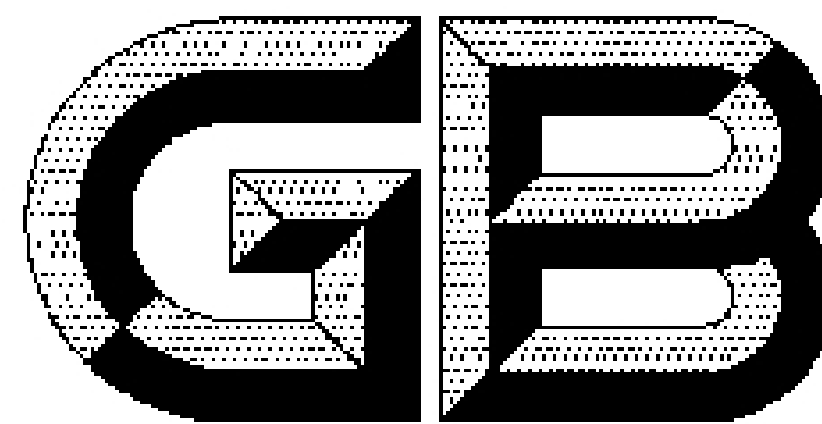




中华人民共和国国家标准

GB/T 31858—2015

眼部护肤化妆品中禁用水溶性着色剂 酸性黄 1 和酸性橙 7 的测定 高效液相色谱法

Simultaneous determination of acid yellow 1 and acid orange 7 prohibited using
in eye cosmetics—High performance liquid chromatography

2015-07-03 发布

2016-02-01 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、上海市日用化学工业研究所、中国计量学院、德清县质量技术监督检测中心。

本标准主要起草人：李玮、屠海云、俞晓平、沈群、芮昶、沈敏、肖海龙、杜晓婷、夏钟兴、赵凯、潘向荣、王啸、周敏、孙岚、陈美春、阮小娇、施华标、黄建萍。

引 言

本标准中的被测物质是我国《化妆品卫生规范》规定的眼部护肤化妆品中禁用物质,不得作为眼部化妆品生产原料即组分添加到眼部护肤化妆品中。如果技术上无法避免禁用物质带入眼部化妆品时,则化妆品成品应符合《化妆品卫生规范》对眼部化妆品的一般要求,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,仅对眼部护肤化妆品中测定这些物质提供检测方法。



眼部护肤化妆品中禁用水溶性着色剂 酸性黄 1 和酸性橙 7 的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了用液相色谱法测定膏霜、乳液、液体类眼部护肤化妆品中禁用的水溶性着色剂酸性黄 1、酸性橙 7 的测定方法。

本标准适用于眼部护肤化妆品中禁用水溶性着色剂酸性黄 1 和酸性橙 7 的测定,不适用于测定含有酸性黄 1 和酸性橙 7 的色淀的眼部护肤化妆品。

本标准方法检出限为 1.5 mg/kg,定量限为 5.0 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 方法提要

膏霜、乳液类眼部化妆品用三氯甲烷分散后,用水为溶剂进行提取;液体类眼部化妆品直接用水定容,然后用配有二极管阵列检测器(DAD)的液相色谱仪检测,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 中规定的一级水。

4.1 三氯甲烷。

4.2 乙酸铵。

4.3 甲醇:色谱纯。

4.4 着色剂标准品:酸性黄 1 和酸性橙 7,纯度不小于 99.0%,分子式、相对分子质量、着色剂索引号、CAS 号、结构式参见附录 A。

4.5 标准储备溶液:准确称取 1 g(精确至 0.000 1 g)着色剂标准品(4.4)至 1 000 mL 容量瓶中,用水溶解并定容,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。

4.6 标准工作溶液:分别移取适量的标准储备溶液,配制成 0.5 mg/L,2.0 mg/L,10.0 mg/L,50.0 mg/L,100.0 mg/L 浓度的混合标准工作溶液,现配现用。

4.7 乙酸铵缓冲溶液:称取 1.54 g 乙酸铵(4.2)至 1 000 mL 容量瓶中,加水溶解并定容,所用溶剂和溶液分析前过 0.45 μm 滤膜并用超声脱气。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪,配二极管阵列检测器或紫外检测器。



