



中华人民共和国国家标准

GB/T 30930—2014

化妆品中联苯胺等 9 种禁用芳香胺的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of 9 banned aromatic amines 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
中国国家标准化管理委员会 发布

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：杭州市质量技术监督检测院、中国计量学院、浙江省家具与五金研究所、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：肖海龙、屠海云、叶子弘、范红伟、王红青、陈美春、林赛君、倪伟红、李玮、孙岚、马晓燕、唐敏、王娜、韩吉春、金其璋。

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。

化妆品中联苯胺等 9 种禁用芳香胺的测定 高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中联苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、邻氨基苯甲醚、3,3'-二甲基联苯胺、2,4,5-三甲基苯胺、4,4'-二氨基二苯硫醚、5-硝基-邻甲苯胺、3,3'-二氯联苯胺、4-氨基偶氮苯 9 种芳香胺的测定方法。

本标准适用于膏霜、乳液、散粉、水剂等化妆品中芳香胺的测定。

本标准对于联苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、邻氨基苯甲醚、3,3'-二甲基联苯胺、2,4,5-三甲基苯胺、4,4'-二氨基二苯硫醚、5-硝基-邻甲苯胺、4-氨基偶氮苯的最低检出限为 0.05 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg; 3,3'-二氯联苯胺的最低检出限为 0.15 mg/kg,定量限为 0.5 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

试样用三氯乙酸溶液-乙腈提取,经阳离子交换固相萃取柱净化后,用液相色谱-质谱联用仪测定,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,用水符合 GB/T 6682 的要求。

4.1 三氯乙酸。

4.2 乙腈:色谱纯。

4.3 甲醇。

4.4 氨水。

4.5 甲酸:色谱纯。

4.6 三氯乙酸溶液(1%):吸取 10 mL 三氯乙酸到 1 L 容量瓶,加水定容,混匀后备用。

4.7 氨化甲醇溶液(5%):准确量取 5 mL 氨水和 95 mL 甲醇,混匀后备用。

4.8 联苯胺、2,4,5-三甲基苯胺、3,3'-二氯联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚、4-氨基偶氮苯、5-硝基-邻甲苯胺、邻氨基苯甲醚的标准品,纯度不低于 99.0%。9 种芳香胺的 CAS 号、分子式、相对分子质量、结构式参见表 A.1。

4.9 标准储备液:准确称取 0.1 g(精确到 0.0001 g)至 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,配制成 1 000 mg/L 的单个标准储备液,保存在棕色瓶中,4 ℃保存。

4.10 标准工作液:分别移取适量芳香胺标准样品储备液(4.9),用氨化甲醇溶液(4.7)配制成 0.05 mg/L~3 mg/L 的混合标准工作液,现配现用。

4.11 阳离子交换固相萃取柱:基质为苯磺酸化的聚苯乙烯-二乙烯基苯高聚物,60 mg,3 mL,或相当者。使用前依次用 5 mL 甲醇、10 mL 水活化。

4.12 甲酸水溶液(0.05%):取 0.5 mL 甲酸加水定容至 1 000 mL。

4.13 甲酸乙腈溶液(0.05%):取 0.5 mL 甲酸加乙腈定容至 1 000 mL。

4.14 微孔滤膜:0.45 μm 和 0.2 μm ,有机相。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱联用仪。

5.2 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.01 g。

5.3 离心机:转速不低于 6 000 r/min。

5.4 超声波水浴。

5.5 固相萃取装置。

5.6 涡旋混合器。

5.7 具塞塑料离心管:15 mL。

6 分析步骤

6.1 提取

称取 0.2 g(精确到 0.001 g)化妆品试样于 10 mL 容量瓶中,加入 8 mL 三氯乙酸溶液(4.6),振荡至试样分散均匀,用乙腈(4.2)定容至刻度。转移到具塞塑料离心管(5.7),6 000 r/min 离心 10 min,上清液过 0.45 μm 的微孔滤膜,取过滤后的上清液 2 mL,加入 8 mL 三氯乙酸溶液(4.6),混匀,待净化。

