

附件

# 化妆品中 3-亚苄基樟脑等 22 种防晒剂的 检测方法

## Determination of 3-benzylidene camphor and other 21 kinds of sunscreens in cosmetics

### 1 范围

本方法规定了高效液相色谱法测定化妆品中3-亚苄基樟脑等22种防晒剂的含量。

本方法适用于水基类、凝胶类、膏霜乳液类、粉类和蜡基类等化妆品中3-亚苄基樟脑等22种防晒剂含量的测定。

本方法所包含的22种防晒剂名称、CAS号等信息见附录A。

### 2 方法提要

样品提取后，经高效液相色谱仪分离，二极管阵列检测器检测，采用保留时间和紫外光谱图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

本方法中各组分的检出限、定量下限及取样量为0.25g时的检出浓度和最低定量浓度见表1。

表1 22种组分的检出限、定量限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 (ng)	定量下 限 (ng)	检出浓 度 (%)	定量浓 度 (%)
1	3-亚苄基樟脑	1.9	6.3	0.02	0.06
2	4-甲基苄亚基樟脑	3.0	10	0.03	0.10

序号	组分名称	检出限 (ng)	定量下 限 (ng)	检出浓 度 (%)	定量浓 度 (%)
3	二苯酮-3	3.1	10	0.03	0.10
4	二苯酮-4或二苯酮-5 (以酸计)	3.5	12	0.04	0.12
5	亚苄基樟脑磺酸 (以酸计)	2.4	7.9	0.02	0.08
6	双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪	3.1	10	0.03	0.10
7	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	3.9	13	0.04	0.13
8	樟脑苯扎铵甲基硫酸盐	1.9	6.2	0.02	0.06
9	二乙氧羰基苯甲酰基苯甲酸己酯	6.3	21	0.06	0.21
10	二乙基己基丁酰胺基三嗪酮	0.6	2.1	0.01	0.03
11	甲酚曲唑三硅氧烷	1.8	6.0	0.02	0.06
12	二甲基PABA乙基己酯	2.4	8.0	0.03	0.09
13	甲氧基肉桂酸乙基己酯	2.5	8.3	0.03	0.09
14	水杨酸乙基己酯	7.2	24	0.07	0.24
15	乙基己基三嗪酮	1.4	4.6	0.02	0.06
16	胡莫柳酯	12	39	0.12	0.39
17	对甲氧基肉桂酸异戊酯	1.2	4.2	0.01	0.04
18	亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚	1.2	3.9	0.01	0.04
19	奥克立林 (以酸计)	5.9	20	0.06	0.20
20	苯基苯并咪唑磺酸 (以酸计)	2.2	7.4	0.02	0.07
21	对苯二亚甲基二樟脑磺酸 (以酸计)	2.8	9.3	0.03	0.09
22	苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠	0.6	1.5	0.01	0.03