- 5.2 高速离心机。
- 5.3 超声波清洗仪。
- 5.4 漩涡混合仪。
- 5.5 分析天平:感量分别为 0.000 1 g 和 0.001 g。
- 5.6 微孔滤膜:0.45 μm。

6 分析步骤

6.1 样品处理

- 6.1.1 膏霜、乳液类眼部化妆品:称取 1.0 g(精确到 0.001 g)样品于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 三氯甲烷(4.1),涡漩振荡至样品分散均匀,准确加入 10.00 mL 水,漩涡振荡 5 min,6 500 r/min 离心 10 min,上层清液经 0.45 μm 微孔滤膜(5.6)过滤,滤液以待进样。
- 6.1.2 液体类眼部化妆品:准确称取 1.0 g(精确到 0.001 g)样品于 10 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀后经 0.45 μm 微孔滤膜(5.6)过滤,滤液以待进样。

6.2 测定

6.2.1 液相色谱分析参考条件

- 液相色谱分析参考条件如下:
- a) 色谱柱: C₁₈ 柱(250 mm ×4.6 mm,i.d.5 μm)或其他效果等同的色谱柱;
 - b) 柱温:30 ℃;
 - c) 进样量:10 μL;
 - d) 流动相:甲醇,乙酸铵缓冲溶液 (4.7);
 - e) 流速:1.0 mL/min;
 - f) 检测波长:240 nm;
 - g) 梯度洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

步骤	时间 min	甲醇 %	乙酸铵缓冲溶液 %
0	0.00	30	70
1	2.00	30	70
2	9.00	95	5
3	12.50	95	5
4	13.00	30	70
5	15.00	30	70

6.2.2 标准工作曲线绘制

用配制的标准工作溶液(4.6)绘制以标准工作溶液中被测组分峰面积为纵坐标,标准工作溶液浓度为横坐标的标准工作曲线。水溶性着色剂酸性黄 1 和酸性橙 7 混合标准物质色谱图和标准样品光谱图参见附录 B。

6.2.3 试样测定

将试样(6.1)按色谱条件(6.2.1)进行测定,外标法定量,样品溶液中的被测物的响应值应在标准曲线线性范围内,超出线性范围则应稀释后再进样测定。

6.2.4 定性确证

液相色谱仪对样品进行定性测定,进行样品测定时,如果检出酸性黄 1 和酸性橙 7 的色谱峰的保留时间与标准品相一致,并且在扣除背景后的样品色谱图中,两种物质的可见吸收图谱与标准品的可见吸收图谱一致,则可初步认定样品中存在被测物。必要时,阳性样品参考附录 C 方法进行确证。

6.3 空白试验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

6.4 平行试验

按以上步骤,对同一试样进行平行试验测定。

7 结果计算

试样中着色剂的含量按式(1)计算:

$$w = \frac{\rho \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w ——样品中着色剂的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——根据标准曲线计算所得样液中着色剂的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——定容体积,单位为毫升(mL);

