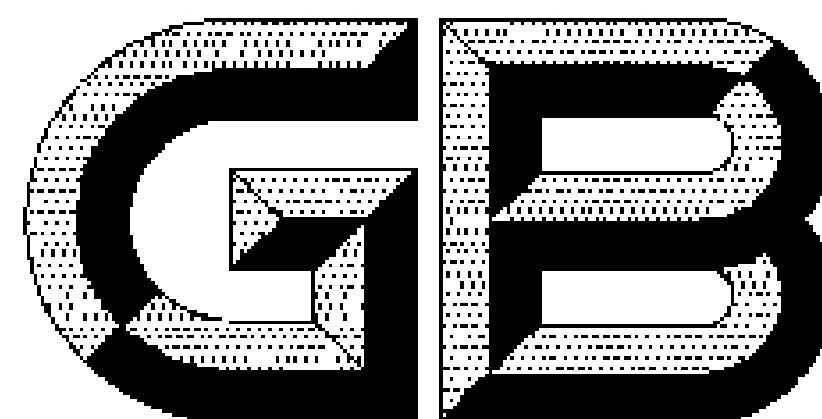




中华人民共和国国家标准

GB/T 30939—2014

化妆品中污染物双酚 A 的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of the contaminant bisphenol A 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：北京市海淀区产品质量监督检验所、国家化妆品质量监督检验中心(北京)。

本标准主要起草人：王浩、杨红梅、郭启雷、刘艳琴、史海良、赵丽。



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,仅对化妆品中此类物质的检测提供检测方法。

化妆品中污染物双酚 A 的测定

高效液相色谱-串联质谱法

1 范围



本标准规定了化妆品中污染物双酚 A 的液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于膏霜、唇膏、水剂类等化妆品中双酚 A 的测定。

本方法检出限:0.025 mg/kg,定量限:0.10 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

样品经碱性乙腈溶液或正己烷和二氯甲烷混合溶液超声提取,氨基固相小柱净化富集,用液相色谱-串联质谱测定,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 正己烷。

4.4 二氯甲烷。

4.5 氨水。

4.6 正己烷和二氯甲烷混合溶液(75+25,体积比):量取 750 mL 正己烷(4.3)与 250 mL 二氯甲烷(4.4)混合。

4.7 甲醇和二氯甲烷混合溶液(20+80,体积比):量取 200 mL 甲醇(4.2)与 800 mL 二氯甲烷(4.4)混合。

4.8 含 1%氨水的甲醇溶液:移取 5 mL 氨水(4.5)至 500 mL 容量瓶中,甲醇(4.2)定容。

4.9 含 1%氨水的乙腈溶液:移取 5 mL 氨水(4.5)至 500 mL 容量瓶中,乙腈(4.1)定容。

4.10 标准样品:双酚 A 标准样品的中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子质量见表 1,纯度不小于 99%,结构式为:

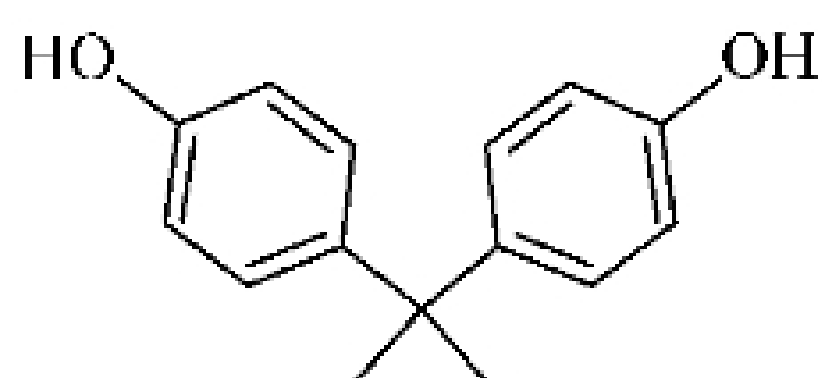


表 1 双酚 A 标准样品的中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子质量

中文名称	英文名称	CAS 登录号	分子式	相对分子质量
双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.29

4.11 标准溶液

4.11.1 标准储备液:分别准确称取 0.01 g 标准样品(4.10),精确至 0.000 1 g,用甲醇配成 0.1 mg/mL 的标准储备液,该溶液在-18 ℃以下保存。

