

化妆品中苯氧异丙醇 2 种含量测定方法的比较研究

符传武, 洪薇*, 覃华亮, 覃子龙, 刘永逸(柳州市食品药品检验所, 广西 柳州 545006)

摘要: 目的 采用气相色谱法和高效液相色谱法测定化妆品中苯氧异丙醇的含量, 探讨使用气相色谱法测定化妆品中苯氧异丙醇含量的可行性。方法 气相色谱法采用火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)进行测定, 使用 DB-SELECT 624UI 石英毛细管柱(60 m×0.32 mm, 1.8 μm), 载气为高纯氦气, 流量 1.5 mL·min⁻¹, 进样量 1 μL, 分流比 5:1, 进样口温度为 250 °C; 柱升温程序: 初始温度 65 °C, 以 20 °C·min⁻¹ 的速率升到 165 °C, 保持 25 min, 再以 20 °C·min⁻¹ 的速率升到 230 °C, 保持 5 min; 火焰离子化检测器温度为 260 °C。高效液相色谱法采用《化妆品安全技术规范》2015 年版防腐剂检验方法项下苯氧异丙醇测定法。结果 2 种测定方法测定结果无显著性差异, 其中苯氧异丙醇在所建立的气相色谱条件下能与杂质完全分离, 分离度>1.5, 理论板数>10 000; 在 1~200 μg·mL⁻¹ 线性关系良好(相关系数 r 为 0.999 9); 定量限为 1.0 μg·mL⁻¹; 检测限为 0.3 μg·mL⁻¹; 平均回收率为 84.8%~101.4%; 苯氧异丙醇在 24 h 内稳定性良好。结论 本实验所建立的气相色谱法, 可用于化妆品中苯氧异丙醇含量的测定。

关键词: 化妆品; 苯氧异丙醇; 气相色谱法; 高效液相色谱法

中图分类号: R917.101 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2020)13-1606-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2020.13.013

引用本文: 符传武, 洪薇, 覃华亮, 等. 化妆品中苯氧异丙醇 2 种含量测定方法的比较研究[J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(13): 1606-1609.

Comparison Between the Two Methods of Determining for the Content of Phenoxyisopropanol in Cosmetics

FU Chuanwu, HONG Wei*, QIN Hualiang, QIN Zilong, LIU Yongyi(Liuzhou Institutes for Food and Drug Control, Liuzhou 545006, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To determine the content of phenoxyisopropanol in cosmetics by GC and HPLC, to explore the feasibility of GC for determination of phenoxyisopropanol in cosmetics. **METHODS** GC was determined by using flame ionization detector(FID) with DB-SELECT 624UI capillary column(60 m×0.32 mm, 1.8 μm). The high purity helium was used as the carrier gas with the flow of 1.5 mL·min⁻¹. The injection volume was 1 μL with the split ratio of 5:1. The injection temperature was 250 °C. The column temperature program: initial temperature 65 °C, the temperature was raised to 165 °C at the rate of 20 °C·min⁻¹, kept 25 min, then the temperature was raised to 230 °C at the rate of 20 °C·min⁻¹, kept 5 min. The detector temperature of flame ionization detector(FID) was 260 °C. The HPLC for the determination of phenoxyisopropanol adopted the 2015 edition of the Safety and Technical Standards for Cosmetics. **RESULTS** There was no significant difference between the two methods, phenoxyisopropanol could be completely separated from impurities under established GC conditions, the resolution was >1.5, the number of theoretical plate was >10 000; the linear relationship was good in the concentration range of 1~200 μg·mL⁻¹($r=0.999 9$); the limit of quantification was 1.0 μg·mL⁻¹; the limit of detection was 0.3 μg·mL⁻¹; the average recoveries were within 84.8%~101.4%; phenoxyisopropanol kept stable within 24 h. **CONCLUSION** GC established can be used to determine the phenoxyisopropanol content of cosmetics.