m ——称样量,单位为克(g)。

8 回收率和精密度

在添加浓度 25 mg/kg~1 000 mg/kg 范围内,回收率在 83.1%~98.8%之间,相对标准偏差小于 8.4%。

9 允许差

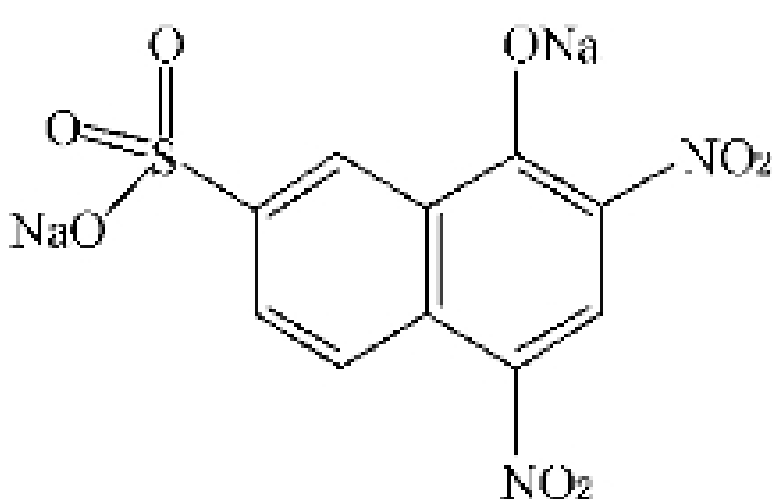
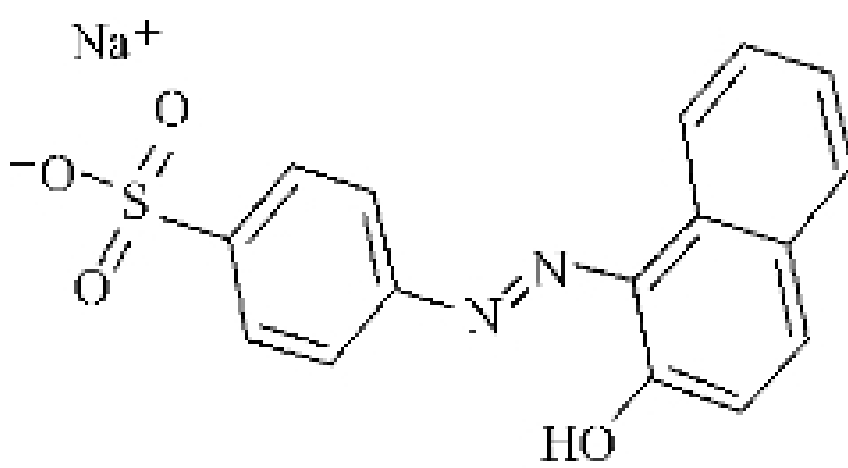
在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附 录 A
(资料性附录)

酸性黄 1 和酸性橙 7 的分子式、相对分子质量、着色剂索引号、CAS 号、结构式

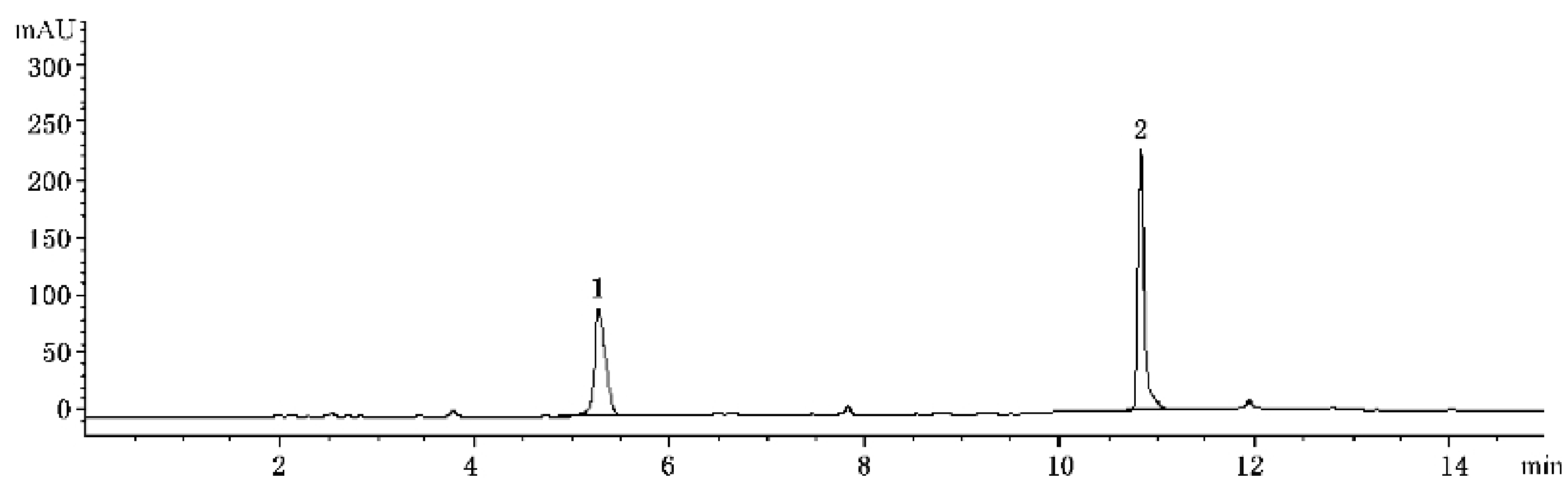
酸性黄 1 和酸性橙 7 的分子式、相对分子质量、着色剂索引号、CAS 号、结构式见表 A.1。

