



中华人民共和国国家标准

GB/T 30936—2014

化妆品中氯磺丙脒、甲苯磺丁脒和氨磺丁脒 3种禁用磺脒类物质的测定方法

Determination of chlorpropamide, tolbutamide and carbutamide
3 banned sulfonylureas in cosmetics

2014-07-08 发布

2014-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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：山东省产品质量监督检验研究院、国家环保产品质量监督检验中心、山东福瑞达生物工程有限公司、上海市日用化学工业研究所(国家香料香精化妆品质量监督检验中心)。

本标准主要起草人：王骏、周莉莉、刘艳明、张岩、赵文刚、胡梅、杨素珍、李挥、申中兰、王艳丽、于文江、杨颖、钱茵。

引 言

本标准中的被测物质是我国《化妆品卫生规范》规定的禁用物质,不能作为化妆品生产原料即组分添加到化妆品中。如果技术上无法避免禁用物质作为杂质带入化妆品时,则化妆品成品应符合《化妆品卫生规范》对化妆品的一般要求,即在正常及合理的可预见的使用条件下,不得对人体健康产生危害。

目前我国尚未建立这些物质的限量值,本标准的制定,仅对化妆品中测定这些物质提供检测方法。

化妆品中氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲 3 种禁用磺脲类物质的测定方法

1 范围

本标准规定了化妆品中氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲 3 种禁用磺脲类物质的液相色谱法(HPLC)及液相色谱-质谱/质谱法(LC-MS/MS)测定方法。

本标准适用于膏霜、乳液、液体类等化妆品中氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲的定量测定;液相色谱-质谱/质谱法同时适用于化妆品中磺脲类物质的定性确证。

本标准液相色谱法测定氯磺丙脲、甲苯磺丁脲、氨磺丁脲的检出限为 20 mg/kg,定量限为 60 mg/kg;液相色谱-质谱/质谱法测定氯磺丙脲、甲苯磺丁脲、氨磺丁脲的检出限为 0.025 mg/kg,定量限为 0.080 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 第一法 高效液相色谱法(HPLC)

3.1 原理

酸性甲醇超声提取,提取液经离心过滤,用高效液相色谱进行测定。外标法定量。

3.2 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.2.1 甲醇:色谱纯。

3.2.2 甲酸。

3.2.3 甲酸甲醇溶液(1%):准确量取 1 mL 甲酸和 99 mL 甲醇,混匀后备用。

3.2.4 甲酸水溶液(0.2%):准确量取 0.2 mL 甲酸和 99.8 mL 水,混匀后备用。

3.2.5 氯磺丙脲标准品、甲苯磺丁脲标准品、氨磺丁脲标准品:纯度均不小于 98%,氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲的 CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式参见附录 A。

3.2.6 标准储备溶液:准确称取氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲标准品各 0.1 g,精确到 0.000 1 g,分别置于 50 mL 烧杯中,加适量甲醇溶解,溶液定量移入 100 mL 比色管中,用甲醇稀释至刻度,混匀,即得浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液。—18℃冷冻保存。

3.2.7 混合标准储备溶液:分别移取适量标准储备溶液(3.2.6),用甲醇稀释。1℃~4℃冷藏保存。

3.2.8 微孔滤膜:0.2 μm,有机相。

3.3 仪器和设备

3.3.1 高效液相色谱(HPLC)仪:配有紫外检测器或二极管阵列检测器。

3.3.2 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.01 g。

3.3.3 涡旋混合器。

3.3.4 超声波提取器。

3.3.5 离心机:转速不低于 3 000 r/min。

3.3.6 具塞塑料离心管:50 mL。

3.4 试样处理

称取 1.0 g 试样(精确至 0.01 g)置于 25 mL 比色管中,加入 15 mL 1%甲酸甲醇溶液(3.2.3)旋涡 1 min,超声提取 15 min 后冷却至室温,用 1%甲酸甲醇溶液(3.2.3)定容至刻度并摇匀,转移至离心管中,以不低于 3 000 r/min 离心 10 min。如样液较浑,可将离心管放入冰箱中 0 ℃ 以下冷冻 1h。上清液经微孔滤膜(3.2.8)过滤,滤液供 HPLC 测定。

3.5 高效液相色谱测定

3.5.1 液相色谱参考条件

液相色谱测定参考条件如下:

- a) 色谱柱: C_{18} 柱, 250 mm×4.6 mm (i.d.), 5 μ m,或相当者。
- b) 流动相:甲醇-0.2%甲酸水溶液(3.2.4)(40+60,体积比),混匀。
- c) 流速:1.0 mL/min。
- d) 检测波长:240 nm。
- e) 柱温:35 ℃。
- f) 进样量:10 μ L。

3.5.2 标准工作曲线制备

用甲醇将混合标准储备溶液逐级稀释得到 2.5 μ g/mL、5 μ g/mL、10 μ g/mL、25 μ g/mL、50 μ g/mL、100 μ g/mL 的混合标准工作液,按 3.5.1 的测定条件浓度由低到高进样测定,以色谱峰的峰面积为纵坐标,与其对应的浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线。基质加标氯磺丙脒、甲苯磺丁脒和氨磺丁脒的样品液相色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

3.5.3 定量测定

按照外标法进行定量计算。待测样液中待测物的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围的则应稀释后再进样分析。

3.5.4 结果计算

利用数据处理系统计算或按式(1)计算试样中磺脒类物质含量,计算结果需扣除空白值:

$$X_i = \frac{c_i \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——化妆品中被测磺脒组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——从标准曲线上得到的被测磺脒组分的溶液浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

结果保留 2 位有效数字。

3.6 空白试验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

3.7 检出限和定量限

本方法氯磺丙脒、甲苯磺丁脒、氨磺丁脒的检出限为 20 mg/kg,定量限为 60 mg/kg。

3.8 回收率与精密度

在添加浓度 60 mg/kg~6 000 mg/kg 范围内,回收率在 80.6%~116.0%之间,相对标准偏差小于 10%。

3.9 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得超过算术平均值的 10%。

4 第二法 液相色谱-质谱/质谱法(LC-MS/MS)

4.1 原理

酸性甲醇提取,提取液经离心过滤,加水稀释后,采用液相色谱-质谱/质谱法测定和确证,外标法定量。

4.2 试剂和材料

同 3.2。

4.3 仪器和设备

4.3.1 液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

4.3.2 其他同 3.3。

4.4 试样处理

称取 1.0 g 试样(精确至 0.01 g)置于 25 mL 比色管中,加入 15 mL 1%甲酸甲醇溶液(3.2.3)涡旋 1 min,超声提取 15 min 后冷却至室温,用 1%甲酸甲醇溶液(3.2.3)定容至刻度,转移至离心管中,以不低于 3 000 r/min 离心 10 min。如样液较浑,可将离心管放入冰箱中 0℃以下冷冻 1 h。移取上清液 1.00 mL,加入 1.5 mL 水,混合均匀后经微孔滤膜(3.2.8)过滤,滤液供 LC-MS/MS 测定。

4.5 液相色谱-质谱/质谱测定

4.5.1 液相色谱参考条件

液相色谱测定参考条件如下:

- a) 色谱柱: C₁₈ 柱, 50 mm×2.1 mm (i.d.), 1.7 μm, 或相当者。
- b) 流动相: 甲醇-0.2%甲酸水溶液(3.2.4)(40+60, 体积比), 混匀。
- c) 流速: 0.3 mL/min。
- d) 柱温: 40℃。
- e) 进样量: 5 μL。

4.5.2 质谱/质谱参考条件

质谱/质谱测定参考条件如下：

- a) 离子源：电喷雾源(ESI)，正离子模式。
- b) 扫描方式：多反应监测(MRM)。
- c) 雾化气、辅助气为氮气，碰撞气为高纯氩气；使用前应调节各参数使质谱灵敏度达到检测要求，质谱参考条件参见附录 C。
- d) 母离子、子离子、锥孔电压及碰撞能量参见附录 C。

4.5.3 标准工作曲线制备

用甲醇将混合标准储备溶液逐级稀释得到的 1 ng/mL、2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL，浓度由低到高进样检测，以定量离子峰的峰面积为纵坐标，与其对应的浓度为横坐标作图，绘制标准工作曲线。基质加标氯磺丙脒、甲苯磺丁脒和氨磺丁脒的样品 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图参见附录 B 中的图 B.2。

