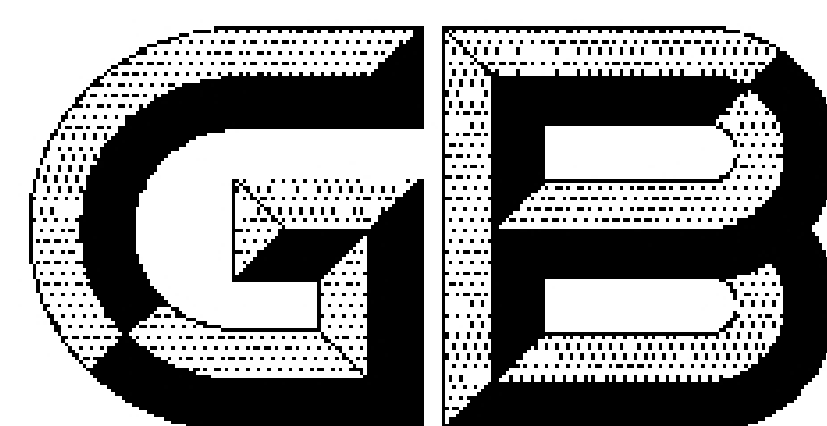




中华人民共和国国家标准

GB/T 37640—2019

化妆品中氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯 甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮、 戊二醛含量的测定 高效液相色谱法

Determination of chloroacetaldehyde, 2,4-dihydroxy-3-methylbenzaldehyde, crotonaldehyde, acetophenone, 2-pentylidenecyclohexanone and glutaral in cosmetics—High performance liquid chromatography

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

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：江苏省产品质量监督检验研究院(国家化妆品质量监督检验中心)、广州华鑫检测技术有限公司、上海中华药业有限公司、苏州世谱检测技术有限公司、无限极(中国)有限公司、欧诗漫生物股份有限公司、完美(广东)日用品有限公司、广州质量监督检测研究院、苏州质量检测科学研究院、江苏省食品药品监督检验研究院、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：卢剑、张晓强、王强、金家骅、王斌、廖华勇、刘凤松、袁利文、张征、代丹、沈敏、张丽华、汪弼晔、杨安全、彭玉睿、邓美霞、李海、武中平、邹洁、杨洋、曲梅、赵春晓、王常捷、孙姗姗、曹倩文、叶竹洪、施兵、吴楚森、王莉、寻知庆、黄金凤、聂炎炎、冼燕萍、侯向昶、吴玉銮、郭新东。

引 言

本标准的被测物质氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮和 2-亚戊基环己酮是我国《化妆品安全技术规范(2015 年版)》规定的禁用物质。

禁用物质是指不能作为化妆品生产原料即组分添加到化妆品中的物质。《化妆品安全技术规范(2015 年版)》规定:若技术上无法避免禁用物质作为杂质带入化妆品时,应进行安全性风险评估,确保在正常、合理及可预见的使用条件下不得对人体健康产生危害。

目前我国尚未规定这些物质的限量值,本标准仅对化妆品中测定这些物质提供检测方法。



化妆品中氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯 甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮、 戊二醛含量的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛的高效液相色谱测定方法的原理、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算、回收率和精密度、允许差等内容。

本标准适用于水类、膏霜类、乳液类、粉类和蜡基类化妆品中氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛的测定。

本标准的方法检出限和定量限：氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛的方法检出限均为 1.0 mg/kg,定量限均为 3.0 mg/kg;巴豆醛的方法检出限为 0.5 mg/kg,定量限为 1.5 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

水类、膏霜类、乳液类和粉类化妆品试样直接用 50%(体积分数)乙腈溶液提取;蜡基类化妆品试样用正己烷分散后使用 50%(体积分数)乙腈溶液提取;提取液经离心、过滤后,用高效液相色谱仪测定(其中氯乙醛和戊二醛需要经过 2,4-二硝基苯肼衍生后进行高效液相色谱测定)。根据保留时间和光谱图定性,外标法定量。必要时,使用高效液相色谱-质谱/质谱法确证。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 正己烷:色谱纯。

