



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103308620 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201310230203. 5

(22) 申请日 2013. 06. 09

(73) 专利权人 广西工学院

地址 545006 广西壮族自治区柳州市东环路  
268 号

(72) 发明人 粟晖 姚志湘 方凤 陈成 刘柳

(74) 专利代理机构 柳州市荣久专利商标事务所  
(普通合伙) 45113

代理人 周小芹

(51) Int. Cl.

G01N 30/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103115884 A, 2013. 05. 22, 全文.

JP 特开平 10-109923 A, 1998. 04. 28, 全文.

CN 102262054 A, 2011. 11. 30, 全文.

CN 103018393 A, 2013. 04. 03, 全文.

CN 102306236 A, 2012. 01. 04, 全文.

姚志湘等. 多变量统计分析中独立变量数

目的判定方法. 《华南理工大学学报(自然科学版)》. 2007, 第 35 卷 (第 1 期), 全文.

粟晖 等. 紫外光谱法对维生素 E 油酸酯、  
维生素 E 与油酸的同时测定. 《分析测试学  
报》. 2009, 第 28 卷 (第 11 期), 全文.

吴海龙 等. 分析化学计量学. 《分析试验  
室》. 1999, 第 18 卷 (第 6 期), 全文.

黄莺 等. 多波长紫外可见光吸收光谱法用  
于中成药含量测定. 《中成药》. 1998, 第 20 卷 (第  
4 期), 全文.

审查员 谷雨

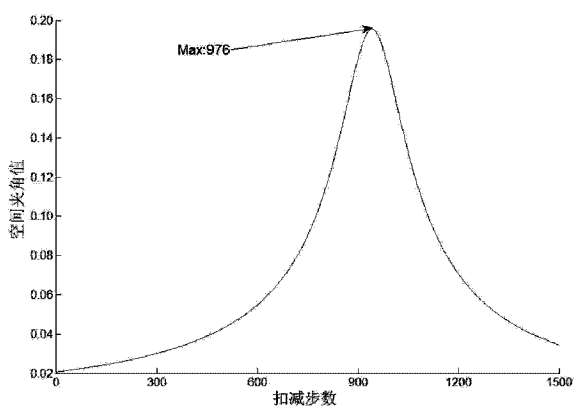
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法

(57) 摘要

一种化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法, 涉及一种化妆品中成分组分的测定方法, 包括以下步骤:A. 待测样本处理 ;B. 本底光谱数据库的建立 ;B1. 获取化妆品样本的光谱数据 ;B2. 获取待测组分的光谱数据 ;B3. 转化数据格式 ;B4. 获取不含待测组分的背景的光谱数据 ;B5. 本底数据库的降维 ;C. 获取对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库 v ;D. 待测化妆品样本光谱测量 ;E. 待测化妆品样本中羟基苯甲酸酯含量测定。本发明分析效率高、操作强度小, 分析成本低, 无需积累不含被测组分的本底数据库, 可降低机时和试剂损耗, 稳健性好, 方法简单, 非常适合于同类大批量样本的快速分析测定。



1. 一种化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,其特征在于:包括以下步骤:

A. 待测样本处理:

将待测化妆品样本用甲醇萃取过滤,制得化妆品滤液;

B. 本底光谱数据库的建立:

B1. 获取化妆品样本的光谱数据:

将步骤 A 制得的化妆品滤液经高效液相色谱分析,采集多个化妆品样本的多波长光谱数据;

B2. 获取待测组分的光谱数据:

配制待测组分对羟基苯甲酸酯的甲醇溶液,过滤后经高效液相色谱分析,采集待测组分的多波长光谱数据;

B3. 转化数据格式:

将步骤 B1 和 B2 中采集所得的化妆品样本的多波长光谱数据和待测组分的多波长光谱数据由光强数据格式转化成不同时间下多波长下的吸光度值,化妆品样本的光谱数据经数据转化后得到化妆品样本的多波长光谱数据;待测组分的光谱数据经数据转化后得到对羟基苯甲酸酯标准物质的多波长光谱数据;

B4. 获取不含待测组分的背景的光谱数据:

比对化妆品样本和对羟基苯甲酸酯标准物质的色谱图,从化妆品样本的色谱图中扣除与对羟基苯甲酸酯标准物质具有相同保留时间的光谱数据,其余数据存入本底光谱数据库中;合并多个样本的本底光谱数据库构成本底光谱数据库 W;

B5. 本底数据库的降维:

将步骤 B4 中所得的本底光谱数据库 W 进行奇异值分解,根据体系主成分数目将本底光谱数据库 W 降到适当的维数,得到本底光谱数据库 N;

C. 获取对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库 v;

D. 待测化妆品样本光谱测量:

采用光纤光谱仪对步骤 A 处理后制得的化妆品滤液经稀释后进行光谱测量,得到待测化妆品样本光谱数据 a;

