

# LC-30A 超高效液相色谱测定化妆品中十种着色剂

## LC-102

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定化妆品中溶剂绿 7、食品红 9、食品红 7、食品黄 3、酸性黄 1、食品红 17、食品红 1、酸性红 87、橙黄 I 和酸性橙 7 十种着色剂的方法。本方法前处理简单, 分析速度快, 线性良好, 线性相关系数均大于 0.9994; 重复性好, 不同浓度的精密度实验结果表明保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.09~0.88% 和 0.05~3.24% 之间; 灵敏度高, 10 种物质的检出限和定量限分别介于 0.0051~0.0606 mg/L 和 0.0205~0.2423 mg/L 之间; 定量准确, 样品加标回收率在 64.0~120.5% 之间。

**关键词:** 着色剂 化妆品 超高效液相色谱

着色剂类化合物主要作用是增加化妆品的色泽。根据《化妆品卫生规范》2007 版, 着色剂属于限用物质目录。在欧盟化妆品新法规 (EC) No 1223/20092 中, 食品红 1 属于禁止添加化合物, 酸性红 87、酸性橙 7、溶剂绿 7 属于有条件限用化合物。根据国内外报道, 为了提升产品感官性能或掩盖劣质色泽, 部分企业超量使用着色剂, 甚至使用《化妆品卫生规范》以外的着色剂, 存在较大风险。但是, 当前仅有颜料橙等 5 种着色剂组分

的检测技术要求, 与现实生产实际使用种类相差较多, 也不能涵盖当前现实使用的在规范目录以外的品种, 成为行政监管的瓶颈问题。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A, 参考国家食品药品监督管理局公布的《化妆品中 10 种着色剂的检测方法 (征求意见稿)》的方法, 建立了化妆品中 10 种着色剂的分析方法, 供相关检测人员参考。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.5	pumps	Pump B Conc	55
4.51	pumps	Pump B Conc	8
6.0	controller	stop	

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A5 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30A 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, SPD-M20A 二极管阵列检测器, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

### 1.2 液相色谱条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shim-pack XR-ODS II, 3.0 mm I.D. × 75 mm L, 2.2 μm 粒径

流动相: A 相 -0.02 mol/L 乙酸铵; B 相 - 甲醇

流速: 0.5 mL/min

进样体积: 10 μL

柱温: 40°C

PDA 检测范围: 190~800 nm

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 8%, 时间程序见表 1。

### 1.3 样品制备

标准物质: 共 10 种, 分别为溶剂绿 7、食品红 9、食品红 7、食品黄 3、酸性黄 1、食品红 17、食品红 1、酸性红 87、橙黄 I 和酸性橙 7。

标准溶液配制: 用甲醇配制 2000 mg/L 10 种混合标准溶液。再用甲醇稀释成 0.01 mg/L 至 10 mg/L 的不同浓度的混合标准工作液。

样品前处理方法: 准确称取 5.0 g 样品于 25 mL 比色管中, 加入 1.0 mL 四氢呋喃, 再加入 20 mL 甲醇, 涡旋振荡 2 min, 超声提取 30 min, 12000 r/min 高速离心后, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 待测。

## 结果讨论

### 2.1 标准样品的色谱图

混合标准样品的色谱如图 1 所示，溶剂绿 7 特征吸收波长为 245 nm；食品红 9、食品红 7、食品红 17、食品红 1、酸性红 87 特征吸收波长为 520 nm；食品黄 3、酸性黄 1、橙黄 1、酸性橙 7 特征吸收波长为 480 nm。