4.3 磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

4.4 磷酸。

4.5 2,4-二硝基苯肼:纯度不小于 99%。

4.6 50%乙腈溶液:准确量取 100 mL 乙腈(4.1)与 100 mL 水混合。

4.7 缓冲溶液:准确称取 15.6 g 磷酸二氢钠(4.3),用水溶解并定容至 1 L,用磷酸(4.4)调节 pH 至 2.0。

4.8 2,4-二硝基苯肼溶液(4.0 g/L):准确称取 2,4-二硝基苯肼(4.5)2.0 g,用乙腈(4.1)溶解并定容至

500 mL。

4.9 衍生剂:准确量取 100 mL 缓冲溶液(4.7)和 100 mL 2,4-二硝基苯肼溶液(4.0 g/L)(4.8),混匀。

4.10 标准物质:2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮和 2-亚戊基环己酮标准物质纯度均不小于 97%,氯乙醛标准物质为质量分数 40%水溶液,戊二醛标准物质为质量分数 50%水溶液。6 种标准物质的中文名称、国际化妆品原料名称(INCI 名称)、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及化学结构式参见附录 A 中的表 A.1。

4.11 混合标准工作溶液 A:分别准确称取适量 2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮和 2-亚戊基环己酮 4 种标准物质(4.10)(精确至 0.000 1 g),用乙腈(4.1)配制成质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液(于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,可保存 3 个月)。准确移取标准储备溶液各 0.5 mL,置于 10 mL 棕色容量瓶中,用乙腈(4.1)定容,制得混合标准储备溶液(质量浓度各为 50 $\mu\text{g/mL}$,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,可保存 1 个月)。准确移取适量混合标准储备溶液,用 50%乙腈溶液(4.6)逐级稀释成质量浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的系列混合标准工作溶液(现配现用)。

4.12 混合标准工作溶液 B:分别准确称取适量氯乙醛和戊二醛 2 种标准物质(4.10)(精确至 0.000 1 g),用乙腈(4.1)配制成质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液(于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,可保存 3 个月)。准确移取标准储备溶液各 0.5 mL,置于 10 mL 棕色容量瓶中,用乙腈(4.1)定容,制得混合标准储备溶液(质量浓度各为 50 $\mu\text{g/mL}$,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,可保存 1 个月)。准确移取适量混合标准储备溶液,用 50%乙腈溶液(4.6)逐级稀释成质量浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的系列混合标准工作液(现配现用)。

4.13 滤膜:孔径为 0.22 μm 的有机过滤膜。

5 仪器设备

5.1 高效液相色谱仪:配有二极管阵列检测器。

5.2 高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪。

5.3 分析天平:感量 0.001 g 和 0.000 1 g。

5.4 涡旋振荡器。

5.5 超声波清洗仪。

5.6 低速离心机:转速不低于 4 000 r/min。

5.7 高速离心机:转速不低于 10 000 r/min。

6 试验步骤

6.1 试样处理

6.1.1 水类、膏霜类、乳液类和粉类试样

准确称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样,于 10 mL 具塞比色管中,加入 8 mL 50%乙腈溶液(4.6),于涡旋振荡器上振荡混匀后,超声提取 15 min,冷却至室温,用 50%乙腈溶液(4.6)定容至 10 mL。取 2 mL 溶液于离心管中,10 000 r/min 离心 2 min,上清液经滤膜过滤后供高效液相色谱仪测定 2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮和 2-亚戊基环己酮。

取 1.0 mL 离心后的上清液,加入 1.0 mL 衍生剂(4.9),40 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 30 min,用滤膜过滤后供高效液相色谱仪测定氯乙醛和戊二醛。

6.1.2 蜡基类试样

准确称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样,于 50 mL 具塞离心管中,加入 5 mL 正己烷(4.2),于涡旋振荡器上振荡混匀后,再准确加入 10 mL 50%乙腈溶液(4.6),超声提取 15 min,冷却至室温。取 2 mL 下层溶液于离心管中,10 000 r/min 离心 2 min,然后经滤膜过滤后供高效液相色谱仪测定 2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮和 2-亚戊基环己酮。