### 3 试剂和材料

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 四氢呋喃，色谱纯。

3.3 高氯酸，优级纯。

3.4 乙酸铵，分析纯。

3.5 混合溶剂1: 甲醇+四氢呋喃+水+高氯酸 = 250 mL +450 mL +300 mL +0.25 mL。

3.6 0.02mol/L乙酸铵溶液: 称取乙酸铵 (3.4) 1.54g, 加水

1000mL溶解，用磷酸调pH至5.0。

3.7 混合溶剂2: 甲醇+四氢呋喃+0.02mol/L乙酸铵溶液(3.6)  
= 200 mL +300 mL +500 mL。

3.8 标准物质，参考附录A。

3.9 标准储备溶液：按表2称取各组分标准物质（精确到0.0001g）分别于10mL容量瓶中，按表2中所列溶剂定容。

3.10 混合标准储备溶液1：分别精密移取（3.9）前21种组分标准储备液各0.1mL 于同一10mL容量瓶中，用混合溶剂1(3.5)定容。

表2 22种组分标准储备溶液的配制

序号	组分名称	称样量 (g)	储备液定容溶剂
1	3-亚苄基樟脑	0.03	混合溶剂1 (3.5)
2	4-甲基苄亚基樟脑	0.05	混合溶剂1 (3.5)
3	二苯酮-3	0.1	混合溶剂1 (3.5)
4	二苯酮-4或二苯酮-5	0.06	混合溶剂1 (3.5)
5	亚苄基樟脑磺酸	0.07	混合溶剂1 (3.5)
6	双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪 <sup>[1]</sup>	0.1	四氢呋喃 (3.2)
7	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	0.06	四氢呋喃 (3.2)
8	樟脑苯扎铵甲基硫酸盐	0.07	混合溶剂 1 (3.5)
9	二乙氧羰基苯甲酰基苯甲酸己酯	0.1	混合溶剂 1 (3.5)
10	二乙基己基丁酰胺基三嗪酮	0.1	混合溶剂 1 (3.5)
11	甲酚曲唑三硅氧烷 <sup>[1]</sup>	0.15	四氢呋喃 (3.2)
12	二甲基PABA乙基己酯	0.1	混合溶剂1 (3.5)
13	甲氧基肉桂酸乙基己酯	0.1	四氢呋喃 (3.2)
14	水杨酸乙基己酯	0.06	四氢呋喃 (3.2)
15	乙基己基三嗪酮 <sup>[1]</sup>	0.05	四氢呋喃 (3.2)
16	胡莫柳酯	0.1	四氢呋喃 (3.2)
17	对甲氧基肉桂酸异戊酯	0.1	混合溶剂1 (3.5)
18	亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚 <sup>[1]</sup>	0.1	四氢呋喃 (3.2)
19	奥克利林	0.1	四氢呋喃 (3.2)
20	苯基苯并咪唑磺酸 <sup>[2]</sup>	0.1	混合溶剂 1 (3.5)
21	对苯二亚甲基二樟脑磺酸	0.05	混合溶剂 1 (3.5)
22	苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠 <sup>[3]</sup>	0.1	混合溶剂2 (3.7)

注: [1] 必要时, 分别精密移取各组分标准储备液0.1mL 于同一10mL容量瓶中, 用四氢呋喃(3.2)定容。

[2] 定容前, 预先加入10%NaOH溶液0.1mL使其溶解, 再定容。

[3] 定容前, 预先加入10%NaOH溶液0.5mL使其溶解, 再定容。

## 4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱仪, 二极管阵列检测器。

4.2 天平。

4.3 超声波清洗器。

4.4 离心机。

## 5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液的制备

5.1.1 3-亚苄基樟脑等21种组分混合标准系列溶液的制备  
精密量取不同体积的混合标准储备溶液(3.10)用混合溶剂1(3.5)稀释配制得混合标准系列溶液。

5.1.2 苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠标准系列溶液的制备  
精密量取不同体积的标准储备溶液用混合溶剂2(3.7)稀释配制得苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠混合标准系列溶液。

5.2 样品处理

5.2.1 3-亚苄基樟脑等21种组分检测样品处理

5.2.1.1 水基类、凝胶类、膏霜乳液类、粉类等样品: 称取样品0.25g(精确到0.0001g)于25mL具塞比色管中, 加入混合溶剂1(3.5)至刻度, 混匀, 超声30min。精密移取此溶液1mL,

于10mL具塞比色管中，再用混合溶液1（3.5）稀释至刻度，摇匀（必要时可离心），经0.45 $\mu$ m滤膜过滤，取滤液作为待测溶液。

必要时，用于双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪等4种组分（见表2 注[1]）检测的样品可按5.2.1.2提取。

5.2.1.2 蜡基类样品（唇膏、口红等）：称取样品0.25g（精确到0.0001g）于25mL具塞比色管中，加入四氢呋喃（3.2）至刻度，混匀，超声30min。精密移取此溶液1mL，于10mL具塞比色管中，再用四氢呋喃（3.2）稀释至刻度，摇匀（必要时可离心），经0.45 $\mu$ m滤膜过滤，取滤液作为待测溶液。

