

中华人民共和国国家标准

GB/T 26517—2011

化妆品中二十四种防腐剂的测定 高效液相色谱法

Determination of 24 preservatives in cosmetics—
High performance liquid chromatography method

2011-05-12 发布

2011-10-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国香料香精化妆品标准化技术委员会(SAC/TC 257)归口。

本标准起草单位:中国检验检疫科学研究院、上海市日用化学工业研究所、上海香料研究所、上海市质量监督检验技术研究院。

本标准主要起草人:武婷、王超、马强、肖海清、张庆、沈敏、康薇。

化妆品中二十四种防腐剂的测定

高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中二十四种防腐剂的高效液相色谱测定方法。

本标准适用于膏霜、乳液、化妆水等皮肤护理类化妆品中二十四种防腐剂的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

以甲醇为溶剂,超声提取、离心,0.45 μm 的有机滤膜过滤,溶液注入配有二极管阵列检测器(DAD)的液相色谱仪检测,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,试剂均为分析纯。水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 水杨酸,纯度不小于 99.0%;4-羟基苯甲酸乙酯,纯度不小于 99.0%;4-羟基苯甲酸丙酯,纯度不小于 99.0%;4-羟基苯甲酸丁酯,纯度不小于 99.0%;4-羟基苯甲酸甲酯,纯度不小于 99.0%;甲基异噻唑啉酮,纯度不小于 99.0%;甲基异噻唑啉酮,纯度不小于 99.0%;苯甲醇,纯度不小于 99.0%;苯氧乙醇,纯度不小于 99.0%;*p*-氯-*m*-甲苯酚,纯度不小于 98.0%;三氯生,纯度不小于 97.0%;三氯卡班,纯度不小于 99.0%;苯甲酸甲酯,纯度不小于 99.0%;苯甲酸乙酯,纯度不小于 99.0%;苯甲酸苯酯,纯度不小于 99.0%;2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇,纯度不小于 98.0%;2,4-二氯-3,5-二甲酚,纯度不小于 99.0%;4-羟基苯甲酸异丙酯,纯度不小于 99.0%;*o*-苯基苯酚,纯度不小于 98.0%;氯二甲酚,纯度不小于 98.0%;4-羟基苯甲酸异丁酯,纯度不小于 99.0%;苊氯酚,纯度不小于 99.0%;苯甲酸,纯度不小于 99.0%;山梨酸,纯度不小于 99.0%。

注:2,4-二氯-3,5-二甲酚未列入卫监督发[2007]1号《化妆品卫生规范》的表4“化妆品组分中限用防腐剂”中。

4.3 防腐剂标准储备液:准确称取各防腐剂(4.2)0.5 g,精确到 0.000 1 g,分别置于 50 mL 烧杯中,加适量甲醇溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,混匀,即得 5 000 mg/L 的各防腐剂标准储备液。

4.4 防腐剂混合标准储备液:分别移取 2 mL 的标准储备液(4.3)至 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,即得各防腐剂浓度均为 100 mg/L 混合标准储备液。冰箱冷藏保存,可使用三个月。

4.5 防腐剂标准工作溶液:用甲醇将混合标准储备液(4.4)分别配成一系列浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液,在冰箱冷藏保存,可使用一周。

4.6 0.025 mol/L 磷酸二氢钠溶液(pH3.80):称取磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)3.9 g,精确至 0.001 g,于 50 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀,即得

0.025 mol/L 的磷酸二氢钠溶液。用 10% 磷酸溶液调节 pH 值至 3.80。

5 仪器

- 5.1 液相色谱仪,配有二极管阵列检测器。
- 5.2 微量进样器,10 μL 。
- 5.3 超声波清洗器。
- 5.4 离心机,大于 5 000 r/min。
- 5.5 溶剂过滤器和 0.45 μm 有机过滤膜。
- 5.6 具塞比色管,10 mL。

6 测定步骤

6.1 样品处理

称取化妆品试样约 0.2 g(精确到 0.001 g)于 10 mL 具塞比色管中,加入 8 mL 甲醇,在超声波清洗器中超声振荡 30 min,冷却后,用甲醇稀释至刻度,混匀。取部分溶液放入离心管中,在离心机上于 5 000 r/min 离心 20 min,离心后的上清液经 0.45 μm 有机滤膜过滤,滤液供测定用。