取 1.0 mL 离心后的上清液,加入 1.0 mL 衍生剂(4.9),40 ℃下反应 30 min,滤膜过滤后供高效液相色谱仪测定氯乙醛和戊二醛。

6.2 测定

6.2.1 高效液相色谱参考条件

高效液相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱: AQ-C₁₈ 柱, 5 μm, 150 mm×4.6 mm(内径), 或相当者;
- b) 流动相: 乙腈(4.1)和水, 高效液相色谱梯度洗脱条件见表 1;
- c) 流速: 1.0 mL/min;
- d) 柱温: 30 ℃;
- e) 波长: 235 nm 和 360 nm;
- f) 进样量: 20 μL。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	乙腈/%	水/%
0.0	40	60
6.0	40	60
18.0	80	20
24.0	80	20
24.1	40	60
30.0	40	60

6.2.2 标准工作曲线绘制

将混合标准工作溶液(4.11),按色谱条件(6.2.1)进行测定,以色谱峰的峰面积为纵坐标,与其对应的溶液浓度为横坐标作图,绘制 2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮和 2-亚戊基环己酮标准工作曲线。

将 1.0 mL 混合标准工作溶液(4.12)与 1.0 mL 衍生剂(4.9)在 40 ℃下衍生反应 30 min 后,按色谱条件(6.2.1)进行测定,以色谱峰的峰面积为纵坐标,与其对应的溶液浓度为横坐标作图,绘制氯乙醛和戊二醛的标准工作曲线。

6 种标准物质溶液的液相色谱图参见附录 B 中的图 B.1 和图 B.2。

6.2.3 试样测定

按色谱条件测定试样溶液(6.1),2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮和 2-亚戊基环己酮直接测定,氯乙醛和戊二醛衍生后测定。如果检出的色谱峰的保留时间与标准品一致,并且在扣除背景后的

样品色谱图中,该物质的光谱图与标准品的一致,则可初步认定样品为阳性样品,记录色谱峰的峰面积,以外标法定量。试样溶液中被测物的响应值均应在标准曲线的线性范围之内,超出线性范围的试样溶液可用50%(体积分数)乙腈溶液适当稀释后进行测定。需要时,用高效液相色谱-质谱/质谱法进行确证试验,参见附录C。

6.3 空白试验

除不称取试样外,均按6.1~6.2进行测定。

7 结果计算

试样中被测组分的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中被测组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_i ——从标准曲线得到的试样溶液(6.1)中被测组分的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——从标准曲线得到的空白试验(6.3)中被测组分的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

结果精确至小数点后一位数字。

8 回收率和精密度



苯乙酮、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、2-亚戊基环己酮、氯乙醛和戊二醛在添加浓度为3.0 mg/kg~30.0 mg/kg范围内,回收率在80%~110%之间,相对标准偏差小于10%。

巴豆醛在添加浓度为1.5 mg/kg~15.0 mg/kg范围内,回收率在80%~110%之间,相对标准偏差小于10%。

9 允许差

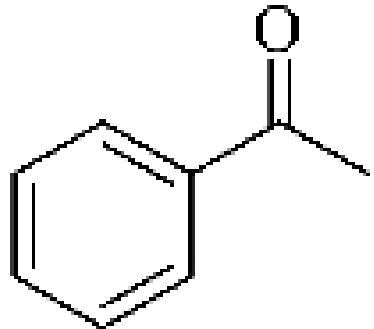
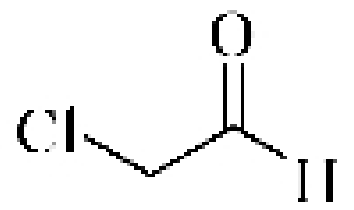
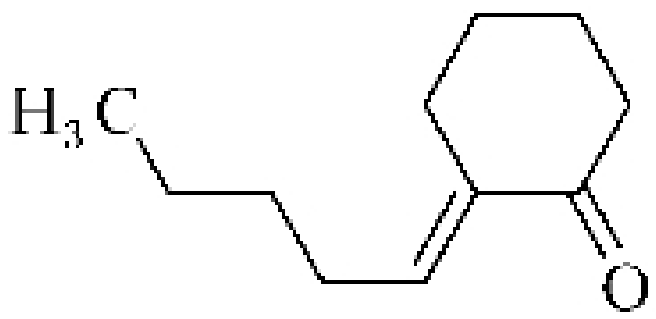
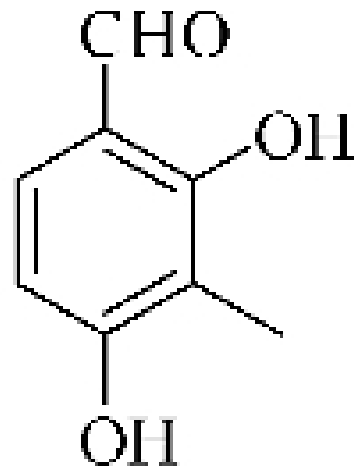
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的10%。