### 5.2.2 苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠检测样品处理

称取样品0.25g（精确到0.0001g）于25mL具塞比色管中，加入混合溶剂2（3.7）至刻度，混匀，超声30min。精密移取此溶液1mL，于10mL具塞比色管中，用混合溶液2（3.7）稀释至刻度，摇匀（必要时可离心），经0.45 $\mu$ m滤膜过滤，取滤液作为待测溶液。

## 5.3 参考色谱条件

色谱柱：C<sub>18</sub>柱（250mm×4.6mm×5 $\mu$ m），或等效色谱柱；

检测波长：311nm；

流速：1.0mL/min；

柱温：35℃；

进样量：10 $\mu$ L。

### 5.3.1 3-亚苄基樟脑等21种组分的参考流动相条件

流动相：溶液A：甲醇（3.1），溶液B：四氢呋喃（3.2），  
溶液C：水+高氯酸（3.3）= 300+0.25，梯度洗脱程序见表3。

表3 21种组分的流动相梯度洗脱程序

时间/min	V(流动相A)/%	V(流动相B)/%	V(流动相C)/%
0	18	2	80
4	6	25	69
8	25	45	30
16	25	45	30
20	20	40	40
22	45	50	5
25	50	45	5
28	18	2	80
40	18	2	80

### 5.3.2 苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠的参考流动相条件

流动相：溶液A：甲醇（3.1），溶液B：0.02 mol/L乙酸铵  
溶液（3.6），梯度洗脱程序见下表4。

表4 苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠的流动相梯度洗脱程序

时间/min	V(流动相A)/%	V(流动相B)/%
0	5	95
9	100	0
15	5	95

## 5.4测定

在“5.3”色谱条件下，选择对应的混合标准系列溶液及色谱  
条件进样，记录色谱图，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积  
为纵坐标，绘制标准曲线。

在“5.3”色谱条件下，根据样品类别，选择“5.2”项下的待测  
溶液与对应的色谱条件进样，记录色谱图，以保留时间和紫外光

谱图定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中各组分的  
质量浓度，按“6”计算样品各组分的含量。

