



中华人民共和国国家标准

GB/T 35948—2018

化妆品中 7 种 4-羟基苯甲酸酯的测定 高效液相色谱法

Determination of seven parabens in cosmetics—High performance
liquid chromatography

2018-02-06 发布

2018-09-01 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：广州质量监督检测研究院、苏州世谱检测技术有限公司、江苏省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：吴楚森、黄金凤、王强、刘冬虹、刘香梅、寻知庆、冼燕萍、贾芳、王小丹、黄金花、卢剑、车文军、郭新东、侯向昶、吴玉銮。

引 言

本标准中的被测物质 4-羟基苯甲酸异丙酯、4-羟基苯甲酸异丁酯、4-羟基苯甲酸苯酯、4-羟基苯甲酸苄酯和 4-羟基苯甲酸戊酯是我国《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 4-羟基苯甲酸异丙酯、4-羟基苯甲酸异丁酯、4-羟基苯甲酸苯酯、4-羟基苯甲酸苄酯和 4-羟基苯甲酸戊酯的限量值,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 7 种 4-羟基苯甲酸酯的测定

高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中 4-羟基苯甲酸丙酯、4-羟基苯甲酸异丙酯、4-羟基苯甲酸丁酯、4-羟基苯甲酸异丁酯、4-羟基苯甲酸苯酯、4-羟基苯甲酸苄酯和 4-羟基苯甲酸戊酯等 7 种 4-羟基苯甲酸酯的高效液相色谱测定方法的试剂和材料、仪器设备、分析步骤、结果计算、回收率和精密度、允许差等内容。

本标准适用于膏霜类、乳液类、啫喱类、水类、粉类、蜡基类化妆品中 4-羟基苯甲酸丙酯、4-羟基苯甲酸异丙酯、4-羟基苯甲酸丁酯、4-羟基苯甲酸异丁酯、4-羟基苯甲酸苯酯、4-羟基苯甲酸苄酯和 4-羟基苯甲酸戊酯等 7 种 4-羟基苯甲酸酯的测定。

本标准的方法检出限：7 种 4-羟基苯甲酸酯的方法检出限均为 2 mg/kg。

本标准的方法定量限：7 种 4-羟基苯甲酸酯的方法定量限均为 6 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

膏霜类、乳液类、啫喱类和水类化妆品试样用 95%乙醇提取；粉类化妆品试样用乙腈提取；蜡基类化妆品试样经环己烷分散后，再用乙腈提取；提取液经离心、过滤，用高效液相色谱法测定。根据保留时间和光谱图定性，外标法定量。

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 乙腈：色谱纯。

4.3 95%乙醇。

4.4 环己烷：色谱纯。

4.5 7 种 4-羟基苯甲酸酯标准样品/物质：纯度均不小于 97%。7 种 4-羟基苯甲酸酯标准品中文名称、英文名称、CAS 登录号和分子式参见附录 A。

4.6 4-羟基苯甲酸酯标准储备溶液（各为 1 000 mg/L）：准确称取各种 4-羟基苯甲酸酯标准品（4.5）100 mg，分别置于 100 mL 棕色容量瓶中，用甲醇（4.1）定容，于 4℃避光保存。

4.7 4-羟基苯甲酸酯混合标准储备溶液（各为 100 mg/L）：准确移取 7 种 4-羟基苯甲酸酯储备液（4.6）各 10.0 mL，于 100 mL 棕色容量瓶中，用甲醇（4.1）定容，于 4℃避光保存。

4.8 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 分析天平：感量 0.000 1 g。

5.3 漩涡振荡器。

5.4 超声波清洗仪。

5.5 高速离心机：转速不小于 10 000 r/min。

6 分析步骤

6.1 试样处理

6.1.1 膏霜类、乳液类、啫喱类和水类试样

称取 0.5 g 样品(精确至 0.001 g)于 10 mL 具塞刻度离心管中,加入 8 mL 95 %乙醇(4.3),于漩涡振荡器(5.3)上振荡混匀后,超声提取 15 min,冷却至室温,用 95 %乙醇定容至 10 mL。取 2 mL 溶液于离心管中,10 000 r/min 离心 2 min,经滤膜(4.8)过滤后测定。

6.1.2 粉类试样

称取 0.5 g 样品(精确至 0.001 g)于 10 mL 具塞刻度离心管中,加入 4 mL 乙腈(4.2),于漩涡振荡器上振荡 1 min,超声提取 15 min,以 2 000 r/min 离心 2 min,转移全部上清液于 10 mL 具塞比色管中,残渣中加入 4 mL 乙腈(4.2)重复提取 1 次,合并上清液,用乙腈(4.2)定容至 10 mL。取 2 mL 溶液于离心管中,10 000 r/min 离心 2 min,经滤膜(4.8)过滤后测定。

6.1.3 蜡基类试样

称取 0.5 g(精确至 0.001 g)样品,于 10 mL 具塞刻度离心管中,加入 2 mL 环己烷(4.4),于漩涡振荡器上振荡混匀后,加入 4 mL 乙腈(4.2)于漩涡振荡器上振荡 1 min,超声提取 15 min,以 2 000 r/min 离心 2 min,转移全部上清液于 10 mL 具塞比色管中,残渣中加入 4 mL 乙腈(4.2)重复提取 1 次,合并上清液,用乙腈(4.2)定容至 10 mL。取 2 mL 溶液于离心管中,10 000 r/min 离心 2 min,经滤膜(4.8)过滤后测定。