E. 待测化妆品样本中羟基苯甲酸酯含量测定:

分别将步骤 B、C、D 所得的本底光谱数据库 N、标准光谱数据库 v、待测化妆品样本光谱数据 a 导入计算平台,应用向量-子空间夹角判据算法从待测化妆品样本光谱中扣减对羟基苯甲酸酯的标准光谱,得出待测样本中对羟基苯甲酸酯的实际含量。

2. 据权利要求 1 所述的化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,其特征在于:所述步骤 A. 待测样本处理的具体步骤如下:

称取 0.5~2.0 克待测化妆品样本到具塞试管中,加入甲醇 5.0~20.0mL 振荡至分散,超声波提取 10~15min,转速 3500~4500rps,离心 5~20min,取上清液过滤,得滤液。

3. 根据权利要求 1 所述的化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,其特征在于:在步骤 B5. 本底数据库的降维中,所述的体系主成分数目确定的方法为:

在标准化的样本中添加一定强度的白噪声掩蔽不均匀噪声和非线性因素的干扰,以二阶差分序列的折点判断独立变量数目,得到体系主成分数目 q。

4. 根据权利要求 1 所述的化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,其特征在于:在

步骤 B5. 本底数据库的降维中,所述的将本底光谱数据库 W 降到适当的维数的方法如下:

应用  $[U, S, V] = \text{svd}(W)$  对本底光谱数据库 W 进行奇异值分解降维,分解后得到 m 阶行正交矩阵 U、n 阶列正交矩阵 V 和奇异值矩阵 S,取 U 的前 q 列,为降维后的本底数据库 N。

5. 根据权利要求 1 所述的化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,其特征在于:所述的步骤 C. 对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库 v 获取的具体内容为:

定量配制系列浓度的对羟基苯甲酸酯-甲醇溶液,分别记录各溶液的浓度和 190nm-650nm 波长范围光谱,记入标准光谱数据库;选择 225nm-350nm 波长范围光谱,并对系列以对羟基苯甲酸含量计的对羟基苯甲酸酯,进行多变量最小二乘回归,得到对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库 v。

6. 根据权利要求 1 至权利要求 5 任一权利要求所述的化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,其特征在于:所述的步骤 E. 待测化妆品样本中羟基苯甲酸酯含量测定的具体步骤如下:

(1) 依据定量精度设定扣减步长  $\Delta$ ;

(2) 在算式  $y_i = a_i x + b_i$  中带入较大的  $x_1$  值,得到  $v_1$ ;

所述的  $y_i$  表示在 i 波长下对羟基苯甲酸酯的吸光度值, $a_i$ 、 $b_i$  是常数,x 表示对羟基苯甲酸的浓度, $v_1$  表示在浓度为  $x_1$  时对羟基苯甲酸酯的多波长吸光度值  $y_1$ , $v_1$  为所有的  $y_i$  值组成的矩阵;

(3) 从待测化妆品样本光谱数据 a 中扣除  $v_1/\Delta$ ,扣除后的变量记为 da;把本底光谱数据库 N 和变量 da 合并后记为对比空间 M,计算对比空间 M 与  $v_1$  夹角;

(4) 从待测化妆品样本光谱数据 a 中逐步扣除  $v_1$  后,重复步骤 (3);

(5) 当待测化妆品样本中的对羟基苯甲酸酯完全被扣除后,比对空间 M 和对羟基苯甲酸酯的光谱向量  $v_1$  的空间夹角值会出现最大值  $\theta_{\max}$ ,记录空间夹角最大值  $\theta_{\max}$  出现时对应的扣减步数  $\lambda$ ,通过对羟基苯甲酸的浓度  $x_1$  和扣减步数估算化妆品样本中对羟基苯甲酸酯的含量  $Y_1$ ,计算式为  $Y_1 = x_1 \times \lambda / \Delta$ ,得到的  $Y_1$  即为待测化妆品样品中对羟基苯甲酸酯的含量值。

7. 根据权利要求 6 所述的化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,其特征在于:在步骤 (5) 中,若  $Y_1$  值与  $x_1$  值相差较大,则带入一个与  $Y_1$  相接近的  $x_2$  重新计算。