KEYWORDS: cosmetics; phenoxyisopropanol; GC; HPLC

苯氧异丙醇, 又名丙二醇苯醚, 1-苯氧基-2-丙醇^[1], 可用做化妆品的溶剂和防腐剂^[1]。由于其对皮肤和眼睛有一定的刺激作用, 在《化妆品安全技术规范》2015 年版中明确规定, 该组分只能用于淋洗类产品, 且其最大允许使用浓度为 2.0%; 若用其作为淋洗类产品的防腐剂时, 其最大允许使用浓度为 1.0%。

高效液相色谱法常用于测定化妆品中苯氧异丙醇^[2-4], 目前, 我国《化妆品安全技术规范》2015 年版测定苯氧异丙醇也是使用高效液相色谱法。该法虽然前处理相对简单, 但其样品前处理及流动相用到大量的甲醇、乙腈和四氢呋喃试剂, 这些试剂具有一定的毒性, 对环境及检测人员危害较大, 不符合当前绿色环保的检测理念。此外,

作者简介: 符传武, 男, 副主任药师 Tel: (0772)2819757
(0772)2819757 E-mail: 27806989@qq.com

E-mail: 38526408@qq.com *通信作者: 洪薇, 女, 主管中药师 Tel:

在试验中发现,使用该法极易出现假阳性,其流动相中的四氢呋喃容易腐蚀液相色谱仪的塑料管路和密封圈,造成仪器损坏,增加仪器维护成本。基于现行质量标准和文献方法的不足,本实验参考有关文献^[5-12],采用乙醇为提取试剂,建立了采用毛细管气相色谱法测定化妆品中的苯氧异丙醇含量的方法,并用该法与高效液相色谱法同时测定了市售5批淋洗类化妆品中苯氧异丙醇的含量。

1 仪器与试剂

GC-7890B 气相色谱仪、火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)(美国 Agilent 公司); Waters2695 高效液相色谱仪、紫外检测器(美国 Waters 公司); XS205DU 电子分析天平(瑞士 Mettler 公司); AS7240BT 型超声清洗器(天津奥特塞恩斯仪器有限公司)。

苯氧异丙醇(批号: R523G005; 纯度: 95.0%)、苯氧丙醇(批号: T0350005; 纯度: 96.0%)均购自 CNW; 四氢呋喃为色谱纯(纯度 99.9%)、乙醇为色谱纯(纯度 99.9%)均购自 OMNI; 甲醇为色谱纯(北京百灵威科技有限公司, 纯度 99.8%); 水为 I 级纯化水; 馥珮祛痘精华液(广东雅娜集团有限公司, 批号: SE861114141); 天然茶树精油沐浴露(柳州两面针股份有限公司, 批号: 20170809ZA); 柔顺滋养洗发露(广西来宾市香江生物科技有限公司, 批号: MB010B); 易丹医坊植物原浆头皮清洁滋养乳(广西象州县一丹生物科技有限公司, 批号: 20160918/01); 祛斑美白洁面乳(仙维娜化妆品有限公司, 批号: GJRJ1901);

2 方法与结果

2.1 色谱条件

2.1.1 高效液相色谱法 按照法定标准,采用《化妆品安全技术规范》2015 年版“4.3 苯氧异丙醇”进行测定。

2.1.2 气相色谱法 采用 FID 进行测定,使用 DB-SELECT 624UI 石英毛细管柱(60 m×0.32 mm, 1.8 μm),载气为高纯氮气,流量 1.5 mL·min⁻¹,进样量 1 μL,分流比 5:1,进样口温度为 250 °C;柱升温程序:初始温度 65 °C,以 20 °C·min⁻¹ 的速率升到 165 °C,保持 25 min,再以 20 °C·min⁻¹ 的速率升到 230 °C,保持 5 min; FID 温度为 260 °C。

2.2 气相色谱法溶液的制备

2.2.1 苯氧异丙醇对照品溶液 精密称取苯氧异丙醇 50 mg 于 50 mL 量瓶中,加乙醇溶解并定容,

制成 1.0 mg·mL⁻¹ 的苯氧异丙醇储备液。将储备液稀释成 1.0, 10.0, 50.0, 100.0 和 200.0 μg·mL⁻¹ 的苯氧异丙醇系列对照品溶液。