4.5.4 定量测定

按照外标法进行定量计算。待测样液中待测物的响应值应在标准曲线线性范围内，超过线性范围的则应稀释后再进样分析。

4.5.5 定性判定

按照上述条件测定试样和标准工作溶液，如果试样中的质量色谱峰保留时间与标准工作溶液一致（变化范围在±2.5%之内）；样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不得超过表 1 的规定，则可判定样品中存在相应磺脲类待测物。

表 1 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

4.5.6 结果计算

利用数据处理系统计算或按式(2)计算试样中磺脲类物质含量，计算结果需扣除空白值：

$$X_i = \frac{c_i \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \times f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X_i ——化妆品中被测磺脲组分的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；
 c_i ——标准溶液中被测磺脲组分的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；
 V ——试样溶液最终定容的体积，单位为毫升(mL)；
 m ——试样质量，单位为克(g)；
 f ——稀释倍数。

实验结果保留 2 位有效数字。

4.6 空白试验

除不称取样品外，均按上述测定条件和步骤进行。

4.7 检出限和定量限

本方法氯磺丙脒、甲苯磺丁脒、氨磺丁脒的检出限为 0.025 mg/kg,定量限为 0.080 mg/kg。

4.8 回收率与精密度

在添加浓度 0.08 mg/kg~8.0 mg/kg 范围内,回收率在 82.3%~117.0%之间,相对标准偏差小于 10%。

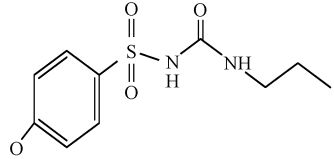
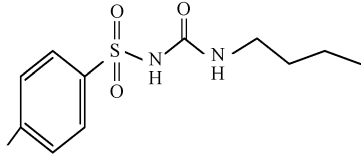
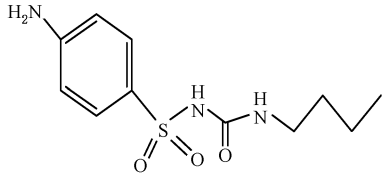
4.9 允许差

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

附 录 A
(资料性附录)

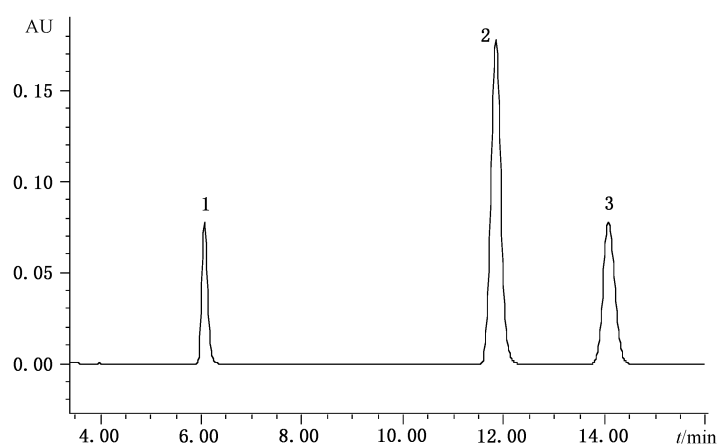
氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲的 CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式

表 A.1 氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲的 CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式

中文名 (英文名)	CAS 号	分子式	相对分子质量	结构式
氯磺丙脲 (Chlorpropamide)	94-20-2	$C_{10}H_{13}ClN_2O_3S$	276.73	
甲苯磺丁脲 (Tolbutamide)	64-77-7	$C_{12}H_{18}N_2O_3S$	270.35	
氨磺丁脲 (Carbutamide)	339-43-5	$C_{11}H_{17}N_3O_3S$	271.34	

附 录 B
(资料性附录)

