

气相色谱法测定化妆品中 26 种防腐剂

GC-175

摘要: 本文建立了气相色谱法检测化妆品中 26 种防腐剂的方法。样品经甲醇超声萃取、离心并过滤后上机分析。分析结果表明：在 2~200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 校准曲线浓度范围内，各化合物线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 6%，重复性良好。对样品进行加标，加标浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，加标回收率为 77%~105%，3 次加标实验相对标准偏差小于 5%。本方法参考中国食品药品检定研究院发布的《化妆品中防腐剂的检测方法（征求意见稿）》第二法，检出限、线性、重复性等满足标准相关要求，可以用于化妆品中防腐剂的测定。

关键词: 气相色谱仪 防腐剂 化妆品

化妆品在生产的过程中会加入各种营养物质，这些营养物质是微生物增生和繁殖的培养基地，因此在化妆品生产、使用和保存的过程中，会受到细菌的污染使产品出现异味和改变外观，为了抑制细菌的滋生和繁殖，必须在生产的过程中加入适量的防腐剂。过量的防腐剂对人体是有一定的伤害的，如苯氧乙醇在中等浓度下是有毒的，会对大脑和神经系统产生影响。欧盟化妆品 (Regulation(EC)1223/2009) 及《化妆品安全技术规范》2015 版中严格规定可在化妆品中使用的

防腐剂种类及使用限量，并提供了部分防腐剂的检测方法。

2019 年 6 月中国食品药品检定研究院《化妆品中防腐剂的检测方法（征求意见稿）》，其中第二法为气相色谱法，相比于《化妆品安全技术规范》2015 版中防腐剂检测方法，检出限更低，且气相检测防腐剂种类更多。本文参考此标准方法进行实验，结果表明检出限、线性、重复性等满足标准相关要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2030 (FID)

1.2 试验条件

色谱柱：Rxi wax, (60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _120 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _195 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) _
20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

载气控制模式：程序升压 (168 kPa (20min) _50kPa/min_250kPa(25 min)

进样方式：分流进样 (分流比为 5:1)

进样量：1 μL

检测器温度：250 $^{\circ}\text{C}$

氢气流量：32 mL/min

空气流量：200 mL/min

尾吹流量：24 mL/min

1.3 样品前处理

准确称取化妆品 1.0 g 于离心管中，加入甲醇 8 mL，涡旋振荡 30 s，超声 20 min，并用甲醇定容至 10 mL，摇匀后，离心。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤后上机分析。

■ 结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

26 种防腐剂标准溶液色谱图如图 1 所示，相关化合物信息见表 1。

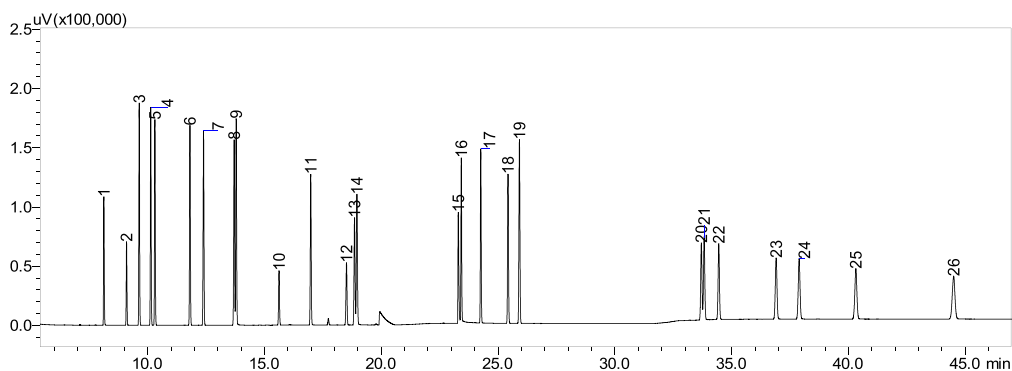
图 1 26 种化合物色谱图 (100 $\mu\text{g/mL}$)

