

高效液相色谱法快速测定化妆品中的羟基喹啉

黄雄风 刘绿叶 金燕 许群
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

禹重科技® ÜZONGLAB

关键词

羟基喹啉 高效液相色谱法 化妆品

引言

羟基喹啉 (hydroxyquinoline) 常用作沉淀和分离金属离子的沉淀剂和萃取剂, 以及用于制造染料、农药及医药中间体, 其结构式见图 1¹。在化妆品中羟基喹啉常用作过氧化氢的稳定剂, 但因其具有一定的毒性, 目前欧盟 EEC 和我国《化妆品卫生规范》均规定羟基喹啉在淋洗类护发产品中限用质量分数为 0.3%, 在非淋洗类护发产品中限用质量分数为 0.03%²⁻³。因此, 建立一种快速、灵敏测定化妆品中的羟基喹啉是十分必要的。

目前检测羟基喹啉的方法主要有 HPLC 法^{1,4-7}、TLC 法⁸、分光光度法⁹和伏安法¹⁰等, 其中 TLC 法和伏安法较复杂, 分光光度法误差较大, HPLC 是常用的一种方法。本文拟通过优化实验条件, 建立一种快速、准确测定化妆品中 8-羟基喹啉的方法。

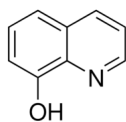


图 1.8- 羟基喹啉的结构式

仪器

Thermo Scientific™ Dionex™ UltiMate™ 3000RS 四元系统, 包括:

- LPG-3400RS 四元分析泵 (具备溶剂脱气功能)
- WPS-3000RS 自动进样器 (配置 100 μL 定量环)
- TCC-3000RS 柱温箱 (具备控温功能)



- DAD-3000RS (检测池体积 SST 2.5 μL)

Thermo Scientific Chromeleon 色谱系统控制软件, 版本 6.80 或以上

试剂与标准品

去离子水, 18.2 MΩ-cm (Thermo Scientific GenPure Pro UV-TOC, P/N 50131948)

甲醇 (CH₃CN), HPLC 级 (Fisher Chemical, P/N AC610010040)

十二烷基磺酸钠, 电子纯, 含量 99% (香港迪韵科技有限公司)

8-羟基喹啉, 纯度 99.5% (上海安谱科学仪器有限公司)

标准溶液的制备

标准储备液 1

准确称取 0.01 g 8-羟基喹啉标准品于 10 mL 容量瓶中, 并用甲醇定容至 10 mL, 得到浓度为 1000 mg/L 的标准储备液 1。

标准工作溶液

将标准储备液 1 用甲醇进行逐级稀释, 得到浓度为 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 200 mg/L 的标准溶液, 用于标线的建立。

样品前处理

样品

分别称取两种不同的化妆品试样 0.1 g, 用甲醇定容至 5 mL, 摇匀, 超声提取 20 min, 转移至离心管中, 在 5000 r/min 速度离心 10 min, 用孔径为 0.45 μm 的滤膜 (Thermo Scientific™ Target2™ Nylon Syringe Filters, 0.45 μm , 30 mm, P/N F2500-1) 过滤后直接进样。

样品加标

称取两个同种化妆品试样 0.1 g, 分别加入 0.5 mL 浓度为 5 mg/L 和 100 mg/L 的 8-羟基喹啉标准品, 用甲醇定容至

5 mL, 按照样品前处理步骤与样品同步处理, 样品中的理论加标浓度分别为 0.5 mg/L 和 10 mg/L。

色谱条件

色谱柱: Acclaim 120, C18, 2.2 μm (3.0 \times 50 mm) (P/N 071605)

流动相: 甲醇 +0.01 M 磷酸二氢钾 (含 0.01M 十二烷基磺酸钠, pH2.25) =60+40 (体积比)

进样体积: 1 μL

流速: 0.35 mL/min

柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$

检测: 紫外吸收波长, λ 253 nm

结果与讨论

为使目标化合物获得较好的信号, 本文对其进行了光谱扫描, 见图 2。由图 2 可以看出, 8-羟基喹啉在 253 nm 左右具有最大的紫外吸收。因此, 采用 253 nm 作为检测波长。

