

化粧品中防腐劑之檢驗方法(五)

Method of Test for Preservatives in Cosmetics (5)

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於化粧品中benzyl alcohol、phenol、phenoxyethanol、phenoxyisopropanol、chlorphenesin、dichlorobenzyl alcohol、*p*-chloro-*m*-cresol、*o*-phenylphenol、*o*-cymen-5-ol、chloroxyleneol、chlorophene、triclosan、triclocarban及bromochlorophene等14項防腐劑成分之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經萃取後，以高效液相層析儀(high performance liquid chromatograph, HPLC)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 高效液相層析儀：
 - 2.1.1.1. 檢出器：光二極體陣列檢出器(photodiode array detector)。
 - 2.1.1.2. 層析管：ACQUITY UPLC® BEH Shield RP18，1.7 μm，內徑3 mm × 50 mm，或同級品。
 - 2.1.2. 超音波振盪器(Ultrasonicator)。
 - 2.2. 試藥：甲醇、乙腈、異丙醇及甲酸均採用液相層析級；去離子水(比電阻於25℃可達18 MΩ·cm以上)；benzyl alcohol、phenol、phenoxyethanol、phenoxyisopropanol、chlorphenesin、dichlorobenzyl alcohol、*p*-chloro-*m*-cresol、*o*-phenylphenol、*o*-cymen-5-ol、chloroxyleneol、chlorophene、triclosan、triclocarban及bromochlorophene對照用標準品。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 容量瓶：10 mL及20 mL。
 - 2.3.2. 濾膜：孔徑0.45 μm，Nylon材質。
 - 2.4. 移動相溶液之調製：
 - 2.4.1. 移動相溶液A：
取甲酸1 mL，加去離子水使成1000 mL，以濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液A。
 - 2.4.2. 移動相溶液B：異丙醇。
 - 2.4.3. 移動相溶液C：乙腈。
 - 2.5. 標準溶液之配製：
取benzyl alcohol等14項對照用標準品各約10 mg，精確稱定，分

別以甲醇溶解並定容至10 mL，作為標準原液，冷藏貯存。臨用時取適量各標準原液混合，以甲醇稀釋，供作標準溶液，各標準溶液之濃度範圍如附表一。

2.6. 檢液之調製：

將檢體混勻，取約1 g，精確稱定，加入甲醇10 mL，以超音波振盪30分鐘，再以甲醇定容至20 mL，經濾膜過濾後，供作檢液。

2.7. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各3 μ L，分別注入高效液相層析儀中，依下列條件進行分析。就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及吸收圖譜比較鑑別之，並依下列計算式求出檢體中各防腐劑之含量(%)：

$$\text{檢體中各防腐劑之含量(\%)} = \frac{C \times V}{M} \times 10^{-4}$$

C：由標準曲線求得檢液中各防腐劑之濃度(μ g/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

高效液相層析測定條件：

光二極體陣列檢出器：定量波長如下表

分析物	定量波長 (nm)
benzyl alcohol、phenoxyethanol	260
phenol、phenoxyisopropanol、chlorphenesin、 dichlorobenzyl alcohol、 <i>p</i> -chloro- <i>m</i> -cresol、 <i>o</i> -phenylphenol、 <i>o</i> -cymen-5-ol、chloroxylonol、 chlorophene、triclosan、triclocarban、 bromochlorophene	280

層析管：ACQUITY UPLC® BEH Shield RP18，1.7 μ m，內徑3 mm $\times$ 50 mm。

層析管溫度：50°C。

移動相溶液：A液、B液與C液以下列條件，進行梯度分析

時間(min)	A (%)	B (%)	C (%)
0.0 $\rightarrow$ 0.5	93 $\rightarrow$ 93	3 $\rightarrow$ 0	4 $\rightarrow$ 7
0.5 $\rightarrow$ 2.0	93 $\rightarrow$ 93	0 $\rightarrow$ 0	7 $\rightarrow$ 7
2.0 $\rightarrow$ 16.5	93 $\rightarrow$ 76	0 $\rightarrow$ 19	7 $\rightarrow$ 5

16.5 → 25.5	76 → 40	19 → 20	5 → 40
25.5 → 27.0	40 → 10	20 → 20	40 → 70
27.0 → 28.0	10 → 10	20 → 20	70 → 70
28.0 → 29.0	10 → 93	20 → 3	70 → 4
29.0 → 30.0	93 → 93	3 → 3	4 → 4