表 1 26 种化合物信息

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	丙酸	Propanoic acid	79-09-4	8.136
2	三氯叔丁醇	Chlorobutanol	57-15-8	9.100
3	苯甲酸甲酯	Methyl benzoate	93-58-3	9.64
4	苯甲酸异丙酯	Isopropyl benzoate	939-48-0	10.131
5	苯甲酸乙酯	Ethyl benzoate	93-89-0	10.309
6	苯甲酸丙酯	Propyl benzoate	2315-68-6	11.807
7	苯甲酸异丁酯	Isobutyl benzoate	120-50-3	12.386
8	苯甲酸丁酯	Butyl benzoate	136-60-7	13.697
9	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	13.788
10	甲基氯异噻唑啉酮	Isothiazolinones	26172-55-4	15.622
11	苯氧异丙醇	1-Phenoxy-2-propanol	770-35-4	16.979
12	甲基异噻唑啉酮	Methylisothiazolinone	2682-20-4	18.505
13	山梨酸	Sorbic acid	110-44-1	18.859
14	苯氧乙醇	2-Phenoxyethanol	122-99-6	18.955
15	苯甲酸	Benzoic acid	65-85-0	23.325
16	十一烯酸	Undecenoic acid	112-38-9	23.424
17	对氯间甲酚	4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	24.262
18	氯二甲酚	Chloroxylenol	1321-23-9	25.427
19	邻苯基甲酚	2-Phenylphenol	90-43-7	25.914
20	4-羟基苯甲酸甲酯	Methylparaben	99-76-3	33.698
21	4-羟基苯甲酸异丙酯	Isopropylparaben	4191-73-5	33.82
22	4-羟基苯甲酸乙酯	Ethylparaben	120-47-8	34.443
23	4-羟基苯甲酸丙酯	Propylparaben	94-13-3	36.901
24	4-羟基苯甲酸异丁酯	Isobutylparaben	4247-02-3	37.885
25	4-羟基苯甲酸丁酯	Butylparaben	94-26-8	40.307
26	4-羟基苯甲酸戊酯	Pentylparaben	6521-29-5	44.493

2.2 校准曲线和检出限

以甲醇为溶剂，配制 2~200 $\mu\text{g/mL}$ 校准曲线，得到校准曲线如图 2 所示，线性相关系数均大于 0.999，根据 2 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液信噪比计算仪器检出限，具体线性相关系数及仪器检出限如表 2 所示。

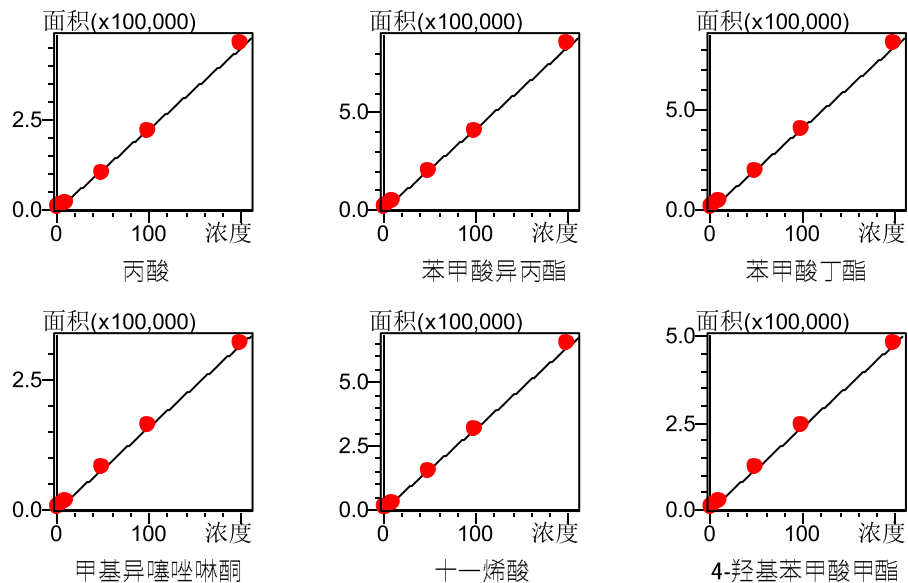


图 2 部分化合物校准曲线

表 2 线性相关系数 (r) 和仪器检出限

No.	化合物	相关系数 (r)	S/N (2 $\mu\text{g/mL}$)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	丙酸	0.9994	26.8	0.22
2	三氯叔丁醇	0.9994	20.7	0.29
3	苯甲酸甲酯	0.9995	55.8	0.11
4	苯甲酸异丙酯	0.9995	54.2	0.11
5	苯甲酸乙酯	0.9995	50.8	0.12
6	苯甲酸丙酯	0.9996	49.9	0.12
7	苯甲酸异丁酯	0.9997	50.5	0.12
8	苯甲酸丁酯	0.9997	46.9	0.13
9	苯甲醇	0.9995	51.9	0.12
10	甲基氯异噻唑啉酮	0.9999	14.5	0.41
11	苯氧异丙醇	0.9998	37.7	0.16
12	甲基异噻唑啉酮	0.9999	16.4	0.36
13	山梨酸	0.9998	13.3	0.45
14	苯氧乙醇	0.9999	34.1	0.18
15	苯甲酸	0.9997	18.1	0.33
16	十一烯酸	0.9997	30.6	0.20
17	对氯间甲酚	0.9999	43.7	0.14
18	氯二甲酚	0.9997	37.7	0.16
19	邻苯基甲酚	0.9999	47.3	0.13
20	4-羟基苯甲酸甲酯	0.9999	19.1	0.31