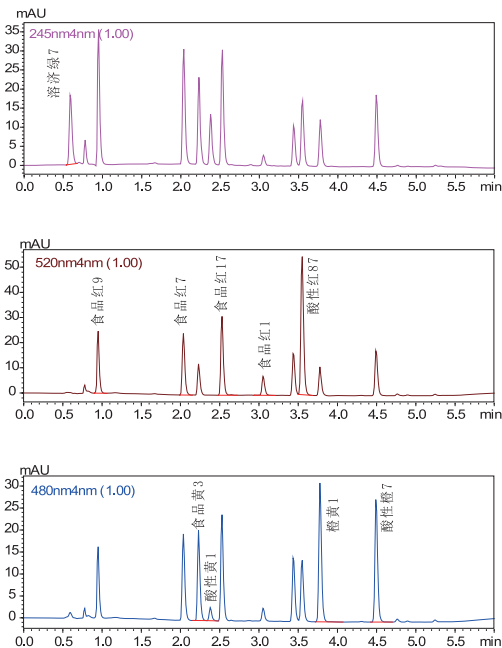


图 1 2.0 mg/L 混合标样色谱图

### 2.2 线性关系

配制不同浓度混合标准工作液，按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作校准曲线，如图 2~11 所示线性良好。线性方程、相关系数和线性范围见表 2。

