



中华人民共和国国家标准

GB/T 35893—2018

化妆品中抑汗活性成分氯化羟锆铝 配合物、氯化羟锆铝甘氨酸配合物和 氯化羟铝的测定

Determination of aluminium zirconium chloride hydroxide complexes, aluminium zirconium chloride hydroxide glycine complexes and aluminum chlorohydrate as antiperspirant active ingredients in cosmetics

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：上海家化联合股份有限公司、联合利华(中国)有限公司、上海市日用化学工业研究所。

本标准主要起草人：陈志涛、丁立、康薇、王寒洲、沈敏、赖顺果。



化妆品中抑汗活性成分氯化羟锆铝
配合物、氯化羟锆铝甘氨酸配合物和
氯化羟铝的测定

1 范围



本标准规定了测定化妆品中抑汗活性成分含量的分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准中锆的测定方法(分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法)适用于抑(止)汗类化妆品中氯化羟锆铝配合物和氯化羟锆铝甘氨酸配合物等抑汗活性成分的测定,结果以锆的质量分数(%)计。本标准中铝的测定方法(电感耦合等离子体发射光谱法)适用于抑(止)汗类化妆品中氯化羟铝、氯化羟锆铝配合物、氯化羟锆铝甘氨酸配合物等抑汗活性成分的测定,结果以铝的质量分数(%)计。

注:常见氯化羟锆铝配合物、氯化羟锆铝甘氨酸配合物、氯化羟铝名称、国际化妆品原料标准名称(INCI)、CAS 号信息参见表 A.1。

本标准锆的测定(分光光度法)检出限为 59 mg/kg,定量限为 72 mg/kg。锆的测定(电感耦合等离子体发射光谱法)检出限为 10 mg/kg,定量限为 20 mg/kg,铝的测定(电感耦合等离子体发射光谱法)检出限为 20 mg/kg,定量限为 60 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实验方法

3 锆的测定——分光光度法(仲裁法)

3.1 原理

锆离子在盐酸介质中与偶氮砷Ⅲ反应,形成紫色络合物,在可见光 664 nm 处有特征吸收,其吸光值在一定浓度范围内与锆含量成正比,由此定量锆的质量含量。

3.2 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

3.2.1 盐酸:量取 500 mL 优级纯浓盐酸(质量分数 37%)缓慢加入到 500 mL 水中,搅匀,冷却至室温。

3.2.2 0.1%偶氮砷Ⅲ溶液:称取 0.20 g 偶氮砷Ⅲ,加水至 200 g,搅匀。

3.2.3 浓硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL):优级纯。

3.2.4 浓硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL):优级纯。

3.2.5 锆标准溶液:1 000 mg/L。

3.2.6 锆系列标准工作溶液:分别准确移取 0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL 1 000 mg/L 锆标准溶液(3.2.5)的于 100 mL 容量瓶中,加盐酸(3.2.1)溶解并定容至刻度,即得浓度分别为 2.0 μ g/mL、4.0 μ g/mL、6.0 μ g/mL、8.0 μ g/mL、10.0 μ g/mL 的锆系列标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

- 3.3.1 电子天平:感量 0.001 g。
 3.3.2 可见分光光度计。
 3.3.3 封闭式电炉。
 3.3.4 锥形瓶:150 mL。
 3.3.5 容量瓶:100 mL、10 mL。
 3.3.6 可调节移液枪:1.00 mL。
 3.3.7 滤膜:0.45 μm,有机相。

3.4 分析步骤

3.4.1 样品制备

取样:膏状产品应切除并弃去约 5 g 最先挤出的样品,然后称取中心部位的膏状样品 1 g(精确至 0.001 g)于 150 mL 锥形瓶中。走珠类产品应拆下产品上的走珠部分,称取样品 1 g(精确至 0.001 g)于 150 mL 锥形瓶中。

预处理:在装有样品的 150 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 浓硫酸(3.2.3)及 15 mL 浓硝酸(3.2.4),缓慢加热至微沸,不时缓缓摇动使均匀,消解至溶液呈无色或微黄色,难处理样品可适当补充浓硝酸并延长消化时间。继续加热至微沸并保持 15 min,冷至室温后定量转移至 100 mL 容量瓶中,用适量盐酸(3.2.1)洗涤锥形瓶一并转移至 100 mL 容量瓶,最后用盐酸(3.2.1)定容至刻度得到待测样品溶液,如样品溶液浑浊,需经 0.45 μm 滤膜过滤。上述样品溶液的制备适用于锆含量不大于 0.1%(质量分数)的样品,若需测定锆含量大于 0.1%(质量分数)的样品,应用盐酸(3.2.1)进一步稀释并记录稀释倍数(推荐取 1.00 mL~100 mL 容量瓶中,即稀释 100 倍)。同时进行空白试样的制备。