2.2.2 苯氧丙醇对照品溶液 精密称取苯氧丙醇适量,加乙醇溶解,制成浓度为 200.0 μg·mL⁻¹ 的苯氧丙醇对照品溶液。

2.2.3 供试品溶液 精密称取样品 0.25 g,置 10 mL 具塞试管中,加入 8 mL 乙醇,涡旋 60 s,再超声 15 min,冷却至室温后,加乙醇定容至 10 mL 刻度线,涡旋振荡混匀,经滤膜过滤即得。

2.3 气相色谱法系统适用性试验及专属性考察

分别精密吸取“2.2.1”项下苯氧异丙醇对照品溶液、苯氧丙醇对照品溶液、乙醇、供试品溶液及其加标样品溶液注入气相色谱仪,按“2.1.2”项下色谱条件测定,记录色谱图,结果见图 1。理论板数以苯氧异丙醇峰计>10 000;苯氧异丙醇色谱峰与其同分异构体苯氧丙醇色谱峰及其他杂质色谱峰的分离度均>1.5。

2.4 气相色谱法线性关系考察

分别精密吸取苯氧异丙醇系列对照品溶液,注入气相色谱仪进行测定,以苯氧异丙醇各浓度(X, μg·mL⁻¹)为横坐标,色谱峰峰面积为纵坐标绘图。其线性方程和相关系数分别为: $Y = 2.1267X + 1.095$, $r = 0.9999$,表明苯氧异丙醇在浓度为 1.0~200.0 μg·mL⁻¹ 线性关系良好。

2.5 气相色谱法仪器精密度试验

分别精密吸取“2.2.1”项下苯氧异丙醇对照品溶液(10.0, 50.0 μg·mL⁻¹),按“2.1.2”项下色谱条件,各连续进样 6 次,结果苯氧异丙醇色谱峰 RSD 分别为 1.0%和 0.5%,说明仪器精密度良好。

2.6 气相色谱法加样回收率试验

精密称取同一批(批号: SE861114141, 未检出苯氧异丙醇)已知苯氧异丙醇含量的样品 9 份,每份约 0.25 g,加入苯氧异丙醇对照品溶液适量,按“2.2.3”项下方法配制低、中、高 3 种浓度的溶液,并按“2.1.2”项下色谱条件进行测定,计算回收率及 RSD,结果平均回收率为 84.8%~101.4%,RSD 均<4.0%,结果见表 1。

2.7 气相色谱法重复性试验

精密称取同一批(批号: SE861114141)的样品 6 份,每份约 0.25 g,加入同一水平的苯氧异丙醇对照品溶液适量(加入量为 12.31 μg),按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.2”项下色谱