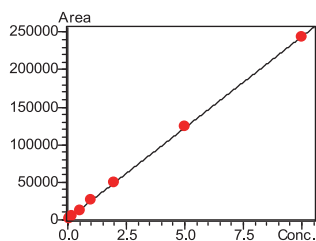


图 2 溶剂绿 7 的标准工作曲线

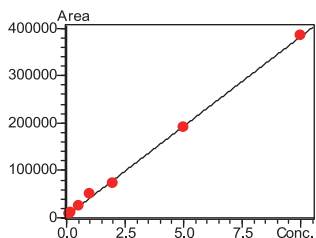


图 3 食品红 9 的标准工作曲线

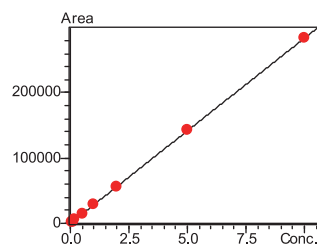


图 4 食品红 7 的标准工作曲线

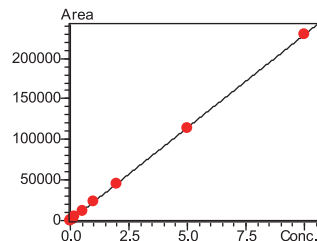


图 5 食品黄 3 的标准工作曲线

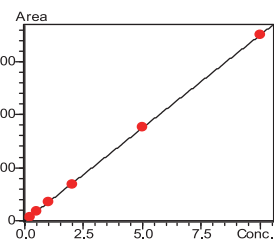


图 6 酸性黄 1 的标准工作曲线

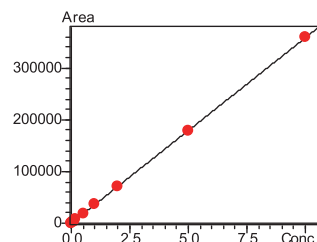


图 7 食品红 17 的标准工作曲线

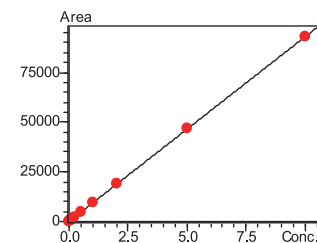


图 8 食品红 1 的标准工作曲线

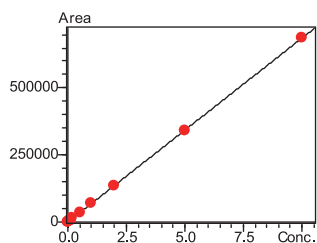


图 9 酸性红 87 的标准工作曲线

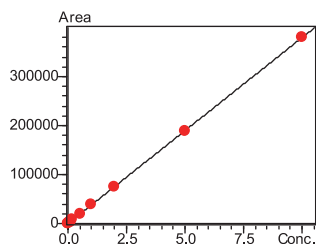


图 10 橙黄 I 的标准工作曲线

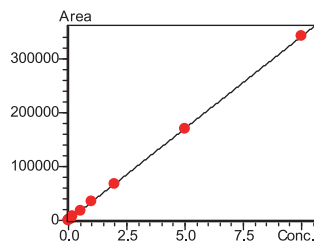


图 11 酸性橙 7 的标准工作曲线

表 2 7 种物质的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数R	线性范围 mg/L
1	溶剂绿 7	$Y = (24269.9)X + (1173.80)$	0.9999	0.10~10.00
2	食品红 9	$Y = (37773.7)X + (4315.97)$	0.9994	0.10~10.00
3	食品红 7	$Y = (28341.1)X + (41.1559)$	0.9999	0.05~10.00
4	食品黄 3	$Y = (22902.6)X + (19.9368)$	0.9999	0.05~10.00
5	酸性黄 1	$Y = (3501.29)X + (-25.6395)$	0.9999	0.20~10.00
6	食品红 17	$Y = (35812.1)X + (33.0044)$	0.9999	0.05~10.00
7	食品红 1	$Y = (9293.17)X + (68.5440)$	0.9999	0.10~10.00
8	酸性红 87	$Y = (68607.5)X + (-25.9989)$	0.9999	0.05~10.00
9	橙黄 I	$Y = (37948.8)X + (-61.7497)$	0.9999	0.05~10.00
10	酸性橙 7	$Y = (34168.7)X + (109.405)$	0.9999	0.10~10.00

### 2.3 方法的检出限和定量限

配制浓度为 0.2 mg/L 标样 7 份，直接进样分析，将 7 次测定结果计算标准偏差 SD，此时检出限 MDL =  $3.14 \times S$ ，定量下限 LOQ =  $4 \times MDL$ 。测定结果如表 3 所示，检出限和定量限分别介于 0.0051~0.0606 mg/L 和 0.0205~0.2423 mg/L 之间：

表 3 10 种物质的检出限和定量限

No.	名称	标准偏差(S)	检出限(mg/L)	定量限(mg/L)
1	溶剂绿 7	0.0126	0.0397	0.1588
2	食品红 9	0.0039	0.0122	0.0490
3	食品红 7	0.0193	0.0606	0.2423
4	食品黄 3	0.0122	0.0383	0.1533
5	酸性黄 1	0.0078	0.0246	0.0982
6	食品红 17	0.0044	0.0137	0.0549
7	食品红 1	0.0019	0.0058	0.0233
8	酸性红 87	0.0025	0.0077	0.0309
9	橙黄 I	0.0158	0.0496	0.1982
10	酸性橙 7	0.0016	0.0051	0.0205

## 2.4 精密度实验

配制如表 4 浓度的混合标液，平行进样 6 次。10 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.09~0.88% 和 0.05 ~ 3.24% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

No.	名称	RSD% (0.5 mg/L)		RSD% (2 mg/L)		RSD% (5 mg/L)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	溶剂绿 7	0.75	1.81	0.88	0.08	0.53	0.27
2	食品红 9	0.59	2.68	0.53	0.34	0.37	0.83
3	食品红 7	0.37	1.95	0.28	0.13	0.19	0.05
4	食品黄 3	0.37	1.29	0.23	0.09	0.17	0.21
5	酸性黄 1	0.27	3.24	0.21	1.10	0.16	0.89
6	食品红 17	0.23	0.94	0.16	0.60	0.13	0.62
7	食品红 1	0.17	1.08	0.17	1.77	0.13	0.84
8	酸性红 87	0.15	0.64	0.14	0.17	0.11	0.29
9	橙黄 I	0.18	1.26	0.13	0.13	0.11	0.09
10	酸性橙 7	0.21	1.42	0.10	0.12	0.09	0.13

## 2.5 基质加标实验

在口红样品中添加 0.2 mg/kg 混合标样，按照 1.3 中样品制备方法制备样品后上机测试，平行 3 次测定回收率和 RSD。根据测定结果，该口红样品含有少量食品红 9 和酸性橙 7，扣除样品空白后，样品加标回收率在 64.0~120.5% 之间，具体结果如表 5。空白口红样品的色谱图如图 12 所示，加标样品色谱图如图 13 所示。

