

高效液相色谱法同时测定化妆品中 尼泊金酯类防腐剂和特丁基对苯二酚

周建科, 宋歌, 刘瑞英, 张明翠

(河北大学 化学与环境科学学院, 教育部药物化学与分子诊断重点实验室, 河北 保定 071002)

摘要:为建立化妆品中防腐剂和抗氧化剂的分析方法,采用反相高效液相色谱法同时测定化妆品中4种尼泊金酯类防腐剂和特丁基对苯二酚(TBHQ). Diamonsil C₁₈ (5 μm, 250 mm×4.6 mm i. d.) 分离柱, 甲醇-水(体积比 72:28)流动相, 流速 1.0 mL/min, 室温, 检测波长 254 nm. 4种尼泊金酯类防腐剂在1~100 ng/L内均有良好线性, 检出限为 0.05~0.1 ng/L, 回收率为 82.9%~96.3%, 相对标准偏差(RSD)为 1.17%~2.64%.

关键词:尼泊金酯; 特丁基对苯二酚; 高效液相色谱; 化妆品

中图分类号:O 657.7⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-1565(2010)04-0385-04

Determination of TBHQ and Nipagin Esters in Cosmetics Using High Performance Liquid Chromatography

ZHOU Jian-ke, SONG Ge, LIU Rui-ying, ZHANG Ming-cui

(Key Laboratory of Medical Chemistry and Molecular Diagnosis, College of Chemistry
and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: A method has been established for the analysis of preservatives and antioxidants in cosmetics. Reversed phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) was used for separation and determination of nipagin esters and TBHQ in cosmetics. The components were analyzed by Diamonsil C₁₈ (5 μm, 250 mm×4.6 mm i. d.) using a UV detector at 254 nm. The mobile phase was methanol water (V:V=72:28) at a flow rate of 1.0 mL/min. The methodology exhibited good linearity between 1—100 ng/L. The detection limits range were 0.05—0.1 ng/L. The average recovery ranged from 82.9%—96.3% with RSD ranged from 1.17%—2.64%.

Key words: nipagin esters; TBHQ; liquid chromatography; cosmetics

尼泊金酯即对羟基苯甲酸酯,是一类抗菌性能比苯甲酸及其盐类更好的防腐剂,毒性比苯甲酸低,抑菌作用受 pH 影响小,常添加在食品、药品、化妆品中作防腐剂;特丁基对苯二酚(TBHQ)是常用的抗氧化剂,两者过量使用都会损害人体健康^[1]. 此外,尼泊金酯类还具有弱雌激素效应^[2],其使用限量在我国化妆品卫生规范中已有明确规定. 目前测定化妆品中尼泊金酯含量主要采用气相色谱法、高效液相色谱法和液质联用

收稿日期:2009-01-20

基金项目:国家计量基准资源共享平台建设项目(2005DKA10800)

第一作者:周建科(1956—),男,河北辛集人,河北大学研究员,主要从事色谱分离研究.

法^[3-4].但同时检测尼泊金酯类和 TBHQ 尚未见报道.本文采用反相高效液相色谱法,考察了化妆品中 4 种尼泊金酯和 TBHQ 同时测定的可行性,结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

岛津 LC-10AT 高效液相色谱仪;配有岛津 SPD-10A 紫外检测器;7725i 型手动进样阀;N-2000 双通道色谱工作站(浙江大学智能信息工程研究所).岛津 UV-265 紫外可见分光光度计.SZ-93 自动双重纯水蒸馏器,上海亚荣生化仪器厂.

尼泊金甲酯(MP)、尼泊金丙酯(PP)、尼泊金丁酯(BP)(天津市华东试剂厂),尼泊金乙酯(EP)(天津市科密欧化学试剂开发中心)、TBHQ(北京科华试剂联合开发中心),所用试剂均为分析纯.配制试剂用水为电渗析水再经 SZ-93 自动双重纯水蒸馏器处理.样品化妆品购自超市.