附 录 A
(资料性附录)

氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛标准物质的信息

氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛标准物质的中文名称、国际化妆品原料名称(INCI 名称)、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及化学结构式参见表 A.1。

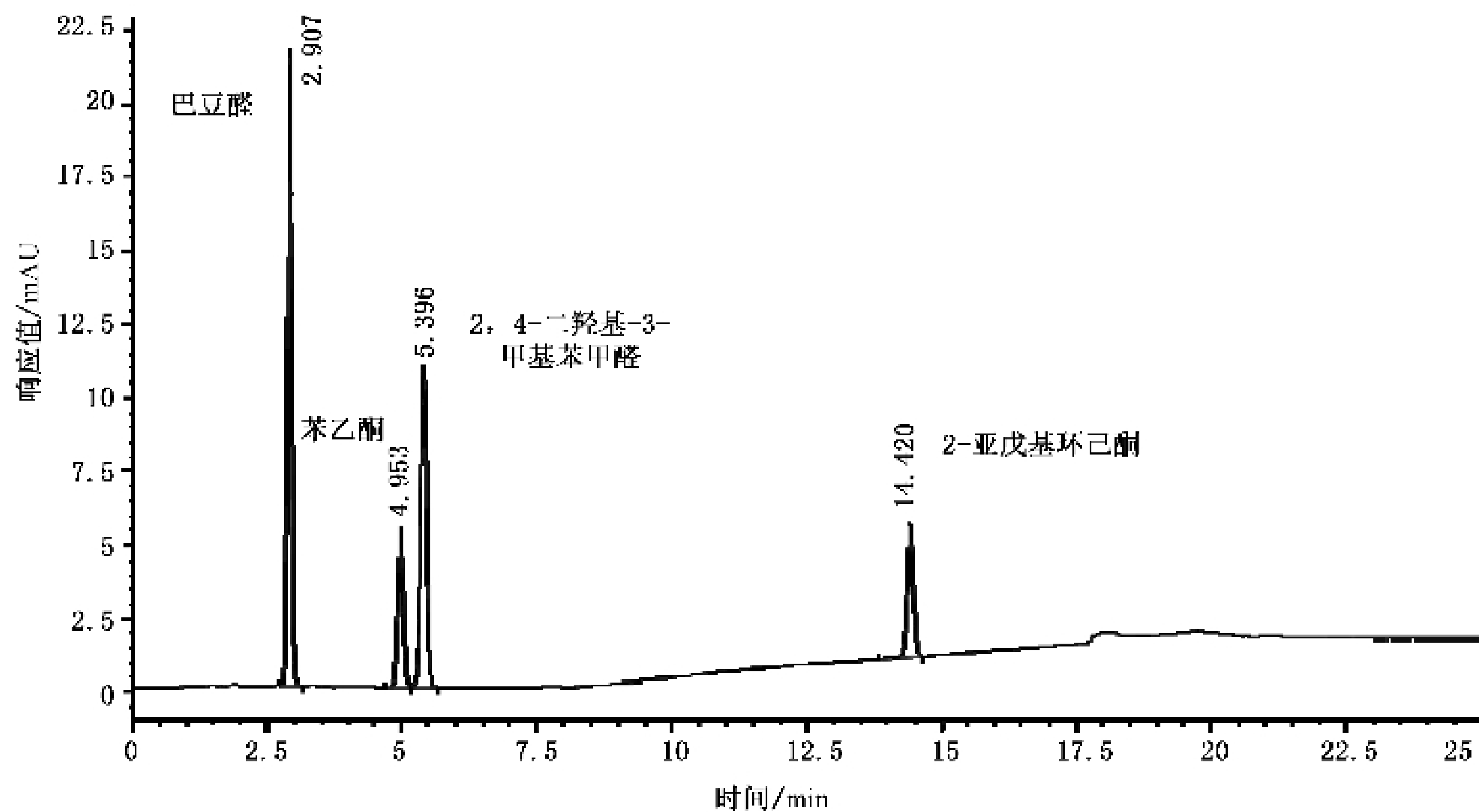
表 A.1 氯乙醛、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛标准物质的信息

