



中华人民共和国国家标准

GB/T 30931—2014

化妆品中苯扎氯铵含量的测定 高效液相色谱法

Determination of benzalkonium chloride in cosmetics—
High performance liquid chromatography

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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化妆品中苯扎氯铵含量的测定
高效液相色谱法
GB/T 30931—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 0.75 字数 16 千字
2014 年 11 月第一版 2014 年 11 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-50204 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)68510107

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：国家化妆品质量监督检验中心(北京)、北京市海淀区产品质量监督检验所、上海市日用化学工业研究所。

本标准主要起草人：刘艳琴、王浩、史海良、杨红梅、郭启雷、潘红艳、李琼、武晓剑、沈敏、钱茵。

化妆品中苯扎氯铵含量的测定

高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中苯扎氯铵的高效液相色谱测定方法。

本标准适用于膏霜、香波、水剂类等化妆品中苯扎氯铵的测定。

本标准方法检出限为 30 mg/kg,定量限为 100 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 原理

样品经含 0.5%甲酸的甲醇溶液超声提取,旋转蒸发富集提取液后,经 SCX 色谱柱分离,利用二极管阵列检测器对其进行准确分析,外标法定量,液相色谱-质谱确证。

4 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。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 甲酸:色谱纯。

4.3 乙腈:色谱纯。

4.4 乙酸铵。

4.5 三乙胺。

4.6 氯化钠。

4.7 冰醋酸。

4.8 50%甲醇水溶液:量取 500 mL 甲醇(4.1)与 500 mL 水混合。

4.9 0.5%甲酸的甲醇溶液:移取 5 mL 甲酸(4.2)至 1 000 mL 容量瓶中,甲醇(4.1)定容。

4.10 标准样品:苯扎氯铵($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$)标准样品纯度不小于 99%。苯扎氯铵标准样品信息参见附录 A。

4.11 标准溶液

4.11.1 3 种苯扎氯铵($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$)标准储备液:各称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g) $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 标准样品(4.10),分别置于 100 mL 容量瓶中,用 50%甲醇水溶液(4.8)溶解定容。

4.11.2 苯扎氯铵($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$)混合标准工作溶液:

分别准确吸取 3 种标准储备溶液(4.11.1) 0.0 mL、0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 置于 50 mL 容量瓶中,用含 0.5% 甲酸的甲醇溶液(4.9)定容,得到浓度分别为 0.00 mg/mL、0.01 mg/mL、0.05 mg/mL、0.10 mg/mL、0.50 mg/mL、1.00 mg/mL 的混合标准工作溶液。

4.12 乙酸铵溶液:称取 3.08 g 乙酸铵(4.4)置于烧杯中,加水溶解并定容至 1 000 mL,加 1 mL 三乙胺(4.5),用冰醋酸(4.7)调节至 pH=4.0,过 0.45 μ m 滤膜(4.13),待用。

4.13 滤膜:0.45 μ m,有机相。

5 仪器与设备

5.1 高效液相色谱仪:配二极管阵列检测器。

5.2 串联质谱仪:配有电喷雾离子源。

5.3 分析天平:感量分别为 0.000 1 g 和 0.001 g。

5.4 超声波清洗器。

5.5 旋转蒸发器。

5.6 具塞比色管:10 mL 和 25 mL。

6 分析步骤

6.1 样品制备

6.1.1 膏霜、香波类样品

称取 0.5 g 样品,精确至 0.001 g,置于 25 mL 比色管中,用含 0.5% 甲酸的甲醇溶液(4.9)定容。超声波提取 20 min,经滤纸过滤[如有浑浊或乳化现象,加入约 0.2 g 的氯化钠(4.6)],吸取 15 mL 滤液至 100 mL 蒸发瓶内,并将其接至旋转器上,于 45 $^{\circ}$ C 水浴中减压蒸馏至干,用 3 mL 含 0.5% 甲酸的甲醇溶液(4.9)溶解,过 0.45 μ m 滤膜(4.13),滤液供液相色谱仪分析。