## 6 分析结果的表述

### 6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times 10^{-4}}{m}$$

式中： $\omega$  —— 样品中各组分的质量分数，%；

$\rho$  —— 从标准曲线中得到待测各组分的质量浓度，  
mg/L；

$V$  —— 样品定容体积，mL；

$m$  —— 样品取样量，g。

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对值不得超  
过算术平均值的10%。

### 6.2 回收率和精密度

回收率为85%~115%，相对标准偏差小于7%（n=6）。

## 7 图谱

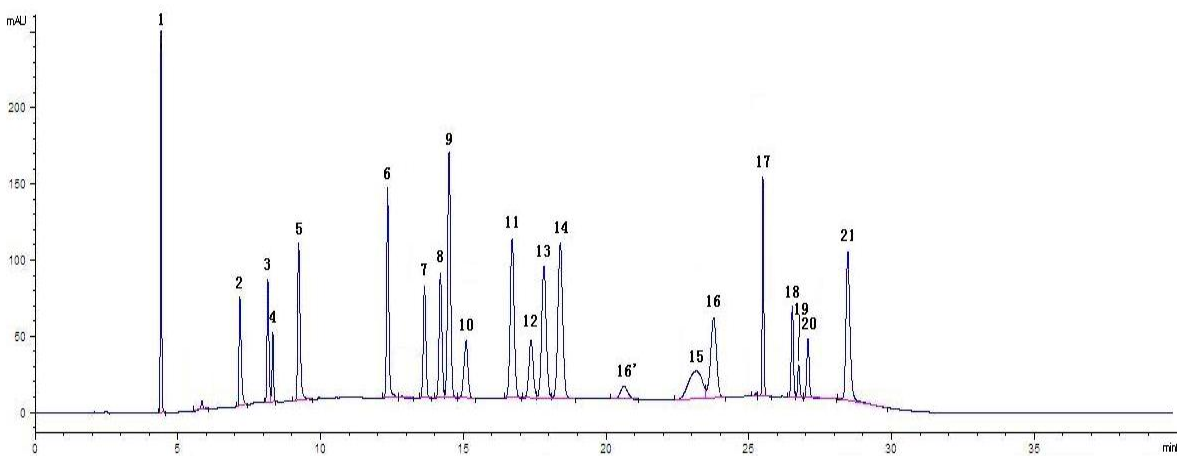


图1 3-亚苄基樟脑等21种组分混合标准溶液色谱图

1: 苯基苯并咪唑磺酸; 2: 对苯二亚甲基二樟脑磺酸; 3: 二苯酮-4或二苯酮-5; 4: 樟脑苯扎铵甲基硫酸盐; 5: 亚苄基樟脑磺酸; 6: 二苯酮-3; 7: 3-亚苄基樟脑; 8: 对甲氧基肉桂酸异戊酯; 9: 4-甲基苄亚基樟脑; 10: 二乙氨基羟苯甲酰基苯甲酸己酯; 11: 二甲基PABA乙基己酯; 12: 丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷; 13: 奥克立林; 14: 甲氧基肉桂酸乙基己酯; 16': 峰16的同分异构体; 15: 水杨酸乙基己酯; 16: 胡莫柳酯; 17: 二乙基己基丁酰胺基三嗪酮; 18: 乙基己基三嗪酮; 19: 甲酚曲唑三硅氧烷; 20: 亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚; 21: 双-乙基己氧苯酚甲氧苯基