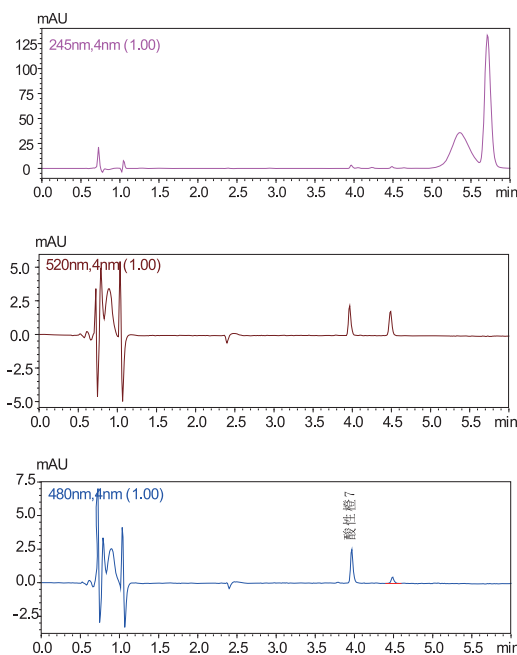


图 12 空白口红基质

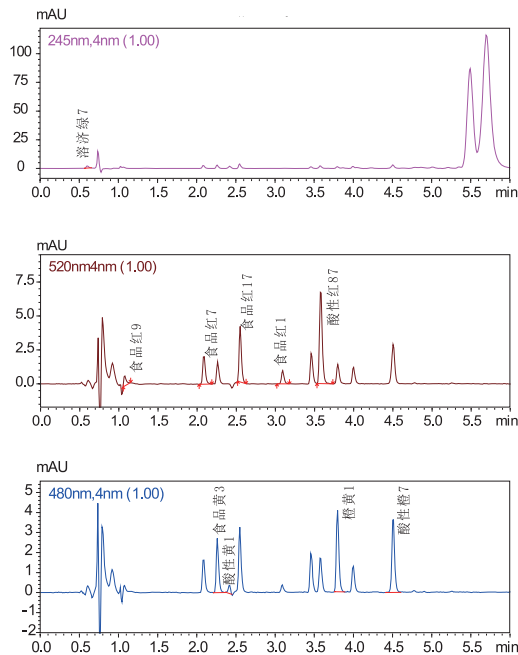


图 13 加标 0.2 mg/kg 着色剂的口红样品

表 5 加标样的回收率结果 (n=3)

No.	样品名称	保留时间	样品浓度(mg/kg)	加标样实测浓度	回收率 (%)	RSD%
1	溶剂绿7	0.603	ND*	0.1430	71.6	3.6
2	食品红9	1.079	ND	0.1280	64.0	4.9
3	食品红7	2.049	ND	0.1810	90.6	3.2
4	食品黄3	2.231	ND	0.2410	120.5	2.7
5	酸性黄1	2.383	ND	0.2370	118.6	3.4
6	食品红17	2.526	ND	0.2410	120.5	2.5
7	食品红1	3.061	ND	0.2250	112.9	4.8
8	酸性红87	3.552	ND	0.2220	111.2	2.9
9	橙黄I	3.776	ND	0.2300	115.0	3.5
10	酸性橙7	4.480	0.031	0.2520	110.8	2.6

\*ND 为未检测到

## 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定化妆品样品中的 10 种着色剂的检测方法。本方法线性相关系数均大于 0.9994；不同浓度的精密度的实验结果表明：保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.09~0.88% 和 0.05 ~ 3.24% 之间，仪器精密度的良好。10 种物质的检出限和定量限分别介于 0.0051~0.0606 mg/L 和 0.0205~0.2423 mg/L 之间；样品加标回收率在 64.0 ~120.5% 之间。该方法具有分析速度快、重复性好、灵敏高的特点，适合口红样品中溶剂绿 7、食品红 9、食品红 7、食品黄 3、酸性黄 1、食品红 17、食品红 1、酸性红 87、橙黄 I 和酸性橙 7 的检测。

图 14 化合物列表

化合物中文名	化合物英文名	CAS号
溶剂绿 7	Solvent Green 7	6358-69-6
食品红 9	Acid Red 27	915-67-3
食品红 7	Carmine	1390-65-4
食品黄 3	Food Yellow 3	2783-94-0
酸性黄 1	Naphthol Yellow S	846-70-8
食品红 17	Allura Red AC	25956-17-6
食品红 1	Ponceau SX	4548-53-2
酸性红 87	Acid Red 87	548-26-5
橙黄 I	Orange I	523-44-4
酸性橙 7	Acid Orange 7	633-96-5