21	4-羟基苯甲酸异丙酯	0.9998	21.4	0.28
22	4-羟基苯甲酸乙酯	0.9998	18.6	0.32
23	4-羟基苯甲酸丙酯	0.9998	15.1	0.40
24	4-羟基苯甲酸异丁酯	0.9997	14.1	0.43
25	4-羟基苯甲酸丁酯	0.9997	11.5	0.52
26	4-羟基苯甲酸戊酯	0.9997	10.3	0.58

2.3 重复性结果

配制 5 µg/mL 的标准溶液，重复分析 6 次，考察仪器重复性，26 种化合物峰面积的相对标准偏差小于 6%，具体结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	丙酸	9,217	10,114	9,803	9,534	10,134	10,065	3.79
2	三氯叔丁醇	6,553	7,417	7,019	6,766	7,476	7,274	5.24
3	苯甲酸甲酯	18,055	20,497	19,415	18,715	20,629	20,072	5.25
4	苯甲酸异丙酯	18,235	20,646	19,569	18,862	20,842	20,251	5.25
5	苯甲酸乙酯	17,226	19,502	18,499	17,841	19,691	19,153	5.24
6	苯甲酸丙酯	18,244	20,626	19,580	18,883	20,805	20,269	5.17
7	苯甲酸异丁酯	18,623	21,087	20,041	19,381	21,450	20,950	5.44
8	苯甲酸丁酯	18,309	20,736	19,570	18,861	20,843	20,346	5.26
9	苯甲醇	19,967	22,446	21,431	20,756	22,768	22,215	5.02
10	甲基氯异噻唑啉酮	5,931	6,642	6,356	6,128	6,681	6,533	4.69
11	苯氧异丙醇	15,550	17,489	16,588	16,062	17,640	17,222	4.99
12	甲基异噻唑啉酮	7,962	8,871	8,443	8,194	8,945	8,893	4.85
13	山梨酸	9,026	8,777	9,552	9,548	8,498	9,082	4.61
14	苯氧乙醇	16,161	18,072	17,151	16,627	18,315	17,946	5.00
15	苯甲酸	7,071	7,023	7,445	7,495	7,049	7,264	2.89
16	十一烯酸	10,731	11,021	11,443	11,593	11,250	11,535	2.96
17	对氯间甲酚	16,267	18,086	17,239	16,723	18,156	17,921	4.51
18	氯二甲酚	16,218	17,933	17,144	16,647	18,011	17,765	4.28
19	邻苯基甲酚	21,840	24,200	23,132	22,597	24,356	24,086	4.35
20	4-羟基苯甲酸甲酯	12,045	12,822	12,377	12,104	12,641	12,585	2.49
21	4-羟基苯甲酸异丙酯	13,289	14,394	13,840	13,612	14,291	14,118	3.05
22	4-羟基苯甲酸乙酯	12,467	13,290	13,047	12,870	13,202	13,344	2.52
23	4-羟基苯甲酸丙酯	12,459	13,654	13,150	12,958	13,629	13,650	3.68
24	4-羟基苯甲酸异丁酯	13,021	13,831	13,579	13,160	13,777	13,718	2.53
25	4-羟基苯甲酸丁酯	12,040	12,990	12,643	12,496	12,812	12,796	2.64
26	4-羟基苯甲酸戊酯	12,686	13,551	13,440	13,212	13,388	13,260	2.30

2.4 实际样品测试及加标回收率结果

按照 1.3 的前处理方法，分析某面霜样品，得到色谱图如图 3 所示。对实际样品加标，加标浓度为 50 $\mu\text{g/g}$ ，重复 3 次，实际样品中 26 种防腐剂浓度及加标回收率见表 4。

