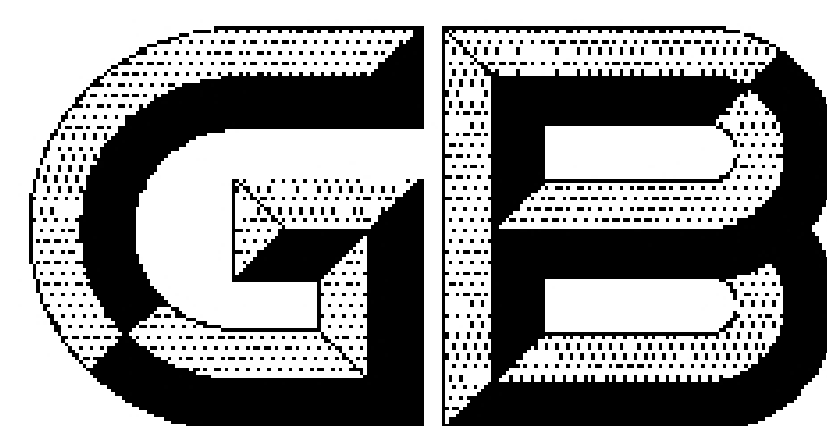




中华人民共和国国家标准

GB/T 35829—2018

化妆品中 4 种萘二酚的测定 高效液相色谱法

Determination of four naphthalenediols in cosmetics—
High performance liquid chromatography

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：广州质量监督检测研究院、苏州世谱检测技术有限公司、江苏省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：黄金凤、寻知庆、刘冬虹、王强、叶嘉荣、刘香梅、吴楚森、冼燕萍、王小丹、黄金花、卢剑、车文军、郭新东、侯向昶、吴玉銮。



引 言

本标准的被测物质 1,7-萘二酚和 2,3-萘二酚是我国《化妆品安全技术规范(2015 年版)》规定的禁用物质。

禁用物质是指不能作为化妆品生产原料即组分添加到化妆品中的物质。《化妆品安全技术规范(2015 年版)》规定:若技术上无法避免禁用物质作为杂质带入化妆品时,应进行安全性风险评估,确保在正常、合理及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 1,7-萘二酚和 2,3-萘二酚的限量值,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 4 种萘二酚的测定

高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中 1,7-萘二酚、2,3-萘二酚、1,5-萘二酚和 2,7-萘二酚的高效液相色谱测定方法。

本标准适用于非蜡基膏霜类、乳液类、啫喱类、水类和粉类化妆品中 1,7-萘二酚、2,3-萘二酚、1,5-萘二酚和 2,7-萘二酚的测定。

本标准的方法检出限：4 种萘二酚的方法检出限均为 2.5 mg/kg。

本标准的方法定量限：4 种萘二酚的方法定量限均为 7.5 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

膏霜类、乳液类、啫喱类和水类化妆品试样直接用 95%乙醇提取；粉类化妆品试样用 95%乙醇和 0.1%乙酸溶液的混合溶液提取；提取液经离心、过滤后，用高效液相色谱仪测定。根据保留时间和光谱图定性，外标法定量，必要时用液相色谱-质谱/质谱法确证。

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 甲醇：色谱纯。

4.2 乙酸：色谱纯。

4.3 95%乙醇。

4.4 0.1%乙酸溶液：准确移取 1.0 mL 乙酸(4.2)，用水稀释至 1 L。

4.5 4 种萘二酚标准物质：纯度均不小于 97%，其中文名称、国际化妆品原料标准(INCI)名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及化学结构式参见表 A.1。

4.6 4 种萘二酚的标准储备液(各为 1 000 $\mu\text{g/mL}$)：准确称取各种萘二酚标准物质(4.5)100 mg(精确至 0.000 1 g)，分别置于 100 mL 棕色容量瓶中，用甲醇(4.1)定容，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

4.7 4 种萘二酚的混合标准储备液(各为 100 $\mu\text{g/mL}$)：移取 4 种萘二酚标准储备液(4.6)各 10 mL，置于 100 mL 棕色容量瓶中，用甲醇(4.1)定容，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

4.8 滤膜：孔径为 0.22 μm 的有机过滤膜。

5 仪器和设备

- 5.1 高效液相色谱仪：配有二极管阵列检测器。
- 5.2 分析天平：感量 0.000 1 g。
- 5.3 漩涡振荡器。
- 5.4 超声波清洗仪。
- 5.5 高速离心机：转速不低于 10 000 r/min。