1.2 色谱条件

色谱柱:Diamondsil C₁₈柱(5 μ m, 250 mm $\times$ 4.6 mm i. d.);流动相:甲醇-水(体积比为 72:28);检测波长:254 nm;流速:1.0 mL/min;柱温:室温;进样量:10 μ L.采用色谱峰的保留时间定性,外标法峰面积定量.

1.3 标准溶液配制

标准储备溶液:准确称取尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯、TBHQ 标准品各 5.0 mg,用甲醇定容至 5 mL,配成 1 g/L 的标准储备液,4 $^{\circ}$ C 冰箱储藏待用.

标准工作溶液:取适当体积标准储备溶液混合,并用甲醇逐级稀释至所需浓度.

1.4 样品处理

准确移取 2.0 mL 样品于具塞磨口锥形刻度试管中,加 1 mL 三氯甲烷萃取,充分混匀,静置分层,用注射器将下层吸出,如此重复萃取两次后,用微孔滤膜过滤,氮吹至近干,甲醇溶解残渣至 1 mL,进样分析.

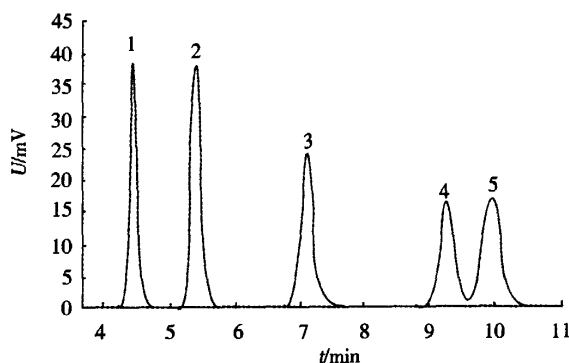
2 结果与讨论

2.1 最佳波长的选择

由 200~400 nm 内的吸收光谱图可知,4 种尼泊金酯类产生较强吸收的波长为 254 nm, TBHQ 在 227, 254 nm 均有吸收,综合考虑选定 254 nm 为最佳吸收波长.

2.2 流动相选择

考察了等度洗脱条件下,不同组成流动相的洗脱情况,试用了不同比例的乙腈-甲醇-水和甲醇-水做流动相,其中甲醇-水体积比为 72:28 时,5 种物质在 10 min 内可以实现很好的分离.其分离效果见图 1.



1. MP; 2. PP; 3. BP; 4. TBHQ; 5. EP.

图 1 标准色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard sample

2.3 线性方程、相关系数及检出限

移取标准储备液用甲醇逐级稀释,配制成尼泊金酯质量浓度为 100,50,20,10,5,2,1 ng/L,TBHQ 质量浓度为 1 000,500,200,100,50,20,10 ng/L 的混合标准工作液,在所选的条件下,以峰面积对浓度绘制工作曲线,4 种组分的线性方程、相关系数、检出限等见表 1。

表 1 线性方程、相关系数及检出限
Tab. 1 Linear equation, correlation coefficient and detection limit

组分	线性方程	相关系数	检测范围 /(ng · L ⁻¹)	检测限 /(ng · L ⁻¹)
MP	Y=37 758.44X-41 135.82	0.999 6	1~100	0.05
EP	Y=38 446.86X-12 546.75	0.999 5	1~100	0.05
PP	Y=30 909.77X-6 183.86	0.999 3	1~100	0.05
TBHQ	Y=2 899.927X-2 899.926	0.999 2	10~1 000	0.10
BP	Y=33 497.35X-26 248.92	0.999 3	1~100	0.05

2.4 萃取剂的选择

萃取溶剂决定了分析物预富集的效率,要求其对分析物选择性高,在样品中溶解度小。本实验考察了四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷、正辛醇、苯、甲苯、正辛烷、正己烷、环己烷对 4 种组分的萃取效果。结果表明正己烷、环己烷萃取效果不好,苯和甲苯杂质峰太多,四氯化碳和正辛醇在组分出峰处有干扰,正辛烷、正己烷、环己烷和二氯甲烷有机相和样品界限混浊,在相同条件下,三氯甲烷萃取效果最好,故此选择三氯甲烷做萃取剂。

