雾通道与质谱仪进样口的角度(α)、样品引入通道与质谱仪进样口间的距离(l)、电喷雾通道与样品引入通道间的角度(β)、距离(d)均可根据需求进行调节,以达到最佳实验效果。本实验过程中 $l=10$ mm, $d=1$ mm, $\alpha=150^\circ$, $\beta=60^\circ$ 。

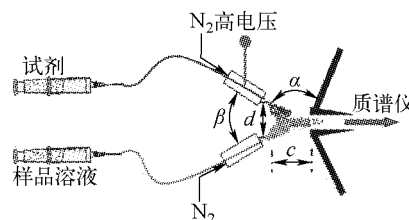


图1 EESI离子源原理图

Fig. 1 Schematic diagram of EESI source

1.3 质谱条件

设定LTQ-MS正离子检测模式,扫描范围 m/z 60~400;ESI电压3.0 kV;离子传输管温度100℃;溶剂流速3 μ L/min;样品溶液流速6 μ L/min;雾化气(N_2 ,纯度99.999%)压力1.0 MPa。在进行串联质谱分析时,母离子的隔离宽度为1.0 u,碰撞时间为30 ms,碰撞能量20%~25%,由于本实验所用的EESI源是基于ESI溶剂电喷雾萃取电离中性样品液滴中的待测物的原理,因此,依据相似相溶原理,本研究选择 $V(\text{甲醇}):V(\text{水}):V(\text{乙酸})=40:40:20$

的溶液为 ESI 溶剂,其他参数由 LTQ-MS 软件系统自动优化。

2 结果与讨论

2.1 邻苯二甲酸二乙酯标准品 EESI-MS 谱图

首先采用电喷雾萃取电离-串联质谱(EESI-MS/MS)技术分析邻苯二甲酸二乙酯标准溶液(DEP, 100 $\mu\text{g/L}$),以确定 EESI 离子源的工作参数。在分析邻苯二甲酸二乙酯标准溶液一级质谱过程中,DEP 会形成 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 223) 的准分子离子。 m/z 223 为 DEP 质子化后的分子离子峰,示于图 2。进一步对 DEP 标准溶液进行 EESI-MS/MS 定性分析,二级碎片离子信号 m/z 177 为 DEP 质子化分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 223) 丢失中性 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子获得,示于图 3。该实验结果与文献^[11]报道一致。

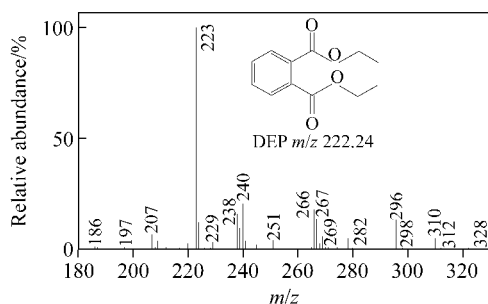


图 2 100 $\mu\text{g/L}$ DEP 的 EESI-MS 一级谱图

Fig. 2 EESI-MS spectrum of 100 $\mu\text{g/L}$ DEP

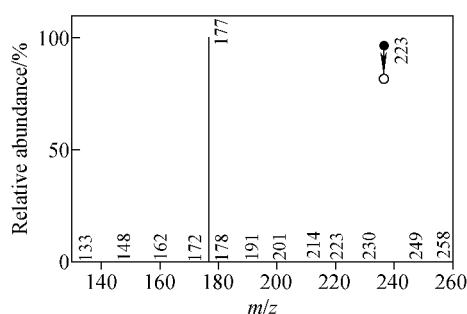


图 3 100 $\mu\text{g/L}$ DEP 的 EESI-MS 二级谱图

Fig. 3 MS² spectrum of 100 $\mu\text{g/L}$ DEP

2.2 邻苯二甲酸二乙酯标准溶液定量分析

2.2.1 线性关系 对 DEP 标准品进行了定量分析。分别取质量浓度为 20、50、100、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的 5 个邻苯二甲酸二乙酯标准溶液,在优

化好的工作条件下进行直接质谱分析,以 m/z 177 作为定量碎片离子,邻苯二甲酸二乙酯标准溶液的质量浓度作为横坐标,对应所得的质谱信号强度作为纵坐标,绘制定量曲线,信号强度与质量浓度的回归方程为 $y=1\,362.7x-44\,061$ ($R^2=0.988\,9$)。结果表明,邻苯二甲酸二乙酯在 20~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现良好线性关系,标准曲线示于图 4。当 $S/N=3$ 时,根据 $\text{LOD}=3c\sigma/S$ (c 为标准品浓度, σ 为标准偏差, S 为相应信号强度平均值) 计算检测限为 0.39 $\mu\text{g/L}$; 当 $S/N=10$ 时,定量限为 5.47 $\mu\text{g/L}$ 。