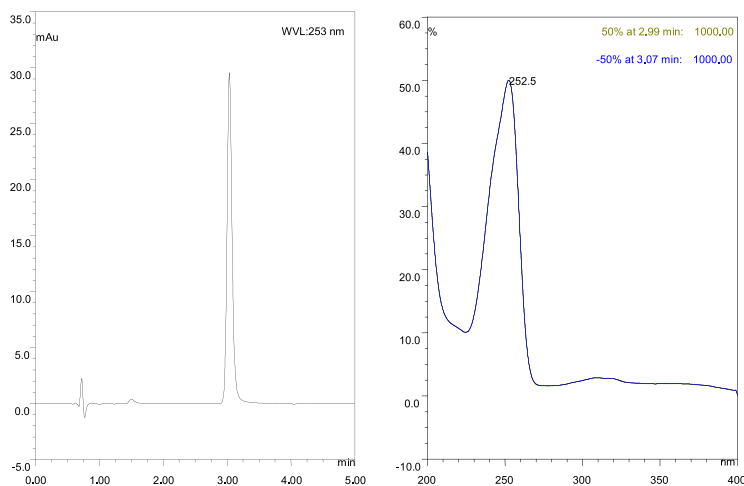


图 2. 8-羟基喹啉的标样谱图 (5 ppm) 及其光谱图

方法的重现性、线性范围和检出限

为考察方法的重现性, 通过连续进样 7 次浓度为 10 mg/L 的标准溶液, 得到 8-羟基喹啉的保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别是 0.059% 和 1.32%, 见图 3。在所述的色谱条件下, 8-羟基喹啉在 0.05-200 mg/L 范围内具有良好的线性, 得到的标准曲线方程为 $A = 0.3723c - 0.2377$ 。其中, c 代 8-羟基喹啉的浓度 (mg/L), A 代表 8-羟基喹啉所对应的峰面积。线性相关系数 $R^2 = 0.9997$ 。分别以 $S/N = 3$ 和 $S/N = 10$ 作为检出限 (LOD) 和定量线 (LOQ), 得到其 LOD 为 13 $\mu\text{g/L}$, LOQ 为 44 $\mu\text{g/L}$ 。

样品分析

为考察方法的可靠性, 本文对实际样品进行了 0.5 mg/L 和 10 mg/L 两个浓度的加标, 得到的回收率分别为 94% 和 101%, 说明该方法具有良好的回收率, 适用于化妆品中 8-羟基喹啉的测定, 见图 4。

为考察 8-羟基喹啉在化妆品中的使用情况, 本文对两种不同的化妆品进行测试, 见图 5。由图 5 可以看出, 8-羟基喹啉在所测试的两个化妆品中均未检出, 符合我国《化妆品卫生规范》。

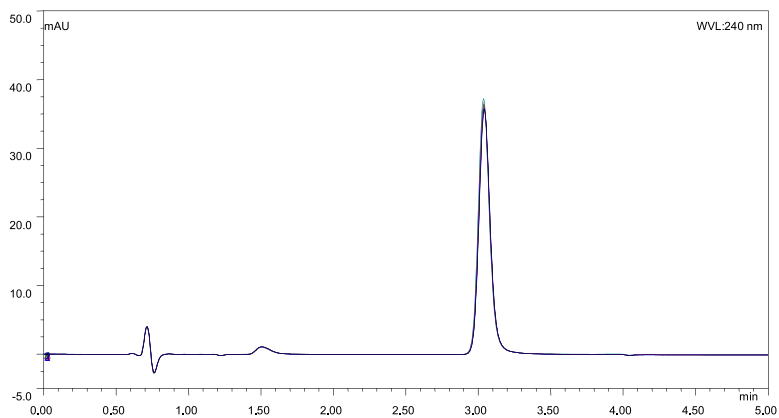


图 3. 连续进样 7 针 8-羟基喹啉标准品的重叠色谱图 (n=7, 浓度为 10 mg/L)

