



中华人民共和国国家标准

GB/T 29675—2013

化妆品中壬基苯酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Determination of nonylphenol in cosmetics—
Liquid chromatography tandem mass spectrometry

2013-09-06 发布

2014-02-15 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

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：中国检验检疫科学研究院、上海市日用化学工业研究所、中华人民共和国苏州出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：马强、李新实、徐振东、席海为、王星、刘娟、吕庆、连洁、沈敏、康薇。

引 言

本标准的被测物质是我国《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。



化妆品中壬基苯酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中壬基苯酚的液相色谱-质谱/质谱测定方法。
本标准适用于膏霜、散粉、水剂、唇膏类化妆品中壬基苯酚的测定。
本标准对于壬基苯酚的检出限为 0.1 mg/kg,定量限为 0.2 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

用甲醇和二氯甲烷混合溶液提取化妆品中的壬基苯酚,提取液经离心、固相萃取柱净化后,用液相色谱-质谱/质谱法进行测定,内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯。水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇:质谱级。

4.2 壬基苯酚标准物质:分子式 $C_{15}H_{24}O$,CAS 号 25154-52-3,纯度不小于 98%,结构式参见附录 A 的图 A.1。

4.3 4-*n*-壬基苯酚标准物质:分子式 $C_{15}H_{24}O$,CAS 号 104-40-5,纯度不小于 98%。

4.4 壬基苯酚标准储备溶液:准确称取适量壬基苯酚标准物质(精确至 0.1 mg),以甲醇(4.1)配制成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,可使用三个月。

4.5 4-*n*-壬基苯酚内标储备溶液:准确称取适量 4-*n*-壬基苯酚标准物质(精确至 0.1 mg),以甲醇(4.1)配制成浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的内标储备溶液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存,可使用三个月。

4.6 固相萃取柱:基质为 *N*-乙炔吡咯烷酮-二乙烯基苯胺,200 mg,6 mL,或相当者。使用前依次用 6 mL 甲醇、6 mL 水活化。

4.7 无水乙醇:色谱纯。

4.8 二氯甲烷:色谱纯。

4.9 氨水。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

- 5.2 超声波水浴。
- 5.3 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.001 g。
- 5.4 离心机:转速不低于 5 000 r/min。
- 5.5 微孔滤膜:0.45 μm ,聚四氟乙烯材质。

6 测定步骤

6.1 样品处理

6.1.1 提取

6.1.1.1 膏霜类、散粉、水剂类样品

称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样于 16 mL 具塞玻璃离心管中,加入 50 μL 内标储备溶液(4.5),再加入 10 mL 甲醇与二氯甲烷混合溶液(8+2,体积比),超声提取 30 min,以不低于 5 000 r/min 离心 15 min,取上清液 2 mL,氮气缓慢吹至近干,再用 2 mL 30%甲醇水溶液涡旋溶解,作为待净化液。

6.1.1.2 唇膏类样品

称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样于 16 mL 具塞玻璃离心管中,加入 50 μL 内标储备溶液(4.5),再加入 10 mL 无水乙醇与二氯甲烷混合溶液(8+2,体积比),超声提取 30 min,以不低于 5 000 r/min 离心 15 min,取上清液 2 mL,氮气缓慢吹至近干,再用 2 mL 30%甲醇水溶液涡旋溶解,作为待净化液。

6.1.2 净化

将 6.1.1 中的待净化液转移至固相萃取柱(4.6)中。用 3 mL 30%甲醇水溶液洗涤,抽至近干后,6 mL 甲醇二氯甲烷混合溶液(8+2,体积比)分两次洗脱。所得洗脱液用氮气缓慢吹至近干,用 2 mL 甲醇定容,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液作为待测样液。

6.2 测定条件

液相色谱-质谱/质谱测定的参考条件如下:

- a) 色谱柱:XBridge C₁₈柱,3.5 μm ,150 mm $\times$ 2.1 mm(内径),或相当者;
- b) 流动相:甲醇(A)和 0.1%氨水溶液(B),梯度洗脱:0~2.5 min,30% A~90% A;2.5 min~3 min,90% A~95% A;3 min~6 min,95% A;6 min~8 min,95% A~30% A;
- c) 流速:0.25 mL/min;
- d) 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样量:5 μL ;
- f) 电离方式:电喷雾电离,负离子;
- g) 毛细管电压:1.5 kV;
- h) 萃取电压:3.0 V;
- i) 射频透镜电压:0.5 V;
- j) 离子源温度:150 $^{\circ}\text{C}$;
- k) 脱溶剂气:氮气,流速 500 L/h,温度 450 $^{\circ}\text{C}$;
- l) 锥孔气:氮气,流速 50 L/h;
- m) 扫描方式:多反应监测(MRM),定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量见表 1。