6 分析步骤

6.1 试样处理

6.1.1 膏霜类、乳液类和水类试样

称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样,于 10 mL 具塞比色管中,加入 4 mL 95%乙醇(4.3),于漩涡振荡器(5.3)上振荡混匀后,超声提取 15 min,冷却至室温,用 95%乙醇(4.3)定容至 5 mL。取 2 mL 溶液于离心管中,10 000 r/min 离心 2 min,上清液经滤膜(4.8)过滤后供高效液相色谱仪(5.1)测定。

6.1.2 粉类试样

称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样,于 10 mL 具塞比色管中,加入 2 mL 95%乙醇(4.3),于漩涡振荡器(5.3)上振荡混匀后,再加入 2 mL 0.1% 乙酸溶液(4.4),超声提取 15 min,冷却至室温,用 95%乙醇(4.3)定容至 5 mL。取 2 mL 溶液于离心管中,10 000 r/min 离心 2 min,上清液经滤膜(4.8)过滤后供高效液相色谱仪(5.1)测定。

6.2 测定

6.2.1 高效液相色谱参考工作条件

高效液相色谱参考工作条件如下：

- a) 色谱柱： C_{18} 柱,5 μ m,250 mm $\times$ 4.6 mm(内径),或相当者；
- b) 流动相：甲醇(4.1)和 0.1%乙酸溶液(4.4),高效液相色谱梯度洗脱条件见表 1；
- c) 流速：1.0 mL/min；
- d) 柱温：30 $^{\circ}$ C；
- e) 波长：230 nm；
- f) 进样量：20 μ L。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	甲醇/%	0.1%乙酸溶液/%
0.0	25	75
35.0	55	45
35.1	25	75
45.0	25	75

6.2.2 标准工作曲线绘制

用甲醇逐级稀释萘二酚混合储备液(4.7),得到 0.75 μg/mL、2.5 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、20 μg/mL 标准工作溶液,按色谱条件(6.2.1)进行测定,以色谱峰的峰面积为纵坐标,与其对应的溶液浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线。

6.2.3 试样测定

按色谱条件测定试样溶液(6.1),如果检出的萘二酚的色谱峰的保留时间与标准品一致,并且在扣除背景后的样品色谱图中,该物质的光谱图与标准品的一致,则可初步认定样品中存在萘二酚,记录色谱峰的峰面积,以外标法定量。试样溶液中被测物的响应值均应在标准曲线的线性范围之内,超出线性范围的试样溶液可用 95%乙醇适当稀释后进行测定。4 种萘二酚标准物质溶液的液相色谱图参见附录 B 图 B.1,4 种萘二酚标准物质溶液的光谱图参见图 B.2~图 B.5。

必要时,阳性样品需用液相色谱-质谱/质谱法进行确证试验,确证试验参见附录 C。

6.3 空白试验

除不称取试样外,均按 6.1~6.2 进行测定。

7 结果计算

结果下式计算:

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \times f$$

式中:

- X_i ——试样中被测组分的含量,单位为毫克每千克 (mg/kg);
- c_i ——从标准曲线得到的试样溶液中被测组分的质量浓度,单位为微克每毫升 (μg/mL);
- c_0 ——从标准曲线得到的空白样品中被测组分的质量浓度,单位为微克每毫升 (μg/mL);
- V ——试样溶液定容体积,单位为毫升 (mL);
- m ——试样质量,单位为克 (g);
- f ——稀释倍数。

结果保留两位有效数字。

8 回收率和精密度

在添加浓度为 7.5 mg/kg ~ 75 mg/kg 范围内,回收率在 80%~110%,相对标准偏差小于 10%。

9 允许差

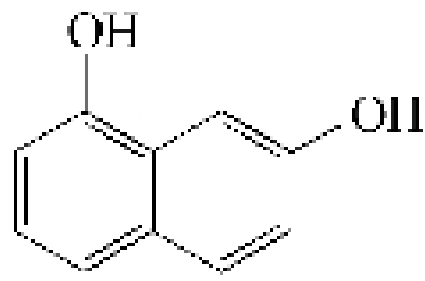
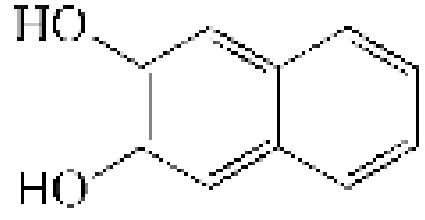
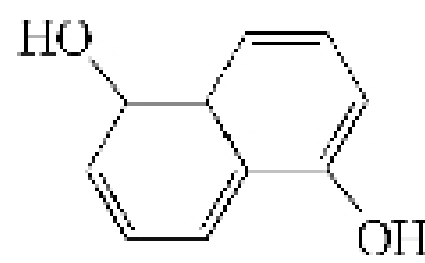
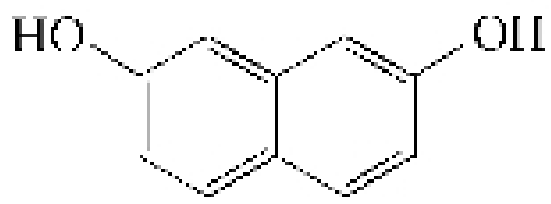
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。