基质加标氯磺丙脒、甲苯磺丁脒和氨磺丁脒的样品液相色谱图



说明：

- 1——氨磺丁脒；
- 2——氯磺丙脒；
- 3——甲苯磺丁脒。

图 B.1 基质加标氯磺丙脒、甲苯磺丁脒和氨磺丁脒的样品液相色谱图

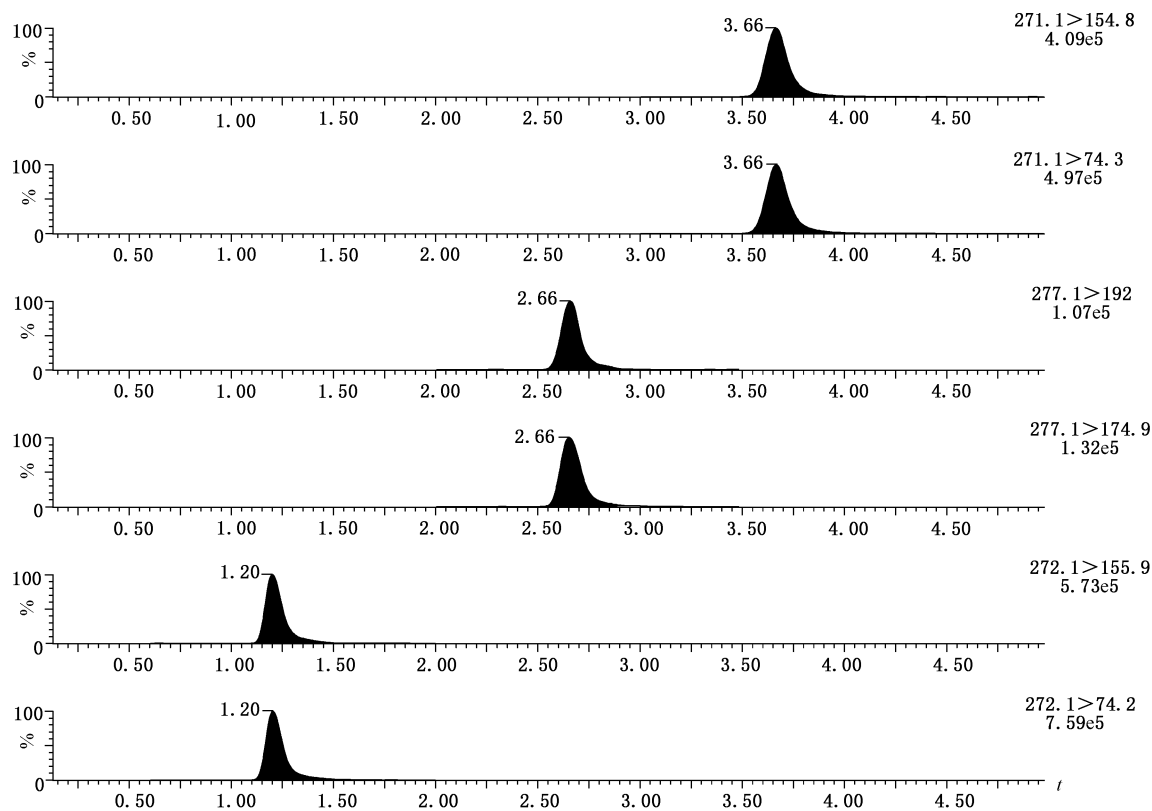


图 B.2 基质加标氯磺丙脒、甲苯磺丁脒和氨磺丁脒的样品 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图

附 录 C
(资料性附录)
质谱参考条件

质谱测定参考条件如下：

- a) 毛细管电压：3 500 V。
- b) 离子源温度：110 ℃。
- c) 脱溶剂气温度：450 ℃。
- d) 脱溶剂气(N₂)流量：600 L/h。
- e) 锥孔气(N₂)流量：50 L/h。
- f) 碰撞室压力： 3.0×10^{-3} mbar(1 mbar=100 Pa)。
- g) 母离子、子离子、锥孔电压及碰撞能量见表 C.1。

注：所列质谱参考条件是在 Micromass®-Quattro Premier XE 质谱仪上完成的，此处所列试验用仪器型号仅供参考，不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

表 C.1 母离子、子离子、锥孔电压及碰撞能量

待测物	保留时间 min	母离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 V	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 eV
氯磺丙脒	2.66	277.1	20	192.0	12
				174.9 ^a	20
甲苯磺丁脒	3.66	271.1	25	154.8	18
				74.3 ^a	12
氨磺丁脒	1.20	272.1	25	155.9	18
				74.2 ^a	12
^a 为定量离子。					

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化妆品中氯磺丙脲、甲苯磺丁脲和氨磺丁脲
3 种禁用磺脲类物质的测定方法
GB/T 30936—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
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 1 字数 18 千字
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-50246 定价 18.00 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)68510107



GB/T 30936—2014