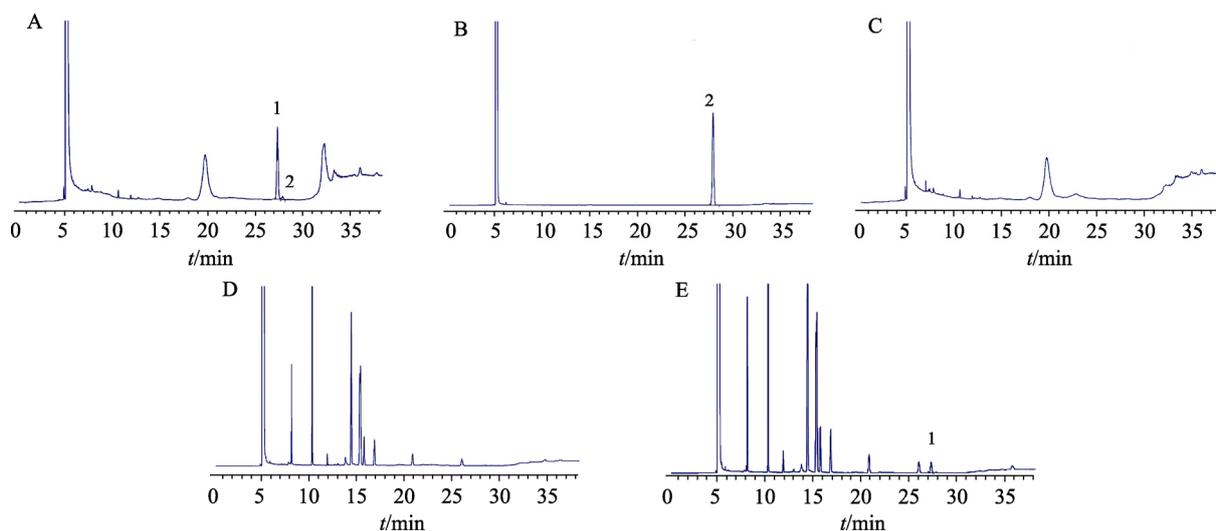


图1 气相色谱图

A-苯氧异丙醇对照品; B-苯氧丙醇对照品; C-乙醇; D-样品; E-加标样品; 1-苯氧异丙醇; 2-苯氧丙醇。

Fig. 1 GC chromatograms

A-phenoxisopropanol reference substance; B-2-phenoxypropanol reference substance; C-ethanol; D-sample; E-spiked sample; 1-phenoxisopropanol; 2-2-phenoxypropanol.

表1 回收率测定结果(n=3)

Tab. 1 Recovery of determination results(n=3)

样品	对照品加入量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
馥珮祛痘精华液	12.31	10.08	81.88	84.8	3.7
	12.31	10.40	84.48		
	12.31	10.85	88.14		
	123.1	119.3	96.91	95.6	1.2
	123.1	117.1	95.13		
	123.1	116.7	94.80		
	615.6	626.9	101.8	101.4	0.4
	615.6	624.3	101.4		
	615.6	622.1	101.1		

条件进行测定,其RSD为4.1%。结果表明该方法重复性较好。

2.8 气相色谱法稳定性试验

取“2.7”项下的一份供试品溶液,在室温下放置0,4,8,12,16,24h测定,测得苯氧异丙醇峰面积的RSD为2.0%,表明苯氧异丙醇在24h内稳定。

2.9 气相色谱法检测限与定量限考察

将“2.2.1”项下浓度为 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的对照品溶液依次用乙醇稀释,按“2.1.2”项下色谱条件进样分析,测定苯氧异丙醇的最低检测限(以信噪比 $S/N=3$ 计算)为 $0.3\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;最低定量限(以信噪比 $S/N=10$ 计算)为 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.10 样品测定

精密称取5批化妆品及其按“2.6”项下制备

一个水平相应的加标样品(含量为0.25%),同时用本法及法定检测方法——高效液相色谱法(《化妆品安全技术规范》2015年版“4.3 苯氧异丙醇”)对其测定,结果显示,5批化妆品均未检出苯氧异丙醇,其加标样品用气相色谱法和高效液相色谱法测定结果也无显著性差异,加标样品测定结果见表2。

表2 加标样品测定结果(n=3)

Tab. 2 Results of spiked sample determination(n=3)

编号	样品名称	批号	液相测得结果/%	气相测得结果/%
1	馥珮祛痘精华液加标样品	SE861114141	0.246	0.254
2	天然茶树精油沐浴露加标样品	20170809ZA	0.261	0.256
3	柔顺滋养洗发露加标样品	MB010B	0.253	0.248
4	易丹医坊植物原浆头皮清洁滋养乳加标样品	20160918/01	0.258	0.253
5	祛斑美白洁面乳加标样品	GJRJ1901	0.246	0.243

3 讨论

3.1 前处理方法的确立

化妆品基质较为复杂,为了能快速选出一个可适用于各种不同基质化妆品检测的前处理方法,本研究的前处理步骤完全参照《化妆品安全技术规范》2015年版“4.3 苯氧异丙醇”检测项下样品的处理步骤,采用了甲醇、50%甲醇、水、乙醇这几种溶剂对不同基质化妆品加标样品中的苯氧异丙醇进行提取,结果发现甲醇和乙醇提取效果较好,考虑到乙醇毒性低且对环境友好,因此本研究选择乙醇作为提取溶剂。