附 录 A
(资料性附录)
萘二酚标准物质的信息

4 种萘二酚标准物质的中文名称、INCI 名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及化学结构式见表 A.1。

表 A.1 4 种萘二酚标准物质的中文名称、INCI 名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及化学结构式

序号	中文名称	INCI 名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	化学结构式
1	1,7-萘二酚	1,7- Naphthalenediol	575-38-2	C ₁₀ H ₈ O ₂	160.17	
2	2,3-萘二酚	2,3- Naphthalenediol	92-44-4	C ₁₀ H ₈ O ₂	160.17	
3	1,5-萘二酚	1,5-Naphthalenediol	83-56-7	C ₁₀ H ₈ O ₂	160.17	
4	2,7-萘二酚	2,7- Naphthalenediol	582-17-2	C ₁₀ H ₈ O ₂	160.17	

附 录 B
(资料性附录)

4 种萘二酚标准物质溶液的液相色谱图及光谱图

4 种萘二酚标准物质溶液的液相色谱图、1,7-萘二酚标准物质溶液的光谱图、2,3-萘二酚标准物质溶液的光谱图、1,5-萘二酚标准物质溶液的光谱图和 2,7-萘二酚标准物质溶液的光谱图分别见图 B.1、图 B.2、图 B.3、图 B.4 和图 B.5。