6.2 净化

将 6.1 中的待净化液转移至固相萃取小柱(4.11)中,用 5 mL 三氯乙酸溶液(4.6)洗涤,抽至近干后,用 2 mL 氨化甲醇溶液(4.7)洗脱。整个固相萃取过程流速不超过 1 mL/min。洗脱液经 0.2 μm 微孔滤膜(4.14)过滤,待测。

7 液相色谱-串联质谱测定

7.1 LC 参考条件

液相色谱测定参考条件如下:

- 色谱柱: C_{18} 4.6 mm $\times$ 50 mm,粒径 1.8 μm 。或其他效果等同或更佳的色谱柱;
- 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;
- 进样量:2.0 μL ;
- 流动相:A 为甲酸水溶液(4.12),B 为甲酸乙腈溶液(4.13),流动相梯度见表 1;
- 流速:0.3 mL/min。

表 1 流动相梯度

时间/min	流动相 A 比例/%	流动相 B 比例/%
0	90	10
5.0	90	10
9.0	85	15
13.0	30	70
19.0	30	70
19.1	90	10
25.0	90	10

7.2 MS/MS 参考条件

MS/MS 测定参考条件如下:

- 电离方式:电喷雾电离,正离子;
- 离子喷雾电压:4 kV;
- 雾化气:氮气,40 psi(约 275.8 kPa);
- 干燥气:氮气,流速 10 L/min,温度 350 °C;
- 碰撞气:氮气;
- 扫描模式:多反应监测(MRM),定性及定量离子、保留时间、锥孔电压和碰撞能量见表 2。

表 2 9 种芳香胺的质谱测定参数

序号	芳香胺名称	CAS 号	母离子 (m/z)	特征离子 (m/z)	碰撞能量 eV	锥孔电压 V	保留时间 min
1	联苯胺 (Benzidine)	92-87-5	185	167 115	30 30	135	2.1
2	4,4'-二氨基二苯醚 (4,4'-oxydianiline)	101-80-4	201	108 80	20 35	135	2.1
3	邻氨基苯甲醚 (o-anisidine)	90-04-0	124	109 80	15 35	135	2.9
4	3,3'-二甲基联苯胺 (3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	213	198 181	25 25	135	5.3
5	2,4,5-三甲基苯胺 (2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	136	121 91	20 20	135	11.7
6	4,4'-二氨基二苯硫醚 (4,4'-thiodianiline)	139-65-1	217	200 124	20 15	135	15.3
7	5-硝基-邻甲苯胺 (5-nitro-o-toluidine)	99-55-8	153	107 90	20 20	135	17.6
8	3,3'-二氯联苯胺 (3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	253	217 182	25 25	125	19.0
9	4-氨基偶氮苯 (4-aminoazobenzene)	60-09-3	198	93 77	20 20	135	19.0

7.3 定性测定

进行样品测定时,如果检出的质量色谱峰保留时间与标准样品一致,并且在扣除背景后的样品谱图中,各定性离子的相对丰度与浓度接近的同样条件下得到的标准溶液图谱相比,最大允许相对偏差不超过表 3 中规定的范围,则可判断样品中存在对应的被测物。

表 3 定性确证时相对离子丰度的最大允许相对偏差

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

7.4 定量测定

相同实验条件下测定标准工作溶液(4.10)和样品提取溶液(6.2),制作标准工作曲线,用标准工作曲线对样品进行定量。样品溶液响应值均应在仪器测定的线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。在上述色谱和质谱条件下,9 种芳香胺标准物质总离子流图参见附录 B 的图 B.1。

7.5 结果计算

试样中芳香胺的含量按式(1)计算:

$$X = c \times \frac{V \times 5 \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X —— 试样中芳香胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 从标准工作曲线得到被测组分溶液浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 样品净化洗脱溶液体积,单位为毫升(mL);
- m —— 样品取样量,单位为克(g)。

计算结果应扣除空白值。

8 检出限和定量限

本标准对于联苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、邻氨基苯甲醚、3,3'-二甲基联苯胺、2,4,5-三甲基苯胺、4,4'-二氨基二苯硫醚、5-硝基-邻甲苯胺、4-氨基偶氮苯的最低检出限为 0.05 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg; 3,3'-二氯联苯胺的最低检出限为 0.15 mg/kg,定量限为 0.5 mg/kg。

