

防晒类化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的高效液相色谱测定法

王志鹏¹, 戚燕², 吴松², 王玉华¹

1. 内蒙古医学院药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110 2. 中国医学科学院药物研究所

摘要 目的 建立防晒类化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的高效液相色谱(HPLC)测定法。方法 样品用甲醇超声提取,以甲醇-水(体积比为 88:12)为流动相,采用 Inersil C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流量为 1 ml/min,检测波长为 356 nm。结果 在 1~100 mg/L 的线性范围内,所得到的含不同空白基质(防晒霜、防晒乳和防晒露)的二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的回归方程均呈良好的线性关系, $r > 0.999$ 。该方法的检出限 0.05 mg/L,回收率为 97.2%~101.5%, RSD 为 0.68%~2.61%。结论 该方法的样品前处理操作简单,分离速度快,回收率高,重现性好,具有较高的准确度和精密度的,适用于化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的分析测定。

关键词 化妆品 防晒剂 色谱法,高效液相 二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯

中图分类号 D657.7 文献标志码 A 文章编号 1001-5914(2011)02-0160-03

Determination of Diethylamino Hydroxybenzoylhexyl Benzoate in Sunblock Cosmetics by RP-High Performance Liquid Chromatography WANG Zhi-peng, QI Yan, WU Song, et al. School of Pharmaceutical Science, Inner Mongolia Medical College, Huhhot, Inner Mongolia 010110, China

Corresponding author: WANG Yu-hua, E-mail: Yuhuaawang59@163.com

Abstract **Objective** To establish a high performance liquid chromatographic (HPLC) method for the determination of diethylamino hydroxybenzoylhexyl benzoate. **Methods** The cosmetics samples were extracted with methanol. The analyses were separated with the mobile phase of Methanol:Water=88:12 (V:V) at the flow rate of 1.0 ml/min and determined at the wavelength of 356 nm. **Results** The linear range of the method was 1.0~100.0 mg/L. The lowest detected limit was 0.05 mg/L. The relative recovery rates of high and moderate concentration were 98.6%~103.1% and 99.9%~105.0%, and the absolute recovery rates were 97.2%~101.4% and 99.2%~101.5%, respectively. **Conclusion** This method is simple, rapid, accurate and applicable to the determination of diethylamino hydroxybenzoylhexyl benzoate in cosmetics.

Key words Cosmetics; Sunscreen agents; Chromatography, high performance liquid; Diethylamino hydroxybenzoylhexyl benzoate

二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯(diethylamino hydroxybenzoylhexyl benzoate)是德国 BASF 公司开发出的一种新的 UVA (长波紫外线) 吸收剂,其中 UVA 包含 UVA1 (340~400

nm) 和 UVA2 (320~340 nm) 两个波段^[1]。二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的紫外线吸收波段和传统的丁基甲氧基二苯甲酰甲烷相近,但是更侧重于 UVA1 波段(340~400 nm)的防护,而且光化学稳定性好,与其他油脂的复配性佳,可作为防晒剂在化妆品中被广泛应用。限制其使用的原因包括以酒精为载体,易沾染衣物,并有一定的副反应^[2]。目前,美国食品和药物管理局(FDA)、

基金项目 卫生部行业科研专项项目(200802038 200902008)

作者简介 王志鹏(1984-),男,硕士研究生,从事药物分析研究。

通讯作者 王玉华, E-mail: Yuhuaawang59@163.com

境,2006,34(1):61-64.

[10] 中国环境与发展国际合作委员会. 中国农村发展中的能源、环境及适应气候变化问题[R]. 国合会政策研究报告,2009:3-6.

[11] Michael J, Atari G, Boman J. Black carbon and total carbon measurements at urban and rural sites in Kenya, East Africa [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 1149-1154.

[12] Moloi K, Chimidza S, Selin LE, et al. Black carbon, mass and elemental measurements of airborne particles in the village of Serowe, Botswana [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 2447-2457.

[13] ASTM D6670. Standard practice for full-scale chamber determination of volatile organic emission from indoor materials/products: American society of testing and materials[S]. Philadelphia, ASTM D6670.