移動相流速：1.2 mL/min。

注入量：3 μ L。

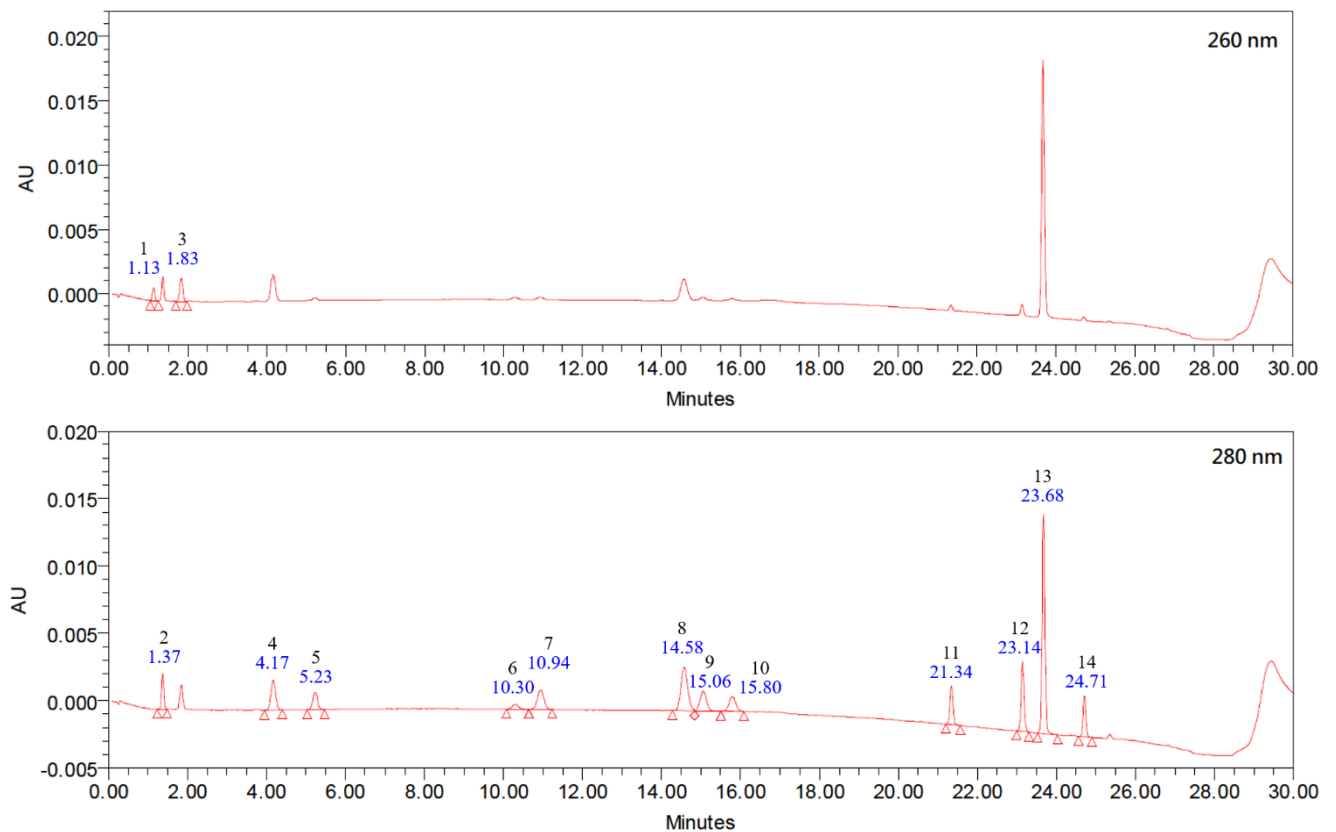
註：上述測定條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

- 附註：1. 本檢驗方法之定量極限，benzyl alcohol 為 0.02%，phenoxyisopropanol 為 0.008%，dichlorobenzyl alcohol 及 phenoxyethanol 均為 0.01%，phenol、chlorphenesin、*p*-chloro-*m*-cresol、*o*-phenylphenol、*o*-cymen-5-ol、chloroxylenol、chlorophene、triclosan、triclocarban 及 bromochlorophene 均為 0.002%。
2. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

參考文獻：

1. Cha, N. R., Lee, J. K., Jeong, H. J., Cho, J. C., Kim, M. J. and Lee, S. Y. 2012. Determination of 19 preservatives in various matrices by high-performance liquid chromatography. *Anal. Lett.* 45: 2148-2160.
2. Hauri, U., Lütolf, B., Wagmann, M. and Hohl, C. 2002. Determination of preservatives in finger paints with HPLC. *Mitt. Lebensm. Hyg.* 93: 447-458.
3. Lecce, R., Regazzoni, L., Mustazza, C., Incarnato, G., Porrà, R. and Panusa, A. 2016. Screening of preservatives by HPLC-PDA-ESI/MS: a focus on both allowed and recently forbidden compounds in the new EU cosmetics regulation. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 125: 260-269.
4. Long, W. J., Wu, H. L., Wang, T., Dong, M. Y. and Yu, R. Q. 2021. Interference-free analysis of multi-class preservatives in cosmetic products using alternating trilinear decomposition modeling of liquid chromatography diode array detection data. *Microchem. J.* 162: 105847.
5. Wu, T., Wang, C., Wang, X. and Ma, Q. 2008. Simultaneous determination of 21 preservatives in cosmetics by ultra performance liquid chromatography. *Int. J. Cosmet. Sci.* 30: 367-372.

參考層析圖譜



圖、14項防腐劑標準品之HPLC圖譜

1. benzyl alcohol ; 2. phenol ; 3. phenoxyethanol ; 4. phenoxyisopropanol ; 5. chlorphenesin ; 6. dichlorobenzyl alcohol ; 7. *p*-chloro-*m*-cresol ; 8. *o*-phenylphenol ; 9. *o*-cymen-5-ol ; 10. chloroxylenol ; 11. chlorophene ; 12. triclosan ; 13. triclocarban ; 14. bromochlorophene.

附表一、各防腐劑之線性濃度範圍

分析物	濃度範圍(μg/mL)
benzyl alcohol	10~200
phenol	1~50
phenoxyethanol	5~100
phenoxyisopropanol	4~200
chlorphenesin	1~50
dichlorobenzyl alcohol	5~100
<i>p</i> -chloro- <i>m</i> -cresol	1~50
<i>o</i> -phenylphenol	1~50
<i>o</i> -cymen-5-ol	1~50
chloroxylenol	1~50
chlorophene	1~50
triclosan	1~50
triclocarban	1~50
bromochlorophene	1~50