表 1 壬基苯酚及其内标的定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量

化合物名称	定性离子对 (<i>m/z</i>)	定量离子对 (<i>m/z</i>)	锥孔电压/ V	碰撞气能量/ eV
壬基苯酚	219.1/133.0	 219.1/147.0	36	32
	219.1/147.0			25
4- <i>n</i> -壬基苯酚 (内标)	219.1/106.0	219.1/106.0	38	32
	219.1/119.0			22

6.3 标准曲线的绘制

用甲醇(4.1)将壬基苯酚标准储备溶液(4.4)逐级稀释得到浓度为 10 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L 的标准工作溶液,其中内标溶液浓度均为 50 μg/L。按 6.2 的测定条件浓度由低到高进样测定,以壬基苯酚定量离子与内标物质定量离子的峰面积之比,对于壬基苯酚的浓度作图,得到标准曲线回归方程。

壬基苯酚标准品和内标物质的选择离子质量色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

6.4 测定

按 6.2 的测定条件对待测样液进行测定,用内标法定量。待测样液中壬基苯酚的响应值应在标准曲线的线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

按照上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样中的质量色谱峰保留时间与标准工作溶液一致(变化范围在±2.5%之内);样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不得超过表 2 的规定,则可判断样品中存在壬基苯酚。

表 2 定性离子相对丰度的最大允许偏差

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

6.5 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

按式(1)计算壬基苯酚和内标物的相对校正因子:

$$f = \frac{A_s \times c_i}{A_i \times c_s}$$

.....(1)

式中:

- f* ——壬基苯酚和内标物的相对校正因子;
- A_s* ——壬基苯酚标样的峰面积;
- c_i* ——内标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- A_i* ——内标物的峰面积;

c_s ——壬基苯酚标样的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

按式(2)计算试样中壬基苯酚的含量,计算结果保留两位小数,计算结果应扣除空白值:

$$X = \frac{A_{ss} \times m_{si}}{A_{si} \times f \times m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X ——试样中壬基苯酚含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_{ss} ——试样中壬基苯酚的峰面积;

m_{si} ——测定时内标物的质量,单位为毫克(mg);

A_{si} ——测定时内标物的峰面积;

f ——壬基苯酚和内标物的相对校正因子;

