ICS 71.100.70
Y 42

中华人民共和国国家标准

GB/T 34822—2017

化妆品中甲醛含量的测定 高效液相色谱法

Determination of formaldehyde in cosmetics—High-performance liquid chromatography

2017-11-01 发布　　2018-05-01 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、杭州市特种设备检测研究院、北京宝洁技术有限公司。

本标准主要起草人:沈群、李玮、蒋燕、郑蕾、褚晓敏、沈敏、胡江瑛、罗有福、林伟杰。

化妆品中甲醛含量的测定
高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中游离甲醛的高效液相色谱测定方法。

本标准适用于化妆品中游离甲醛的测定。

本标准对于化妆品中游离甲醛的检出限为0.000 15%,定量限为0.000 5%。

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

化妆品样品经溶剂分散、超声提取、离心后,其溶解在水相中的甲醛经由液相色谱分离,在柱后衍生仪内与乙酰丙酮反应生成3,5-二乙酰基-1,4-二氢卢剔啶,荧光检测器检测,保留时间定性,外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯,用水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 无水乙酸铵。

4.2 冰乙酸。

4.3 乙酰丙酮:蒸馏后于4 ℃下密封避光保存,可保存一个月。

4.4 无水磷酸氢二钠:纯度不小于98%。

4.5 磷酸(≥85%)。

4.6 二氯甲烷。

4.7 乙酸丁酯。

4.8 甲醛:37%~40%。甲醛的CAS号、英文名称、分子式、相对分子质量参见附录A的表A.1。

4.9 0.002 mol/L盐酸溶液:量取9 mL盐酸(37%),用水定容至1 L,然后取此0.1 mol/L的盐酸溶液用水稀释50倍。

4.10 0.006 mol/L磷酸氢二钠水溶液:称取0.852 g无水磷酸氢二钠(4.4),用水溶解后转移至1 L容量瓶中,用水定容并用磷酸(4.5)调至pH=2.1,用作流动相。

4.11 衍生化试剂:称取62.5 g无水乙酸铵于500 mL烧杯中,加入适量水溶解,转移至1 L容量瓶中。移取7.5 mL冰乙酸和5.0 mL乙酰丙酮,用水定容。该衍生化试剂需密封避光保存,在25 ℃下保存期为4周。

注:每配制一次衍生化试剂都需要用甲醛标准溶液进行标准曲线的校正。

4.12 将甲醛(4.8)按附录B的方法配制成约3.7 g/L的甲醛标准储备液并进行标定得到准确浓度,然后用流动相(4.10)稀释成浓度8.00 μg/mL以下浓度梯度的系列标准工作溶液。或者购买甲醛浓度为100 μg/mL的标准储备液,用流动相(4.10)进行稀释,配制成浓度为0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、5.0 μg/mL、8.00 μg/mL的系列标准工作溶液。

5 仪器与设备

5.1 高效液相色谱仪:配有荧光检测器。
5.2 分析天平:感量分别为0.000 1 g和0.01 g。
5.3 柱后衍生仪。
5.4 涡旋混合器。
5.5 超声波清洗器。
5.6 离心机:转速不低于3 000 r/min。
5.7 0.45 μm水相过滤膜。

6 测定步骤

6.1 样品处理

膏霜乳液类:称取0.2 g样品(精确至0.000 1 g)于50 mL离心管中,准确加入20.0 mL二氯甲烷(4.6)和20.0 mL盐酸溶液(4.9),涡旋混合混匀。超声提取3 min,以3 000 r/min离心2 min,上清液经0.45 μm水相过滤膜过滤,滤液作为待测溶液,于当日内完成测定。

水剂类:称取0.25 g样品(精确至0.000 1 g)于25 mL容量瓶中,用流动相(4.10)溶解并定容。再用0.45 μm水相过滤膜过滤,滤液作为待测溶液,于当日内完成测定。

指甲油类:准确移取20.0 mL盐酸溶液(4.9)于50 mL离心管中,称取0.2 g样品(精确至0.000 1 g),再加入20.0 mL乙酸丁酯,涡旋混合混匀。超声提取3 min,以3 000 r/min离心2 min,下清液经0.45 μm水相过滤膜过滤,滤液作为待测溶液,于当日内完成测定。

若样品中甲醛含量太高,浓度超出标准曲线的范围,可取滤液用流动相(4.10)进行适当稀释再测定。

6.2 色谱条件

6.2.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下:

a) 色谱柱:ZORBAX SB-Aq,4.6×250 mm,5 μm,或相当者;
b) 荧光检测器:激发波长425 nm,发射波长510 nm;
c) 流动相:0.006 mol/L的磷酸氢二钠溶液,用磷酸(4.5)调至pH=2.1(4.10);
d) 流动相流速:1.0 mL/min;
e) 色谱柱温度:30 ℃;
f) 进样量:10 μL。

6.2.2 柱后衍生参考条件

柱后衍生参考条件如下:

a) 柱后衍生仪衍生液流速:0.5 mL/min;
b) 柱后衍生反应器温度:100 ℃。

6.3 标准工作曲线绘制

将甲醛系列标准工作溶液(4.12)按色谱条件(6.2)进行测定,以色谱峰的峰面积为纵坐标,对应的溶液浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线。标准物质甲醛衍生物液相色谱图参见附录C图C.1。

6.4 试样测定

将试样溶液(6.1)按色谱条件(6.2)进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积,根据保留时间定性,并由峰面积从标准曲线计算得到相应的浓度。试样溶液中的被测物的响应值应在标准工作曲线浓度范围之内,若遇甲醛含量过高的样品,可对试样溶液用流动相(4.10)适当稀释后进行测定。