[14] ISO 16000-16009. Indoor air Part 9: determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - emission test chamber method: International standard organization[S].

[15] 吴兑, 毛节泰, 邓雪娇, 等. 珠江三角洲黑碳气溶胶及其辐射特性的

观测研究[J]. 中国科学(D 辑: 地球科学), 2009, 39(11): 1542-1553.

[16] 丁萌萌, 李增和, 邓高峰, 等. 空气净化器检测用环境试验舱研制及性能评价[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1385-1387.

[17] 史黎薇. 空气净化器的分类及其净化效率的比较[J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(4): 240-241.

[18] 鹿院卫, 马重芳, 王伟, 等. 几种光催化空气净化器的性能测试分析[J]. 北京工业大学学报, 2005, 31(1): 58-60.

[19] 陈烈贤, 吴亚西. 空气净化器性能试验方法的探讨[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(4): 233-236.

[20] 宋瑞金, 吴俊华, 赵欣. 被动式室内空气净化产品功能的评价指标探讨[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(3): 260-261.

[21] GB/T 18801-2002. 中华人民共和国国家标准空气净化器[S].

[22] 聂雪丽, 石琨, 陈玉华. 高效空气过滤器检测结果的探讨[J]. 轻工机械, 2006, 24(2): 168-170.

(收稿日期: 2010-09-15 修回日期: 2010-11-08)

(本文编辑: 黄丽媛)

欧盟经济委员会 (EEC) 和我国卫生部规定其在化妆品中的最大添加限量 (质量分数) 为 10%^[2,3]。关于化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯测定的研究在国内较为少见, 国外有关的方法包括高效薄层色谱法^[4]及高效液相色谱法^[5]。Baumgartner 等^[4]采用高效薄层色谱法 (high performance thin layer chromatography, HPTLC) - 生物自发光联用技术, 通过光照辐射对费希尔弧菌 (*Vibrio fischeri*) 的影响来测定紫外吸收剂的含量。De Orsi 等^[5]采用甲醇-1%乙酸 (体积比为 70:30) 或二甲基乙酰胺-异丙醇 (体积比为 1:1) 对化妆品进行超声提取, 再采用高效液相色谱法测定二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯含量。但上述方法操作繁琐, 干扰因素较多, 为满足国内对化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的检测需要, 笔者对样品前处理和高效液相色谱法进行了进一步的优化, 使其能满足不同基质化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的测定, 并采用此方法对市场中的 14 种防晒类产品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的含量进行测定。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 Alltech 型高效液相色谱仪 (配自动进样器; 0.45 μm 针筒式滤膜过滤器, 天津市津腾实验设备有限公司), XW-80A 型微型涡旋混合仪 (上海沪西分析仪器厂有限公司), KQ2200DB 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), Anke TGL-16C 型高速离心机 (上海安亭科学仪器厂)。

甲醇 (色谱纯, 德国 Merck 公司), 实验用水均为双蒸水。二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯 (纯度为 99.81%, 德国 BASF 公司)。

二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯标准储备溶液的配制: 准确称取二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯 10.0 mg, 用甲醇溶解并定容后置于 10 ml 棕色容量瓶中, 摇匀, 配成质量浓度为 1.0 g/L 的标准储备溶液。

1.2 色谱条件 Inertsil ODS-3 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm , 日本 GLSciences 公司), 流量为 1.0 ml/min, 进样体积为 20 μL , 检测波长为 356 nm, 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相体系为甲醇-水 (体积比为 88:12)。

三种空白基质与二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯标准溶液的色谱图见图 1。

1.3 标准曲线的绘制 分别移取适量二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯标准储备溶液于容量瓶中, 用甲醇稀释, 摇匀, 得到浓度分别为 1.0、5.0、10.0、30.0、50.0、80.0 和 100.0 mg/L 的二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯标准系列溶液。