表 A.1 酸性黄 1 和酸性橙 7 的分子式、相对分子质量、着色剂索引号、CAS 号、结构式

序号	着色剂名称	分子式	相对分子质量	着色剂索引号	CAS 号	结构式
1	酸性黄 1	$C_{10}H_4N_2Na_2O_8S$	358.19	CI 10316	846-70-8	
2	酸性橙 7	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	350.32	CI 15510	633-96-5	



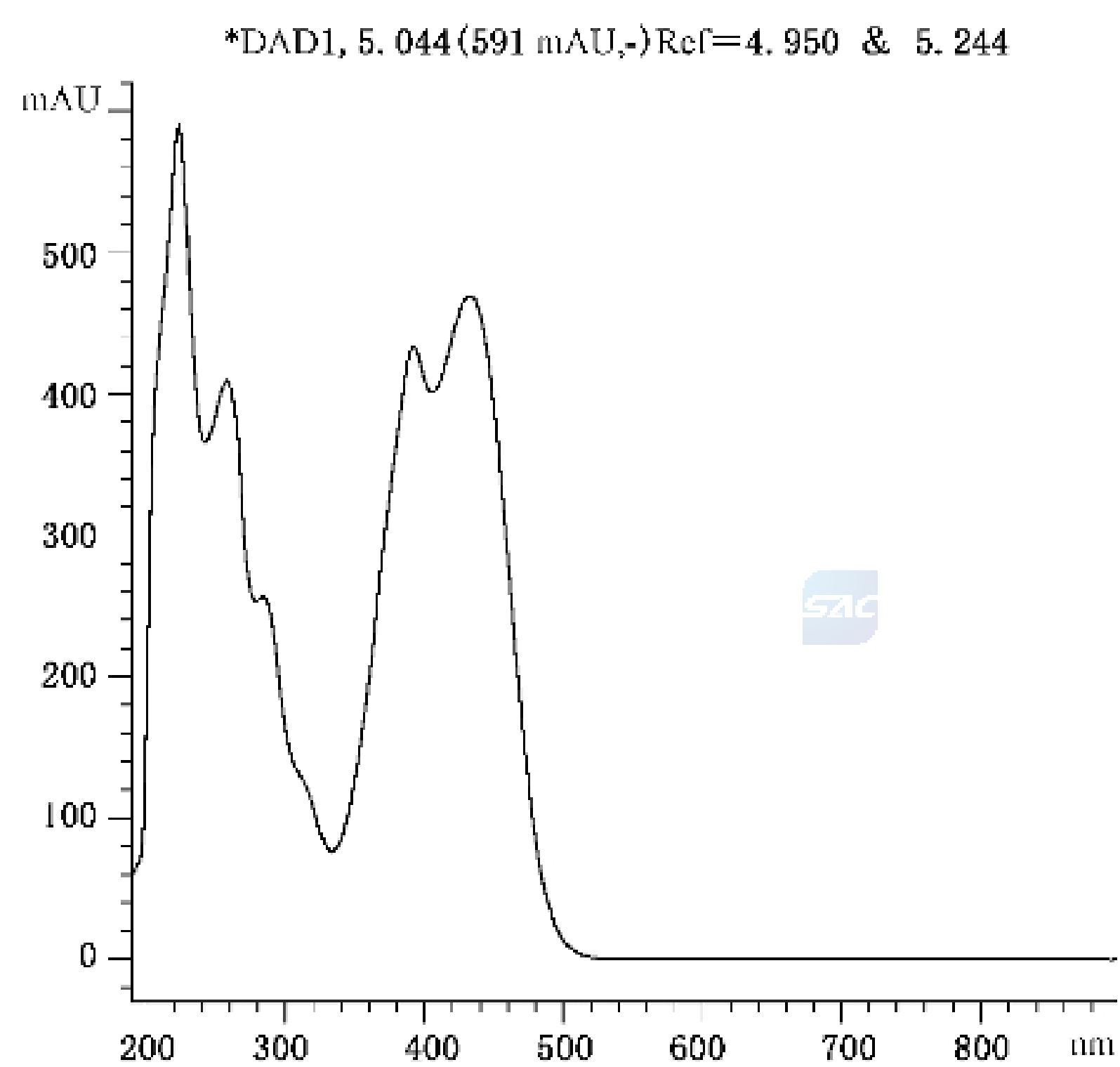
附 录 B
(资料性附录)
标准物质液相色谱图和光谱图