除保留时间定性,必要时可通过比较被测物与标准样品衍生物的荧光谱图,进一步定性确证。标准物质甲醛衍生物的光谱图参见附录C图C.2。

6.5 空白试验

除不称取样品外,其余操作均按上述步骤进行,得到空白样品溶液甲醛的测试结果。

7 结果计算

7.1 膏霜乳液类、指甲油类

结果按式(1)计算,计算结果应扣除空白值:

$$X=\frac{20\times(c-c_0)}{m}\times10^{-4} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:

X ——试样中甲醛的含量,%;

c ——由标准曲线查到的试样溶液中甲醛的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

c_0 ——由标准曲线查到的空白样品溶液中甲醛的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

7.2 水剂类

结果按式(2)计算,计算结果应扣除空白值:

$$X=\frac{25\times(c-c_0)}{m}\times10^{-4} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中:

X ——样品中甲醛的含量,%;

c ——由标准曲线查到的试样溶液中甲醛的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

c_0 ——由标准曲线查到的空白样品溶液中甲醛的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

8 回收率和精密度

在添加浓度0.000 5%～0.2%的范围内,本方法的回收率在86.2%～99.1%之间,相对标准偏差在0.3%～4.6%之间。

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应超过算术平均值的10%。

附　录　A
（资料性附录）
甲醛的 CAS 号、英文名称、分子式、相对分子质量

甲醛的 CAS 号、英文名称、分子式、相对分子质量见表 A.1。

表 A.1　甲醛的 CAS 号、英文名称、分子式、相对分子质量

名称	CAS 号	英文名称	分子式	相对分子质量
甲醛	50-00-0	formaldehyde	HCHO	30.03

附 录 B
（规范性附录）
甲醛标准储备液的标定

B.1 概述

对含量约为 3.7 g/L 的甲醛标准储备液进行精确的标定，用于绘制标准工作曲线。

B.2 原理

标准储备液中的甲醛与过量的碘反应，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘。

B.3 试剂

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，水为去离子水，符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

B.3.1 甲醛溶液：浓度 37%～40%。

B.3.2 氢氧化钠溶液：1 mol/L。

B.3.3 盐酸溶液：1 mol/L。

B.3.4 淀粉溶液：10 g/L，现用现配。

B.3.5 碘标准溶液：$c(1/2\ I_2)=0.1$ mol/L，称取碘 12.69 g 和碘化钾 35 g，加水 100 mL，溶解后加入盐酸 3 滴，用水稀释至 1 L，过滤后转入棕色瓶中。

B.3.6 硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3)=0.1$ mol/L，按 GB/T 601 配制并标定。

B.3.7 甲醛标准储备液：将 10 g 甲醛溶液（B.3.1）移入 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度。此甲醛溶液浓度约为 3.7 g/L。

B.4 测定步骤

准确移取 5.0 mL 甲醛标准储备液（B.3.7）到 250 mL 碘量瓶中，准确移取 25 mL 的碘标准溶液（B.3.5），加 10 mL 氢氧化钠溶液（B.3.2），加塞摇匀，于暗处放置 15 min。然后加 11 mL 盐酸（B.3.3）酸化，加塞摇匀，于暗处放置 15 min。用硫代硫酸钠标准溶液（B.3.6）滴定过量的碘。当溶液呈草黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液（B.3.4），继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失。同时做试剂空白试验。甲醛标准储备液的浓度按式（B.1）计算：

$$c=\frac{(V_0-V_1)\times c_1\times 15}{5} \qquad \cdots\cdots(\text{B.1})$$

式中：

c ——甲醛标准储备液的浓度，单位为克每升（g/L）；

V_0 ——试剂空白滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_1 ——甲醛溶液滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

附　录　C
（资料性附录）
甲醛衍生物的液相色谱图和光谱图

标准物质甲醛衍生物液相色谱图见图C.1。标准物质甲醛衍生物光谱图见图C.2。

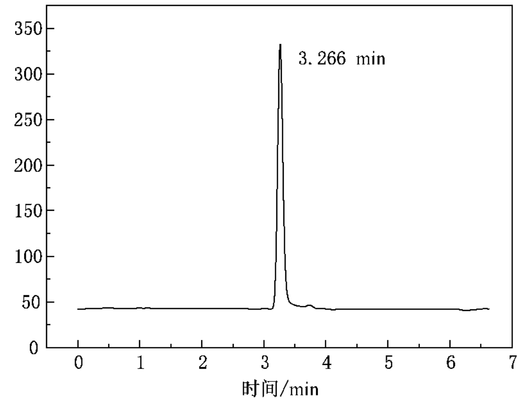

图 C.1　甲醛衍生物的液相色谱图

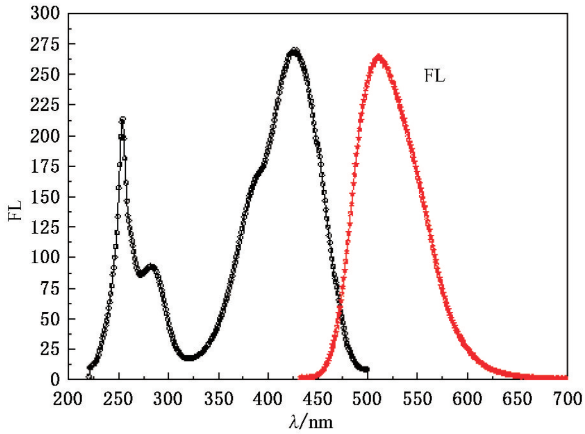

图 C.2　甲醛衍生物的光谱图

GB/T 34822—2017

中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

化妆品中甲醛含量的测定

高效液相色谱法

GB/T 34822—2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.spc.org.cn
服务热线:400-168-0010
2017年11月第一版

*

书号:155066・1-57806