m ——样品的质量,单位为千克(kg)。

8 检出限和定量限

壬基苯酚的检出限为 0.1 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg。

9 回收率和精密度

在添加浓度 0.2 mg/kg~1.0 mg/kg 的范围内,回收率在 83.1%~103.0%之间,相对标准偏差为 2.75%~9.24%。

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应超过算术平均值的 10%。



附 录 A
(资料性附录)
壬基苯酚标准品的结构式

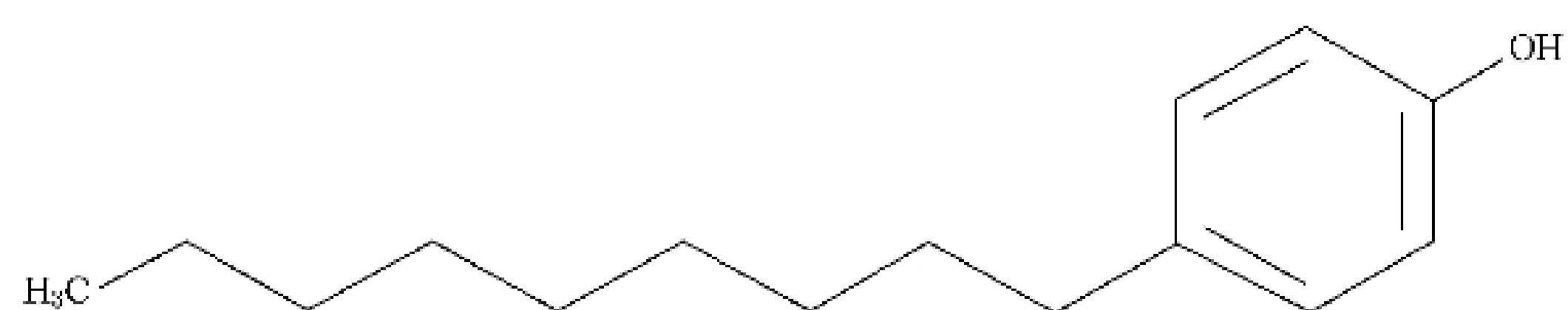
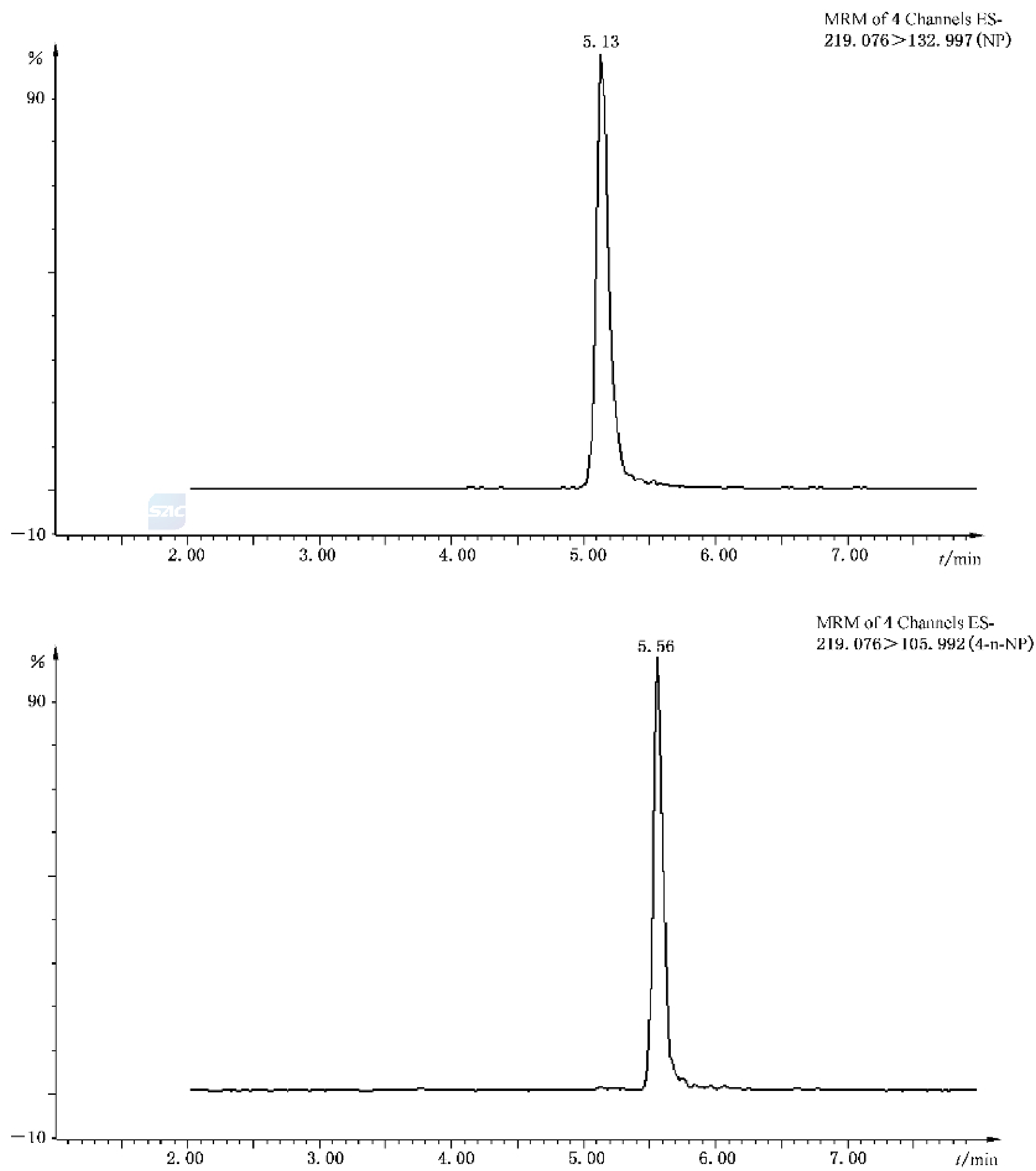


图 A.1 壬基苯酚标准品的结构式

附 录 B
(资料性附录)

壬基苯酚标准品和内标物质的选择离子质量色谱图



说明：
5.13 min——壬基苯酚；
5.56 min——4-*n*-壬基苯酚(内标)。

图 B. 1 壬基苯酚标准品和内标物质的选择离子色谱图