

Application News

No. L540

高效液相色谱法

使用表面多孔填料色谱柱对化妆品中 24 种防腐剂进行高效分析

化妆品与食品一样，含有很多水分和油分。另外，由于基本在常温下保存，因此容易繁殖细菌和霉菌，气味发生变化，并出现变质。日本《药机法》中规定，化妆品“性状及质量必须保持 3 年以上的稳定期，3 年以内可能变质的，必须标识“使用期限””。为提高稳定性，多数化妆品添加了具有羟基苯甲酸酯类和 2-苯氧基乙醇等具有防腐效果的化合物。但是，这些防腐剂不仅有杀菌作用，还可能导致人体（主要为皮肤）出现湿疹和皮炎等过敏性症状。为此，分别对其添加量加以限制，欧洲施行更加严格的添加量监管。

本文将介绍使用超高效液相色谱分析仪（UHPLC）同时分析厚生劳动省规定的化妆品标准中记载的化妆品防腐剂、及欧盟规定的化妆品防腐、合计 24 种化合物的方法。分析时采用 Nexera™ 系列及表面多孔（superficiallyporous particles: SPP、别名 核壳）填料色谱柱 Shim-pack Velox™ C18，同时实现高分离能力和缩短分析时间。

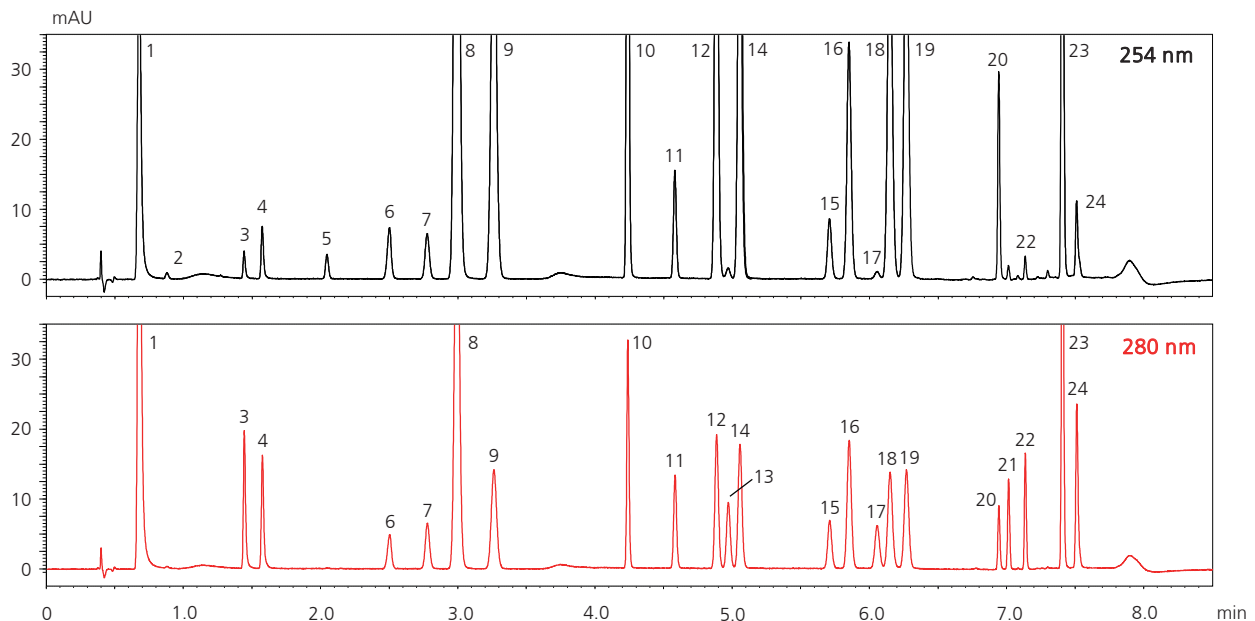
Y. Toyota

■ 标准混合溶液的分析

羟基苯甲酸酯类及 2-苯氧基乙醇广泛用作化妆品防腐剂。这里除这些代表性化合物之外，还使用“Shim-pack Velox C18”同时分析厚生劳动省药机法及欧盟监管的化合物（合计 24 种）。所有标准溶液配制为 50 mg/L。图 1 所示为同时分析结果，表 1 所示为分析条件。在本分析条件下可在约 9 分钟之内完成所有 24 种成分的分离、检测。此外，分析中色谱柱最大压力约为 45 MPa。

表 1 HPLC 分析条件

Column	: Shim-pack Velox C18 (100 mm L × 3.0 mm I.D., 2.7 μm)
Mobile phase	: A) 25 mmol/L NaH ₂ PO ₄ aq. (pH 3.8) B) MeOH/CH ₃ CN=9/1
Time program	: B Conc. 8 % (0min) → 30 % (0.31min-3.00 min) → 49 % (3.01min-4.50 min) → 53 % (5.00min-5.50min) → 80 % (6.50min-7.20 min) → 8 % (7.21 min-9.00 min)
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temperature	: 45 °C
Injection volume	: 1 μL
Detector	: SPD-M40 Photo diode array detector
Cell	: Semi-micro cell
Wave length	: 254 nm and 280 nm



■ Peaks:

1. 2-methyl-4-isothiazolin-3-one, 2. 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol, 3. salicylic acid, 4. isothiazolinones, 5. benzyl alcohol, 6. benzoic acid, 7. 2-phenoxyethanol, 8. sorbic acid, 9. methyl paraben, 10. ethyl paraben, 11. methyl benzoate, 12. isopropyl paraben, 13. 4-chloro-3-methylphenol, 14. propyl paraben, 15. ethyl benzoate, 16. 2-phenylphenol, 17. chloroxylenol, 18. isobutyl 4-hydroxybenzoate, 19. butyl paraben, 20. phenyl benzoate, 21. 2,4-dichloro-3,5-dimethylphenol, 22. clorofene, 23. triclocarban, 24. triclosan

图 1 化妆品防腐剂混合标准溶液（各 50 mg/L）的色谱图

■ 表面多孔填料色谱柱

Shim-pack Velox 色谱柱是岛津制作所首个搭载核壳科技的色谱柱，可通过表面多孔填料降低背压的同时，实现高效分离。表面多孔填料的中心部有无孔核，具有样品成分的多孔层位于表面部分。因此，填料内分子的平均移动距离变短，各分子移动距离分布的物质移动扩散小于全多孔粒子。通过此结构，即使粒径相同，表面多孔填料会比全多孔填料具有更尖锐的色谱峰形状，获得较高的理论塔板数。

此次使用的 Shim-pack Velox C18 固定相示意图如图 2 所示。该色谱柱具有较高的封端率并保持高疏水性，可在药品、食品、环境等广泛领域用作首选产品。

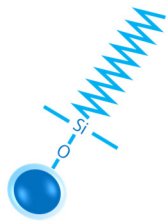


图 2 Shim-pack Velox C18 固定相示意图

■ 化妆水的分析事例

图 3、4、5 所示为化妆水 A、B、C 各自的色谱图。分别量取约 0.1 g 的实际样品，在 50 mL 量瓶内使用甲醇定容后，使用滤膜过滤，进样量 1 μ L。分析条件与表 1 相同。

从化妆水 A、当中检测出 2-苯氧基乙醇、对羟基苯甲酸甲酯及对羟基苯甲酸乙酯。化妆水 C 中还检测出对羟基苯甲酸丙酯。其含量表 2 所示。各成分的含量低于基于《药机法》的化妆品标准中所记载的最大添加量（1000 mg/100 g）。

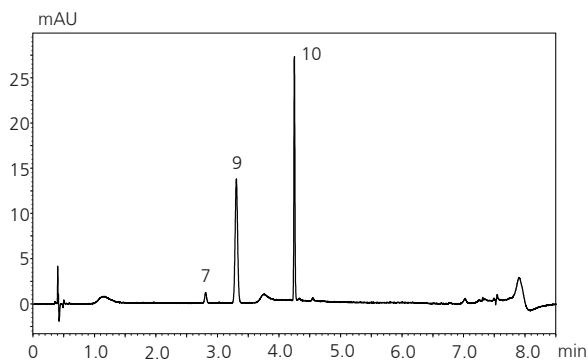


图 3 化妆水 A 的色谱图

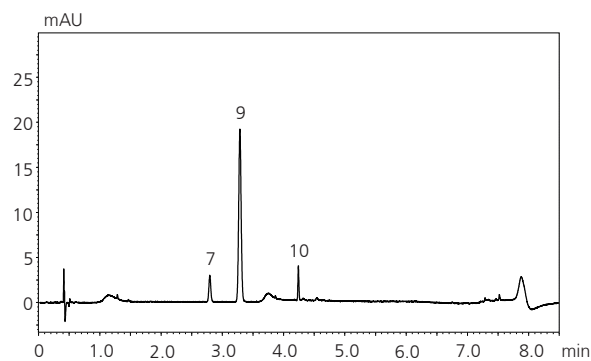


图 4 化妆水 B 的色谱图

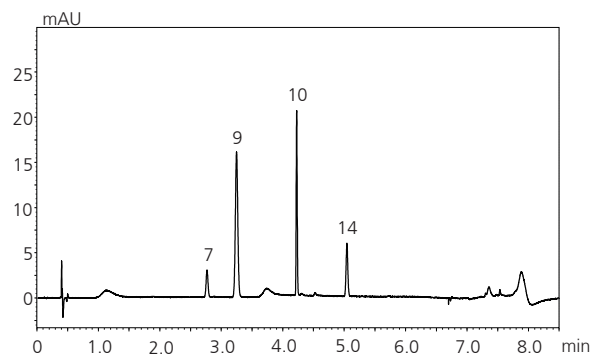


图 5 化妆水 C 的色谱图

表 2 各化妆水样品中的防腐剂定量结果

Preservatives	Contained amount/m g/100 g		
	A	B	C
Phenox yethanol	99.0	224.5	261.6
Methylparaben	112.9	152.6	142.1
Ethylparaben	97.3	11.2	79.2
Propylparaben	-	-	41.5

■ 总结

通过使用表面多孔填料色谱柱实现低色谱柱背压，针对日本及欧洲监管的防腐剂成分、合计 24 种成分，在 9 分钟以内的分析时间完成全部分离。另外，分析实际样品中的防腐剂成分，定量羟基苯甲酸酯类及 2-苯氧基乙醇的结果表明，全部低于监管添加量。不仅限于本应用，表面多孔填料色谱柱还可适用于各种领域和用途的分析。

Nexera 及 Shim-pack Velox 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2019 年 4 月