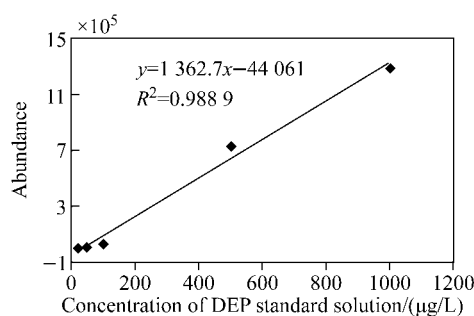


图 4 DEP 标准曲线

Fig. 4 The standard curve of DEP

2.2.2 回收率与精密度 取稀释 1 000 倍后的 1~5 号样品溶液各 1.5 mL,在 1~4 号样品溶液中分别加入浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的 10、80、20、15 μL DEP 标准溶液,向 5 号样品溶液中加入 56 μL 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的 DEP 标准溶液,配制成加标溶液,根据优化后的工作条件进行测定,结果列于表 1。研究结果说明:应用电喷雾萃取电离质谱方法检测 5 种不同品牌香水时,方法的回收率为 94.8%~103.4%,RSD 为 1.5%~4.1%。

2.2.3 香水样品中邻苯二甲酸二乙酯含量的检测 本研究采用电喷雾萃取电离质谱法(EESI-MS)分别对 5 种不同品牌的香水样品进行质谱分析,其中 1、3、4 号香水样品未经稀释,直接进行电喷雾萃取质谱分析;2 号香水样品稀释 10 倍后再进行电喷雾萃取电离质谱分析;5 号香水样品稀释 100 倍后直接进行电喷雾萃取电离质谱分析。换算后香水样品中实际 DEP 含量列于表 2。该方法适用于香水样品中邻苯二甲酸二乙酯的含量快速检测,RSD 为 0.06%~3.4%。

表 1 实际样品加标分析结果

Table 1 The analytical results of spiked perfume samples

样品	加标前样品中 DEP 量/ng	加标量/ng	加标后 DEP 测得量/($\mu\text{g/L}$)	加标后 DEP 含量 平均值/($\mu\text{g/L}$)	RSD/% ($n=5$)	回收率/%
1	0.228	0.2	0.290, 0.264, 0.267, 0.286, 0.276	0.277	3.6	94.8
2	1.54	1.6	2.01, 2.06, 2.05, 2.13, 1.94	2.04	3.4	103.4
3	0.351	0.4	0.489, 0.508, 0.471, 0.470, 0.508	0.489	4.1	98.1
4	0.297	0.3	0.385, 0.371, 0.401, 0.372, 0.399	0.386	2.6	95.9
5	55.7	56.0	72.3, 70.9, 73.7, 71.5, 73.1	72.3	1.5	101.4

表 2 实际样品中 DEP 含量分析结果

Table 2 DEP concentration in actual perfume samples

样品编号	DEP 测得量/($\mu\text{g/L}$)	平均值/($\mu\text{g/L}$)	RSD(% , $n=5$)
1	148.5, 153.9, 152.4, 153.9, 150.5	151.8	1.5
2	1 067.2, 994.8, 1 016.2, 1 073.3, 1 062.7	1 042.8	3.4
3	229.7, 235.6, 241.9, 238.2, 226.2	234.3	2.7
4	197.6, 197.5, 192.8, 198.2, 203.5	197.9	1.9
5	37 147.9, 37 123.1, 37 109.1, 37 162.0, 37 140.2	37 136.5	0.06

3 结论

采用电喷雾萃取电离质谱法对 5 种不同品牌香水中 DEP 进行了快速定性定量分析。该方法具有灵敏度高、操作简便、快速、无需复杂的样品预处理等优点,并且单个样品的测定时间小于 30 s,适合对大批量样品进行快速半定量分析。如果结合小型质谱仪,该方法在香水中邻苯二甲酸酯的现场快速直接质谱分析领域将有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 胡天宇, 胡华军, 韩宝瑜, 等. 杭州城区水域中 PAEs 分别特征及黄颡鱼 (*Pelteobagrus vachelli*) 体内残留消除研究[J]. 海洋与湖沼, 2013, 44(2): 355-359.
HU Tianyu, HU Huajun, HAN Baoyu, et al. Studies on distribution characteristics and elimination of PAEs in the water of hangzhou and dark-barbel catfish *pelteobagrus vachelli*[J]. Oceanologia Et Limnologia Sinica, 2013, 44(2): 355-359(in Chinese).
- [2] 王民生. 邻苯二甲酸酯(塑化剂)的毒性及对人体健康的危害[J]. 江苏预防医学, 2011, 22(4): 68-70.
WANG Minsheng. Toxicity of phthalates (plasticizers) and harm to human health[J]. Jiangsu J

Prev Med, 2011, 22(4): 68-70(in Chinese).