6.1.2 水剂类样品

称取 1.0 g 样品,精确至 0.001 g,置于 10 mL 比色管中,用含 0.5% 甲酸的甲醇溶液(4.9)定容至刻度,超声波提取 10 min,经滤纸过滤,过 0.45 μ m 滤膜(4.13),滤液供液相色谱仪分析。

6.2 测定

6.2.1 液相色谱条件

液相色谱测定参考条件如下:

- a) 色谱柱:SCX 色谱柱 5 μ m,250 mm $\times$ 4.6 mm(i.d.),或性能相当者;
- b) 柱温:25 $^{\circ}$ C;
- c) 检测波长:260 nm;
- d) 进样量:20 μ L;
- e) 流动相:

溶剂 A:乙腈(4.3),溶剂 B:乙酸铵溶液(4.12)。液相色谱梯度洗脱条件见表 1。

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	乙腈/%	乙酸铵溶液/%
0	100	0
15	80	20
22	80	20
22.1	100	0

6.2.2 标准工作曲线绘制

分别移取 20 μL 浓度为 0.00 mg/mL、0.01 mg/mL、0.05 mg/mL、0.10 mg/mL、0.50 mg/mL、1.00 mg/mL 的混合标准工作溶液(4.11.2),按液相色谱条件(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。3 种苯扎氯铵同系物标准样品色谱图参见附录 B 的图 B.1。

6.2.3 定量分析

按液相色谱条件(6.2.1)对待测样液进行测定,外标法定量。待测样液中被测物的响应值应在标准工作曲线的线性范围之内。含量高的样品可取适量样品溶液用含 0.5%甲酸的甲醇溶液(4.9)稀释后进行测定。

6.3 空白试验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

7 结果计算

7.1 样品中 3 种苯扎氯铵含量的计算

样品中 3 种苯扎氯铵含量按式(1)计算:

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

式中:

- X_i ——样品中每种苯扎氯铵的含量(即 X_{C12} , X_{C14} , X_{C16}),单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i ——样品测定液中每种苯扎氯铵的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——样品定容体积,单位为毫升(mL);
- k ——乘积因子,对于水剂类化妆品, $k=1$;对于膏霜、香波类化妆品, $k=0.2$;
- m ——样品的质量,单位为克(g)。

计算结果应扣除空白值,计算结果保留至小数点后两位。

7.2 样品中 3 种苯扎氯铵总量的计算

样品中 3 种苯扎氯铵总量按式(2)计算:

$$X = X_{C12} + X_{C14} + X_{C16} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X ——样品中 3 种苯扎氯铵的总含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

X_{C12} ——样品中 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

X_{C14} ——样品中 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

X_{C16} ——样品中 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-C}_9\text{H}_{13}\text{NCl}$ 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

计算结果保留到小数点后两位。

8 定性确证

测定过程中如果有阳性结果,应根据保留时间和紫外光谱图初步确证,对于仍有疑问的可采用液相色谱-质谱法进一步确证。液相色谱-质谱法测定条件参见附录 C。

9 检出限和定量限

本方法检出限为 30 mg/kg,定量限为 100 mg/kg。

10 回收率与精密度

在添加浓度 100 mg/kg~1 000 mg/kg 范围内,回收率在 95.4%~104.5%之间,相对标准偏差小于 10%。

11 允许差

在重复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)
苯扎氯胺标准样品信息

表 A.1 3 种苯扎氯胺的中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子质量

序号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	分子式	相对分子质量
1	十二烷基二甲基苄基氯化铵	Benzyl dimethyldodecyl ammonium chloride	139-07-1	C ₂₁ H ₃₈ ClN	339.99
2	十四烷基二甲基苄基氯化铵	Benzyl dimethyltetradecyl ammonium chloride	139-08-2	C ₂₃ H ₄₂ ClN	368.05
3	十六烷基二甲基苄基氯化铵	Benzyl dimethylhexadecyl ammonium chloride	122-18-9	C ₂₅ H ₄₆ ClN	396.10