6.2 测定

6.2.1 高效液相色谱参考工作条件



高效液相色谱参考工作条件如下：

- a) 色谱柱：核壳型 C_{18} , 2.7 μm , 100 mm $\times$ 4.6 mm;或相当者;
- b) 流动相：甲醇和水,高效液相色谱梯度洗脱条件见表 1;
- c) 流速：1.2 mL/min;
- d) 柱温：30℃;
- e) 波长：252 nm;
- f) 进样量：5 μL 。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	甲醇/%	水/%
0.0	40	60
23	55	45
28	70	30
29	95	5
31	95	5
32	40	60

6.2.2 标准工作曲线绘制

用乙腈逐级稀释 4-羟基苯甲酸酯混合标准储备溶液(4.7),得到 0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10 mg/L、50 mg/L 混合标准工作溶液,按色谱条件(6.2.1)进行测定,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线。

6.2.3 试样测定

按色谱条件测定试样溶液(6.1),以保留时间以及光谱图定性,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,超出线性范围则应稀释后再进行测定。

7 种 4-羟基苯甲酸酯标准物质溶液的液相色谱图参见附录 B 中图 B.1,7 种 4-羟基苯甲酸酯标准物质溶液的光谱图参见图 B.2~图 B.8。

6.3 空白试验

除不称取试样外,均按 6.1 和 6.2 进行。

7 结果计算

试样中 4-羟基苯甲酸酯的含量按下式计算:

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \times V}{m} \times f$$

式中:

- X_i ——试样中被测组分的含量,单位为毫克每千克 (mg/kg);
- c_i ——从标准曲线得到的试样溶液中被测组分的质量浓度,单位为毫克每升 (mg/L);
- c_0 ——从标准曲线得到的空白样品中被测组分的质量浓度,单位为毫克每升 (mg/L);
- 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);
- f ——稀释倍数。

结果保留两位有效数字。

8 回收率和精密度

在添加浓度为 6 mg/kg~60 mg/kg 范围内,回收率在 85%~110%之间,相对标准偏差小于 10%。

9 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%。

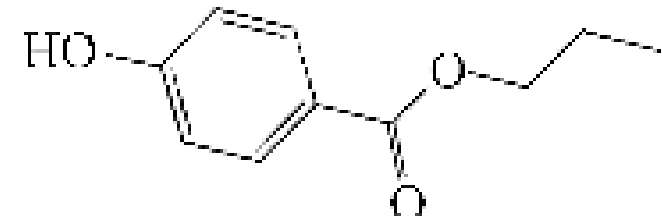
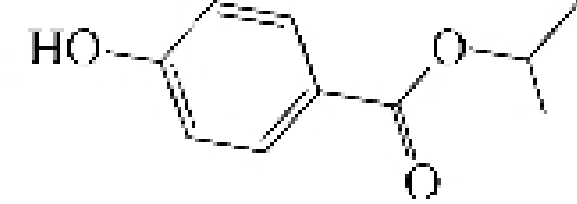
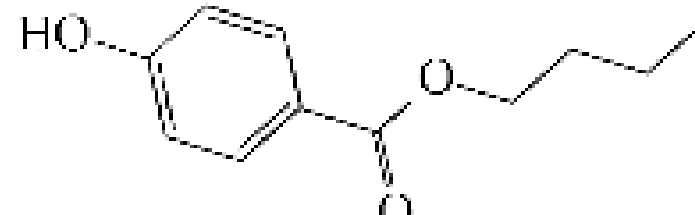
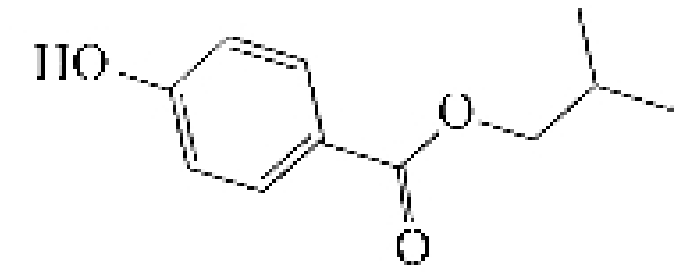
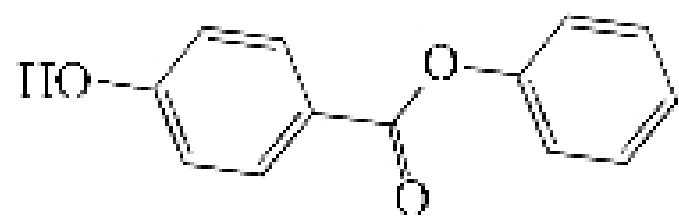
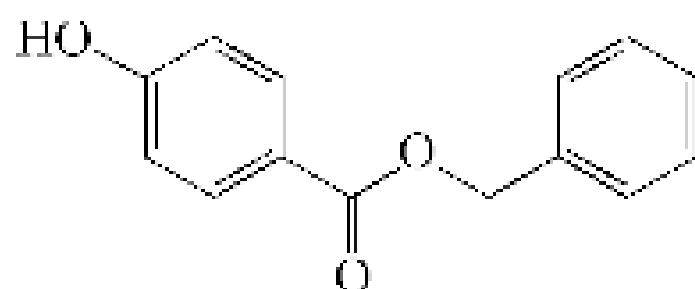
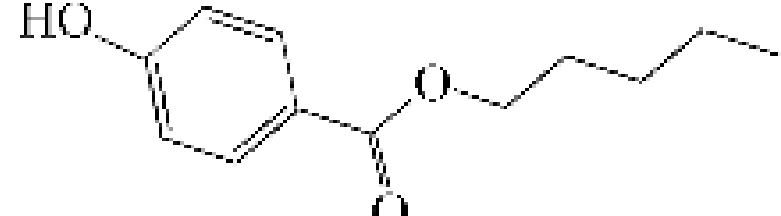