三嗪

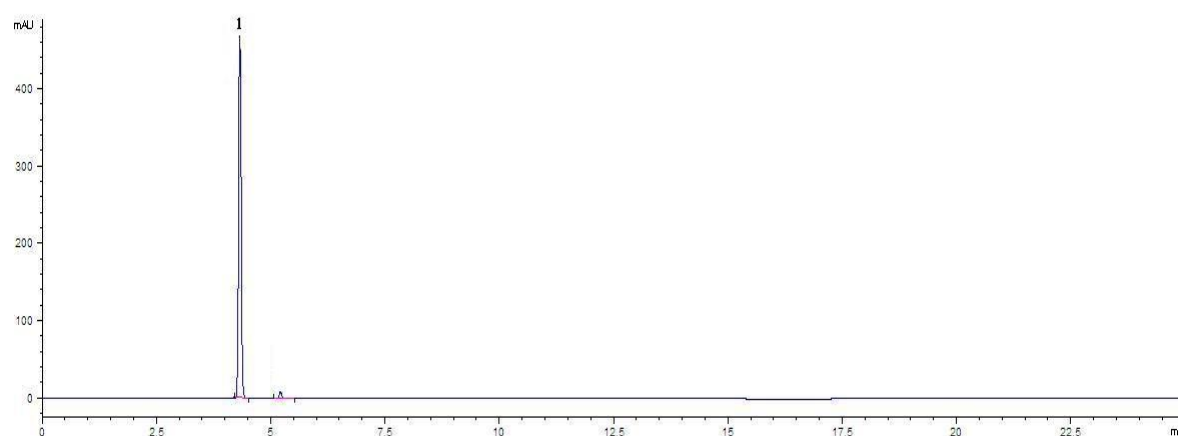


图2 苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠标准溶液色谱图

1: 苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠



## 附录A

### 3-亚苄基樟脑等22种组分信息

表A 3-亚苄基樟脑等22种组分信息

序号	中文名称	英文名称	INCI名称	CAS No	分子式	分子量	纯度
1	3-亚苄基樟脑	3-Benzylidene camphor	3-Benzylidene camphor	15087-24-8	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O	240.34	≥97%
2	4-甲基苄亚基樟脑	3-(4'-Methylbenzylidene)-dl- camphor	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	254.38	≥99%
3	二苯酮-3	Oxybenzone (INN)	Benzophenone-3	131-57-7	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	228.25	≥98%
4	二苯酮-4	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone	Benzophenone-4	4065-45-6	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S	308.31	≥99%
	二苯酮-5	-5-sulfonic acid and its sodium salt	Benzophenone-5	6628-37-1	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> S Na	330.29	≥99%
5	亚苄基樟脑磺酸及其盐 <sup>[1]</sup>	Alpha-(2-oxoborn-3-ylidene)-toluene-4-sulfonic acid and its salts	/	56039-58-8	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S	320.41	≥99%
6	双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪	2,2'-(6-(4-Methoxyphenyl)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)bis(5-((2-ethylhexyl)oxy)phenol)	Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	187393-00-6	C <sub>38</sub> H <sub>49</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	627.82	≥98%
7	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	1-(4-Tert-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl) propane-1,3-dione	Butyl methoxydibenzoylmethane	70356-09-1	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	310.40	≥98%
8	樟脑苯扎铵甲基硫酸盐	N,N,N-trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidene methyl) anilinium methyl sulfate	Camphor benzalkonium methosulfate	52793-97-2	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>5</sub> S	409.50	≥99%
9	二乙氨基苯甲酰基苯甲酸己酯	Benzoic acid, 2-(4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl) -,hexyl ester	Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	302776-68-7	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> NO <sub>4</sub>	397.51	≥99%
10	二乙基己基丁酰胺基三嗪酮	Benzoic acid, 4,4'-(((6-(((1,1-dimethylethyl)amino) carbonyl)phenyl)amino) 1,3,5-triazine-2,4-diyl)diimino)bis-, bis-(2-ethylhexyl) ester	Diethylhexyl butamido triazone	154702-15-5	C <sub>44</sub> H <sub>59</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub>	766.00	≥97%
11	苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠	Disodium salt of 2,2'-bis-(1,4-phenylene)1H-benzimidazole-4,6-disulfonic acid	Disodium phenyl dibenzimidazole tetrasulfonate	180898-37-7	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	676.57	≥96%

序号	中文名称	英文名称	INCI名称	CAS No	分子式	分子量	纯度
12	甲酚曲唑三硅氧烷	Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)-disiloxanyl)propyl	Drometrizole trisiloxane	155633-54-8	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	501.85	≥99%
13	二甲基PABA乙基己酯	4-Dimethyl amino benzoate of ethyl-2-hexyl	Ethylhexyl dimethyl PABA	21245-02-3	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	277.41	≥99%
14	甲氧基肉桂酸乙基己酯	2-Ethylhexyl 4-methoxycinnamate	Ethylhexyl methoxycinnamate	5466-77-3	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	290.41	≥98%
15	水杨酸乙基己酯	2-Ethylhexyl salicylate	Ethylhexyl salicylate	118-60-5	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	250.34	≥99%
16	乙基己基三嗪酮	2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine-2'-oxy)-1,3,5-triazine	Ethylhexyl triazone	88122-99-0	C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	823.10	≥99%
17	胡莫柳酯	Homosalate (INN)	Homosalate	118-56-9	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	262.35	≥99%
18	对甲氧基肉桂酸异戊酯	Isopentyl-4-methoxycinnamate	Isoamyl p-methoxycinnamate	71617-10-2	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	248.32	≥99%
19	亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚	2,2'-Methylene-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenol)	Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol	103597-45-1	C <sub>41</sub> H <sub>50</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	658.9	≥98%
20	奥克立林	2-Cyano-3,3-diphenyl acrylic acid, 2-ethylhexyl ester	Octocrylene	6197-30-4	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	361.49	≥98%
21	苯基苯并咪唑磺酸及其钾、钠和三乙醇胺盐 <sup>[2]</sup>	2-Phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid and its potassium, sodium, and triethanolamine salts	/	27503-81-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	274.30	≥92%
22	对苯二甲甲基二樟脑磺酸及其盐类 <sup>[3]</sup>	3,3'-(1,4-Phenylenedimethylene)bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methanesulfonic acid) and its salts	/	90457-82-2	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	562.69	≥99%