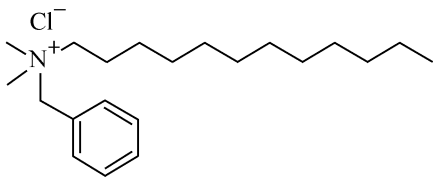


图 A.1 十二烷基二甲基苄基氯化铵

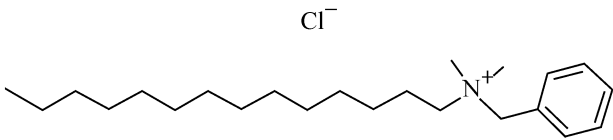


图 A.2 十四烷基二甲基苄基氯化铵

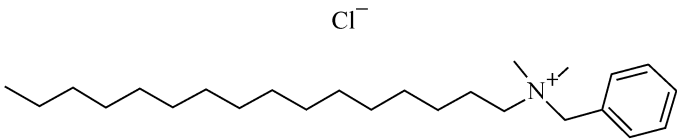
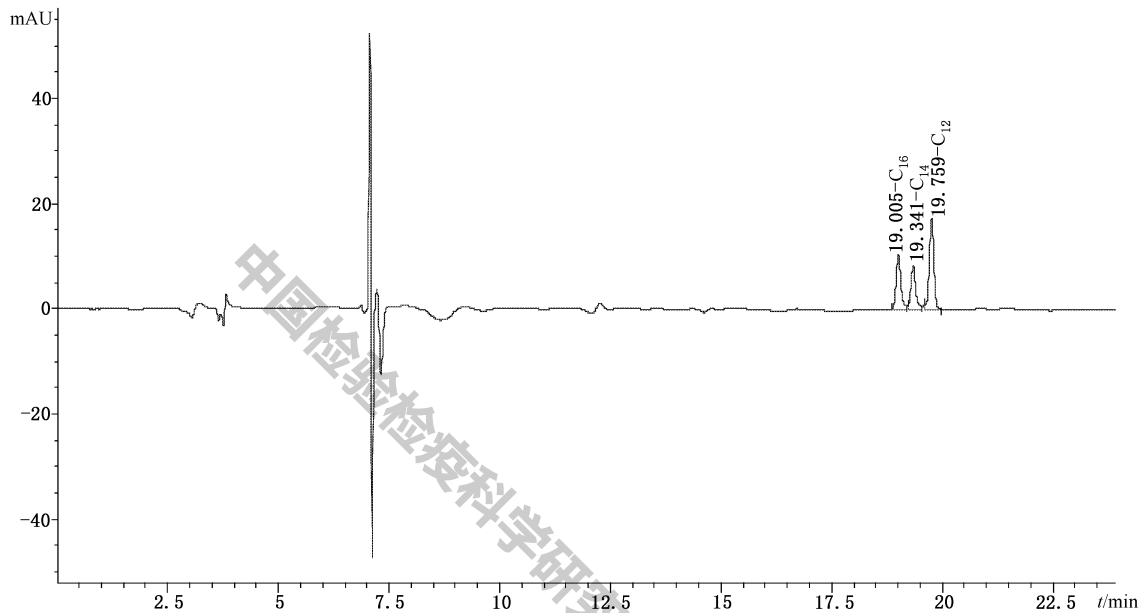


图 A.3 十六烷基二甲基苄基氯化铵

附 录 B
(资料性附录)
标准样品色谱图



说明：
1——C₁₆-BAC(19.01 min)；
2——C₁₄-BAC(19.34 min)；
3——C₁₂-BAC(19.76 min)。

图 B.1 3 种苯扎氯铵混合标准样品色谱图

附 录 C
(资料性附录)
液相色谱-质谱法参考条件

C.1 液相色谱条件

- 液相色谱参考条件如下：
- a) 色谱柱： C_{18} 柱： $3.5\ \mu\text{m}$ ， $50\ \text{mm}\times 2.1\ \text{mm}$ (i.d.)，或性能相当者；
 - b) 流动相：溶剂 A：甲醇，溶剂 B：0.1%甲酸水溶液。液相色谱梯度洗脱条件见表 C.1；
 - c) 流速： $0.25\ \text{mL}/\text{min}$ ；
 - d) 进样量： $2\ \mu\text{L}$ ；
 - e) 柱温： $25\ ^\circ\text{C}$ 。