附 录 A
(资料性附录)

4-羟基苯甲酸酯标准物质的中文名称、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及结构式

4-羟基苯甲酸酯标准物质的中文名称、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及结构式参见表 A.1。

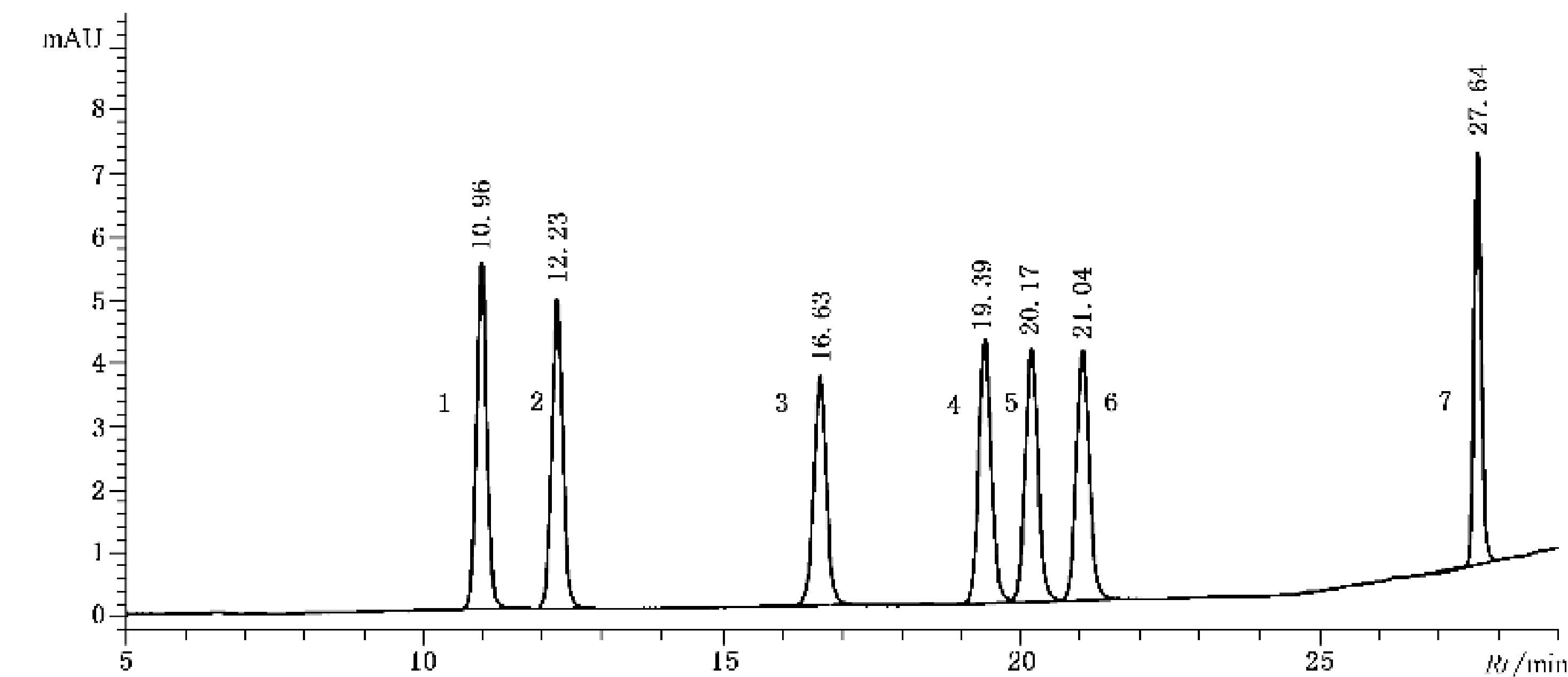
表 A.1 4-羟基苯甲酸酯标准物质的中文名称、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及结构式

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	结构式
1	4-羟基苯甲酸丙酯	propylparaben	94-13-3	$C_{10}H_{12}O_3$	180.2	
2	4-羟基苯甲酸异丙酯	isopropylparaben	4191-73-5	$C_{10}H_{12}O_3$	180.2	
3	4-羟基苯甲酸丁酯	butylparaben	94-26-8	$C_{11}H_{14}O_3$	194.23	
4	4-羟基苯甲酸异丁酯	isobutylparaben	4247-02-3	$C_{11}H_{14}O_3$	194.23	
5	4-羟基苯甲酸苯酯	phenylparaben	17696-62-7	$C_{13}H_{10}O_3$	214.22	
6	4-羟基苯甲酸苄酯	benzylparaben	94-18-8	$C_{14}H_{12}O_3$	228.24	
7	4-羟基苯甲酸戊酯	pentylparaben	6521-29-5	$C_{12}H_{16}O_3$	208.25	

附 录 B
(资料性附录)

7 种 4-羟基苯甲酸酯标准物质溶液的液相色谱图及光谱图

7 种 4-羟基苯甲酸酯标准物质溶液的液相色谱图参见图 B.1。7 种 4-羟基苯甲酸酯标准物质溶液的光谱图参见图 B.2～图 B.8。



- 说明：
- 1——4-羟基苯甲酸异丙酯；
 - 2——4-羟基苯甲酸丙酯；
 - 3——4-羟基苯甲酸苯酯；
 - 4——4-羟基苯甲酸异丁酯；
 - 5——4-羟基苯甲酸丁酯；
 - 6——4-羟基苯甲酸苄酯；
 - 7——4-羟基苯甲酸戊酯。