说明：

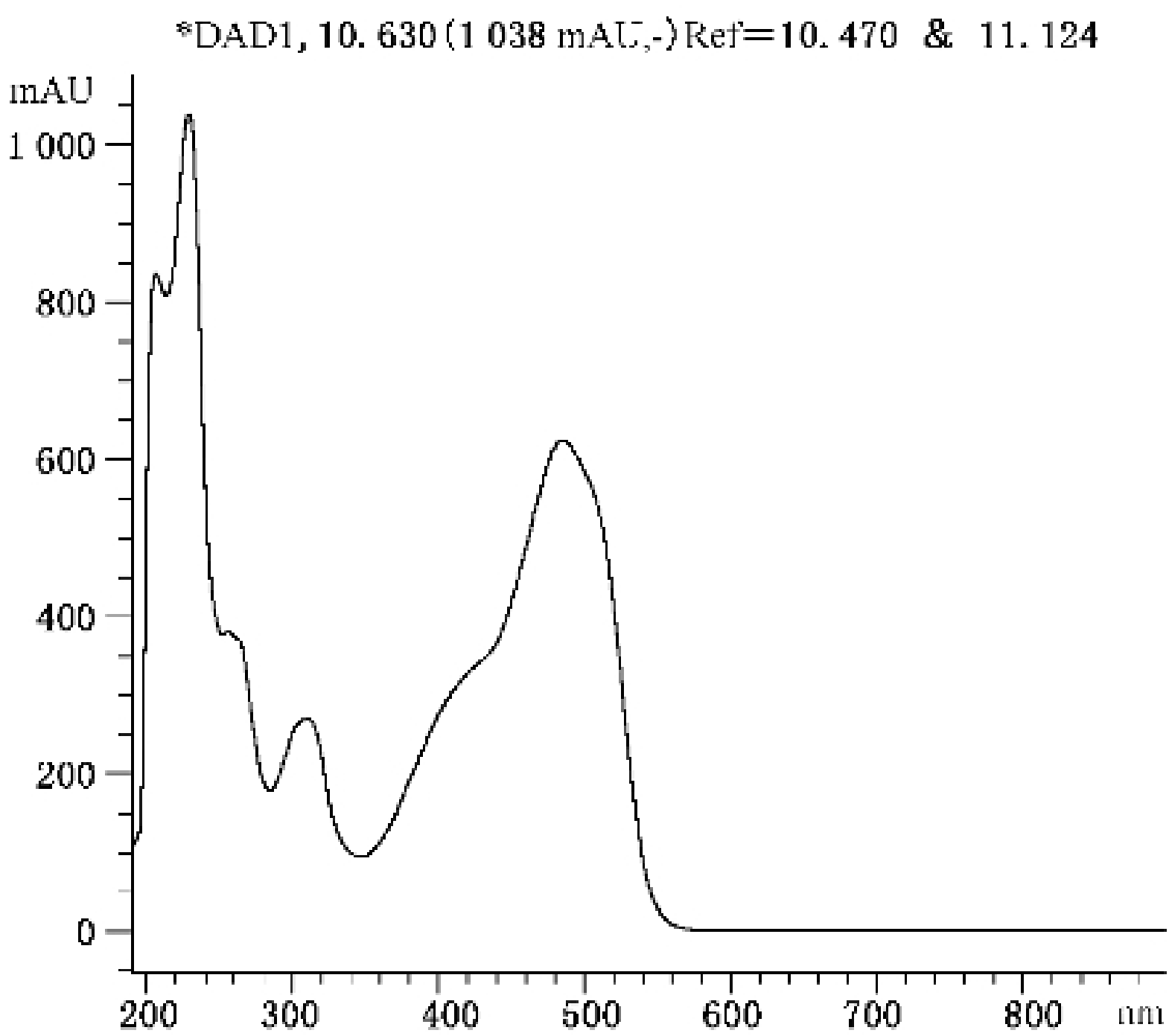
- 1——酸性黄 1(5.35 min)；
2——酸性橙 7(10.89 min)。

图 B.1 水溶性着色剂酸性黄 1 和酸性橙 7 的混合标准样品色谱图



a) 酸性黄 1

图 B.2 水溶性着色剂酸性黄 1 和酸性橙 7 的标准样品光谱图



b) 酸性橙 7

注：通过比较不同时间点的光谱图鉴定色谱峰的纯度，通过对每一针样品中的着色剂峰选取三个位置（峰前沿、峰顶、峰后沿）的光谱图，进行比较，如果三个位置的光谱图峰形完全一致，则证明色谱峰为单一纯度，如果三个位置的光谱图峰形不一致，则说明含有杂质峰。