## 化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化妆品中成分组分的测定方法,尤其是一种化妆品中防腐剂对羟基苯甲酸酯的快速测定方法。

### 背景技术

[0002] 对羟基苯甲酸酯,即尼泊金酯,是目前化妆品中较为常用的防腐剂,其分析方法主要为色谱类方法,包括薄层层析法、气相色谱法、高效液相色谱(HPLC)和毛细管电泳法等。气相色谱法在用于测定含有羟基和羧基等极性物质时,一般需经过甲基硅烷化、衍生化后再用气相色谱定性,定量,因此,在防腐剂检测中受到一定限制;薄层色谱法能进行多种组分的定性,不需要特殊仪器设备,易推广;高效液相色谱法是当前使用最广泛的方法,具有操作简便、灵敏度高等优点。但是采用色谱方法的主要限制是需要分离时间,例如 HPLC 一个样本的分离时间接近 15-20 分钟,大批量样本的分析效率低,操作强度大。对于大批量样本的分析操作,流动相等试剂损耗大,分析成本高。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是:提供一种化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,以解决现有技术存在的分析效率低、操作强度大以及分析成本高的不足之处。

[0004] 解决上述技术问题的技术构思:采集已知的待测组分的多波长色谱数据,记录待测组分的出峰时间;采集含有待测组分的多组分混合样本的多波长色谱数据;扣除混合样本色谱数据中与待测组分具有相同保留时间的数据;合并多个样本的扣除待测组分的色谱数据,得到不含被组分的本底数据库,计算主成分数目;用奇异值分解结合主成分数目对本底数据库降维,即可得到数据量较小的本底数据库。运用空间夹角判据计算多组分混合样本中待测物质的含量,从而实现多组分混合体系中待测组分的定量。

[0005] 解决上述技术问题的技术方案是:一种化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,包括以下步骤:

[0006] A. 待测样本处理:

[0007] 将待测化妆品样本用甲醇萃取过滤,制得化妆品滤液;

[0008] B. 本底光谱数据库的建立:

[0009] B1. 获取化妆品样本的光谱数据:

[0010] 将步骤 A 制得的化妆品滤液经高效液相色谱分析,采集多个化妆品样本的多波长光谱数据;

[0011] B2. 获取待测组分的光谱数据:

[0012] 配制待测组分对羟基苯甲酸酯的甲醇溶液,过滤后经高效液相色谱分析,采集待测组分的多波长光谱数据;

[0013] B3. 转化数据格式:

[0014] 将步骤 B1 和 B2 中采集所得的化妆品样本的多波长光谱数据和待测组分的多波长

光谱数据由光强数据格式转化成不同时间下多波长下的吸光度值,化妆品样本的光谱数据经数据转化后得到化妆品样本的多波长光谱数据;待测组分的光谱数据经数据转化后得到对羟基苯甲酸酯标准物质的多波长光谱数据;

[0015] B4. 获取不含待测组分的背景的光谱数据;

[0016] 比对化妆品样本和对羟基苯甲酸酯标准物质的色谱图,从化妆品样本的色谱图中扣除与对羟基苯甲酸酯标准物质具有相同保留时间的光谱数据,其余数据存入本底光谱数据库中;合并多个样本的本底光谱数据库构成本底光谱数据库 W;

[0017] B5. 本底数据库的降维:

[0018] 将步骤 B4 中所得的本底光谱数据库 W 进行奇异值分解,根据体系主成分数目将本底光谱数据库 W 降到适当的维数,得到本底光谱数据库 N;

[0019] C. 获取对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库 v;

[0020] D. 待测化妆品样本光谱测量:

[0021] 采用光纤光谱仪对步骤 A 处理后制得的化妆品滤液经稀释后进行光谱测量,得到待测化妆品样本光谱数据 a;

[0022] E. 待测化妆品样本中羟基苯甲酸酯含量测定:

[0023] 分别将步骤 B、C、D 所得的本底光谱数据库 N、标准光谱数据库 v、待测化妆品样本光谱数据 a 导入计算平台,应用向量-子空间夹角判据算法从待测化妆品样本光谱中扣减对羟基苯甲酸酯的标准光谱,得出待测样本中对羟基苯甲酸酯的实际含量。

[0024] 本发明的进一步技术方案是:所述步骤 A. 待测样本处理的具体步骤如下:

[0025] 称取 0.5 ~ 2.0 克待测化妆品样本到具塞试管中,加入甲醇 5.0 ~ 20.0mL 振荡至分散,超声波提取 10 ~ 15min,转速 3500 ~ 4500rps,离心 5 ~ 20min,取上清液过滤,得滤液。

[0026] 本发明的进一步技术方案是:在步骤 B5. 本底数据库的降维中,所述的体系主成分数目确定的方法为:

[0027] 在标准化的样本中添加一定强度的白噪声蔽不均匀噪声和非线性因素的干扰,以二阶差分序列的折点判断独立变量数目,得到体系主成分数目 q。

[0028] 本发明的进一步技术方案是:在步骤 B5. 本底数据库的降维中,所述的将本底光谱数据库 W 降到适当的维数的方法如下:

[0029] 应用  $[U, S, V] = \text{svd}(W)$  对本底光谱数据库 W 进行奇异值分解降维,分解后得到 m 阶行正交矩阵 U、n 阶列正交矩阵 V 和奇异值矩阵 S,取 U 的前 q 列,为降维后的本底数据库 N。

[0030] 本发明的进一步技术方案是:所述的步骤 C. 对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库 v 获取的具体内容为:

[0031] 定量配制系列浓度的对羟基苯甲酸酯-甲醇溶液,分别记录各溶液的浓度和 190nm-650nm 波长范围光谱,记入标准光谱数据库;选择 225nm-350nm 波长范围光谱,并按系列对羟基苯甲酸酯均以对羟基苯甲酸含量计,进行多变量最小二乘回归,得到对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库 v。

[0032] 本发明的再进一步技术方案是:所述的步骤 E. 待测化妆品样本中羟基苯甲酸酯含量测定的具体步骤如下:

[0033] (1) 依据定量精度设定扣减步长  $\Delta$  ;

[0034] (2) 在算式  $y_i = a_i x + b_i$  中带入较大的  $x_i$  值, 得到  $v_1$  ;

[0035] 所述的  $y_i$  表示在  $i$  波长下对羟基苯甲酸酯的吸光度值,  $a_i$ 、 $b_i$  是常数,  $x$  表示对羟基苯甲酸的浓度,  $v_1$  表示在浓度为  $x_i$  时对羟基苯甲酸酯的多波长吸光度值  $y_i$ ,  $v_1$  为所有的  $y_i$  值组成的矩阵;

[0036] (3) 从待测化妆品样本光谱数据  $a$  中扣除  $v_1/\Delta$ , 扣除后的变量记为  $da$ ; 把本底光谱数据库  $N$  和变量  $da$  合并后记为对比空间  $M$ , 计算对比空间  $M$  与  $v_1$  夹角;

[0037] (4) 从待测化妆品样本光谱数据  $a$  中逐步扣除  $v_1$  后, 重复步骤(3);

[0038] (5) 当待测化妆品样本中的对羟基苯甲酸酯完全被扣除后, 对比空间  $M$  和对羟基苯甲酸酯的光谱向量  $v_1$  的空间夹角值会出现最大值  $\theta_{\max}$ , 记录空间夹角最大值  $\theta_{\max}$  出现时对应的扣减步数  $\lambda$ , 通过对羟基苯甲酸的浓度  $x_i$  和扣减步数估算化妆品样本中对羟基苯甲酸酯的含量  $Y_1$ , 计算式为  $Y_1 = x_i \times \lambda / \Delta$ , 得到的  $Y_1$  即为待测化妆品样品中对羟基苯甲酸酯的含量值。

[0039] 在步骤(5)中, 若  $Y_1$  值与  $x_i$  值相差较大, 则带入一个与  $Y_1$  相接近的  $x_2$  重新计算。

[0040] 由于采用上述结构, 本发明之化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法与现有技术相比, 具有以下有益效果:

[0041] 1. 分析效率高、操作强度小:

[0042] 由于本发明采用紫外多波长直接测定, 直接定量对羟基苯甲酸酯, 不需要分离时间, 而且样本测量及定量计算时间小于 10 秒, 其分析效率较高, 操作强度较小, 非常适合于同类大批量样本的快速分析测定。

[0043] 2. 分析成本低:

[0044] 由于本发明是基于本底光谱集、待测光谱和样本光谱间矩阵向量角标准, 通过逐量扣减方式实现定量, 可以采用最常见的一阶光谱仪器的输出数据, 没有对数据维数提出特别要求, 因此, 本发明无需特殊仪器设备, 而且试剂消耗量显著降低, 从而降低了分析成本。

[0045] 3. 无需积累不含被测组分的本底数据库:

[0046] 由于化妆品种类繁多, 原料复杂, 建立完整的本底数据库工作量大, 从而影响分析精度和方法的适用性。而本发明提出借助高效液相色谱-光谱联用方法, 分离测取化妆品样本各个色谱时刻的一维谱后, 进行分类, 获得不含被测组分的本底数据, 结合向量-子空间夹角判据算法实现样本中被测组分的分析。因此, 本发明无需积累不含被测组分的本底数据库, 不仅减小了工作量, 而且也提高了分析精度, 扩大了方法的适用性。

[0047] 4. 可降低机时和试剂损耗:

[0048] 对于同类样品的测定, 本发明在进行一次色谱分离后, 无需再利用联用仪器累积本底, 仅通过光谱测量即可实现定量, 从而可降低机时和试剂损耗。

[0049] 5. 稳健性好:

[0050] 本发明与现有的单波长、双波长及若干个波长方法相比, 抗干扰能力强, 可辨识复杂程度高, 稳健性好。

[0051] 6. 方法简单:

[0052] 本发明的分析方法比较简单, 无复杂步骤, 易于推广应用。

[0053] 下面,结合附图和实施例对本发明之化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法的技术特征作进一步的说明。

#### 附图说明

[0054] 图 1:步骤 B3 中经过数据转化后的化妆品样本二维谱图,

[0055] 图 1 中的横坐标标为时间(单位: min),纵坐标为波长(单位: nm);竖坐标为吸光度;

[0056] 图 2:化妆品样本对照品的液相色谱图;

[0057] 图 3:化妆品样本在 256nm 处的液相色谱图,

[0058] 图 3 中的横坐标为时间(单位: min),纵坐标为吸光度;

[0059] 图 4:空间夹角值与扣减次数之间的曲线图。

#### 具体实施方式

[0060] 实施例一:

[0061] 一种化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法,包括以下步骤:

[0062] A. 待测样本处理:

[0063] 将待测化妆品样本用甲醇萃取过滤,其具体操作为:称取 1.00 克样品到具塞试管中,加入甲醇 10.0mL 振荡至分散,超声波提取 15min;转速 4000rps,离心 10min,取上清液过滤,得化妆品滤液。

[0064] B. 本底光谱数据库的建立:

[0065] B1. 获取化妆品样本的光谱数据:

[0066] 将步骤 A 制得的化妆品滤液经高效液相色谱分析,采集多个化妆品样本的多波长光谱数据;

[0067] B2. 获取待测组分的光谱数据:

[0068] 配制 10mg/L 的对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯混合甲醇溶液,过滤后用于高效液相色谱分析,获取被测组分对羟基苯甲酸酯的多波长光谱数据。

[0069] 步骤 B1、B2 中高效液相色谱条件为:

[0070] 色谱柱:Pgrandsil-STC C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6mm×150mm);

[0071] 梯度洗脱,流动相:

[0072] 0~25min,乙腈:0.02mol/L 乙酸铵水溶液=20:80~50:50 (V/V);

[0073] 25~35min,乙腈:水=5:95~15:85 (V/V);

[0074] 35~55min,乙腈:异丙醇=50:50~80:20 (V/V);

[0075] 55~65min,乙腈:水=5:95~15:85 (V/V)

[0076] 流速 1mL/min;进样量:20 μL;柱温:20℃;紫外检测波长:190~380nm。

[0077] B3. 转化数据格式:

[0078] 将步骤 B1 和 B2 中采集所得的化妆品样本的多波长光谱数据和待测组分的多波长光谱数据由光强数据格式转化成不同时间下多波长下的吸光度值,转化后的数据的每一行代表一个波长下的色谱数据,每一列代表一个时刻下洗脱出来物质的光谱数据(参见图 1)。B1 步骤中的化妆品样本的光谱数据经数据转化后得到化妆品样本的光谱数据;B2 步骤中

的待测组分的光谱数据经数据转化后得到对羟基苯甲酸酯标准物质的光谱数据；

[0079] B4. 获取不含待测组分的背景的光谱数据；

[0080] 确定被测组分、被测组分与本底组分完全分离的液相色谱条件。在此条件下对样本进行分析,得到待测的化妆品样本和对照品样本的液相色谱图。图 2 为对照品的液相色谱图。其中三种酯的出峰时间分别为甲酯 3.9 ~ 4.8min、乙酯 6.0 ~ 7.3min、丙酯 12.0 ~ 13.5min。图 3 为其中一种化妆品样本的液相色谱图。经分析对比,图 3 中 A 为甲酯、B 为乙酯、C 为丙酯,其他的色谱峰为化妆品样本中相对于对羟基苯甲酸酯的本底物质。从化妆品样本的色谱图中扣除与对羟基苯甲酸酯标准物质具有相同保留时间的光谱数据,其余数据存入本底光谱数据库中;合并多个化妆品样本的本底光谱数据库构成本底光谱数据库 W;

[0081] B5. 本底数据库的降维;

[0082] 步骤 B4 得到的数据库 W 数据量大,会导致计算量很大。将步骤 B4 中所得的本底光谱数据库 W 进行奇异值分解,根据体系主成分数目将本底光谱数据库 W 降到适当的维数,得到本底光谱数据库 N;

[0083] 所述的体系主成分数目确定的方法为;

[0084] 在标准化的样本中添加一定强度的白噪声蔽不均匀噪声和非线性因素的干扰,以二阶差分序列的折点判断独立变量数目,得到体系主成分数目  $q$ 。

[0085] 所述的将本底光谱数据库 W 降到适当的维数的方法如下;

[0086] 应用  $[U, S, V] = \text{svd}(W)$  对本底光谱数据库 W 进行奇异值分解降维,分解后得到  $m$  阶行正交矩阵 U、 $n$  阶列正交矩阵 V 和奇异值矩阵 S,取 U 的前  $q$  列,为降维后的本底数据库 N。