3.4.2 标准工作曲线绘制

测试前分别精密移取 1 mL 锆系列标准工作溶液(3.2.6)至 10 mL 容量瓶中,分别加入 1 mL 0.1% 偶氮胂Ⅲ溶液(3.2.2),并用盐酸(3.2.1)稀释至刻度,摇匀,静置 30 min,同时做一锆标准空白液。以锆标准空白液为参比,用 1 cm 的比色皿于波长 664 nm 处分别测定 2.0 μg/mL、4.0 μg/mL、6.0 μg/mL、8.0 μg/mL、10.0 μg/mL 的锆系列标准工作溶液吸光度,绘制吸光度-浓度标准曲线。

3.4.3 测定

分别精密移取 1 mL 待测样品溶液和空白试样溶液(3.4.1)于 10 mL 容量瓶中,加入 1.00 mL 0.1% 偶氮胂Ⅲ溶液(3.2.2),并用盐酸(3.2.1)稀释至刻度,摇匀,静置 30 min,以空白试样溶液为参比,用 1 cm 的比色皿于波长 664 nm 处测定吸光值,并从吸光度-浓度标准曲线中读出样品溶液浓度值。

3.5 结果计算

锆含量按式(1)计算:

$$X_{Zr} = \frac{\rho \times V}{m_t \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_{Zr} ——样品中锆的含量,%;

ρ ——测得样品溶液中锆的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

m_t ——样品称样量,单位为克(g);

V ——样品溶液最终体积与再稀释倍数的乘积,单位为毫升(mL)。

3.6 精密度与回收率

在添加浓度为 2.50%~7.50% 的范围内,回收率 88.8%~109.2%,相对标准偏差不大于 5%。

3.7 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两次测定值的算术平均值的 10%。

4 锆的测定-电感耦合等离子体发射光谱法

4.1 原理

根据样品基质的不同,使用适当的酸溶液来处理样品,所得溶液被导入电感耦合等离子体发射光谱仪并由超雾化装置将样品溶液变成全气溶胶进入等离子体焰时,会立即分解成激发态的原子、离子状态。当这些激发态的粒子回复到稳定的基态时会释放出一定的能量(表现为一定波长的光谱),测定每种元素特有的谱线和强度,和标准溶液相比,就可以知道样品中所含元素的种类和含量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2.1 浓硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$):优级纯。

4.2.2 锆标准溶液:1 000 mg/L。

4.2.3 钇内标标准溶液:1 000 mg/L。

4.2.4 锆系列标准工作溶液:精确移取 0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 的锆标准溶液(4.2.2)至 100 mL 容量瓶,加入 0.25 mL 浓度为 1 000 mg/L 的钇内标标准溶液(4.2.3),再用去离子水定容至刻度混匀。该锆系列标准工作溶液中锆的浓度分别为:1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、40.0 $\mu\text{g/mL}$ 、60.0 $\mu\text{g/mL}$ 。钇的浓度为 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.2.5 乙醇。

4.2.6 丙酮。

4.3 仪器和设备

4.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

4.3.2 分析天平:精度为 0.000 1 g。

4.3.3 容量瓶:50 mL,100 mL。

4.3.4 可调节移液枪:1.00 mL,5.00 mL,10.00 mL。

4.3.5 超声水浴。

4.3.6 烘箱:(60±2)℃。

4.4 分析步骤

4.4.1 样品制备

4.4.1.1 膏状产品

切除并弃去约 5 g 最先挤出的样品,然后称取中心部位的样品 0.1 g(精确至 0.001 g)至 100 mL 容量瓶,在通风橱内加 30 mL 浓硝酸到该容量瓶,震摇使样品分散,超声助溶 30 min,冷却至室温后用去离子水稀释至刻度,混匀。准确移取 5.0 mL 上述溶液至 50 mL 容量瓶,加 0.125 mL 1 000 mg/L 的钇

内标标准溶液(钇的最终浓度为 2.5 mg/L)用去离子水稀释至刻度,混匀,待测。

4.4.1.2 走珠产品

拆下产品上的走珠部分,称取 0.1 g 的样品(精确至 0.001 g)至 100 mL 容量瓶,在通风橱内加 30 mL 浓硝酸到该容量瓶,震荡使样品分散,超声助溶 30 min,冷却至室温后用去离子水稀释至刻度,混匀。准确移取 5.0 mL 上述溶液至 50 mL 容量瓶,加 0.125 mL 1 000 mg/L 的钇内标标准溶液(钇的最终浓度为 2.5 mg/L),用去离子水稀释至刻度,混匀,待测。

4.4.1.3 空白试样(2%硝酸溶液)制备

移取 3.00 mL 浓硝酸(4.2.1)至 100 mL 容量瓶,加入 0.25 mL 的 1 000 mg/L 钇内标标准溶液,再用去离子水定容至刻度,混匀,待测。