序号	中文名称	国际化妆品原料名称	英文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	化学结构式
1	苯乙酮	—	Acetophenone	98-86-2	C ₈ H ₈ O	120.2	
2	氯乙醛	—	Chloroacetaldehyde	107-20-0	C ₂ H ₃ ClO	78.5	
3	2-亚戊基环己酮	—	2-Pentylidenecyclohexanone	25677-40-1	C ₁₁ H ₁₈ O	166.3	
4	巴豆醛	—	Crotonaldehyde	4170-30-3	C ₄ H ₆ O	70.1	
5	2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛	—	2,4-Dihydroxy-3-methylbenzaldehyde	6248-20-0	C ₈ H ₈ O ₃	152.2	
6	戊二醛	Glutaral	Glutaraldehyde (Pentane-1,5-dial)	111-30-8	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	

附录 B
(资料性附录)

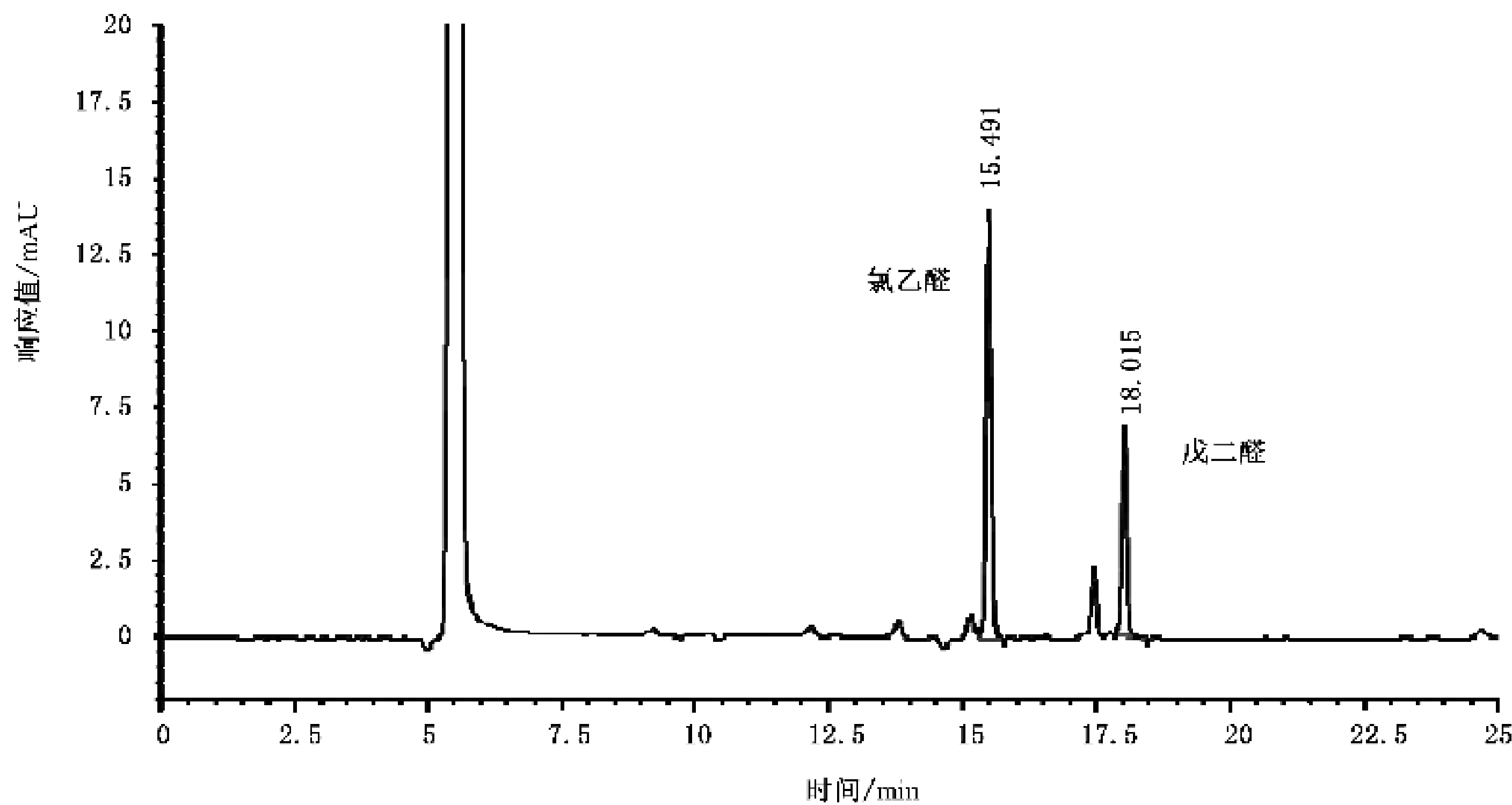
6 种标准物质溶液的液相色谱图

6 种标准物质溶液的液相色谱图参见图 B.1 和图 B.2。



注：检测波长 $\lambda = 235\text{ nm}$ 。

图 B.1 巴豆醛、苯乙酮、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛和 2-亚戊基环己酮标准物质溶液的液相色谱图



注：检测波长 $\lambda = 360\text{ nm}$ 。

图 B.2 氯乙醛和戊二醛标准物质衍生物溶液的液相色谱图

附 录 C
(资料性附录)
确 证 试 验

C.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱： C_{18} 柱， $1.7\ \mu\text{m}$ ， $50\ \text{mm}\times 2.1\ \text{mm}$ (内径)；