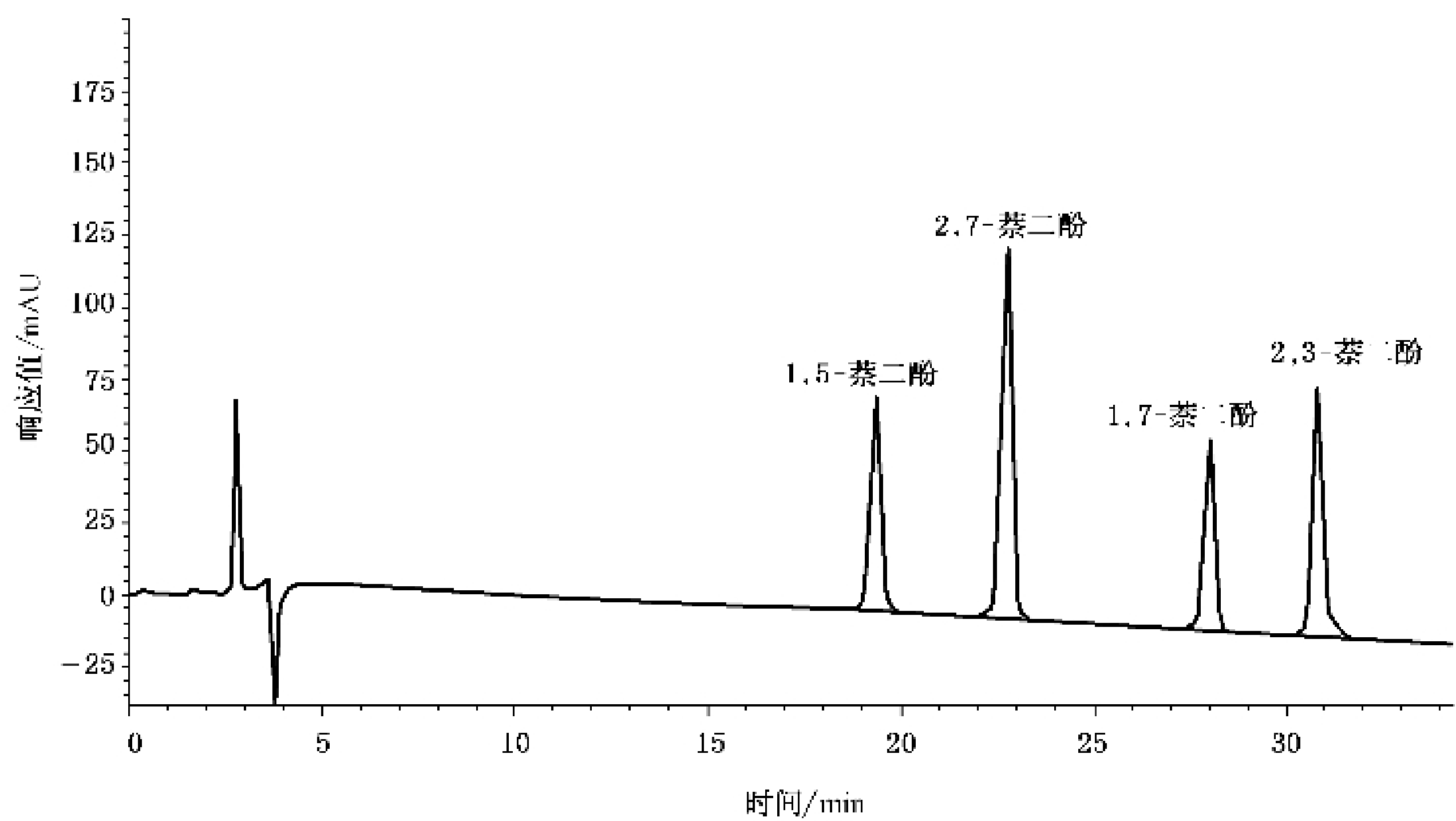


图 B.1 4 种萘二酚标准物质溶液的液相色谱图

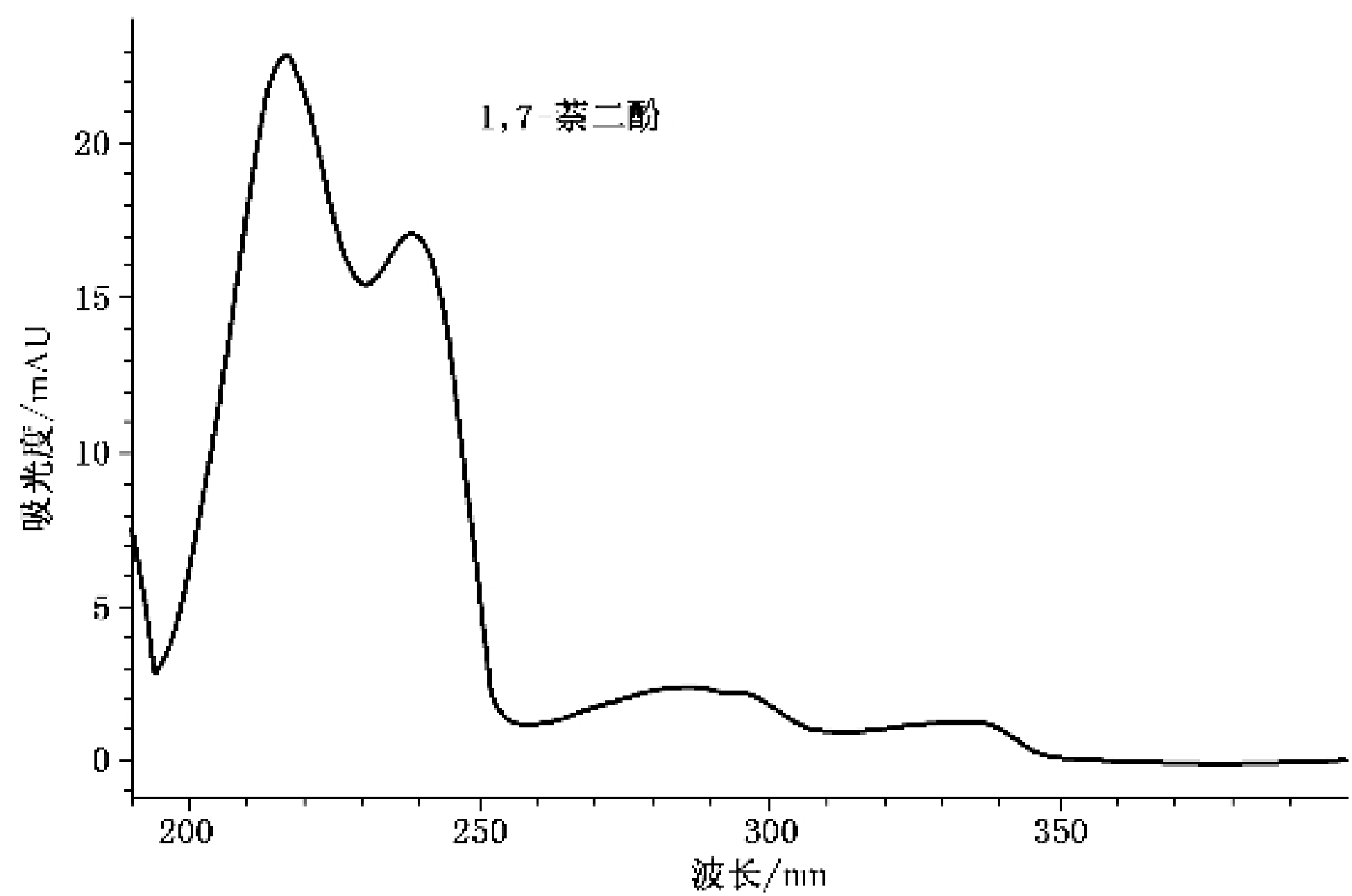


图 B.2 1,7-萘二酚标准物质溶液的光谱图

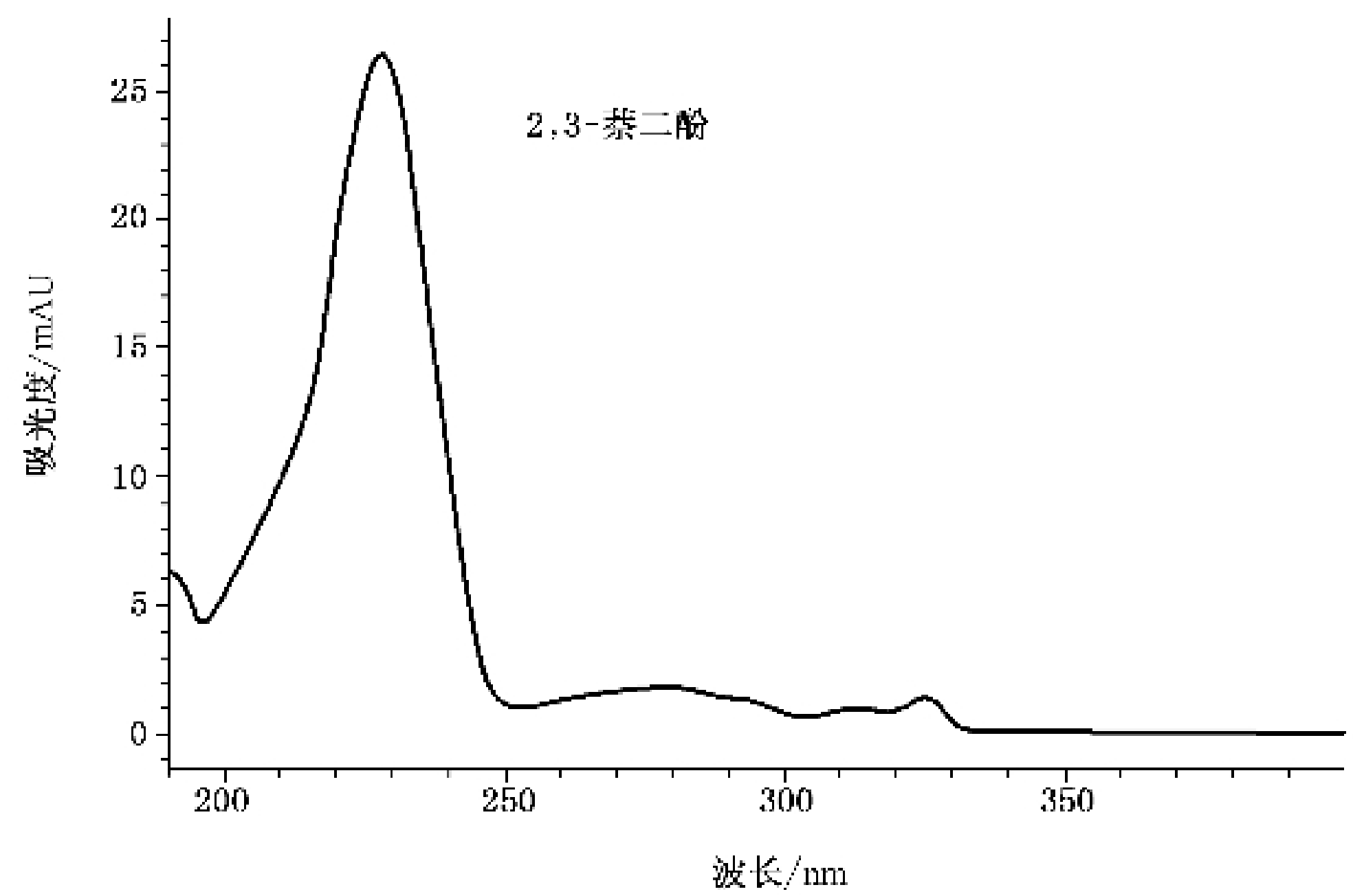


图 B.3 2,3-萘二酚标准物质溶液的光谱图

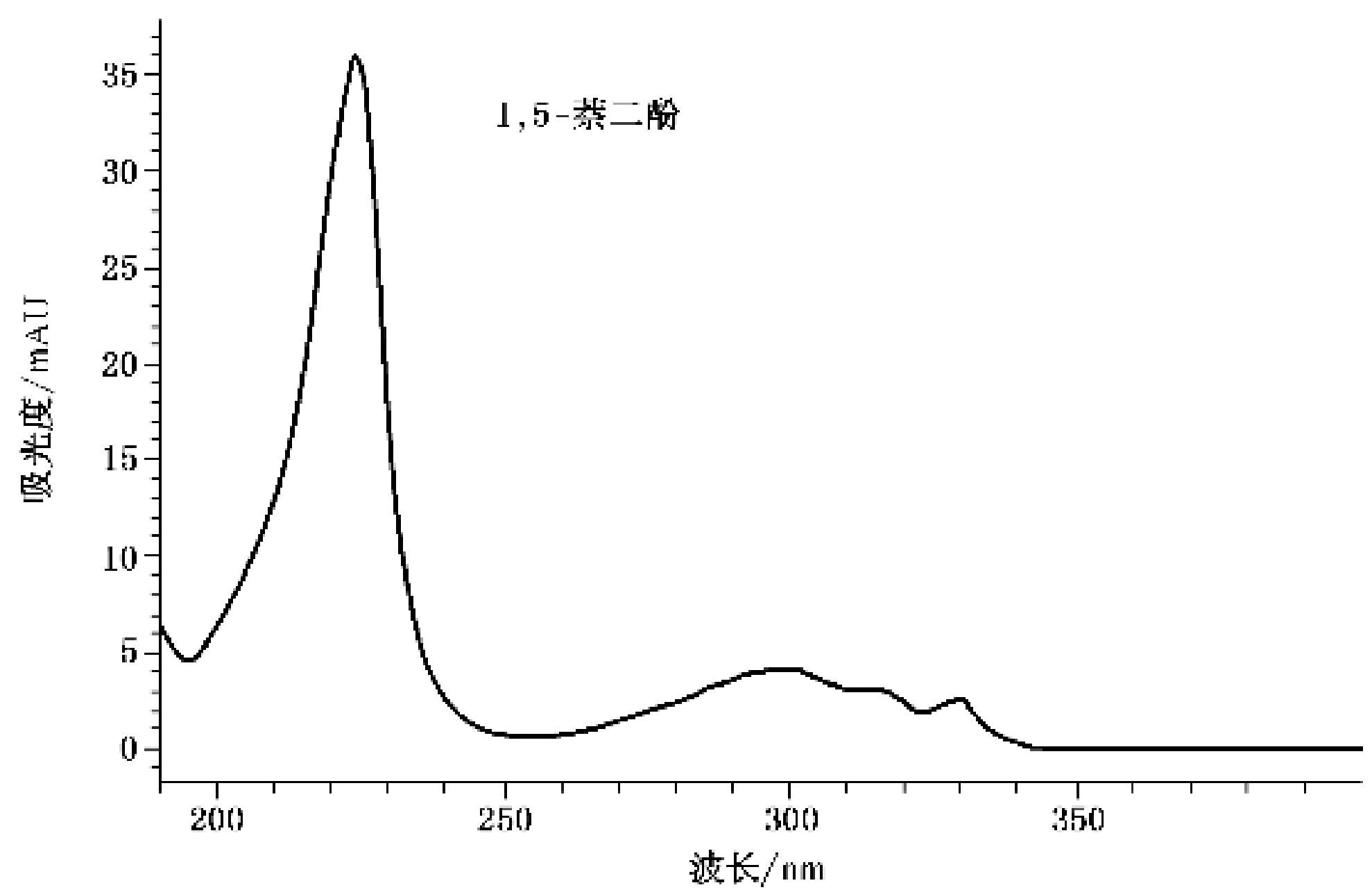