4.4.2 光谱仪参数条件

电感耦合等离子体发射光谱仪应按照其使用说明书进行设置,测定参数条件如下:

- a) 泵速:50 r/min;
- b) 射频(RF) 功率:1 300 W;
- c) 雾化器气流:0.8 mL/min;
- d) 辅助气流:0.2 mL/min;
- e) 检测器方向:轴向;
- f) 锆特征谱线:257.139 nm 和 343.823 nm;
- g) 钇特征谱线:371.029 nm。

注:带下划线的为检测波长。

4.4.3 标准工作曲线绘制

将锆系列标准工作溶液(4.2.4)按照光谱仪参数条件(4.4.2),浓度从低到高进行测定,以元素的浓度为横坐标,以发射光强度为纵坐标绘制标准工作曲线。观察锆的校正曲线线性,其相关系数应达到 0.999 以上。

4.4.4 测定

按照光谱仪参数条件(4.4.2)测定样品溶液(4.4.1.1 或 4.4.1.2)和空白试样溶液(4.4.1.3)。根据工作曲线和样品溶液的元素特征谱线强度值,仪器给出样品溶液中待测元素的浓度值。如果所测样品中被分析物的浓度超出校正曲线范围,则应按相应比例稀释样品溶液后再进行测定,记录稀释倍数。

4.5 结果计算

锆的含量按式(2)计算:

$$X_{Zr} = \frac{\rho \times V}{m_t \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_{Zr} ——样品中锆的含量(质量分数), %;

ρ ——测得样品溶液中的锆含量的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样品溶液最终体积与稀释倍数的乘积,单位为毫升(mL);

m_t ——样品质量,单位为克(g)。

4.6 精密度与回收率

铅在添加浓度为 3%~4% 的范围内,回收率 99%~101%,相对标准偏差小于 5%。

4.7 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两次测定值的算术平均值的 10%。

5 铝的测定——电感耦合等离子体发射光谱法

5.1 原理

同 4.1。

5.2 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.2.1 浓硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$):优级纯。

5.2.2 铝标准溶液:1 000 mg/L。

5.2.3 钪内标标准溶液:1 000 mg/L。

5.2.4 铝系列标准工作溶液:精确移取 0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 的铝标准溶液(5.2.2)至 100 mL 容量瓶,加入 0.25 mL 浓度为 1 000 mg/L 的钪内标标准溶液(5.2.3),再用去离子水定容至刻度混匀。该系列标准工作溶液中铝的浓度分别为:1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、40.0 $\mu\text{g/mL}$ 、60.0 $\mu\text{g/mL}$ 。钪的浓度为 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 。

5.2.5 乙醇。

5.2.6 丙酮。

5.3 仪器和设备

同 4.3。

5.4 分析步骤

5.4.1 样品制备

5.4.1.1 膏状产品

同 4.4.1.1。

5.4.1.2 走珠产品

同 4.4.1.2。

5.4.1.3 气雾剂产品

用分析天平记录气雾罐及一枚铜图钉的总质量(m_1 ,精确至 0.001 g)。

于通风橱内,将气雾罐直立,于一个已有效接地的金属笼内,在罐体顶端下方约 1 cm 处用铜图钉钻一小孔,将图钉留于罐体内,使罐内气体得以缓慢释放至少 3 h(最好能静置过夜)。小心移去图钉,慢慢旋转晃动气雾罐约 1 min 使残留的气体得以释放。记录此时气雾罐及图钉的总质量(m_2),确认分析天平数值处于稳定状态,如果数值还在继续减少,将气雾罐在通风橱内再放置 1 h 重新称量。

在通风橱进行以上操作时,应由醒目标识提示正在进行气雾罐试验,不得与任何可能产生电火花的试验同时进行。

使用适当的工具将气雾罐上的图钉孔钻大后再用剪刀将罐体剪开,用滴管将罐底的料体混合均匀,立即称取 0.1 g 的样品(m ,精确至 0.001 g)至 100 mL 容量瓶,在通风橱内加 30 mL 浓硝酸(5.2.1)到该容量瓶,震荡使样品分散,超声助溶 30 min,冷却至室温后用去离子水稀释至刻度,混匀。准确移取 5.0 mL 上述溶液至 50 mL 容量瓶,加 0.125 mL 1 000 mg/L 的钇内标标准溶液(钇的最终浓度为 2.5 mg/L),用去离子水稀释至刻度,混匀,待测。

用乙醇将气雾罐内剩余的料体冲洗干净,再用丙酮淋洗气雾罐内部数次,用压缩空气将罐体内部吹干,如觉得仍有液体残留,将气雾罐放入 60 °C 烘箱干燥 10 min。取出气雾罐,冷却至室温,用分析天平记录此时空气雾罐及图钉的总质量(m_3)。