图 B.1 7 种 4-羟基苯甲酸酯标准物质溶液的液相色谱图

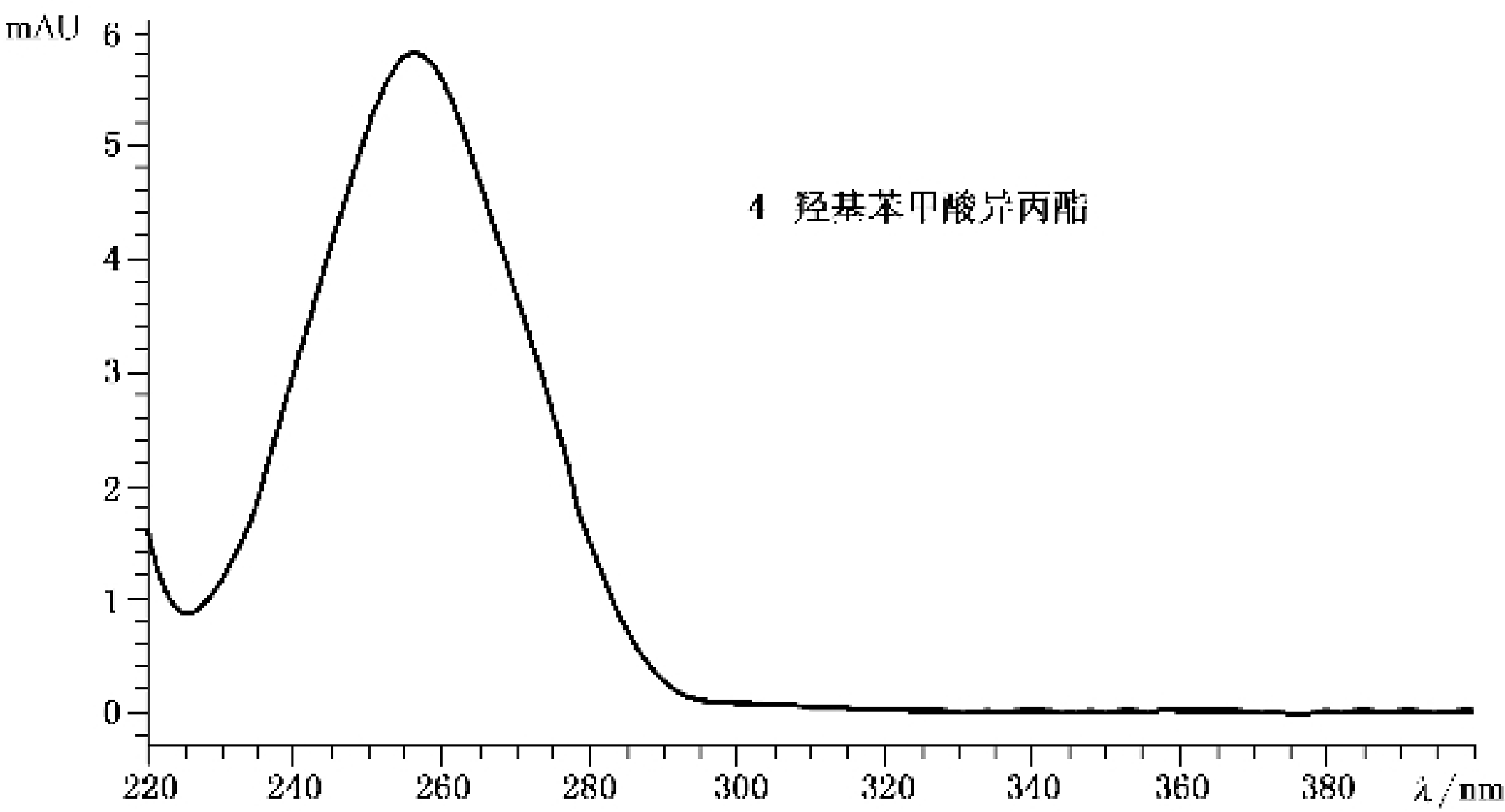


图 B.2 4-羟基苯甲酸异丙酯标准物质溶液的光谱图