样品分析

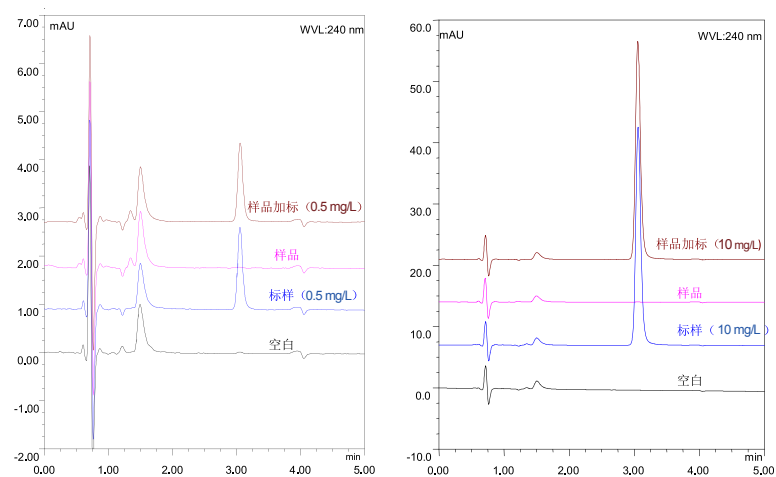


图 4. 空白、标样、样品加标 (加标浓度: 0.5 mg/L (左) 和 10 mg/L (右)) 的色谱图

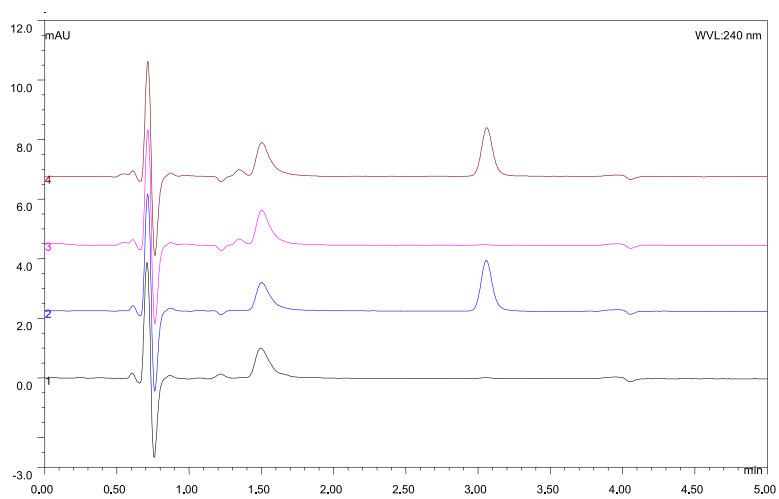


图 5. 空白、标样 (0.5 mg/L) 和样品的谱图

结论

本文通过高效液相色谱-紫外检测法建立了一种快速、准确测定化妆品中8-羟基喹啉的方法，为控制化妆品等行业中8-羟基喹啉的使用提供了技术支持。

参考文献

1. Agbaba D, Mihajlovic A, Beljhanski P, et al. Determination of 8-hydroxyquinoline sulfate in tuberculin solutions by planar and high performance liquid chromatography. *Chromatographia*, 1997, 45, 145-148.
2. Department for business enterprise & regulatory reform. URN 08/689 consolidation of the existing regulations and implementation of 3 technical directives amending directive 76/768/EEC on the safety of cosmetics products. London: Consumer and Completion Policy Directorate, 2008.
3. 中华人民共和国卫生部. 化妆品卫生规范, 北京: 军事医学科学出版社, 2007.
4. Kenji Miura, Hiroshi Nakamura, Hiroshi Tanaka, et al. Fluorescence detection of 8-hydroxyquinoline and some of its halogenated derivatives using post-column derivation in high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, 1981, 210, 536-539.
5. 张培志, 吴军, 刘继东. 高效液相色谱法分离8-羟基喹啉和8-羟基喹啉铜, *分析化学*, 2003, 31, 1150
6. Aleksandar Mihajlovic, Danica Agbaba, Dobrila Zivanov-Stakic, et al. High-performance liquid chromatographic assay of 9-hydroxyquinoline sulfate and its stability in immunobiological preparations, *Journal of Chromatography A*, 1998, 798, 173-177.
7. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2111-2008 化妆品中8-羟基喹啉及其硫酸盐的测定方法, 北京: 中国标准出版社, 2008.
8. De Kruijf N, Rijf M A, Pranoto-Soetardhi L A, et al. Determination of preservatives in cosmetics products: 1. Thin-layer chromatographic procedure for the identification of preservatives in cosmetics products, *Journal of Chromatography A*, 1987, 410, 395-411.
9. Josephand J A, Sezkers L. Determination of 8-hydroxyquinoline with N,2,6-trichloro-p-benzoquinoneimine, *Talanta*, 1976, 23, 558-559.
10. Guo Sujuan, Wu Xianli, Zhou Jian, et al. MWNT/Nafion composite modified glassy carbon electrode as the voltammetric sensor for sensitive determination of 8-hydroxyquinoline in cosmetic, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 655, 45-49.

禹重科技® UZONGLAB

成分分析仪器 | 表面测试仪器 | 样品前处理仪器

上海市闵行区春申路2525号芭洛商务大楼
电话: 021-8039 4499 传真: 021-5433 0867
上海|北京|沈阳|太原|长沙|广州|成都|青岛|香港
全国销售和售后服务电话: 400-808-4598

邮编: 201104, China
邮箱: shanghai@uzong.cn

更多信息请访问: www.uzong.cn

ThermoFisher
SCIENTIFIC



了解我们



微信公众号