

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

開發一改良式 EC 偵測器方法檢測化妝品中特用添加物

計畫編號：CNAC-91-04

執行期限：91 年 01 月 01 日至 91 年 12 月 31 日

主持人：張朝明 嘉南藥理學院 醫藥化學系

## 摘要

本研究利用電化學偵測器(EC)，分析化妝品中 arbutin、ellagic acid、triclosan、kojic acid 當作測定的分析對象物。四種分析物分別於 arbutin 1ppm~100ppm、ellagic acid 0.1ppm~10ppm、triclosan 1ppm~100ppm 以及 kojic acid 1ppm~100ppm 均呈現良好的線性關係，其相關係數  $r$  為 0.996~0.999 之間。穩定性之相關標準偏差介於 4.12%~6.2%。另外模擬樣品的添加回收率介於 112%~88.11%。

關鍵字：EC、化妝品、固態電解質

## 前言

從有人類文明開始，化妝品一直伴隨人們至今，化妝品的使用更成為每人

在生活上不可或缺的一種習慣。化妝品的功能主要在改善皮膚、修飾皮膚，為了達到此目的，專家一直在探討化妝品做用在皮膚之機轉及化妝品成份之研究開發(1)，但是化妝品之製造及使用過程難免受到空氣中細菌、黴菌等微生物的污染，為了能保持產品長期間的穩定性，更需視其需要添加不同的防菌劑、殺菌劑、防黴菌及抗氧化劑等(2.3.4)。由於化妝品的使用幾乎都必須直接接觸皮膚，再由皮膚吸收至人體內，因此化妝品中添加物的安全性、穩定性及其含量限制，即逐漸成為繼藥品及食品之後，全球所共同關切的問題(5)，且不同國際區域國家皆具有其嚴謹的添加物種及限量基準規定。然而，化妝品種類繁多，並且每一種產品皆由多種不同特性的化學物質調製而成，以

致造成化妝品分析上的困難性。對於實際化妝品樣品中添加物的定性，定量分析方法的研究，除了利用滴定法(該法步驟繁多且需多量的試劑，會產生較大量的污染廢棄溶液)，紫外線-可見光吸收光譜法(uv/vis, 共存物干擾嚴重及選擇性較差)及高效率液層析法(HPLC, 但其需較長的分離時間達到較佳的分離效果)等方法有一些的研究報告發表外(6.7.8.9.10.11), 其他的分析方法研究則相當的缺乏，因此開發更有效率且快速、準確的分析方法用以檢測化妝品中不同特性的添加物將具有相當的重要性。伏安法是電化學分析法中一種具有高靈敏度、低偵測極限，樣品前處理容易以及可直接由伏安圖中的半波電位( $E_{1/2}$ )及波峰電流(ip)同時完成定性及定量分析(12.13.14) 等特點之分析法。因此將其應用於化妝品中特定藥物的分析是具有重要的開發價值。

結合 EC 偵測器(Electrochemical detector)的 HPLC 分析方法，由於具有高靈敏、多樣性(依不同電極種類可設計成廣用性及專一性)以及容易結合其它分析系統等特點，因此廣泛被應用於不同領域中各特定物質的分析，至今已有近萬篇的相關論文發表。EC

偵測器的偵測主要是在一外加電位下將分析物氧化或還原，並測得氧化或還原的電流訊號作為分析的依據。為了能使分析物快速及有效的進行氧化或還原反應，一般在分析物進入偵測器之前就必須混合電解質溶液以形成高濃度的電荷環境，用以提升電荷轉移的速率，達到增加反應電流訊號的目的。目前，結合 EC 偵測器的 HPLC 方法，由於所使用的流析液與電解質溶液的組成往往不同，因此當試樣經分離管分離之後，必須再另外使用幫浦壓入適當的電解質溶液與之混合，以完成測定的目的。然而，該操作方式常造成分析物濃度被稀釋、層帶(Band)變寬、試液量、操作的複雜性以及分析成本增加等缺點。因此，開發一種固態電解質的 EC 偵測器，將可有效的改善以上的這些問題。

為了能開發一有效用於分析化粧品中特殊藥物的 EC 偵測器，因此本研究的計畫主要是偵對目前在化粧品中的常添加的特殊藥物中先選擇其中數種具代表性的物種例如: arbutin、ellagic acid、triclosan、kojic acid 等當作分析對象物，利用一般的電解質溶液進行詳細的電化學分析。其次則進一步開發不同的固態電解質，並有系統的測試其電解質的特性。本計劃最後則歸納評估將此固態

電解質的 EC 偵測器直接結合於 HPLC 的可行性。

## 結果與討論

### (一)、分析條件之探討

#### (1). 再現性測試

對每種 100ppm 的分析物，比較拋光與不拋光的再現性測試，結果分別如下列圖中所示。

表一

分析物	RSD%	RSD%
	拋光	不拋光
1	5.21%	12,12%
2	4,22%	58,5%
3	4.5%	34.53%
4	4.0%	35,6%
1. arbutin		
2. ellagic acid		
3. triclosan		
4. 4.kojic acid		

#### (2). 不同 pH 的電解質對分析物的影響

分別對於四種分析物在 pH 2,4,6,8 及 10 的 DPV 波峰電位分別為:

Arbutin:

pH=2 時, mV=-843.4

pH=4 時, mV=-766.8

pH=6 時, mV=-613

pH=8 時, mV=-497.2

pH=10 時, mV=-425.5

**Ellagic acid:**

pH=2 時, mV=-655.5

pH=4 時, mV=-547.9

pH=6 時, mV=-399

pH=8 時, mV=\*\*

pH=10 時, mV=\*\*

**Triclosan:**

pH = 2、4 分別有兩個 peak

pH=2 時, mV=-1423、-1168

pH=4 時, mV=-1397、-1076

pH=6 時, mV=-951.8

pH=8 時, mV=-848.8

pH=10 時, mV=-766.7

**Kojic acid:**

pH =6、8、10 有兩個 peak

pH=2 時, mV=-1129

pH=4 時, mV=-982.1

pH=6 時, mV=-1090、-827.2

pH=8 時, mV=-1071、-707.5

pH=10 時, mV=-1055、-653

#### (3). 檢量線測試

在 pH 2 的電解質溶液下，分別對四種分析物的不同濃度範圍進行檢量線測試，其結果如表二所示:

表二

分析物	Slop	R
1(1-100ppm)	0.146	0.999
2(0.1-10ppm)	1.047	0.998
3(1-100ppm)	0.094	0.997
4(1-100ppm)	0.036	0.999
5. arbutin		
6. ellagic acid		
7. triclosan		
8. 4.kojic acid		

### (二)、樣品分析

(1). 模擬樣品的回覆率測試: 結果如

表三所示

表三

分析物	添加量 (mg)	實測量 (g)	回覆率 (%)
1	2.5	2.6	104
	6.3	7.1	112
2	1.1	9.8	89.1
	2.3	2.17	94.3
3	3.4	3.5	102.9
	5.0	4.8	96
4	3.8	3.98	104.7
	1.07	1.14	106.5

(2). 實際樣品的測試: 結果如表四所示

表四

樣品	分析物	標示量 (%)	實測量 (%)	相對含量 (%)
S1	Tr.	0.25	0.256	102.4
S2	Ar.	1	0.955	95.5
S3	Tr.	0.2	0.194	96.8
S4	Ar.	1	1.08	108

S1: 可伶可俐  
 S2: 面皰美白蜜露  
 S3: 面皰調理洗面乳  
 S4: 眼唇嫩白霜  
 Tr.: Triclosan  
 Ar.: Arbutine

(三)、固態電解質的開發,

利用 Kojic acid 當分析物, 以表五的不同組成的高分子及鹽類製備而成的固態電解質, 測試其 DPV 的波電流的感應隨時間變化的關係。結果顯示以 Cellulose acetate(CAB)的高分子當支持物有較大的感應電流以及較大的穩定度。

高分子 (克重)	電解質 (克重)	結果
CAB	NaCl	有感應電流並可持

(0.6)	(3)	續約 30 分鐘
CAB	NaCl	有微感應電流但穩定性不佳
(1.2)	(3)	
PS	NaCl	有微感應電流並且可維持 40 分鐘
(1.5)	(3)	
PS	NaCl	於 6 分鐘後有較大的應電流並且可維持 30 分鐘但不穩定
(3.0)	(6)	
CAB	KNO <sub>3</sub>	有較大的應電流並且可維持 40 分鐘且較穩定
(0.6)	(3)	
CAB	KNO <sub>3</sub>	有較大的應電流並且可維持 40 分鐘且較穩定
(1.2)	(6)	
PS	KNO <sub>3</sub>	有較小的應電流另可維持 30 分鐘但不穩定
(1.5)	(3)	
CAB	KNO <sub>3</sub>	有較大的應電流並且可維持 40 分鐘且較穩定
(3)	(6)	

## 結論

本實驗是以 EC 方法分析化妝品中 arbutin、ellagic acid、triclosan、kojic acid 等四種藥物添加物。其檢量線的線性相關係數 r 為 0.996~0.999 之間。穩定性之相關標準偏差介於 4.12%~6.2%。另外模擬樣品的添加回收率介於 112%~88.11%。其次開發固態的電解質發現以 Cellulose acetate(CAB)的高分子當支持物有較大的感應電流以及較大的穩定度。然而穩定時間仍然過於短, 因此以目前的實驗條件所開發的固態電解質, 仍無法直接用於 HPLC 系統。

## 參考文獻:

1. 化妝品原料及功能, 洪偉章 主編, 藝軒出版社.

2. Mitsu, New Cosmetic Science. Nanzando Co.Ltd., Japanese 1993.
3. K.Furse, Cosmet. Toilet., 102(1987)99.
4. S.Murad, D.Grove, K.Lindberg, G.Reynolds, A.Siverajah and R.Pinnell, Proc. Natl. Acad.Sci.USA, 78(1981)2879.
5. 現代化妝品概論, 張麗卿 主編, 高立圖書有限公司
6. M-H.Lien, B-C.Huang and MC.Hsu, J.Chromatogr., 645(1993)321.
7. A.Semenzato, R.Austria, C.Dall Aglio and A.Bettero, J.Chromatogr., 705 (1995) 385
8. L.Gagliardi, G.Cavazzutti and L. Turchetto, J.Chromatogr., 508(1990)252
9. M.-P.Dernkowicz, V.Chauhan, D.-A. Stern and F.-G. Chromatogr., 671 (1994) 351.
10. S.Scalia and .-E.Games, Analyst, 117 (1992)839.
11. N.Akimoto, M.Yamamoto, S.Sato, T.Masui and H,Narita, J.Assoc.Off.Anal. Chem., 71(1988)823.
12. G.Dryhurst, P.T.Kissinger, W.R.Heineman(Eds), Laborator Techniqes in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York 1984
13. R.L.McCreery, K.K.Cline, in .T.Kissinger, W.R.Heineman(Eds), Laborator Techniqes in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York 1996.
14. J.L.Anderson, E.F.Bowden and P.G.Pickup Anal.Chem.68(1996)379R.