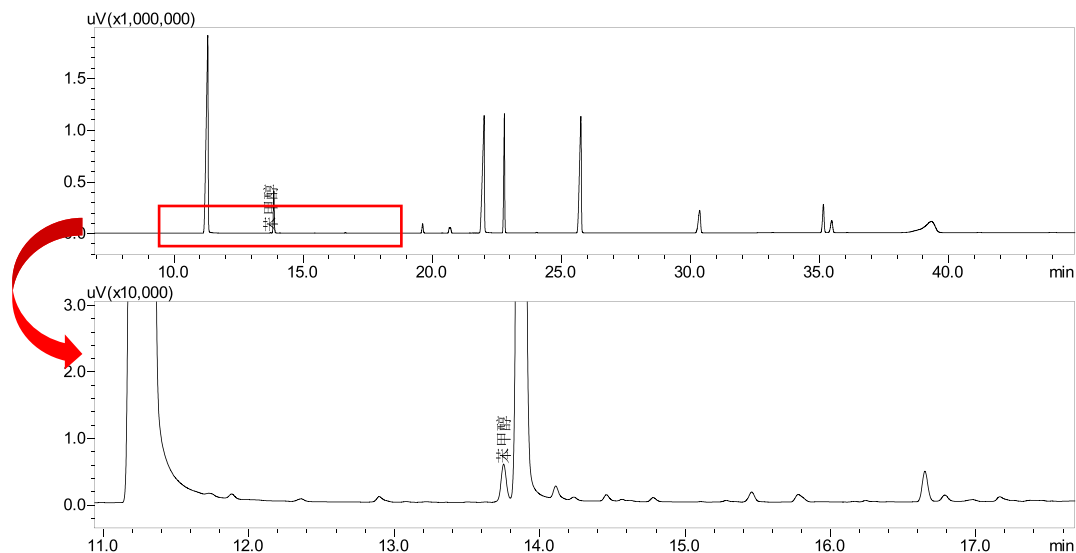


图 3 实际样品色谱图

表 4 实际样品中残留溶剂浓度和加标回收率 (n=3)

No.	化合物	浓度 ($\mu\text{g/g}$)	加标后平均浓度 ($\mu\text{g/g}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	丙酸	N.D.	39.6	79.19	1.05
2	三氯叔丁醇	N.D.	39.5	78.98	1.05
3	苯甲酸甲酯	N.D.	40.2	80.31	0.84
4	苯甲酸异丙酯	N.D.	39.5	79.00	0.97
5	苯甲酸乙酯	N.D.	40.7	81.37	0.88
6	苯甲酸丙酯	N.D.	39.2	78.41	3.66
7	苯甲酸异丁酯	N.D.	44	88.07	0.97
8	苯甲酸丁酯	N.D.	41.8	83.63	1.75
9	苯甲醇	27.21	73.5	92.58	1.04
10	甲基氯异噻唑啉酮	N.D.	38.8	77.56	1.04
11	苯氧异丙醇	N.D.	47.4	94.86	1.47
12	甲基异噻唑啉酮	N.D.	51.5	103.03	2.93
13	山梨酸	N.D.	45.6	91.29	1.45
14	苯氧乙醇	N.D.	39.6	79.11	1.44
15	苯甲酸	N.D.	50.9	101.79	0.39
16	十一烯酸	N.D.	50.8	101.65	0.76
17	对氯间甲酚	N.D.	43.9	87.77	0.61
18	氯二甲酚	N.D.	47.1	94.17	2.96
19	邻苯基甲酚	N.D.	49.6	99.18	1.69
20	4-羟基苯甲酸甲酯	N.D.	44.8	89.65	1.66

21	4-羟基苯甲酸异丙酯	N.D.	45.2	90.40	2.51
22	4-羟基苯甲酸乙酯	N.D.	44.8	89.52	0.70
23	4-羟基苯甲酸丙酯	N.D.	46.2	92.37	0.05
24	4-羟基苯甲酸异丁酯	N.D.	45.6	91.23	0.54
25	4-羟基苯甲酸丁酯	N.D.	46.7	93.47	1.30
26	4-羟基苯甲酸戊酯	N.D.	45.5	90.95	1.63

备注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本文建立了气相色谱仪检测化妆品中 26 种防腐剂的方法，分析结果表明：在校准曲线浓度范围内，各化合物线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 6%，重复性良好。对实际样品进行测试，检出苯甲醇浓度为 27.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，对样品进行加标，加标浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，加标回收率为 77%~105%，3 次加标实验相对标准偏差小于 5%。此方法参考中国食品药品检定研究院发布的《化妆品中防腐剂的检测方法（征求意见稿）》第二法，检出限、线性、重复性等符合标准相关要求。

岛津应用云