9 回收率和精密度

在添加浓度 0.5 mg/kg~50 mg/kg 范围内,回收率在 82.0%~100.1%之间,相对标准偏差小于 10%。

10 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%。

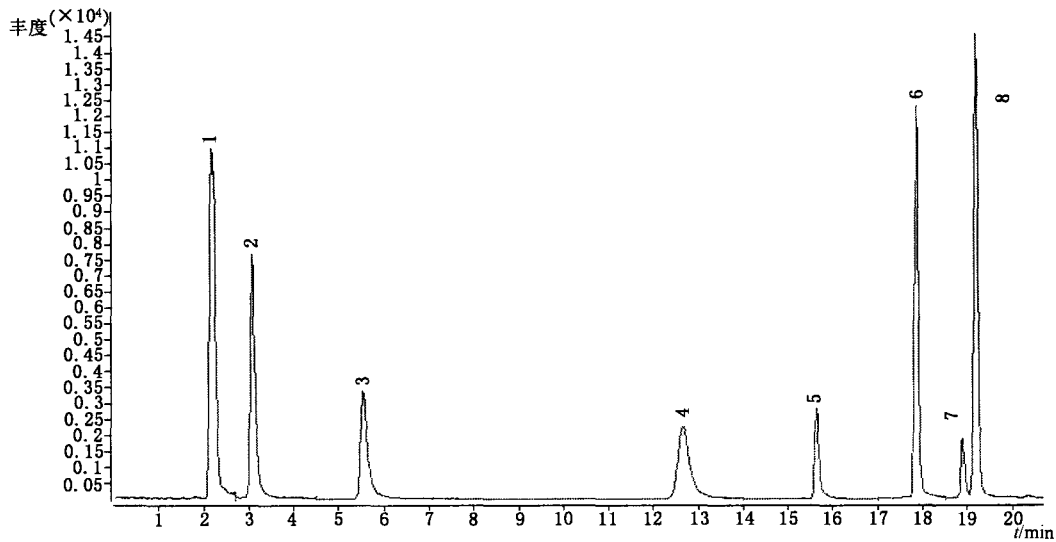
附 录 A
(资料性附录)

9 种芳香胺的 CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式

表 A.1 9 种芳香胺的 CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式

名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	结构式
联苯胺 (Benzidine)	92-87-5	$C_{12}H_{12}N_2$	184.24	
4,4'-二氨基二苯醚 (4,4'-oxydianiline)	101-80-4	$C_{12}H_{12}N_2O$	200.24	
邻氨基苯甲醚 (o-anisidine)	90-04-0	C_7H_9NO	123.15	
3,3'-二甲基联苯胺 (3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	$C_{14}H_{16}N_2$	212.29	
2,4,5-三甲基苯胺 (2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	$C_9H_{13}N$	135.21	
4,4'-二氨基二苯硫醚 (4,4'-thiodianiline)	139-65-1	$C_{12}H_{12}N_2S$	216.30	
5-硝基-邻甲苯胺 (5-nitro-o-toluidine)	99-55-8	$C_7H_8N_2O_2$	152.15	
3,3'-二氯联苯胺 (3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	$C_{12}H_{10}Cl_2N_2$	253.13	
4-氨基偶氮苯 (4-aminoazobenzene)	60-09-3	$C_{12}H_{11}N_3$	197.24	

附录 B
(资料性附录)
标准物质总离子流图



说明:

- 1——联苯胺和 4,4'-二氨基二苯醚;
- 2——邻氨基苯甲醛;
- 3——3,3'-二甲基联苯胺;
- 4——2,4,5-三甲基苯胺;
- 5——4,4'-二氨基二苯硫醚;
- 6——5-硝基-邻甲苯胺;
- 7——3,3'-二氯联苯胺;
- 8——4-氨基偶氮苯。

图 B.1 9 种芳香胺液相色谱-串联质谱总离子流(TIC)图