由于化妆品基质复杂, 需要考察基质的影响。精密称取 3 种空白基质 (防晒霜、防晒乳和防晒露) 样品 0.1 g, 分别置于 20 ml 离心管中, 各加入二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯标准系列储备液 1 ml 及甲醇 19 ml。按照样品预处理方法, 精密量取上清液 1 ml 于 10 ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 过 0.45 μm 滤膜, 以滤液作为系列基质标准曲线溶液。此时溶液中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的浓度分别为 1.0、5.0、10.0、30.0、50.0、80.0 和 100.0 mg/L。

以浓度 (x) 对峰面积 (y) 绘制标准曲线。以保留时间进行定性, 以峰面积进行定量。

1.4 样品预处理 精密称取样品 0.1 g 于 20 ml 具塞刻度管中, 加入甲醇至刻度, 涡旋 3 min, 超声提取 30 min, 高速离心, 精密

量取上清液 1 ml 于 10 ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 过 0.45 μm 滤膜, 滤液作为待测样品溶液。

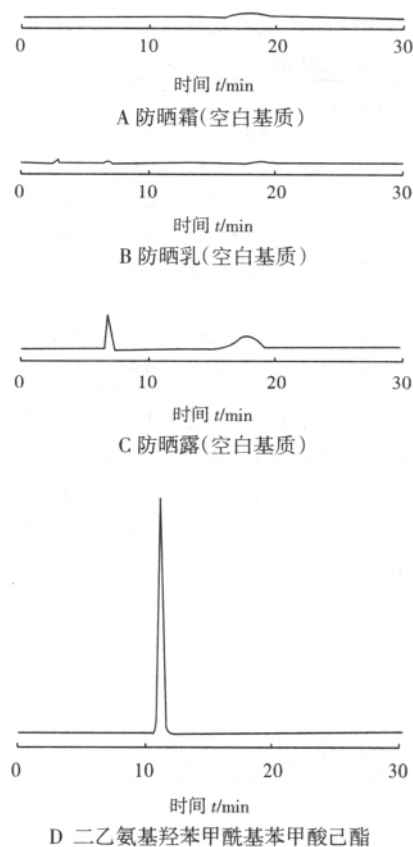


图 1 三种空白基质与二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯标准溶液的色谱图

1.5 统计学方法 试验结果采用 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用 SPSS 10.0 软件进行统计分析。

2 结果和讨论

2.1 线性范围、回归方程及检出限和定量下限 以 3 倍信噪比计算检出限, 以 10 倍信噪比计算定量下限。含不同空白基质的二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的线性范围、回归方程、相关系数及检出限和定量下限见表 1。

表 1 不同空白基质中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯高效液相色谱法的线性范围、回归方程、相关系数及检出限

空白基质	线性范围 (mg/L)	回归方程	相关系数	检出限 (mg/L)	定量下限 (mg/L)
无	1~100	$y=37\ 433x+42\ 365$	0.999 2	0.045	0.15
防晒霜	1~100	$y=38\ 538x+8\ 602.8$	0.999 9	0.05	0.20
防晒乳	1~100	$y=37\ 737x+29\ 216$	0.999 3	0.05	0.15
防晒露	1~100	$y=39\ 660x-1\ 883.5$	0.999 8	0.05	0.15

表 1 可见, 在 1~100 mg/L 的线性范围内, 所得到的含不同空白基质的二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的回归方程均呈良好的线性关系, $r>0.999$ 。该方法的检出限为 0.045~0.05 mg/L, 检测下限为 0.15~0.20 mg/L。

2.2 加标回收率试验 在设定色谱条件下, 向 3 种空白基质 (防晒霜、防晒乳和防晒露) 中分别加入高 (80 $\mu\text{g/ml}$)、低 (50

μg/ml) 两种浓度的标准溶液,按上述样品预处理的方法处理样品,将峰面积值分别代入标准曲线和基质标准曲线,计算提取回收率和方法回收率,结果见表 2。

表 2 各空白基质中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯

空白基质	加标值 (μg/ml)	HPLC 法的加标回收率试验结果 (n=6)			
		提取回收率试验		方法回收率试验	
		回收率 ($\bar{x} \pm s$, %)	RSD (%)	回收率 ($\bar{x} \pm s$, %)	RSD (%)
防晒霜	50	98.6±2.62	2.66	97.2±2.53	2.61
	80	101.6±1.53	1.50	99.4±1.48	1.48
防晒乳	50	101.8±1.36	1.33	101.4±1.34	1.32
	80	99.9±1.21	1.21	99.2±1.19	1.20
防晒露	50	103.1±2.20	2.13	100.4±2.10	2.09
	80	105.0±0.72	0.68	101.5±0.69	0.68