图 B.2（续）



附 录 C
(资料性附录)

眼部护肤化妆品中禁用的水溶性着色剂酸性黄 1 和酸性橙 7 的液相色谱质谱确认方法

C.1 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 中规定的一级水。

C.1.1 乙酸铵:0.02 mol/L。

C.1.2 甲醇:色谱纯。

C.2 仪器和设备

液相色谱-质谱联用仪。

C.3 测定

C.3.1 液相色谱分析参考条件

液相色谱测定参考条件如下:

- a) 色谱柱: C_{18} 柱(100 mm $\times$ 4.6 mm, 粒径 3.2 μ m)或其他效果等同的色谱柱;
- b) 柱 温:30 $^{\circ}$ C;
- c) 进样量:5 μ L;
- d) 流动相:70%甲醇,30%乙酸铵缓冲溶液;
- e) 流 速:0.50 mL/min。

在上述色谱条件下,2 种着色剂的标准样品色谱图参见图 C.1。

C.3.2 质谱分析参考条件

质谱测定参考条件如下:

- a) 电离方式:电喷雾电离,正离子模式;
- b) 喷雾电压:3.0 kV;
- c) 雾化温度:300 $^{\circ}$ C;
- d) 毛细管温度:450 $^{\circ}$ C;
- e) 鞘气压力:45 Arb(13.5 L/min);
- f) 辅助气压力:15 Arb(13.5 L/min);
- g) 碰撞气、鞘气、辅助气:液氮(99.999%);
- h) 扫描模式:多反应监测(MRM)模式,2 种着色剂的质谱参数参见表 C.1,2 种着色剂的质谱图参见图 C. 2。

表 C.1 质谱参数

序号	着色剂名称	保留时间 min	监测离子对	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
1	酸性黄 1	1.70	269.0>105.1; 241.0>77.1	100	15 15
2	酸性橙 7	2.40	329.2>128.1; 156.1>101.1	100	30 30