注：[1] 表中CAS号、分子式、分子量为亚苄基樟脑磺酸。

[2] 表中CAS号、分子式、分子量为苯基苯并咪唑磺酸。

[3] 表中CAS号、分子式、分子量为对苯二甲甲基二樟脑磺酸。

## 附录B

### 防晒剂结果的确证

如液相方法中检出结果存在不确定因素，可采用液相色谱-质谱法进一步确证。在相同的实验条件下，如果样品中检出的色谱峰保留时间和紫外光谱图与标准溶液中对应成分一致，所选择监测离子对的相对丰度比与相当浓度标准溶液的离子相对丰度比偏差不超过表1规定范围，则可以判定样品中存在对应的待测组分。

表 1 结果确证时相对离子丰度比的最大允许偏差

相对离子丰度 (k)	k>50%	50%≥k>20%	20%≥k>10%	k≤10%
允许的最大偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

#### B.1 仪器参考条件

##### B.1.1 色谱条件

色谱柱： C<sub>18</sub>柱（150mm×2.1mm×3μm），或等效色谱柱；

流动相 I： A： 乙腈（含0.1%甲酸）； B： 0.1%甲酸水溶液；

流动相 II： A： 乙腈（含0.1%甲酸）； B： 0.1%甲酸水溶液；

流动相梯度洗脱程序：

时间/min	V（流动相A）/%	V（流动相B）/%
0	15	85
1	15	85
3.5	95	5
6.5	95	5
7.0	15	85
10	15	85

流速： 0.3mL/min;

柱温：30℃；

进样量：5μL。

### B.1.2 质谱条件

离子源：电喷雾离子源（ESI源）；

监测模式：正、负离子多反应监测模式；监测离子对及相关电压参数设定见表2；

脱溶剂气流速：850L/Hour；

脱溶剂气温度：550℃；

锥孔气流速：50L/Hour；

碰撞气流速：0.15L/min；

毛细管电压：3000V。

表2 监测离子对及相关电压参数设定表

序号	名称	母离子 (m/z)	DP (V)	子离子 (m/z)	CE (V)
1	3-亚苄基樟脑	241.06	26	*143.46	18
				181.15	18
2	4-甲基苄亚基樟脑	255.23	24	*171.10	22
				97.05	24
3	二苯酮-3	229.11	26	*151.00	20
				104.99	20
4	二苯酮-4	309.07	25	*231.03	24
				106.93	34
5	亚苄基樟脑磺酸	321.08	16	*240.11 155.08	14 40
6	双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪	628.40	62	*404.10 136.61	40 54
7	丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	311.19	28	*161.07 135.04	24 24
8	樟脑苯扎铵甲基硫酸盐	313.07	52	*281.09	18
				249.02	34

序号	名称	母离子 (m/z)	DP (V)	子离子 (m/z)	CE (V)
9	二乙羟苯甲酰基苯甲酸己酯	398.27	12	*149.02 296.16	16 22
10	二乙基己基丁酰胺基三嗪酮	766.43	76	*145.04 468.34	78 56
11	苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠 <sup>[1]</sup>	650.20	10	*633.21 511.20	16 36
12	甲酚曲唑三硅氧烷	502.33	10	*412.23 396.23	12 30
13	二甲基PABA乙基己酯	278.22	36	*166.07 151.05	20 30
14	甲氧基肉桂酸乙基己酯	291.22	14	*161.06 179.08	18 8
15	水杨酸乙基己酯	251.19	10	*139.02 121.05	6 28
16	乙基己基三嗪酮	823.66	78	*487.25 308.13	54 64
17	胡莫柳酯	263.19	10	*139.07 125.15	8 12
18	对甲氧基肉桂酸异戊酯	249.17	16	*161.07 179.09	16 10
19	亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚	659.50	34	*336.25 265.23	24 54
20	奥克立林	362.24	12	*250.13 232.11	8 20
21	苯基苯并咪唑磺酸	275.07	48	*194.09 166.24	30 46
22	对苯二亚甲基二樟脑磺酸	563.27	34	*481.27 161.14	24 28

注：[1] 苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠采用流动相 II 进行分析。

\* 为推荐的定量离子。