6.2 测定

6.2.1 色谱条件

6.2.1.1 色谱柱:Kromasil C_{18} 柱[250 mm \times 4.6 mm(i. d.),5 μm]。

6.2.1.2 流动相:A:甲醇,B:0.025 mol/L 磷酸二氢钠溶液(pH3.80)(4.6),梯度洗脱条件见表 1。

表 1 方法的梯度洗脱条件

| 时间/min | A/% | B/% |
|--------|-----|-----|
| 0 | 45 | 55 |
| 10 | 45 | 55 |
| 20 | 70 | 30 |
| 30 | 85 | 15 |
| 37 | 85 | 15 |

6.2.1.3 流速:1.0 mL/min。

6.2.1.4 检测波长:程序可变波长在 0~6.00 min 为 280 nm;在 6.01 min~37.00 min 为 254 nm。

6.2.1.5 柱温:25 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.1.6 进样量:10 μL 。

注:方法中所使用的色谱柱仅供参考,同等性能的色谱柱均可使用。流动相比例、流速等色谱条件随仪器而异,操作者可根据试验选择最佳操作条件使目标峰与干扰峰得到完全分离。

6.2.2 标准工作曲线绘制

分别移取 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的一系列浓度的标准工作溶液,按色谱条件(6.2.1)进行测定,以色谱峰的峰面积为纵坐标,对应的溶液浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线。二十四种防腐剂的标准液相色谱图参见附录 A 的图 A.1。

6.2.3 试样测定

用微量进样器准确吸取试样溶液(6.1)注入液相色谱仪中,按色谱条件(6.2.1)进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积,可从标准曲线上由色谱峰的峰面积求出相应的防腐剂浓度。试样溶液中的被测防腐剂的响应值均应在仪器测定的线性范围之内。被测防腐剂含量高的试样可取适量试样溶液用流动相稀释后进行测定。

6.2.4 定性确证

液相色谱仪对样品进行定性测定,进行样品测定时,如果检出被测防腐剂的色谱峰的保留时间与标准品相一致,并且在扣除背景后的样品色谱图中,该物质的紫外吸收图谱与标准品的紫外吸收图谱相一致,则可初步确认样品中存在被测防腐剂。必要时,需用其他方法进行确认试验。

6.3 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

7 结果计算

结果按式(1)计算(计算结果应扣除空白值):

$$X_i = \frac{c_i \cdot V_i}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——样品中某一防腐剂的质量分数, %;

c_i ——标准曲线查得某一防腐剂的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_i ——样品稀释后的总体积,单位为升(L);