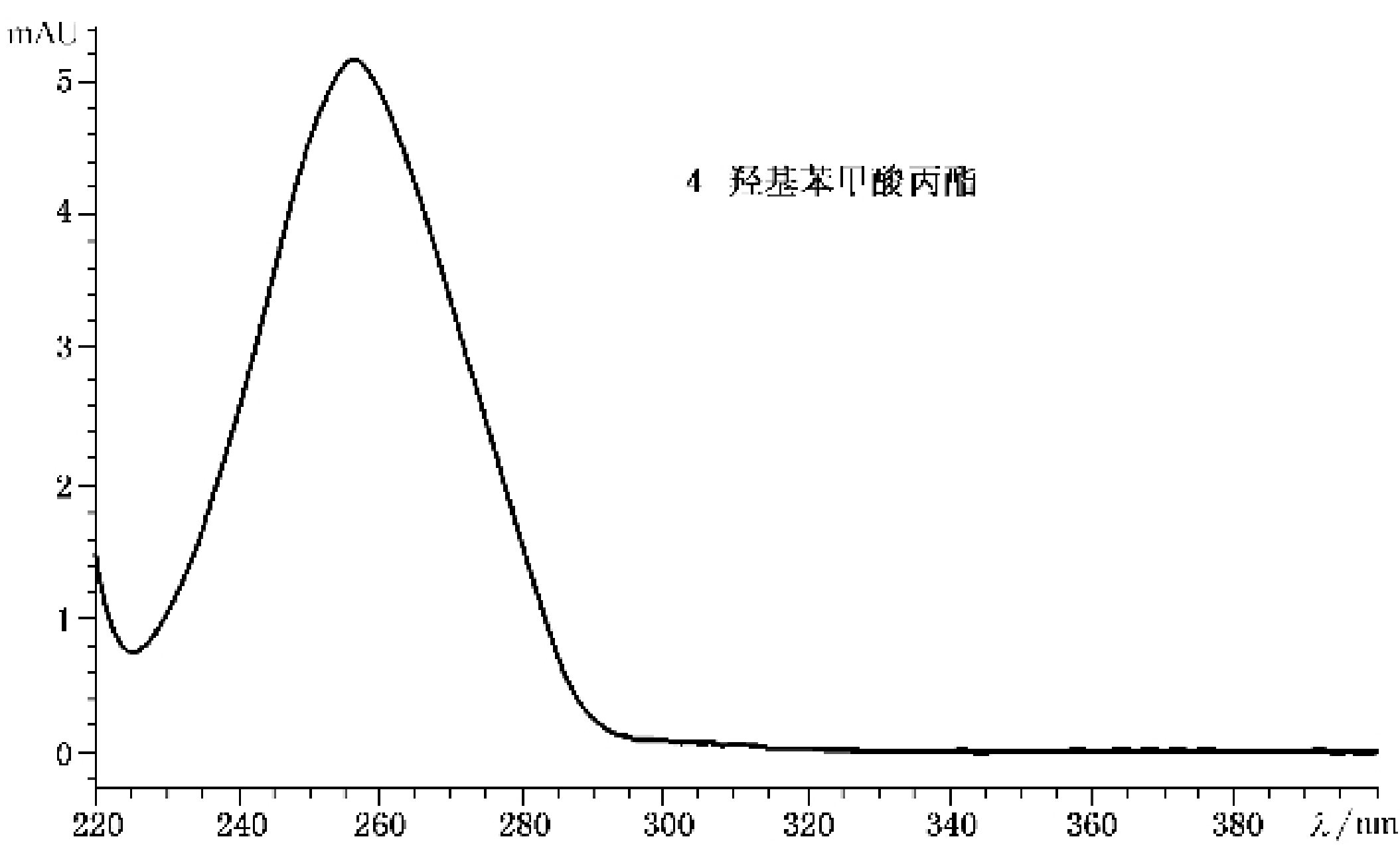


图 B.3 4-羟基苯甲酸丙酯标准物质溶液的光谱图

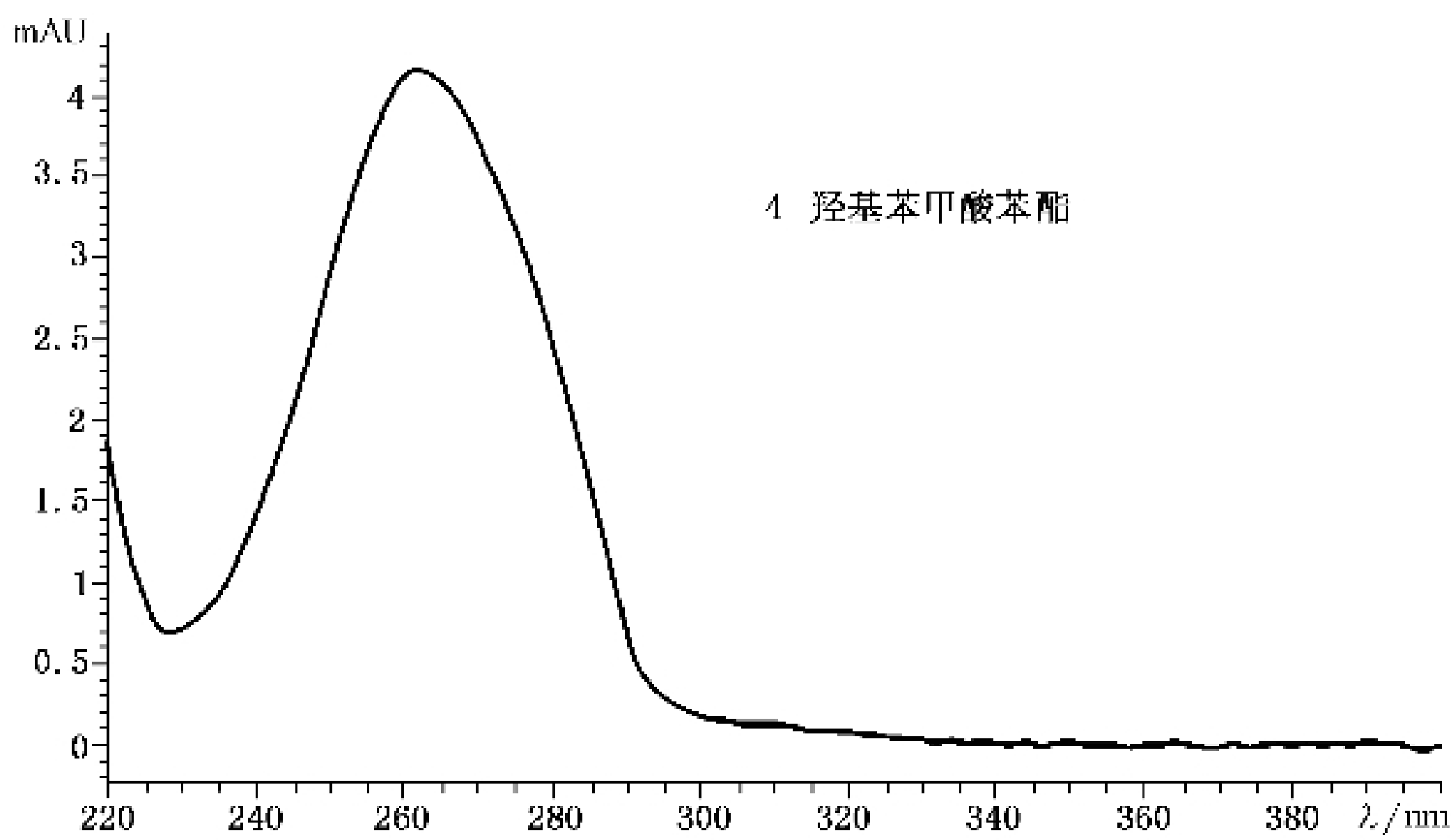