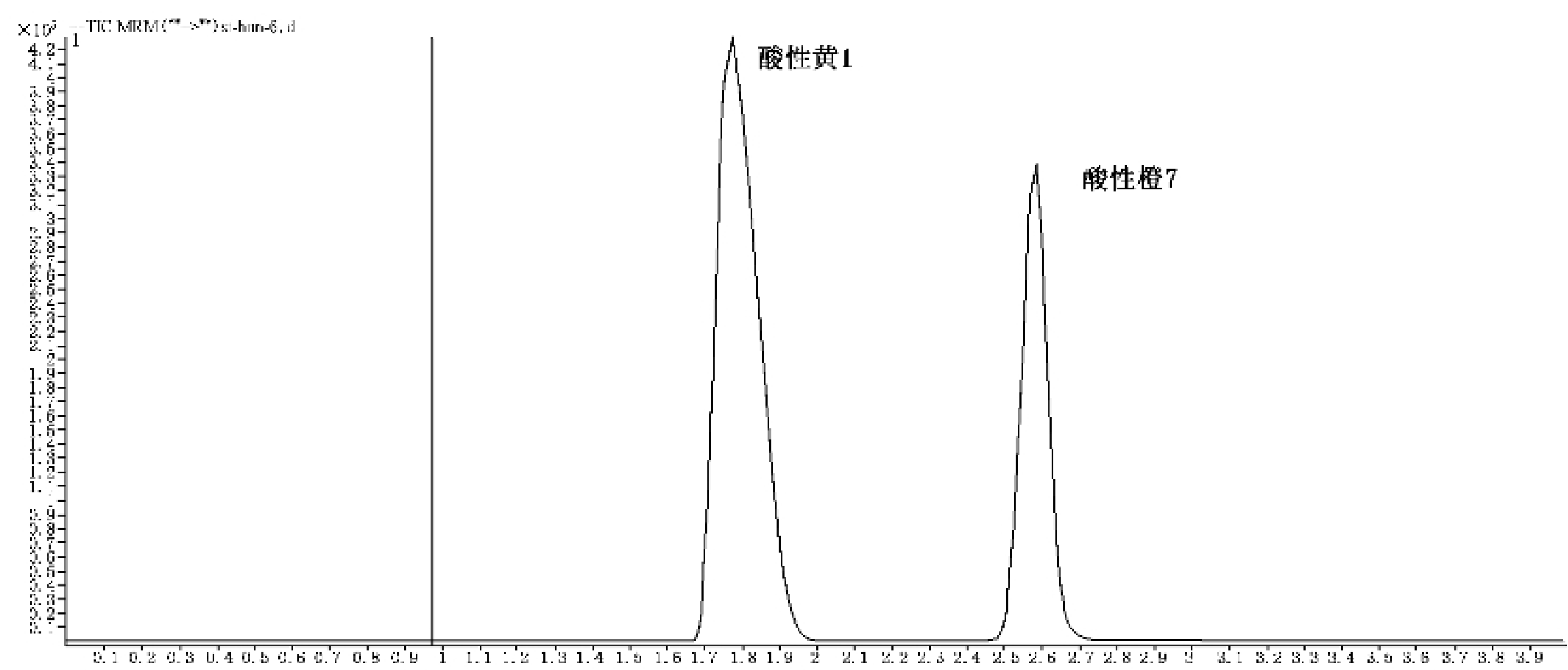
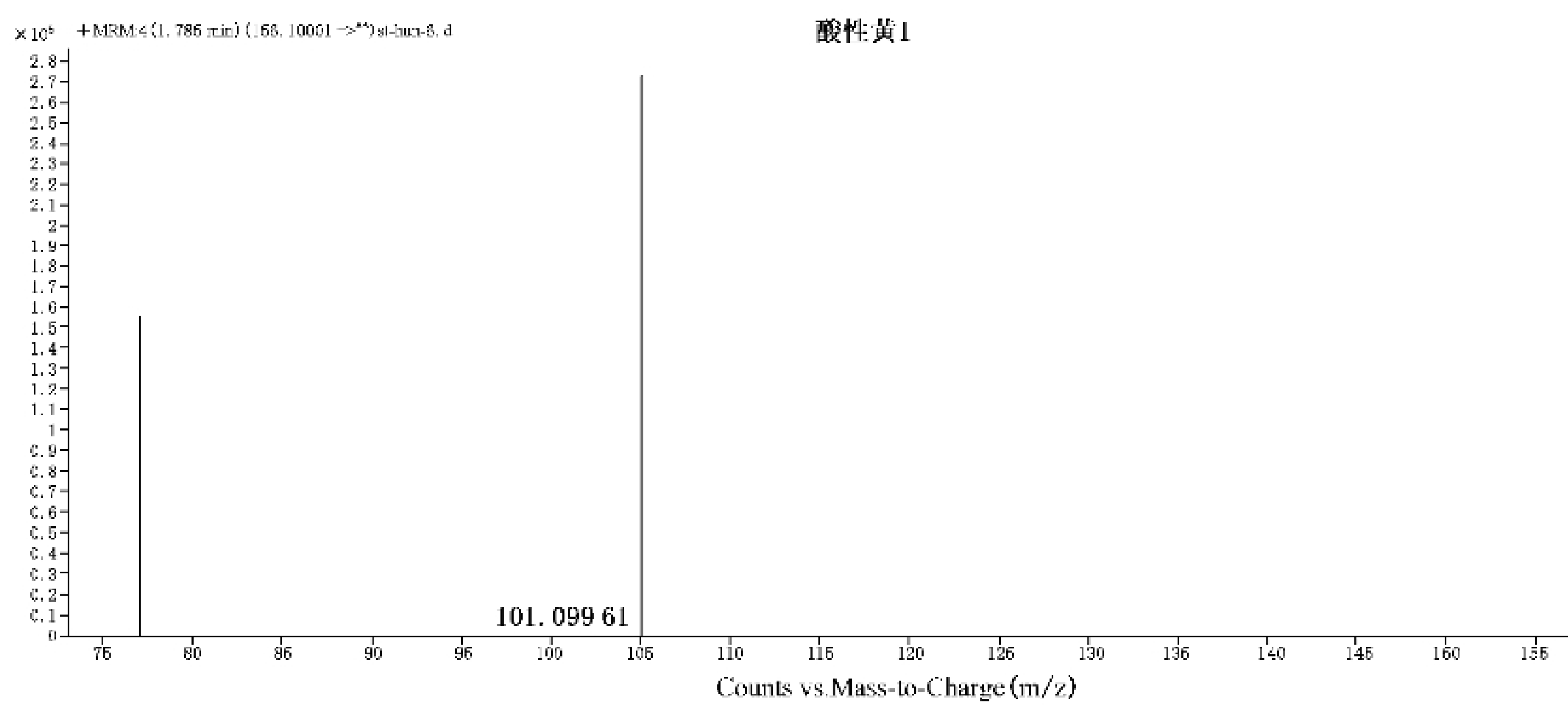
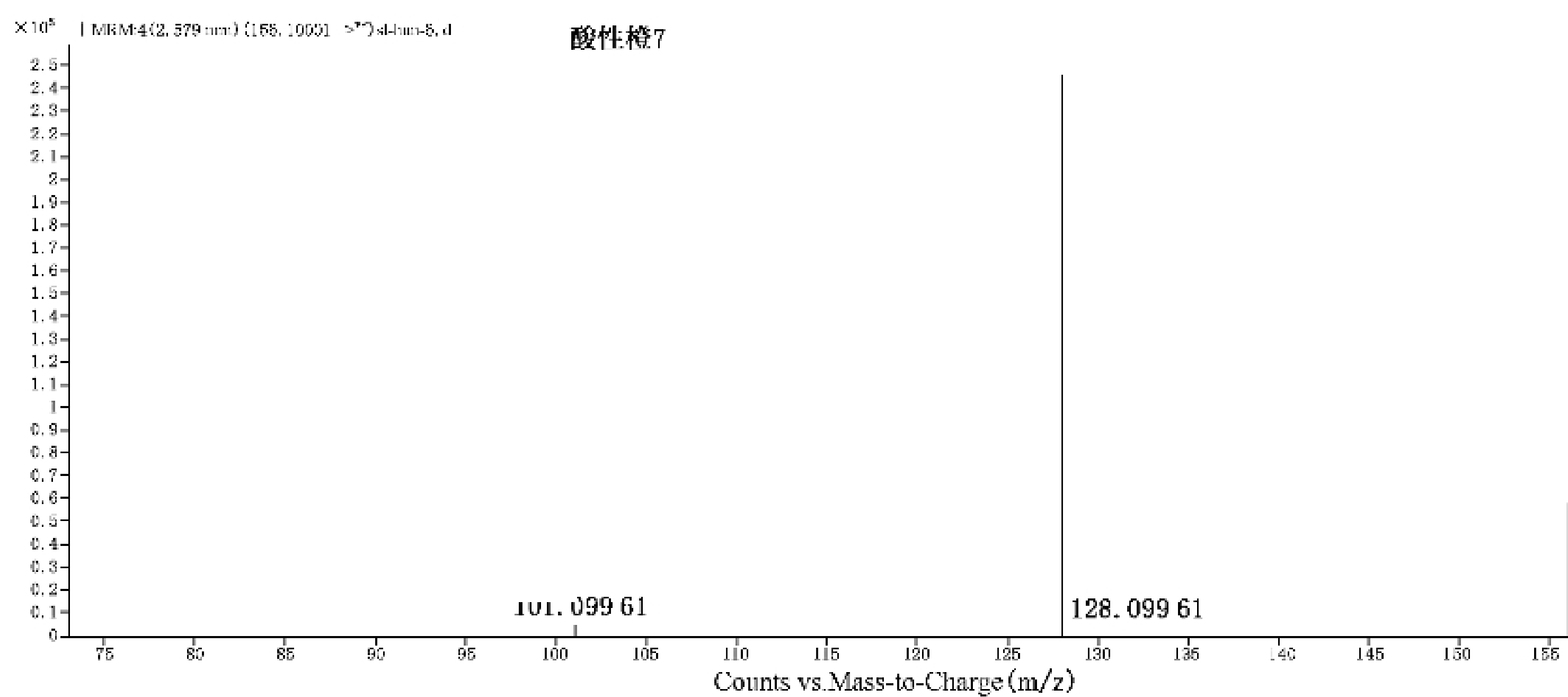


图 C.1 水溶性着色剂酸性黄 1 和酸性橙 7 的混合标准样品色谱图



a) 酸性黄 1

图 C.2 水溶性着色剂酸性黄 1 和酸性橙 7 的质谱图



b) 酸性橙 7

图 C.2 (续)