表 2 可见,各空白基质中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯提取方法的回收率为 98.6%~105.0%,RSD 为 0.68%~2.66%;测定方法的回收率为 97.2%~101.5%,RSD 为 0.68%~2.61%。

2.3 样品的测定 某化妆品样品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的色谱图见图 2。

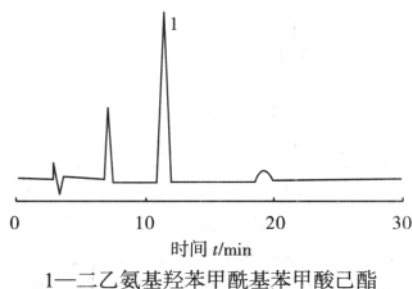


图 2 某化妆品样品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的色谱图

利用本法对市售 14 种防晒化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯含量进行测定,结果显示,有 2 种防晒化妆品检出二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯,但含量均小于 10%,其余 12 种防晒化妆品均未检出二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯,结果令人满意。

3 小结

由于化妆品成分较为复杂,本次实验选用防晒霜、防晒乳和防晒露作为 3 种不同形态的空白基质来考察基质效应对检测结果的影响。结果表明,该方法对二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的提取效率高,基质效应小,提取和方法回收率的结果无明显的差异。

本研究采用甲醇超声提取后,以 RP-HPLC 方法测定防晒类化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的含量,样品前处理操作简单,分离速度快,回收率高,重现性好,适用于化妆品中二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯的检测。

参考文献:

- [1] Gonzalez H, Tarras-Wahlberg N, Stromdahl B, et al. Photostability of commercial sunscreens upon sun exposure and irradiation by ultraviolet lamps[J]. BMC Dermatology, 2007, 27: 1.
- [2] 袁李梅, 邓丹琪. 防晒剂的特性及应用[J]. 皮肤病与性病, 2009, 31(2): 20-23.
- [3] 中华人民共和国卫生部法制与监督司. 化妆品卫生规范[R]. 2007.
- [4] Baumgartner V, Hohl C, Hauri U. Bioactivity-based analysis of sunscreens using the luminescent bacteria *Vibrio fischeri* [J]. Journal of Planar Chromatography Modern TLC, 2009, 22: 19-23.
- [5] De Orsi D, Giannini G, Gagliardi L, et al. Simple extraction and HPLC determination of UV-A and UV-B filters in sunscreen products [J]. Chromatographia, 2006, 64: 509-515.

(收稿日期 2010-11-26 修回日期 2010-12-30)

(本文编辑 韩威)

欢迎订阅 2011 年《环境与健康杂志》

《环境与健康杂志》是由卫生部主管,中华预防医学会和天津市疾病预防控制中心联合主办的国内唯一环境卫生学专业刊物,入选中文核心期刊、中国科技论文核心期刊、生物医学核心期刊,被国内外多种数据库收录。主要报道环境与健康、环境因素及其演变对人群健康影响的科学研究新理论、新成果、新技术和新方法等。主要读者对象为环境卫生学、环境医学、环境科学、生命科学、环境保护及相关预防医学专业工作者,各大专院校预防医学、环境科学和生命科学专业的师生等。2011 年,本刊继续秉承以预防医学与环境科学相结合,紧密围绕党和国家的卫生工作方针,全方位促进全国各地环境与健康工作水平提高的报道宗旨,为我国环境与健康事业的发展服务。本刊为月刊,大 16 开本,96 页,每期定价 12 元,全年定价 144 元,国内外公开发行,全国各地邮局均可订阅,也可直接向编辑部订阅,地址:天津市河东区华龙道 76 号,邮编:300011,电话:(022)24333576,(022)24333577,邮发代号:6-221。

本刊编辑部