图 B.4 4-羟基苯甲酸苯酯标准物质溶液的光谱图

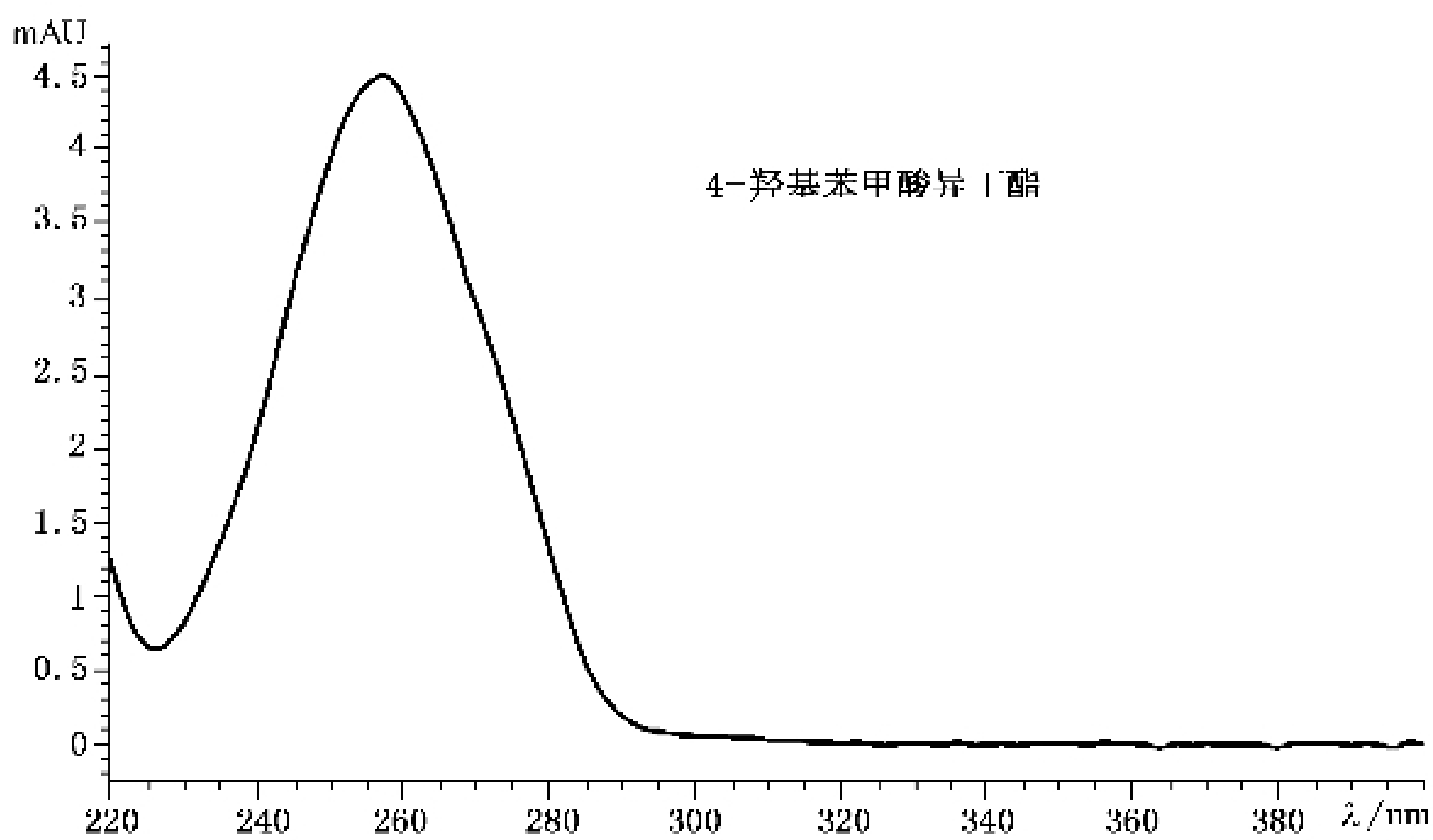


图 B.5 4-羟基苯甲酸异丁酯标准物质溶液的光谱图