图 B.4 1,5-萘二酚标准物质溶液的光谱图

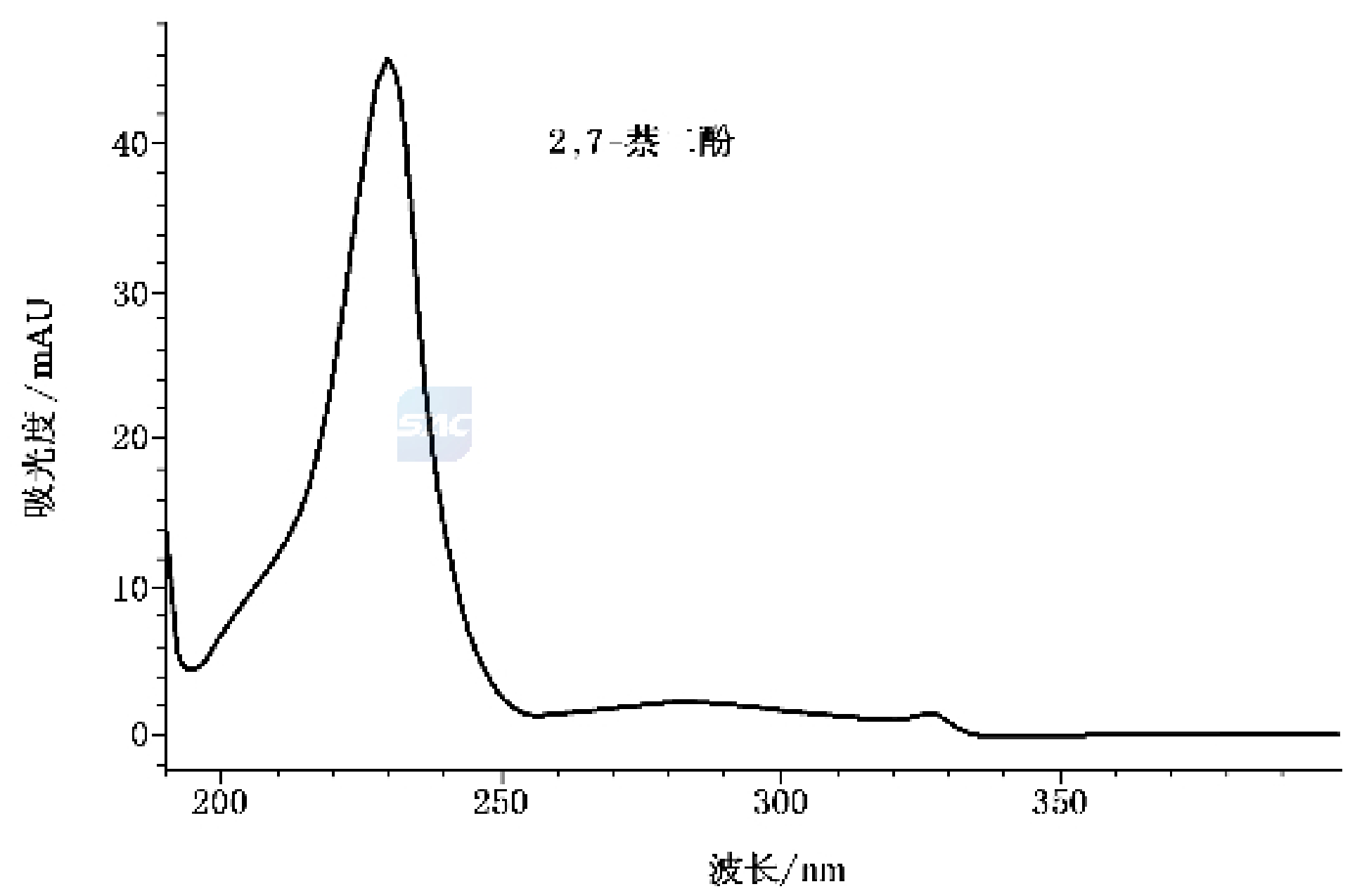


图 B.5 2,7-萘二酚标准物质溶液的光谱图

附 录 C
(资料性附录)
确 证 试 验

C.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：Luna C₁₈ (2)，150×2.0 mm(内径)，3 μm；或相当者；
- b) 流动相：A——甲醇，B——水，梯度洗脱：0.0 min~10.0 min，25%~65% A；10.1 min~30.0 min，65% A；
- c) 流速：150 μL/min；
- d) 柱温：25 ℃；
- e) 进样量：10 μL。

C.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 离子源：电喷雾离子源；
- b) 离子化模式：负离子模式；
- c) 电离电压：-4 500 V；
- d) 雾化气压力：0.345 MPa(50 psi)；
- e) 气帘气压力：0.241 MPa(35 psi)；
- f) 辅助加热气压力：0.483 MPa(70 psi)；
- g) 辅助气温度：500 ℃；
- h) 检测模式：多反应监测(MRM)模式。4 种萘二酚的质谱分析参数参见表 C.1，4 种萘二酚的多反应监测质量色谱图参见图 C.1。

C.3 定性测定

C.3.1 保留时间

进行试样测定时，将样液适当稀释，按液相色谱-质谱/质谱条件测定样液和标准工作溶液，试样中目标化合物色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间一致。