[0087] C. 获取对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库  $v$ ;

[0088] 分别配制一系列浓度为 0.2mg/L-12.0mg/L 的对羟基苯甲酸甲、乙、丙酯的甲醇溶液,分别记录各溶液的浓度和 190nm-650nm 波长范围光谱,记入标准光谱数据库。选择 225nm-350nm 波长范围光谱,对羟基苯甲酸甲、乙、丙酯按对羟基苯甲酸含量计,经多变量最小二乘回归后得到对羟基苯甲酸酯的标准光谱数据库  $v$ 。

[0089] D. 待测化妆品样本光谱测量;

[0090] 将步骤 A 处理后制得的化妆品滤液依照吸光度的线性范围,定量移取滤液,用甲醇稀释定容至 5 ~ 20mL 容量瓶中,采用多波长紫外-可见光纤光谱仪进行光谱测量,得到待测化妆品样本光谱数据  $a$ ;

[0091] E. 待测化妆品样本中羟基苯甲酸酯含量测定;

[0092] 分别将步骤 B、C、D 所得的本底光谱数据库 N、标准光谱数据库  $v$ 、待测化妆品样本光谱数据  $a$  导入计算平台,应用向量-子空间夹角判据算法从待测化妆品样本光谱扣减对羟基苯甲酸酯的标准光谱,得出待测样本中对羟基苯甲酸酯的实际含量。

[0093] 该步骤 E 的具体步骤如下;

[0094] (1) 依据定量精度设定扣减步长  $\Delta$  (本实施例为 1000);

[0095] (2) 在算式  $y_i = ax + b_i$  中带入较大的  $x_i$  值,得到  $v_1$ ,

[0096] 所述的  $y_i$  表示在  $i$  波长下对羟基苯甲酸酯的吸光度值,  $a_i$ 、 $b_i$  是常数,  $x$  表示对羟基苯甲酸的浓度,  $v_1$  表示在浓度为  $x_i$  时对羟基苯甲酸酯的多波长吸光度值  $y_i$ ,  $v_1$  为所有的  $y_i$  值组成的矩阵;



[0097] (3) 从待测化妆品样本光谱数据 a 中扣除  $v_1/\Delta$  (本实施例是扣除  $\Delta v_1=v_1/1000$ ), 扣除后的变量记为 da; 把本底光谱数据库 N 和变量 da 合并后记为对比空间 M, 计算对比空间 M 与  $v_1$  夹角;

[0098] (4) 从待测化妆品样本光谱数据 a 中逐步扣除  $v_1$  后, 重复步骤(3);

[0099] (5) 当待测化妆品样本中的对羟基苯甲酸酯完全被扣除后对比空间 M 和对羟基苯甲酸酯的光谱向量  $v_1$  空间夹角值会出现最大值  $\theta_{\max}$ , 记录空间夹角最大值  $\theta_{\max}$  出现时对应的扣减步数  $\lambda$ , (参见图 4, 出现最大夹角是扣减步数为 976), 这时通过对羟基苯甲酸的浓度  $x_1$  和扣减步数化妆品样本中对羟基苯甲酸酯的含量  $Y_1$ ; 计算式为  $Y_1 = x_1 \times \lambda / \Delta$ , 得到的  $Y_1$  即为待测化妆品样品中对羟基苯甲酸酯的含量值。若  $Y_1$  值与  $x_1$  值相差较大, 则带入一个与  $Y_1$  相接近的  $x_2$  重新计算。

[0100] 作为本实施例的一种变换, 所述的步骤 A 中各参数还可变换, 一般为:

[0101] 待测化妆品为 0.5 ~ 2.0 克, 加入的甲醇为 5.0 ~ 20.0mL, 超声波提取 10 ~ 15min, 转速 3500 ~ 4500rps, 离心 5 ~ 20min。

[0102] 为了验证本发明测定结构的准确性, 选择了六种市售的洗发香波类的样本, 通过高效液相色谱-紫外-可见光纤光谱仪联用建立本地数据库后, 用本发明之化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法测定化妆品样本中对羟基苯基酸的含量, 并和高效液相色谱法结果比较(参见表 1)。

[0103] 表 1 两种方法测定样本中对羟基苯甲酸酯的含量

[0104]

样本编号	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
高效液相色谱法 (mg/L)	5.0	8.0	8.0	10.0	8.5	2.1
	1	2	2	2	7	1
本发明之化妆品中对羟基苯甲酸酯的快速测定方法 (mg/L)	4.8	8.0	7.5	9.64	8.3	2.0
	8	0	7		9	3

[0105] 本发明还进行了回收率实验, 结果如表 2 所示。

[0106] 表 2 回收率实验

[0107]