2.5 回收率和精密度

移取 2 mL 样品,加入适量标准溶液,按上述优化条件萃取后进样分析。重复 6 次测定回收率,结果见表 2。再取 2 mL 样品同样分析,样品加标色谱见图 2。

表 2 平均回收率及 RSD (n=6)
Tab. 2 Recovery and RSD(n=6)

组分	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			回收率/%	RSD/%
	实际值	加标值	检出值		
MP	0	50	43.96	87.9	2.01
EP	0	50	47.67	95.4	1.48
PP	0	50	47.09	94.2	1.17
TBHQ	0	400	385.2	96.4	2.64
BP	0	50	41.47	82.9	1.59

2.6 样品测定

采用三氯甲烷直接萃取样品,方法简单,2 杂质峰均出在前面,不干扰目标化合物的测定。在优化的色谱条件下对市售化妆水样品进行了测定,结果 MP,PP,BP,EP 和 TBHQ 均未检出。如图 3 所示。

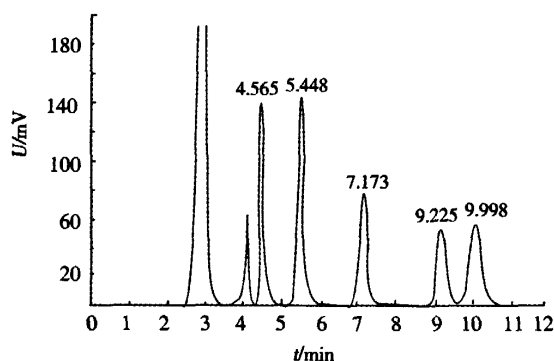


图2 样品加标色谱图

Fig. 2 Chromatogram of spiked sample

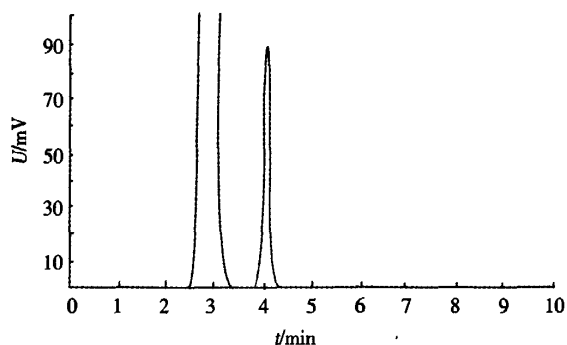


图3 实际样品色谱图

Fig. 3 Chromatogram of real sample

3 结论

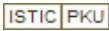
采用高效液相色谱法同时测定化妆水中的4种尼泊金酯和抗氧化剂TBHQ,在优化的色谱条件下,5组分在10 min内可实现良好分离.方法操作简单、检出限低、重现性好,适用于化妆水中尼泊金酯类和TBHQ的同时测定.

参 考 文 献:

- [1] 郑萍,陈西平.几种防腐剂在化妆品中的作用效果评价[J].环境与健康杂志,2008,25(2):114—116.
- [2] 葛均辉,常兵.对羟基苯甲酸酯类物质的雌激素活性[J].卫生研究,2006,35(5):650—652.
- [3] 沈昊宇,应丽艳,曹云峰,等.固相萃取-气相色谱/质谱法同时测定化妆品中的邻苯二甲酸酯和对羟基苯甲酸酯[J].色谱,2007,25(2):272—275.
- [4] LEE MAW-RONG, LIN CHUEH-YU, LI ZU-GUANG, et al. Simultaneous analysis of antioxidants and preservatives in cosmetics by supercritical fluid extraction combined with liquid chromatography - mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1120(1-2): 244—251.