4.11.2 中间浓度标准溶液:1.0 μg/mL。准确吸取 1 mL 标准储备液(4.11.1)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶液稀释至刻度,该溶液在 4 ℃以下保存。

4.11.3 基质混合标准工作溶液:根据仪器的灵敏度和线性范围,吸取一定量的中间浓度标准溶液(4.11.2),用空白样品提取液配成系列浓度的基质混合标准工作溶液。当天配制。

4.12 氨基固相萃取小柱:3 mL,200 mg 或性能相当者。

4.13 滤膜:0.22 μm,有机相。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱仪:配有电喷雾离子源。

5.2 分析天平:感量分别为 0.000 1 g 和 0.001 g。

5.3 超声清洗器。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 具塞比色管:10 mL 和 25 mL。

6 分析步骤

6.1 样品制备

6.1.1 膏霜等不含蜡质的样品

称取 0.5 g 样品,精确至 0.001 g,置于 25 mL 比色管中,用含 1%氨水的乙腈溶液(4.9)定容至刻度,超声波提取 20 min,经滤纸过滤,吸取 15 mL 滤液至 100 mL 蒸发瓶内,于 45 ℃水浴中减压蒸馏至干,用 10 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶液(4.6)溶解,将溶液以 1 mL/min 左右的流速通过固相萃取柱(4.12),待溶液完全流出后,再用 10 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶液(4.6)冲洗蒸发瓶并过柱,重复两次,最后用 15 mL 甲醇和二氯甲烷混合溶液(4.7)洗脱萃取柱,收集洗脱液至蒸发瓶内,45 ℃减压旋转蒸发至干,再准确加入 3 mL 含 1%氨水的甲醇溶液(4.8),混合摇匀,经 0.22 μm 滤膜(4.13)过滤,滤液供液相色谱-串联质谱分析。

6.1.2 唇膏等含蜡质的样品

称取 0.5 g 样品,精确至 0.001 g,置于 25 mL 比色管中,用正己烷和二氯甲烷混合溶液(4.6)定容至刻度,超声波提取 20 min,经滤纸过滤,吸取 15 mL 滤液至 50 mL 烧杯中,将溶液以 1 mL/min 左右的流速通过固相萃取柱(4.12),待溶液完全流出后,再用 10 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶液(4.6)冲洗烧杯并过柱,最后用 15 mL 甲醇和二氯甲烷混合溶液(4.7)洗脱萃取柱,收集洗脱液至蒸发瓶内,45 ℃减压旋转蒸发至干,再准确加入 3 mL 含 1%氨水的甲醇溶液(4.8),混合摇匀,经 0.22 μm 滤膜(4.13)过滤,滤液供液相色谱-串联质谱分析。

6.1.3 润肤水等水剂类样品

称取 1.0 g 样品,精确至 0.001 g,置于 10 mL 比色管中,用含 1%氨水的乙腈溶液(4.9)定容至刻度,超声波提取 10 min,经滤纸过滤,经 0.22 μm 滤膜(4.13)过滤,滤液供液相色谱-串联质谱分析。

6.2 测定

6.2.1 液相色谱条件

- 液相色谱参考条件如下:
- a) 色谱柱:MGⅢ-C₁₈柱,1.8 μm,150 mm×2.1 mm(i.d.),或性能相当者;
 - b) 柱温:25 ℃;
 - c) 进样量:5 μL;
 - d) 流动相:甲醇+水,洗脱梯度见表 2。

表 2 分离双酚 A 的洗脱梯度

时间/min	甲醇/%	水/%
0	65	35
7	65	35
7.1	100	0
10	100	0
10.1	65	35
16	65	35

- e) 流动相流速:0.25 mL/min。

6.2.2 质谱条件

- 质谱参考条件如下:
- a) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
 - b) 扫描方式:负离子扫描;
 - c) 监测方式:多反应监测(MRM);
 - d) 干燥气温度:340 ℃;
 - e) 干燥气流速:8 L/min;
 - f) 雾化器压力;35 psi(241.4 kPa);
 - g) 毛细管电压:4 000 V;
 - h) 定性离子对、定量离子对及碰撞能量见表 3。