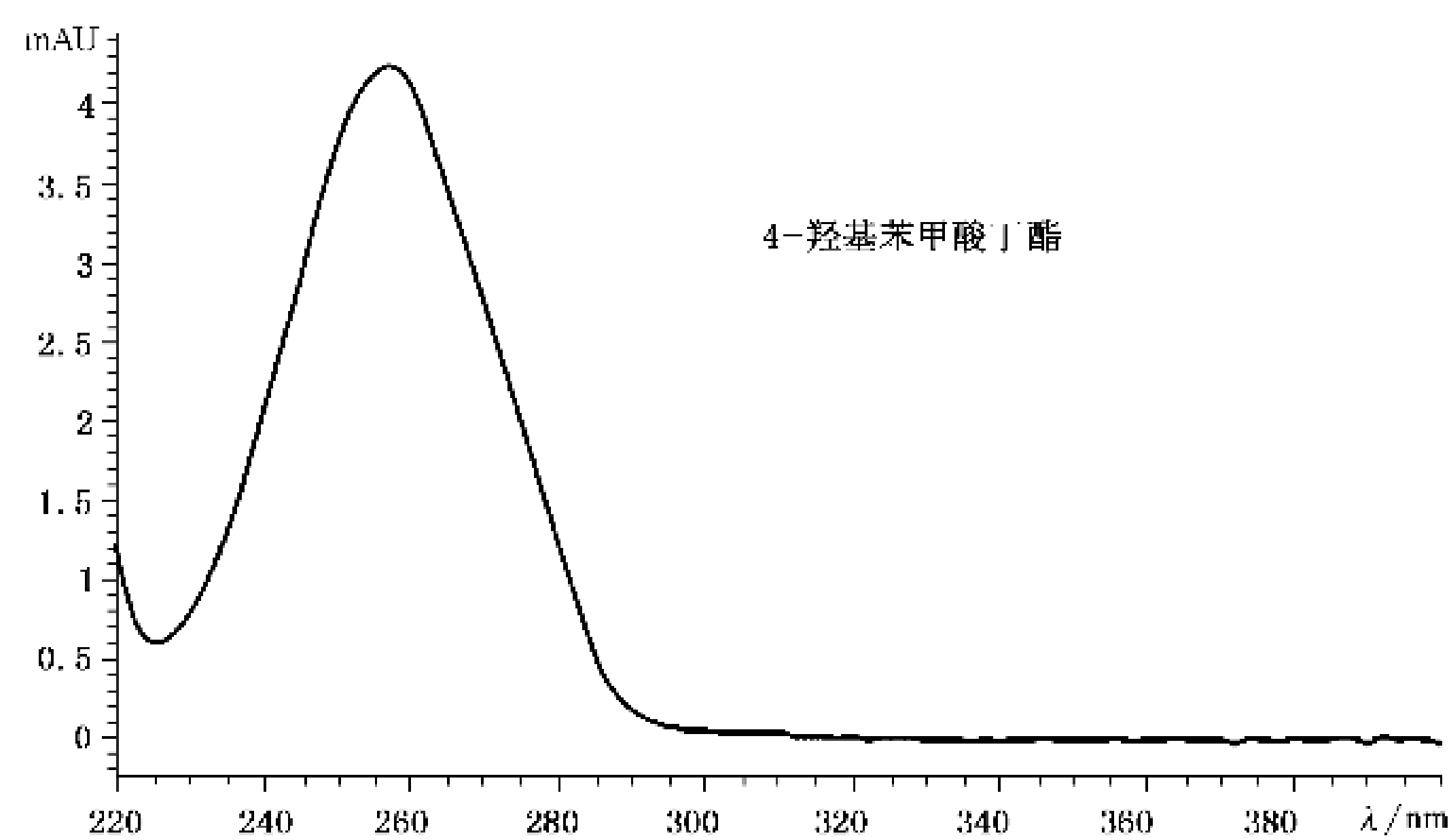


图 B.6 4-羟基苯甲酸丁酯标准物质溶液的光谱图

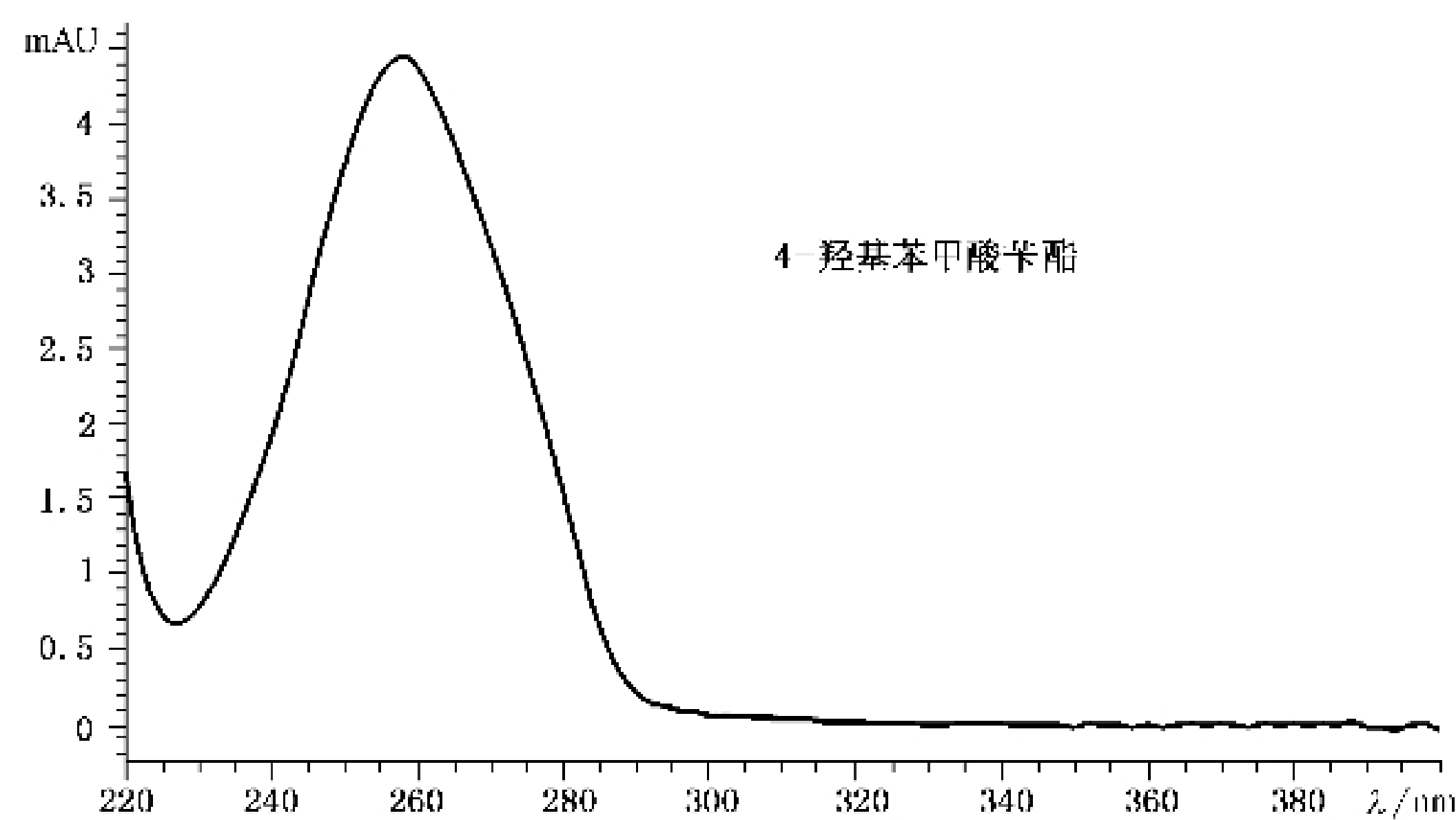


