



中华人民共和国国家标准

GB/T 30937—2014

化妆品中禁用物质甲硝唑的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of banned metronidazole in cosmetics—
High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

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 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：国家加工食品质量监督检验中心(山东)、江苏省产品质量监督检验研究院、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、上海香料研究所。

本标准主要起草人：祝建华、刘艳明、周莉莉、卢剑、杨素珍、张卉、许士明、赵文刚、武中平、车文军、张喜琦、郑红、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,不得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。

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

化妆品中禁用物质甲硝唑的测定

高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了液相色谱-串联质谱测定化妆品中甲硝唑的方法。

本标准适用于膏霜、乳液、液体类、粉饼等化妆品中甲硝唑的测定。

本标准方法检出限为 0.003 mg/kg,定量限为 0.01 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

样品中的甲硝唑经溶剂提取后,经液相色谱分离,用带有电喷雾离子源的三重四极杆质谱检测器在正离子模式下检测,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 乙腈(色谱纯)。

4.2 甲醇(色谱纯)。

4.3 甲酸(色谱纯)。

4.4 甲硝唑标准品:纯度不小于 99%,甲硝唑的 CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式参见附录 A。

4.5 甲硝唑标准储备溶液:称取 10.0 mg 标样于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)溶解并定容至刻度,摇匀。此溶液每毫升含甲硝唑 100 μg。4℃避光储存。

4.6 微孔滤膜:有机相,孔径 0.2 μm。

4.7 0.5%甲酸溶液:量取 1 mL 甲酸,用水定容至 200 mL,即得 0.5%甲酸溶液。

4.8 0.5%甲酸-甲醇溶液:量取 1 mL 甲酸,用甲醇定容至 200 mL,即得 0.5%甲酸-甲醇溶液。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱-质谱联用仪:具电喷雾离子源和三重四极杆质量分析器。

5.2 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 涡旋混合器。

5.4 低温高速离心机:制冷温度 4℃,转速至少 8 000 r/min。

5.5 冰箱:制冷温度至少-10℃。

6 分析步骤

6.1 试样的处理

称取 1.0 g(精确至 0.01 g)试样于 10 mL 刻度离心管中,加入 0.5%甲酸-甲醇溶液(4.8)约 8 mL,涡旋摇匀,超声波提取 10 min,冷却至室温后加 0.5%甲酸-甲醇溶液(4.8)定容至刻度。将部分溶液放入离心管中,于 4℃、8 000 r/min 离心 10 min。对类脂含量较高的样品,置于-10℃冰箱中放置 1 h,使类脂凝聚。然后,取清液微孔滤膜(4.6)过滤后进样测定。

注:固体试样须粉碎研磨后称样。

6.2 仪器参考条件

6.2.1 液相色谱操作条件



液相色谱测定参考条件如下:

- a) 色谱柱: C₁₈ 柱:100 mm×2.1 mm(i.d.),1.7 μm,或性能相当者;
- b) 流动相:乙腈(A)、水-0.5%甲酸(B),A:B=15:85 等度洗脱;
- c) 流速:0.2 mL/min;
- d) 柱温:40℃;
- e) 进样体积:2 μL。

6.2.2 质谱操作条件

质谱测定参考条件如下:

- a) 电离方式:电喷雾电离,正离子;
- b) 毛细管电压:3.0 kV;
- c) 离子源温度:110℃;
- d) 脱溶剂气温度:450℃;
- e) 脱溶剂气(N₂)流量:500 L/h;
- f) 锥孔气(N₂)流量:50 L/h;
- g) 六极杆透镜电压:0.1 V;
- h) 分辨率 Q1(单位)Q3(单位);
- i) 碰撞室压力:3.5×10⁻³ MPa;
- j) 扫描模式:多反应监测;
- k) 甲硝唑保留时间、定性离子对、定量离子对、锥孔电压、碰撞能量参见表 1。

表 1 甲硝唑保留时间、定性离子对、定量离子对、锥孔电压、碰撞能量

名称	保留时间/min	定性离子对(<i>m/z</i>)	定量离子对(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
甲硝唑	1.79	172>128	172>128	25	15
		172>82			25

6.3 测定

6.3.1 定性测定

将空白添加标准溶液和待测样品在 6.2 中条件下进行测定,若样品与基质标准溶液质量色谱图中

甲硝唑的保留时间一致,且定性离子对的相对丰度偏差符合表 2 的规定,则可判定样品中存在甲硝唑。甲硝唑的标准溶液选择性离子流图参见附录 B。

表 2 定性测定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 %
允许的相对偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±50 %

6.3.2 标准工作曲线制备

用空白样品基质提取液为溶剂,将甲硝唑标准储备溶液(4.5)逐级稀释,得到浓度分别为 1.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、200.0 ng/mL 的标准工作溶液,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。

6.3.3 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。

6.4 结果计算

按式(1)计算试样中甲硝唑的含量:

$$X = \frac{c \times V \times n}{m \times 1\,000}$$

.....(1)

式中:

- X —— 试样中甲硝唑的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 由标准曲线得到的试样溶液中甲硝唑的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V —— 试样溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m —— 试样质量,单位为克(g);
- n —— 稀释倍数。