3.2 2种测定方法的优劣性比较

从灵敏度方面考虑,液相色谱法优于气相色谱法。液相色谱法检测限为 $0.04\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,气相色谱法检测限为 $0.3\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,前者比后者灵敏10倍以上,但经实验发现,当样品中苯氧异丙醇含量 $>0.005\%$ 时,两法测定结果无显著性差异;从环保方面考虑,气相色谱法能避免甲醇、乙腈等试剂的大量使用,保护环境及检测人员的身体健康,顺应当今绿色环保的检验理念。此外,苯氧异丙醇是限用物质,且其最大允许使用浓度远远 $>0.005\%$,因此,气相色谱法也完全能满足当前检测的需要。

3.3 关于测定方法选择的建议

由于化妆品基体较为复杂,在实验中发现,若只单纯使用高效液相色谱法或者气相色谱法测定样品,极易出现假阳性。建议当使用其中的某种方法检出苯氧异丙醇,尽可能换到另外一种方法进行复测,防止误判,确保检测结果的准确。

3.4 关于标准修订的建议

建议把本法也作为化妆品中苯氧异丙醇检测的法定方法,如有可能,建议收载到下一版《化妆品安全技术规范》中,与现行的高效液相色谱法相互配合使用,同时建议把目前高效液相色谱法中的紫外检测器换成二极管阵列检测器,在标准中增加光谱辅助判别条款,防止误判。

REFERENCES

[1] BORREMANS M, VAN L J, ROOS P, et al. Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision

- limit and detection capability [J]. *Chromatographia*, 2004(59): 47.
- [2] 化妆品安全技术规范 2015 年版[S]. 2015: 406.
- [3] WANG P, LI J, ZHENG H H. Determination of 22 preservatives in cosmetics by ultra performance liquid chromatography [J]. *Chin J Heal Lab Technol(中国卫生检验杂志)*, 2009, 19(6): 1291-1293.
- [4] CHEN Z R, GAO X X, LIU Y, et al. Determination of phenoxyisopropanol content in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. *China Surfactant Deterg Cosmet(日用化学工业)*, 2011, 41(4): 310-312.
- [5] LU J, JIAO X M, TONG X B, et al. Simultaneous determination of 15 kinds of preservative in cosmetics by gas chromatography [J]. *China Surfactant Deterg Cosmet(日用化学工业)*, 2012, 42(2): 146-149.
- [6] WANG G X, ZHANG L, TANG X J, et al. GC-MS determination of 10 preservatives in cosmetics [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal(理化检验-化学分册)*, 2015, 51(1): 35-38.
- [7] JIN H L, LIN W X, GUO G Y, et al. Determination of three preservatives in cosmetics by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *China Surfactant Deterg Cosmet(日用化学工业)*, 2011, 41(4): 307-309.
- [8] LIU G, ZHAO G, WANG X F. Analysis of preservatives in cosmetics by gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr(色谱)*, 2002, 20(3): 274-276.
- [9] ZHONG J Q, ZHENG R, CHEN D D, et al. Detection of 7 kinds of preservatives in cosmetics by gas chromatography with electron capture detector [J]. *Chin J Pharm Anal(药物分析杂志)*, 2018, 38(5): 806-811.
- [10] LIN M F, HUANG Y H, HU Z Y, et al. Simultaneous determination of restricted phenolic preservatives in cosmetics by GC [J]. *Flavour Fragr Cosmet(香料香精化妆品)*, 2018(4): 49-53, 73.
- [11] CHEN W G, LIU Y L, HAN Q. Determination of 7 preservatives in cosmetics in one time by gas chromatography [J]. *J Environ Heal(环境与健康杂志)*, 2006, 23(2): 171-173.
- [12] LIU S H, LI H J, SUN X Z, et al. Analysis of volatile flavoring compounds in Jinjiu liquor by GC-MS [J]. *Liquor-Mak Sci Technol(酿酒科技)*, 2018(5): 80-86.

收稿日期: 2019-06-03

(本文责编: 曹粤锋)