- b) 流动相：A 为 0.1%甲酸乙腈溶液，B 为 0.1%甲酸溶液，梯度洗脱程序： $0\ \text{min}\sim 7\ \text{min}$ ，20% A； $7\ \text{min}\sim 12\ \text{min}$ ，20% A $\sim$ 80% A； $12\ \text{min}\sim 15\ \text{min}$ ，80% A； $15\ \text{min}\sim 16\ \text{min}$ ，80% A $\sim$ 20% A； $16\ \text{min}\sim 20\ \text{min}$ ，20% A；
- c) 流速： $0.3\ \text{mL/min}$ ；
- d) 柱温： $30\ ^\circ\text{C}$ ；
- e) 进样量： $2\ \mu\text{L}$ 。

C.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 离子源：电喷雾离子源(ESI)；
- b) 扫描方式：正离子扫描；
- c) 毛细管电压： $3\ 000\ \text{V}$ ；
- d) 雾化气：氮气， $260\ ^\circ\text{C}$ ， $14.0\ \text{L/min}$ ；
- e) 鞘气：氮气， $300\ ^\circ\text{C}$ ， $11.0\ \text{L/min}$ ；
- f) 检测方式：多反应监测(MRM)。

2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛衍生物的定性离子对、定量离子对、去簇电压和碰撞电压见表 C.1，提取离子色谱图见图 C.1。

表 C.1 2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和
戊二醛衍生物的质谱 MRM 模式优化参数

目标物	保留时间/min	母离子 m/z	子离子 m/z	去簇电压/V	碰撞电压/V
巴豆醛	0.92	70.9	30.9 ^a 41.2	380	20.0,12.0
苯乙酮	12.56	120.8	92.7 ^a 65.1	380	2.0,20.0
2,4-二羟基-3-甲基 苯甲醛	4.76	153.1	106.9 ^a 77.0	380	40.0,16.0
2-亚戊基环己酮	11.53	166.9	110.7 ^a 55.1	380	24.0,12.0

表 C.1 (续)

目标物	保留时间/min	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	去簇电压/V	碰撞电压/V
戊二醛(衍生物)	13.26	461.1	262.9 ^a 82.0	380	12.0,12.0
氯乙醛 ^b	—	—	—	—	—