m ——样品质量,单位为克(g)。

8 方法检出限与定量限

结果参见附录 B 的表 B.1。

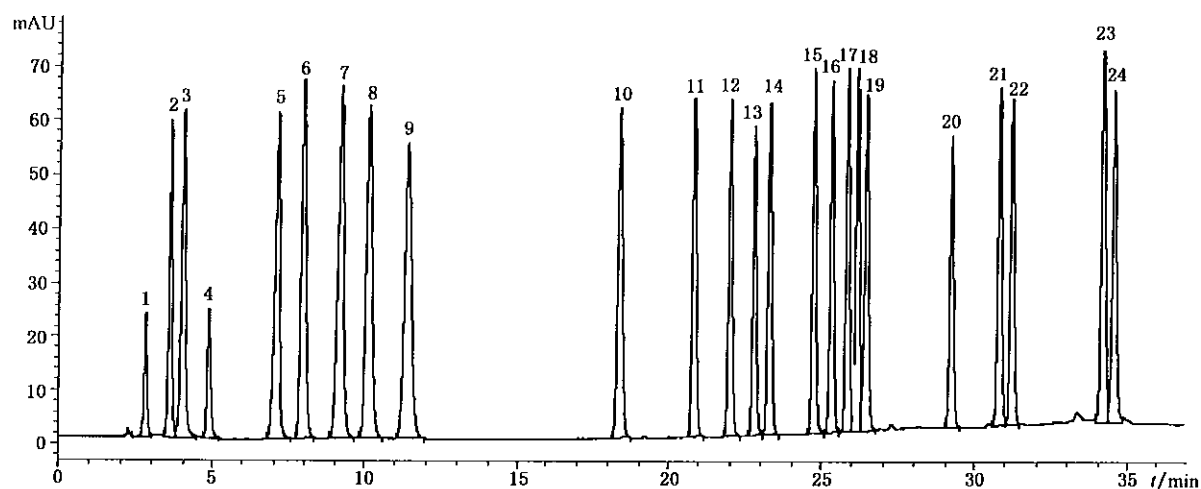
9 回收率与精密度

在添加浓度 0.000 062 5%~0.028 75% 范围内,回收率在 85%~110% 之间,相对标准偏差小于 10%。

10 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性附录)
标准物质的液相色谱图



- | | |
|----------------------------------|--|
| 1——甲基异噻唑啉酮(2.701 min); | 13——4-羟基苯甲酸丙酯(22.775 min); |
| 2——2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇(3.552 min); | 14—— <i>p</i> -氯- <i>m</i> -甲苯酚(23.267 min); |
| 3——水杨酸(3.964 min); | 15——苯甲酸乙酯(24.732 min); |
| 4——甲基氯异噻唑啉酮(4.843 min); | 16—— <i>o</i> -苯基苯酚(25.321 min); |
| 5——苯甲酸(7.038 min); | 17——4-羟基苯甲酸异丁酯(25.844 min); |
| 6——苯甲醇(7.894 min); | 18——4-羟基苯甲酸丁酯(26.190 min); |
| 7——山梨酸(9.108 min); | 19——氯二甲酚(26.482 min); |
| 8——苯氧乙醇(10.064 min); | 20——苯甲酸苯酯(29.258 min); |
| 9——4-羟基苯甲酸甲酯(11.321 min); | 21——2,4-二氯-3,5-二甲酚(30.832 min); |
| 10——4-羟基苯甲酸乙酯(18.302 min); | 22——苯氯酚(31.254 min); |
| 11——苯甲酸甲酯(20.777 min); | 23——三氯卡班(34.251 min); |
| 12——4-羟基苯甲酸异丙酯(21.977 min); | 24——三氯生(34.626 min)。 |

图 A.1 二十四种防腐剂的标准液相色谱图

附录 B
(资料性附录)

二十四种防腐剂的检出限与定量限

表 B.1 二十四种防腐剂的检出限与定量限

以%表示

| 防腐剂名称 | 检 出 限 | 定 量 限 |
|----------------------------|----------|-----------|
| 甲基异噻唑啉酮 | 0.000 05 | 0.000 125 |
| 2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇 | 0.007 5 | 0.015 |
| 水杨酸 | 0.001 25 | 0.002 5 |
| 甲基氯异噻唑啉酮 | 0.000 25 | 0.000 5 |
| 苯甲酸 | 0.001 | 0.002 |
| 苯甲醇 | 0.022 5 | 0.06 |
| 山梨酸 | 0.001 25 | 0.002 5 |
| 苯氧乙醇 | 0.007 5 | 0.015 |
| 4-羟基苯甲酸甲酯 | 0.005 | 0.01 |
| 4-羟基苯甲酸乙酯 | 0.002 5 | 0.005 |
| 苯甲酸甲酯 | 0.01 | 0.02 |
| 4-羟基苯甲酸异丙酯 | 0.002 5 | 0.005 |
| 4-羟基苯甲酸丙酯 | 0.000 75 | 0.003 75 |
| <i>p</i> -氯- <i>m</i> -甲苯酚 | 0.005 | 0.01 |
| 苯甲酸乙酯 | 0.012 5 | 0.025 |
| <i>o</i> -苯基苯酚 | 0.000 5 | 0.002 5 |
| 4-羟基苯甲酸异丁酯 | 0.002 5 | 0.005 |
| 4-羟基苯甲酸丁酯 | 0.002 5 | 0.005 |
| 氯二甲酚 | 0.007 5 | 0.012 5 |
| 苯甲酸苯酯 | 0.007 5 | 0.015 |
| 2,4-二氯-3,5-二甲酚 | 0.007 5 | 0.015 |
| 苄氯酚 | 0.007 5 | 0.012 5 |
| 三氯卡班 | 0.000 5 | 0.002 5 |
| 三氯生 | 0.004 | 0.007 5 |

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化 妆 品 中 二 十 四 种 防 腐 剂 的 测 定
高 效 液 相 色 谱 法
GB/T 26517—2011

*

中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号
邮 政 编 码 : 100045

网 址 www.spc.net.cn

电 话 : 68523946 68517548

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷
各 地 新 华 书 店 经 销

*

开 本 880×1230 1/16 印 张 0.75 字 数 11 千 字
2011 年 8 月 第 一 版 2011 年 8 月 第 一 次 印 刷

*

书 号 : 155066 · 1-43391 定 价 16.00 元

如 有 印 装 差 错 由 本 社 发 行 中 心 调 换
版 权 专 有 侵 权 必 究

举 报 电 话 : (010)68533533



GB/T 26517—2011