5.4.1.4 空白试样(2%硝酸溶液)制备

移取 3.00 mL 浓硝酸(5.2.1)至 100 mL 容量瓶,加入 0.25 mL 的 1 000 mg/L 钇内标标准溶液(5.2.3),再用去离子水定容至刻度,混匀,待测。

5.4.2 光谱仪参数条件

电感耦合等离子体发射光谱仪应按照其使用说明书进行设置,测定参数条件如下:

- a) 泵速:50 r/min;
- b) 射频(RF) 功率:1 300 W;
- c) 雾化器气流:0.8 mL/min;
- d) 辅助气流:0.2 mL/min;
- e) 检测器方向:轴向;
- f) 铝特征谱线:308.215 nm 和 394.401 nm;
- g) 钇特征谱线:371.029 nm。

注:带下划线的为检测波长。

5.4.3 标准工作曲线绘制

将铝系列标准工作溶液(5.2.4)按照光谱仪参数条件(5.4.2),浓度从低到高进行测定,以元素的浓度为横坐标,以发射光强度为纵坐标绘制标准工作曲线。观察铝的校正曲线线性,其相关系数应达到 0.999 以上。

5.4.4 测定

按照光谱仪参数条件(5.4.2)测定样品溶液(5.4.1.1 或 5.4.1.2 或 5.4.1.3)和空白试样溶液(5.4.1.4)。根据工作曲线和样品溶液的元素特征谱线强度值,仪器给出样品溶液中待测元素的浓度值。如果所测样品中被分析物的浓度超出校正曲线范围,则应按相应比例稀释样品溶液后再进行测定,记录稀释倍数。

5.5 结果计算

5.5.1 铝的含量按式(3)计算:

$$X_{Al} = \frac{\rho \times V}{m_i \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:
 X_{Al} ——样品中铝的含量(质量分数),%;

ρ ——测得样品溶液中的铝浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 V ——样品最终体积与稀释倍数的乘积,单位为毫升(mL);
 m_t ——样品质量,单位为克(g)。

5.5.2 气雾剂样品质量(按气雾剂配方折算)按式(4)计算:

$$m_t = m \times \frac{m_1 - m_3}{m_2 - m_3}$$

.....(4)

式中:
 m_t ——样品质量(按气雾剂配方折算),单位为克(g);
 m ——称取样品的质量,单位为克(g);
 m_1 ——全新(未使用)气雾罐产品及图钉的总质量,单位为克(g);
 m_2 ——排空推进剂后的气雾罐产品及图钉的总质量,单位为克(g);
 m_3 ——空气雾罐及图钉的总质量,单位为克(g)。

5.6 精密度与回收率

铝在添加浓度为 1%~4% 的范围内,回收率 95%~105%,相对标准偏差小于 5%。

5.7 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两次测定值的算术平均值的 10%。



附 录 A
(资料性附录)

常见氯化羟锆铝配合物、氯化羟锆铝甘氨酸配合物、氯化羟铝名称、INCI 名、CAS 号信息

常见氯化羟锆铝配合物、氯化羟锆铝甘氨酸配合物、氯化羟铝名称、INCI 名、CAS 号信息见表 A.1。

表 A.1 常见氯化羟锆铝配合物、氯化羟锆铝甘氨酸配合物、氯化羟铝名称、INCI 名、CAS 号信息

名称	INCI 名称	CAS 号
二氯化羟铝	aluminum dichlorohydrate	10284-64-7
三氯化羟铝锆	aluminum zirconium trichlorohydrate	98106-53-7
四氯化羟铝锆	aluminum zirconium tetrachlorohydrate	57158-29-9;98106-52-6
五氯化羟铝锆	aluminum zirconium pentachlorohydrate	173762-83-9
八氯化羟铝锆	aluminum zirconium octachlorohydrate	98106-55-9
三氯化羟铝锆 GLY 配位化合物	aluminum zirconium trichlorohydrate gly	134375-99-8
四氯化羟铝锆 GLY 配位化合物	aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly	90604-80-1
五氯化羟铝锆 GLY 配位化合物	aluminum zirconium pentachlorohydrate gly	125913-22-6
八氯化羟铝锆 GLY 配位化合物	aluminum zirconium octachlorohydrate gly	174514-58-0
氯化羟铝	aluminum chlorohydrate	1327-41-9;12042-91-0; 7784-13-6
注：引用自《国际化妆品原料标准中文名称目录(2010 年版)》和《已使用化妆品原料名称目录(2015 年版)》。		



参 考 文 献

- [1] 国际化妆品原料标准中文名称目录(2010 版)(国食药监许[2010]479 号)
 - [2] 已使用化妆品原料名称目录(2015 版)(国家食品药品监督管理总局 2015 年第 105 号通告)
-