图 B.7 4-羟基苯甲酸苄酯标准物质溶液的光谱图

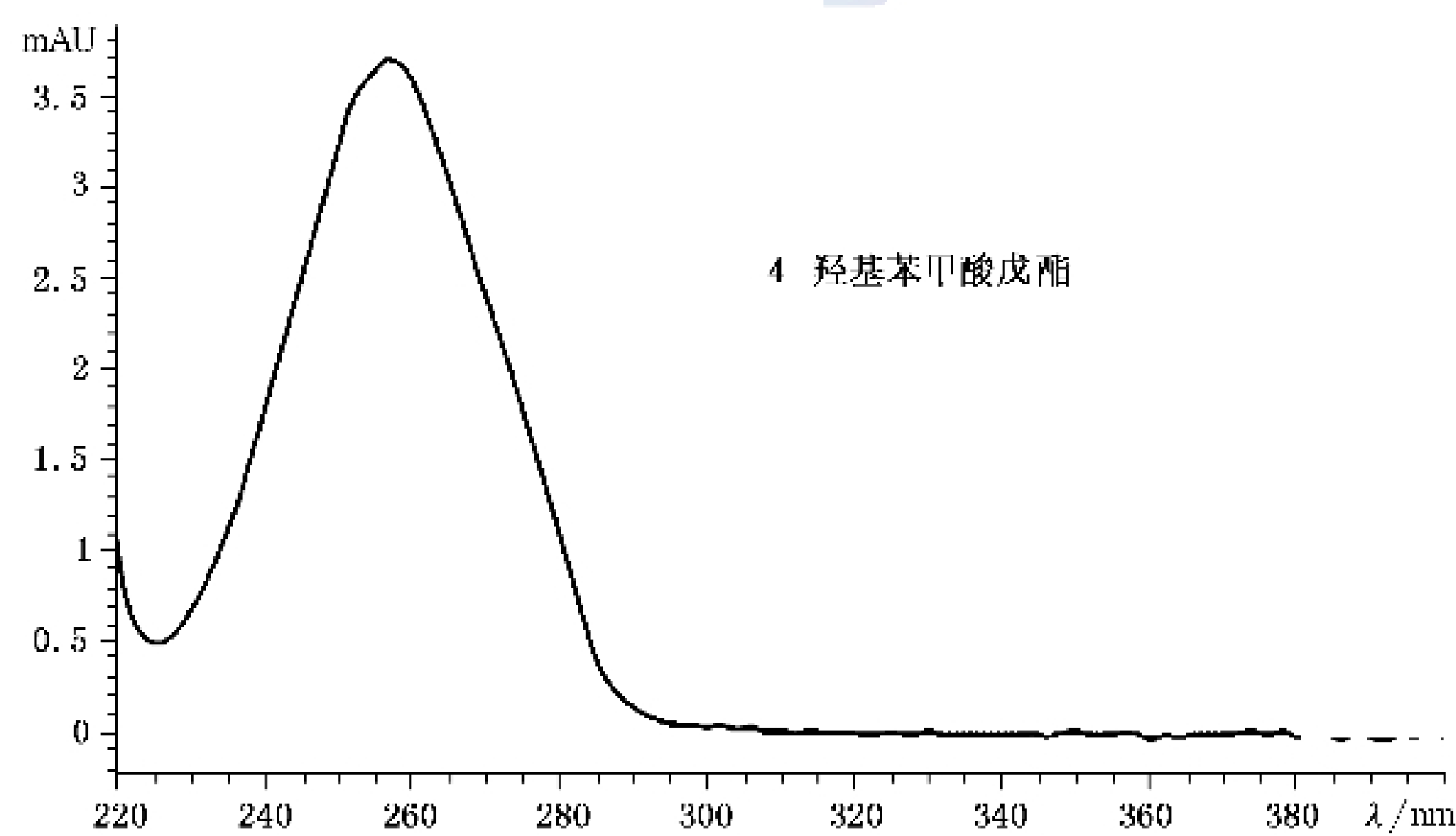


图 B.8 4-羟基苯甲酸戊酯标准物质溶液的光谱图