表 C.1 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	甲醇/%	0.1%甲酸水溶液/%
0	50	50
3	95	5
10	95	5
10.1	50	50

C.2 质谱条件

- 质谱参考条件如下：
- a) 电离方式：电喷雾电离，正离子模式；
 - b) 监测方式：多反应监测(MRM)；
 - c) 雾化气压力： $275.8\ \text{kPa}$ ；
 - d) 干燥气温度： $340\ ^\circ\text{C}$ ；
 - e) 干燥气流速： $8\ \text{L}/\text{min}$ ；
 - f) 倍增电压： $0\ \text{V}$ ；
 - g) 定量离子对、定性离子对、碎裂电压和碰撞能量见表 C.2。

表 C.2 3种苯扎氯铵的定量离子对、定性离子对、碎裂电压和碰撞能量

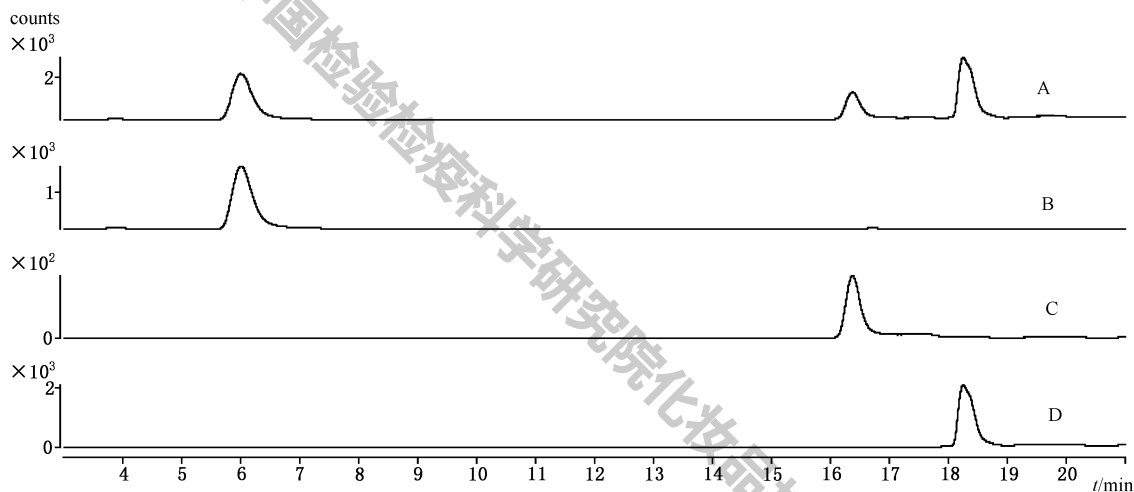
名称	定量离子对	定性离子对	碎裂电压/V	碰撞能量/V
C_{12} -BAC	91.1/304.2	91.1/304.2； 212.1/304.2	60	35/20
C_{14} -BAC	91.1/332.2	91.1/332.2； 240.2/332.2	60	30/20
C_{16} -BAC	91.1/360.2	91.1/360.2； 268.3/360.2	60	30/20

C.3 定性确证

被测组分选择 1 个母离子, 2 个以上子离子, 在相同实验条件下, 样品中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内; 且样品中被测组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较, 偏差不得超过表 C.3 规定的范围, 则可判定为样品中存在对应的待测物。3 种苯扎氯铵混合标准样品的选择离子质量色谱图见图 C.1。

表 C.3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
允许的最大偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50



说明:

A——3 种苯扎氯铵混合标准样品的总离子流图;

B—— C_{12} -BAC 的多反应监测质量色谱图;

C—— C_{14} -BAC 的多反应监测质量色谱图;

D—— C_{16} -BAC 的多反应监测质量色谱图。

图 C.1 3 种苯扎氯铵混合标准样品 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图



GB/T 30931—2014

版权专有 侵权必究

*

书号: 155066 · 1-50204

定价: 16.00 元