C.3.2 定量离子、定性离子及子离子丰度比

所选择的离子均出现，且所选择离子比与标准物质的相对丰度一致，允许偏差应在表 C.1 规定范围之内。

表 C.1 4 种萘二酚的质谱分析参数

化合物	定量离子对 <i>m/z</i>	定性离子对 <i>m/z</i>	去簇电压 V	碰撞能量 eV	相对离子丰度 %	允许相对偏差 %
1,7-萘二酚	158.9/158.0	158.9/130.1	−75	−26, −33	100, 38	±20
2,3-萘二酚	158.9/131.0	158.9/113.0	−75	−29, −42	100, 27	±20
1,5-萘二酚	158.9/115.0	158.9/158.0	−75	−25, −26	100, 22	±20
2,7-萘二酚	158.9/158.0	158.9/130.1	−75	−26, −33	100, 44	±20

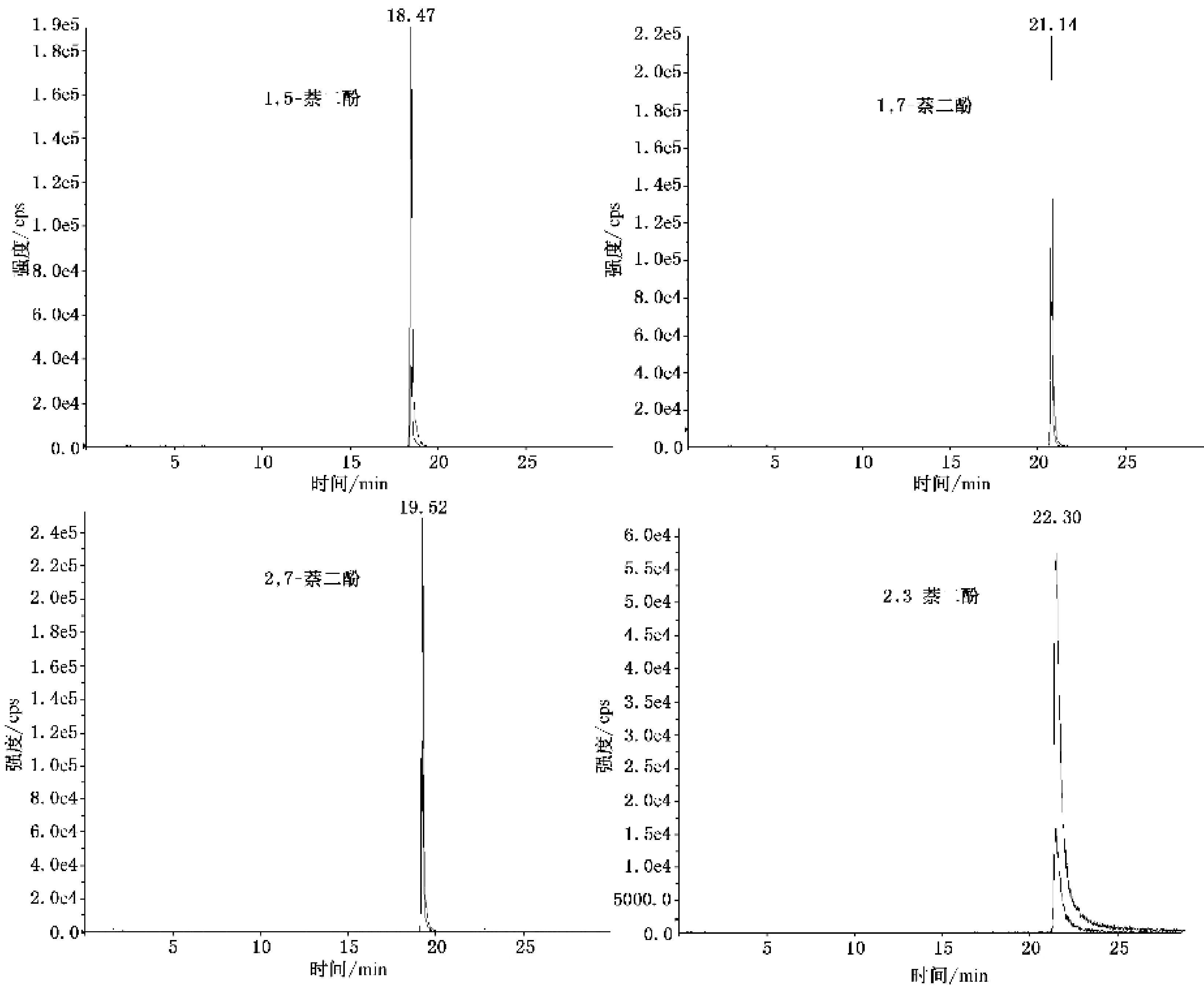


图 C.1 4 种萘二酚的多反应监测质量色谱图