- [3] ROBERT B. Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters-dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diidononyl phthalate[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53(2): 90-101.
- [4] 王少杰, 孟雨吟, 李秋顺, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中邻苯二甲酸二丁酯残留[J]. 山东农业科学, 2012, 44(1): 112-114.
WANG Shaojie, MENG Yuyin, LI Qiushun, et al. Residue determination of dibutyl phthalate in vegetables by HPLC[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2012, 44(1): 112-114(in Chinese).
- [5] 吴慧勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 等. 不同类别食品中 21 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1 079-1 087.
WU Huiqin, ZHU Zhuxin, HUANG Xiaolan, et al. Study on determination of 21 phthalate acid esters and their distributions in different types of foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(10): 1 079-1 087(in Chinese).
- [6] 祝伟霞, 杨冀州, 袁萍, 等. 大气压化学电离-液相色谱串联质谱法测定油基食品中的 18 种邻

- 苯二甲酸酯类化合物[J]. 现代食品科技, 2008, 28(1):115-118.
- ZHU Weixia, YANG Jizhou, YUAN Ping, et al. Determination of 18 phthalic acid esters compounds in oily foodstuffs by atmospheric pressure chemical ionization (APCI) liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 28(1):115-118 (in Chinese).
- [7] ZHOU Y M, DING J H, ZHANG X, et al. Ion-ion reactions for charge reduction of biopolymers at atmospheric pressure ambient[J]. Chin Chem Lett, 2007, 18(1):115-117.
- [8] CHEN H W, TOUBOUL D, JECKLIN M C, et al. Manipulation of charge states of biopolymers ions by atmospheric pressure ion/molecule reactions implemented in an extractive electrospray ionization source[J]. Eur J Mass Spectrom, 2007, 13(4):273-279.
- [9] ZHOU Z Q, JIN M, DING J H, et al. Rapid detection of atrazine and its metabolite in raw urine by extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Metabolomics, 2007, 3(2):101-104.
- [10] 李建强, 周瑜芬, 丁健桦, 等. 运动场地游离甲苯-2,4-二异氰酸酯的直接电喷雾萃取电离质谱分析[J]. 分析化学, 2008, 36(9):1300-1304.
- LI Jianqiang, ZHOU Yufen, DING Jianhua, et al. Rapid detection of toluene-2,4-diisocyanate in various sports fields using extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(9):1300-1304 (in Chinese).
- [11] CHINGIN K, GAMEZ G, CHEN H W, et al. Rapid classification of perfumes by extractive electrospray ionization mass spectrometry (EESI-MS)[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22(13):2009-2014.
- [12] CHEN H W, WORTMANN A, ZHANG W H, et al. Rapid in vivo fingerprinting of nonvolatile compounds in breath by extractive electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(4):580-583.
- [13] CHEN H W, VENTER A, COOKS R G. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation [J]. Chem Commun, 2006, 19: 2042-2044.
- [14] 陈焕文, 朱志强. 我国科学仪器研发进入了新阶段[J]. 分析化学, 2011, 39(10):1463-1464.
- CHEN Huanwen, ZHU Zhiqiang. Promoting home-growing analytical instruments to a new era [J]. Chin J Anal Chem, 2011, 39(10):1463-1464 (in Chinese).
- [15] HU B, ZHANG X L, LI M, et al. Coupling corona discharge for ambient extractive ionization mass spectrometry[J]. Analyst, 2011, 136(23):4977-4985.
- [16] ZHANG X L, LIU Y, ZHANG J H, et al. Neutral desorption extractive electrospray ionization mass spectrometry for fast screening sunscreen agents in cream cosmetic products[J]. Talanta, 2011, 85(3):1665-1671.
- [17] HU B, YANG S P, LI M, et al. Direct detection of native proteins in biological matrices using extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. Analyst, 2011, 136(18):3599-3601.
- [18] LIU C X, HU B, SHI J B, et al. Determination of uranium isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) using extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. J Anal Atom Spectrom, 2011, 26:2045-2051.
- [19] LI X, FANG X W, YU Z Q, et al. Direct quantification of creatinine in human urine by using isotope dilution extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2012, 748:53-57.
- [20] ZHANG H, GU H W, YAN F Y, et al. Direct characterization of bulk samples by internal extractive electrospray ionization mass spectrometry [R]. Scientific Reports, doi: 10.1038/srep02495.
- [21] LI M, DING J H, GU H W, et al. Facilitated diffusion of acetonitrile revealed by quantitative breath analysis using extractive electrospray ionization mass spectrometry[R]. Scientific Reports, doi:10.1038/srep01205.