计算结果保留 2 位有效数字。

6.5 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 方法检出限和定量限

本方法检出限为 0.003 mg/kg,定量限为 0.01 mg/kg。

8 回收率与精密度



在添加浓度 0.01 mg/kg~1.0 mg/kg 范围内,回收率在 85.0%~110.0%之间,相对标准偏差小于 10%。

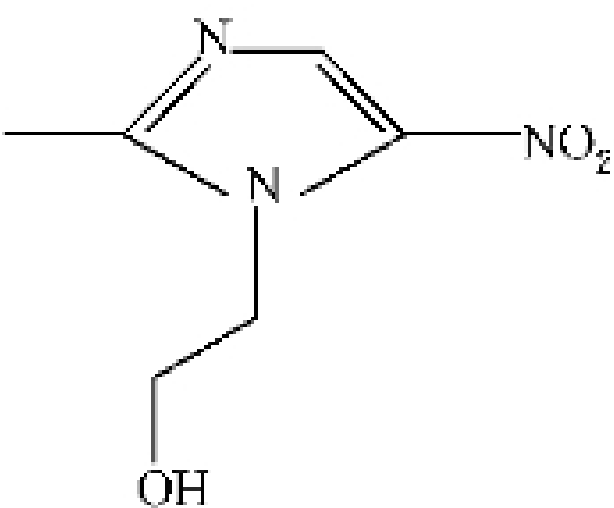
9 允许差

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

附 录 A
(资料性附录)

甲硝唑的 CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式

表 A.1 甲硝唑的 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
甲硝唑 (metronidazole)	443-48-1	$C_6H_9N_3O_3$	171.16	



附录 B

(资料性附录)

甲硝唑的标准溶液选择性离子流图

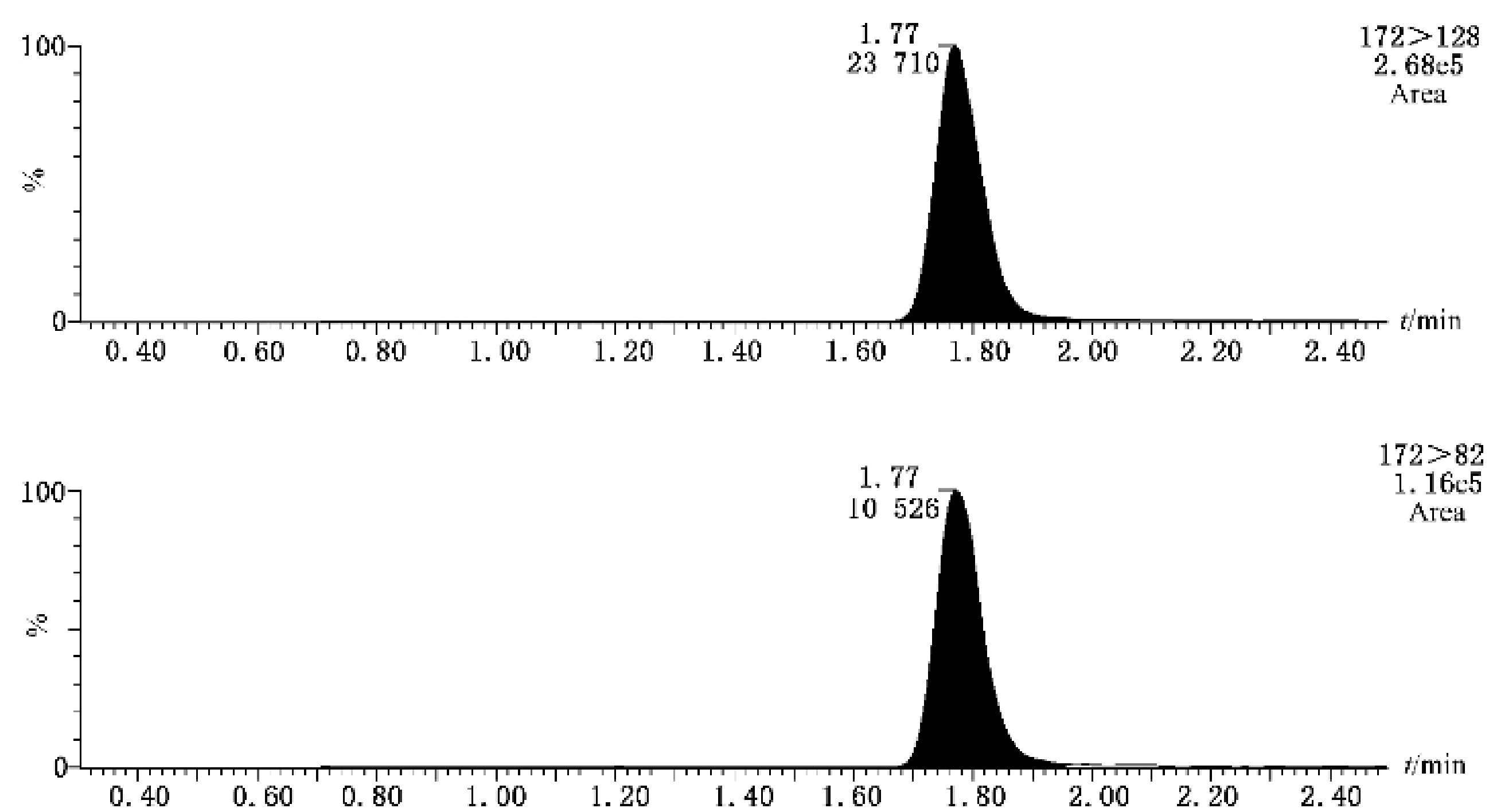


图 B.1 甲硝唑标准溶液的选择性离子流图