^a 定量离子。
^b 氯乙醛或氯乙醛衍生物在三重四极杆质谱中无符合要求的离子对。

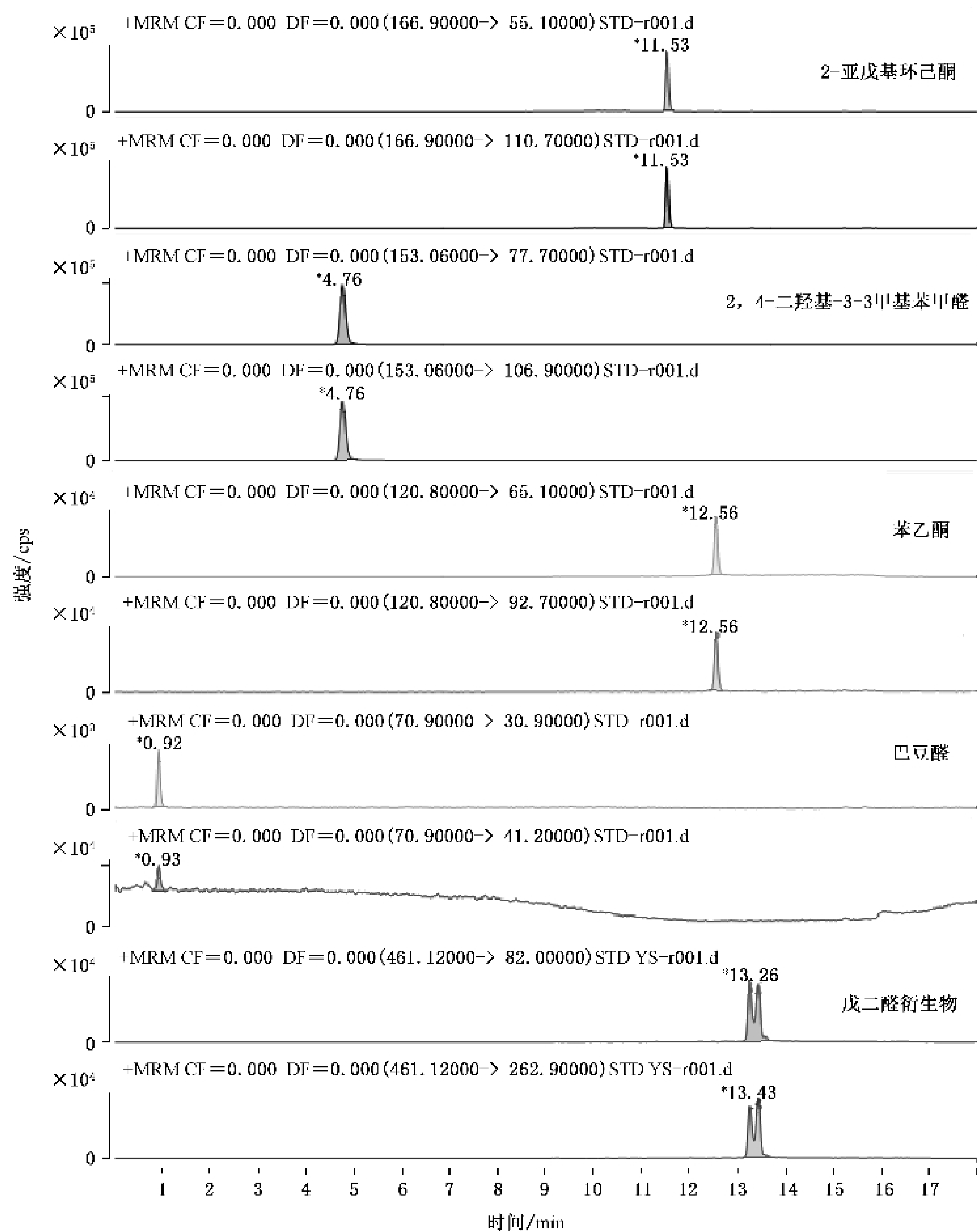


图 C.1 2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛、巴豆醛、苯乙酮、2-亚戊基环己酮和戊二醛衍生物的提取离子色谱图

C.3 定性测定

进行试样测定时,将试样适当稀释,按液相色谱-质谱/质谱条件测定样液和标准工作溶液,如果检出色谱峰的保留时间与标准物质相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择的离子均出现,而且选择离子的相对丰度与标准物质的进行比较,相对偏差不得超过表 C.2 规定的范围,则可判断该样品为阳性样品。

表 C.2 定性确证时相对离子丰度的允许偏差

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