样品编号	本底值(mg/L)	添加量(mg/L)	测量值(mg/L)	回收率(%)
B <sub>1</sub>	2.10	1.75	1.75	100.00
B <sub>2</sub>	2.10	2.00	2.13	101.83
B <sub>3</sub>	2.10	2.50	2.51	100.70

[0108] 对 B1 平行六次实验, RSD 值为 1.045%。

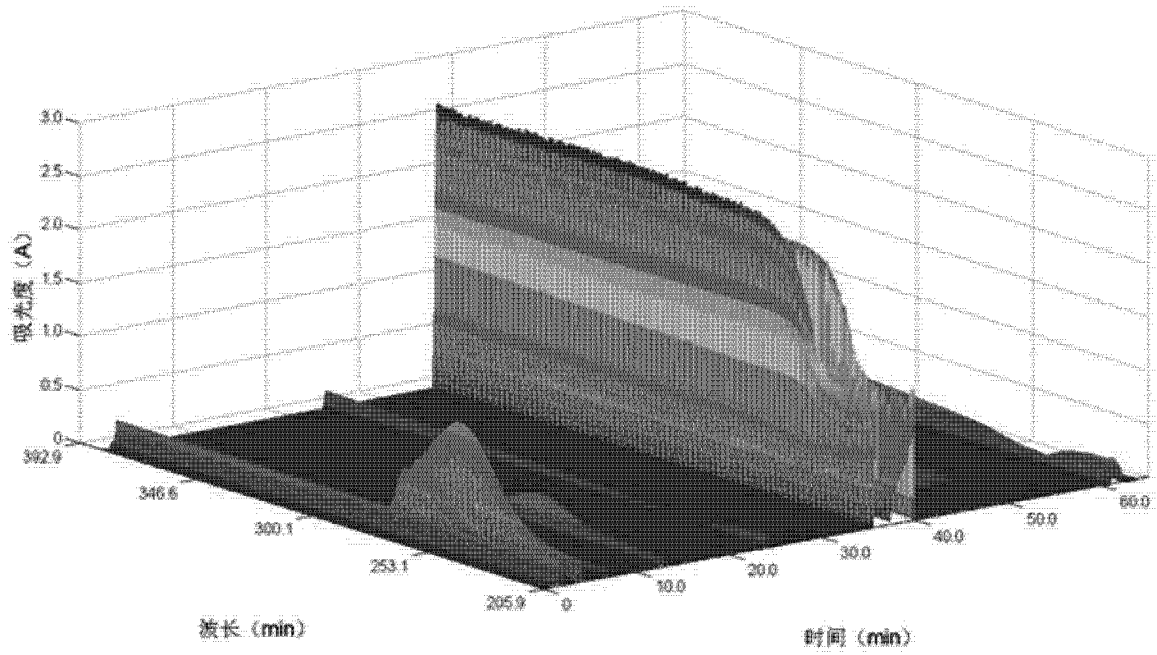


图 1

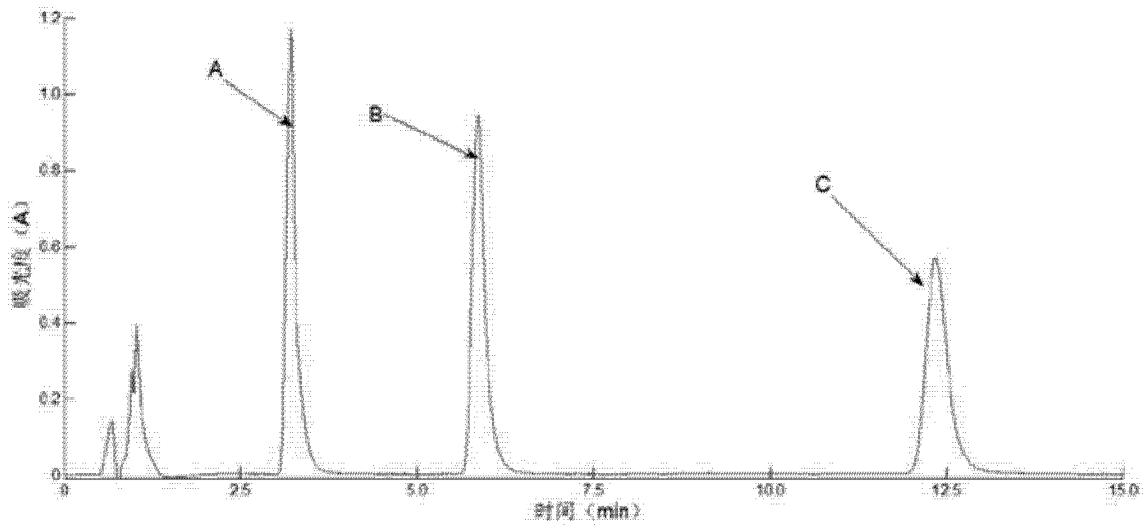


图 2

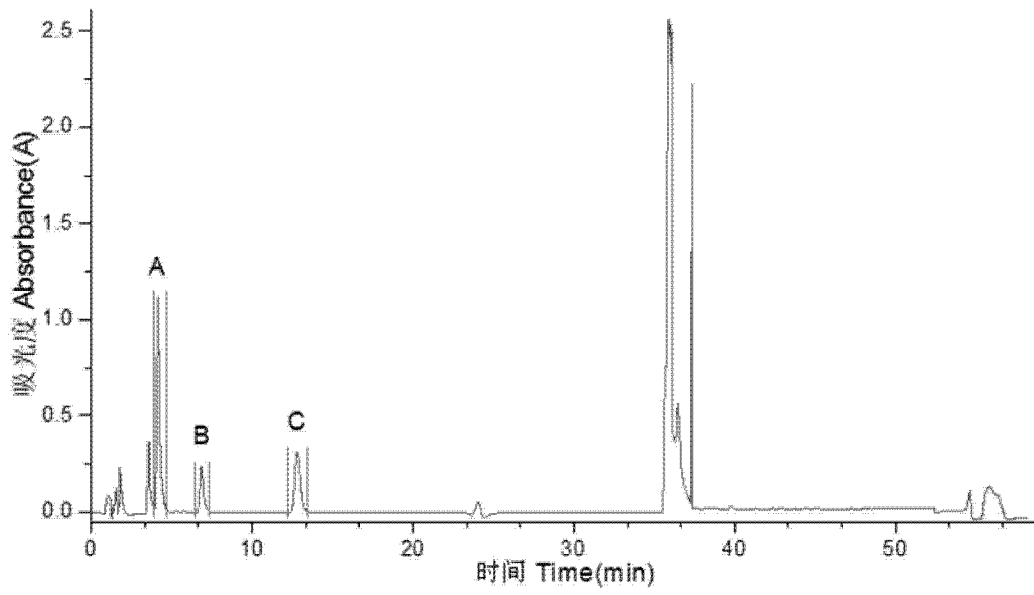


图 3

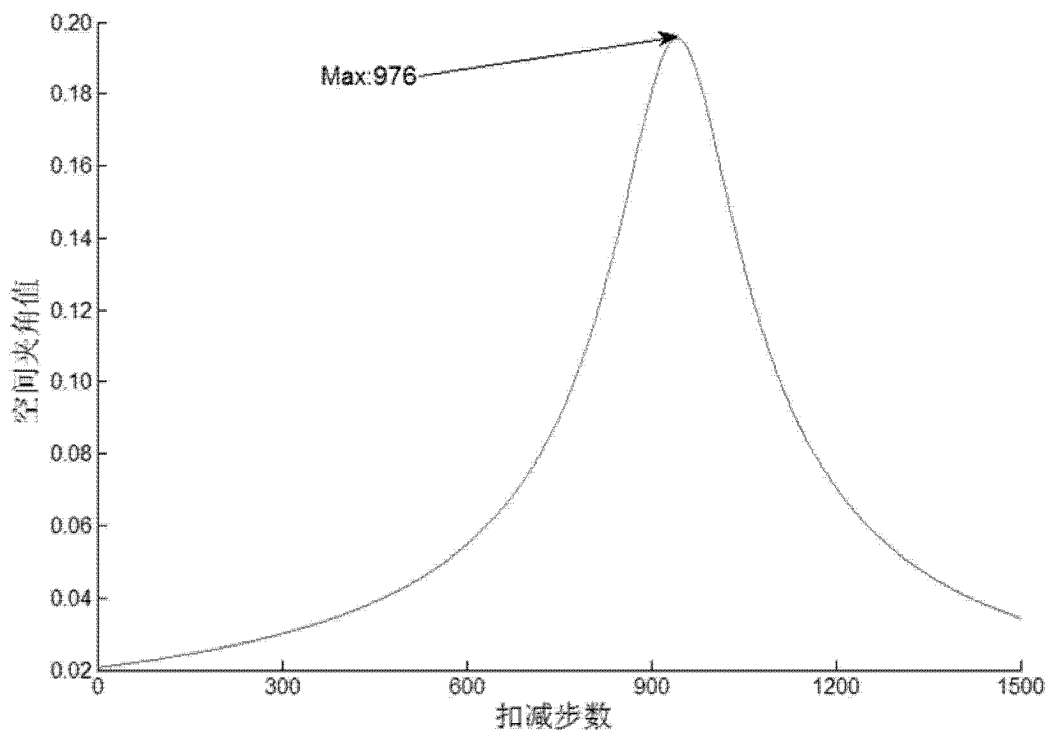


图 4