(责任编辑:梁俊红)

高效液相色谱法同时测定化妆品中尼泊金酯类防腐剂和特丁基对苯二酚

作者：[周建科](#)，[宋歌](#)，[刘瑞英](#)，[张明翠](#)，[ZHOU Jian-ke](#)，[SONG Ge](#)，[LIU Rui-ying](#)，[ZHANG Ming-cui](#)
作者单位：[河北大学, 化学与环境科学学院, 教育部药物化学与分子诊断重点实验室, 河北, 保定, 071002](#)
刊名：[河北大学学报\(自然科学版\)](#) 
英文刊名：[JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY\(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)
年，卷(期)：2010, 30(4)
被引用次数：1次

参考文献(4条)

1. [沈昊宇;应丽艳;曹云峰](#) 固相萃取-气相色谱/质谱法同时测定化妆品中的邻苯二甲酸酯和对羟基苯甲酸酯[期刊论文]-[色谱](#) 2007(02)
2. [葛均辉;常兵](#) 对羟基苯甲酸酯类物质的雌激素活性[期刊论文]-[卫生研究](#) 2006(05)
3. [郑萍;陈西平](#) 几种防腐剂在化妆品中的作用效果评价[期刊论文]-[环境与健康杂志](#) 2008(02)
4. [LEE MAW-RONG;LIN CHUEH-YU;LI ZU-GUANG](#) Simultaneous analysis of antioxidants and preservatives in cosmetics by supercritical fluid extraction combined with liquid chromatography-mass spectrometry[外文期刊] 2006(1-2)

本文读者也读过(10条)

1. [白桦.陈伟.刘娟](#).[BAI Hua.CHEN Wei.LIU Juan](#) 高效液相色谱梯度洗脱同时测定化妆品中防腐剂、抗氧化剂和杀菌剂[期刊论文]-[分析试验室](#)2006, 25(4)
2. [丁昌明.杜业刚.林少彬](#) 高效液相色谱法测定化妆品中12种防腐剂[期刊论文]-[卫生研究](#)2006, 35(4)
3. [周建科.张明翠.宋歌.刘瑞英.ZHOU Jian-ke.ZHANG Ming-cui.SONG Ge.LIU Rui-ying](#) 基质固相分散-高效液相色谱法测定蜂蜜中三种酚类化合物[期刊论文]-[食品研究与开发](#)2010, 31(3)
4. [韩康.翟学良.HAN Kang.ZHAI Xue-liang](#) 毛细管电泳法同时测定化妆品中氢醌、苯酚和防腐剂[期刊论文]-[分析试验室](#)2011, 30(11)
5. 高效液相色谱法同时测定化妆品中11种防腐剂[期刊论文]-[光谱实验室](#)2009, 26(6)
6. [周建科.刘瑞英.李晓阳.ZHOU Jian-ke.LIE Rui-ying.LI Xiao-yang](#) 山楂铂中苏丹红的高效液相色谱法测定[期刊论文]-[现代食品科技](#)2009, 25(2)
7. [陆志芸.李勤.张辉.王丁林.LU Zhu Yun.LI Qin.ZHANG Hui.WANG Dinglin](#) 化妆品中防腐剂苯甲酸及其盐类和酯类的高效液相色谱法测定[期刊论文]-[香料香精化妆品](#)2011(2)
8. [周建科.刘瑞英.宋歌.张明翠.ZHOU Jian-ke.LIU Rui-ying.SONG Ge.ZHANG Ming-cui](#) 正相色谱法同时测定黄豆酱中的两类防腐剂[期刊论文]-[中国调味品](#)2009, 34(7)
9. [李路华.周建科.李耀辰.方晓峰.LI Lu-hua.ZHOU Jian-ke.LI Yao-chen.FANG Xiao-feng](#) 离子排斥色谱法测定酸奶中的有机酸[期刊论文]-[河北大学学报\(自然科学版\)](#) 2009, 29(1)
10. [金红利.林维宣.郭桂媛.徐伟.JIN Hong-li.LIN Wei-xuan.GUO Gui-yuan.XU Wei](#) 气相色谱-质谱法测定化妆品中3种防腐剂[期刊论文]-[日用化学工业](#)2011, 41(4)

引证文献(1条)

1. [申世刚.宋炜.沙润甲.李挥.张敬轩](#) 凝胶渗透色谱-固相萃取-高效液相色谱法测定油脂及油炸食品中的酚类抗氧化剂[期刊论文]-[河北大学学报\(自然科学版\)](#) 2012(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hebdxxb201004011.aspx