表 3 双酚 A 的定性离子对、定量离子、碎裂电压和碰撞能量

被测物质名称	定量离子	定性离子	碎裂电压/V	碰撞能量/V
双酚 A	227.0/212.1	227.0/212.1 227.0/132.9	120	17;30

6.2.3 定量分析

在仪器最佳工作条件下,对基质混合标准工作溶液(4.11.3)进样,以峰面积为纵坐标,混合标准工

作溶液浓度为横坐标绘制标准工作曲线,用标准工作曲线对样品进行定量,样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内。外标法定量。

6.3 定性确证

被测组分选择一个母离子,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±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 4 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。

双酚 A 标准样品总离子流图参见附录 A。

表 4 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

6.4 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

样品中双酚 A 含量按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V \times k}{m}$$

.....(1)

式中:

- X ——样品中双酚 A 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——样品测定液中双酚 A 含量的浓度,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、唇膏类化妆品,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三位。

8 检出限和定量限

本方法检出限为 0.025 mg/kg,定量限为 0.10 mg/kg。

9 回收率与精密度

在添加浓度 0.1 mg/kg~10.0 mg/kg 范围内,回收率在 87.1%~101.1%之间,相对标准偏差小于 10%。

10 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)
标准样品总离子流图

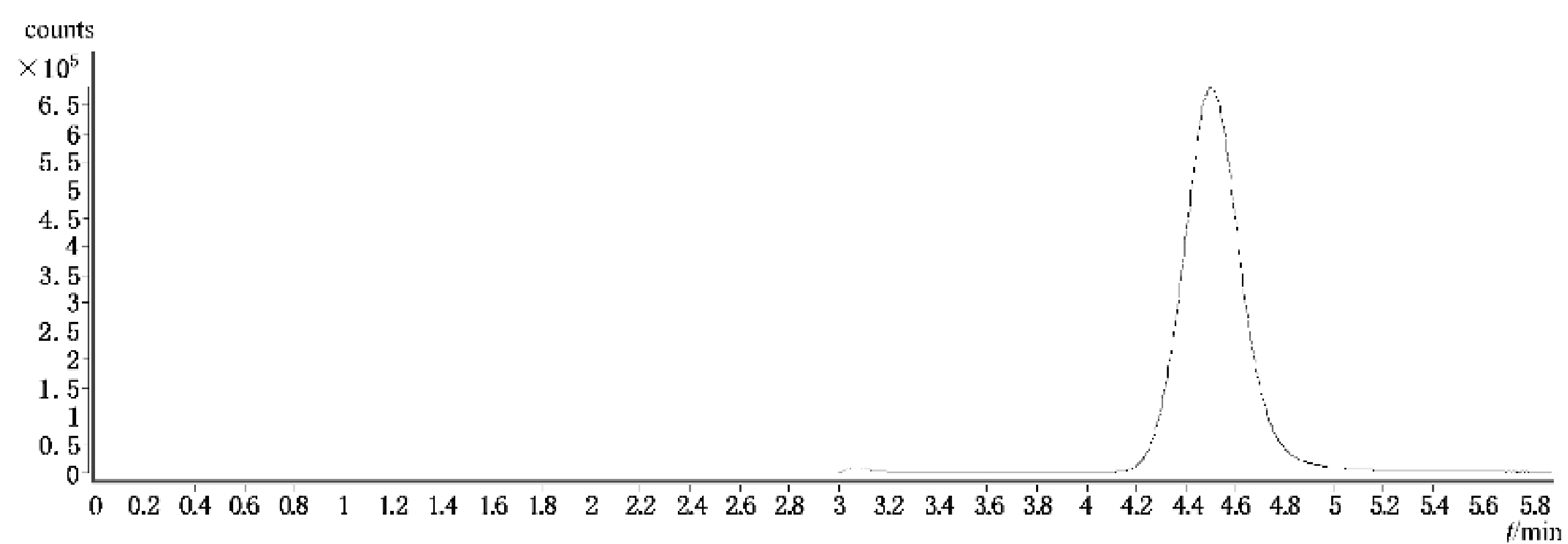


图 A.1 双酚 A 标准样品总离子流图