



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4506—2016

进出口化妆品中苯海拉明的测定

Determination of diphenhydramine in cosmetics for import and export

2016-06-28 发布

2017-02-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

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。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国陕西出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：何强、李莹、张璐、孔祥虹、李建华、邹阳、付骋宇。

进出口化妆品中苯海拉明的测定

1 范围

本标准规定了化妆品中苯海拉明含量的液相色谱测定方法及液相色谱-质谱/质谱确证方法。

本标准适用于祛痘膏、护肤霜、防晒霜、痱子粉、牙膏、花露水、爽肤水等化妆品中苯海拉明含量的测定和确证。

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

试样用含 0.2%甲酸的乙腈溶液提取后,用乙腈定容,经强阳离子交换色谱柱分离、荧光检测器检测,外标法定量。阳性样品采用液相色谱-质谱/质谱仪确证。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 甲醇:色谱纯。

4.3 甲酸:色谱纯。

4.4 磷酸二氢钾。

4.5 磷酸二氢钾溶液(0.05 mol/L):称取 6.8 g 磷酸二氢钾,加入 1 000 mL 水溶解。

4.6 0.2%甲酸乙腈溶液:量取 500 mL 乙腈,加入 1 mL 甲酸,混合均匀。

4.7 乙腈-磷酸二氢钾溶液(7+3):量取 700 mL 乙腈、300 mL 磷酸二氢钾溶液(4.5)混合均匀。

4.8 0.2%甲酸溶液:量取 200 mL 水,加入 0.4 mL 甲酸,混匀。

4.9 盐酸苯海拉明标准物质($C_{17}H_{21}NO \cdot HCl$, CAS 号:147-24-0):纯度大于或等于 99%。

4.10 苯海拉明标准储备液:准确称取适量的盐酸苯海拉明(折算成苯海拉明)标准物质,用甲醇制成 1 000 $\mu g/mL$ 的标准储备溶液,0 $^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 保存。

4.11 苯海拉明标准工作溶液:测定时根据需要用乙腈逐级稀释,配制成适当浓度的标准工作溶液,0 $^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 保存。

4.12 微孔滤膜:0.2 μm ,有机系。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱仪:配荧光检测器。

5.2 液相色谱-质谱/质谱仪:配有电喷雾电离源(ESI)、串联四级杆质量分析器。

SN/T 4506—2016

5.3 分析天平:感量 0.000 1 g、0.01 g。

5.4 涡旋混匀器。

5.5 超声波提取仪。

5.6 离心机:转速可达 4 500 r/min。

6 测定步骤

6.1 试样处理

6.1.1 祛痘膏、护肤霜、防晒霜

称取 1 g(精确至 0.01 g)试样于 10 mL 刻度试管中,加入 5 mL 含 0.2%甲酸的乙腈溶液(4.6),涡旋混匀,超声提取 10 min,放置至室温,加乙腈至 10.0 mL,摇匀,转移至具塞离心管中,4 500 r/min 离心 5 min,上清液过 0.2 μ m 滤膜,供液相色谱法测定。

6.1.2 痱子粉、牙膏

称取 1 g(精确至 0.01 g)试样于刻度试管中,加入 4 mL 水,涡旋混匀,加入 5 mL 含 0.2%甲酸的乙腈溶液(4.6),混匀,振荡提取 10 min,放置至室温,加乙腈至 10.0 mL,摇匀,转移至具塞离心管中,4 500 r/min离心 5 min,上清液过 0.2 μ m 滤膜,供液相色谱法测定。

6.1.3 花露水、爽肤水

称取 1 g(精确至 0.01 g)试样于刻度试管中,加入 5 mL 含 0.2%甲酸的乙腈溶液(4.6),涡旋提取 1 min,用乙腈定容至 10.0 mL,4 500 r/min 离心 5 min,过 0.2 μ m 滤膜,供液相色谱法测定。

6.2 液相色谱法测定

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:强阳离子交换色谱柱,长 250 mm,内径 4.6 mm,粒径 5 μ m,或相当者;
- b) 流动相:乙腈-磷酸二氢钾溶液(4.7)等度洗脱,使用前过滤并脱气;
- c) 柱温:35 $^{\circ}$ C;
- d) 激发波长:258 nm;发射波长:288 nm;
- e) 流速:1.0 mL/min;
- f) 进样量:50 μ L。

6.2.2 液相色谱测定

根据样液中苯海拉明含量情况,选定与样液浓度相近的标准工作溶液,标准工作溶液和样液中苯海拉明的响应值均应在仪器检测线性范围内,如果样液中苯海拉明含量超出检测的线性范围,则稀释后再进样。对标准工作溶液和样液等体积分时段参插进样测定,以保留时间定性,外标法定量,在 6.2.1 给定的液相色谱条件下,苯海拉明标准溶液的液相色谱图参见附录 A 中图 A.1。

对于高效液相色谱法检出阳性的样品,采用 6.3 规定的液相色谱-质谱/质谱法进行定性确证。

6.3 液相色谱-质谱/质谱法确证

6.3.1 待确证样品溶液的准备

取采用 6.2 中液相色谱法检测呈阳性的样品溶液 1.0 mL,用水稀释至 50 mL,过 0.2 μ m 滤膜,供液

相色谱-质谱/质谱法定性确证。

6.3.2 液相色谱-质谱/质谱参考条件

参见附录 B。

6.3.3 液相色谱-质谱/质谱法确证

对标准工作液及样液按 6.3.2 规定的条件进行测定时,如果样液与标准工作液的选择离子图中,样液中目标物质的保留时间与相近浓度标准溶液的保留时间偏差在±2.5%以内;且定性离子对的相对丰度与相近浓度标准溶液对应定性离子对的相对丰度进行比较,若偏差不超过表 1 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。苯海拉明标准溶液的液相色谱-质谱/质谱选择离子离子流图参见附录 A 中图 A.2。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

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

6.4 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中苯海拉明含量。

$$X = \frac{A \times c_s \times V}{A_s \times m} \times \frac{1\,000}{1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X —— 试样中苯海拉明的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A —— 样液中苯海拉明的液相色谱峰面积;
- c_s —— 标准工作液中苯海拉明的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s —— 标准工作液中苯海拉明的液相色谱峰面积;
- m —— 最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。

7 测定低限、回收率

7.1 测定低限

本方法测定低限为 5.0 mg/kg(0.000 5%)。

7.2 回收率

苯海拉明的添加水平及回收率数据参见附录 C 中表 C.1。

SN/T 4506—2016

附 录 A
(资料性附录)

苯海拉明标准溶液液相色谱图及液相色谱-质谱/质谱选择离子离子流图

苯海拉明标准溶液(0.5 $\mu\text{g/mL}$)液相色谱图见图 A.1。苯海拉明标准溶液(1.0 ng/mL)液相色谱-质谱/质谱选择离子离子流图见图 A.2。

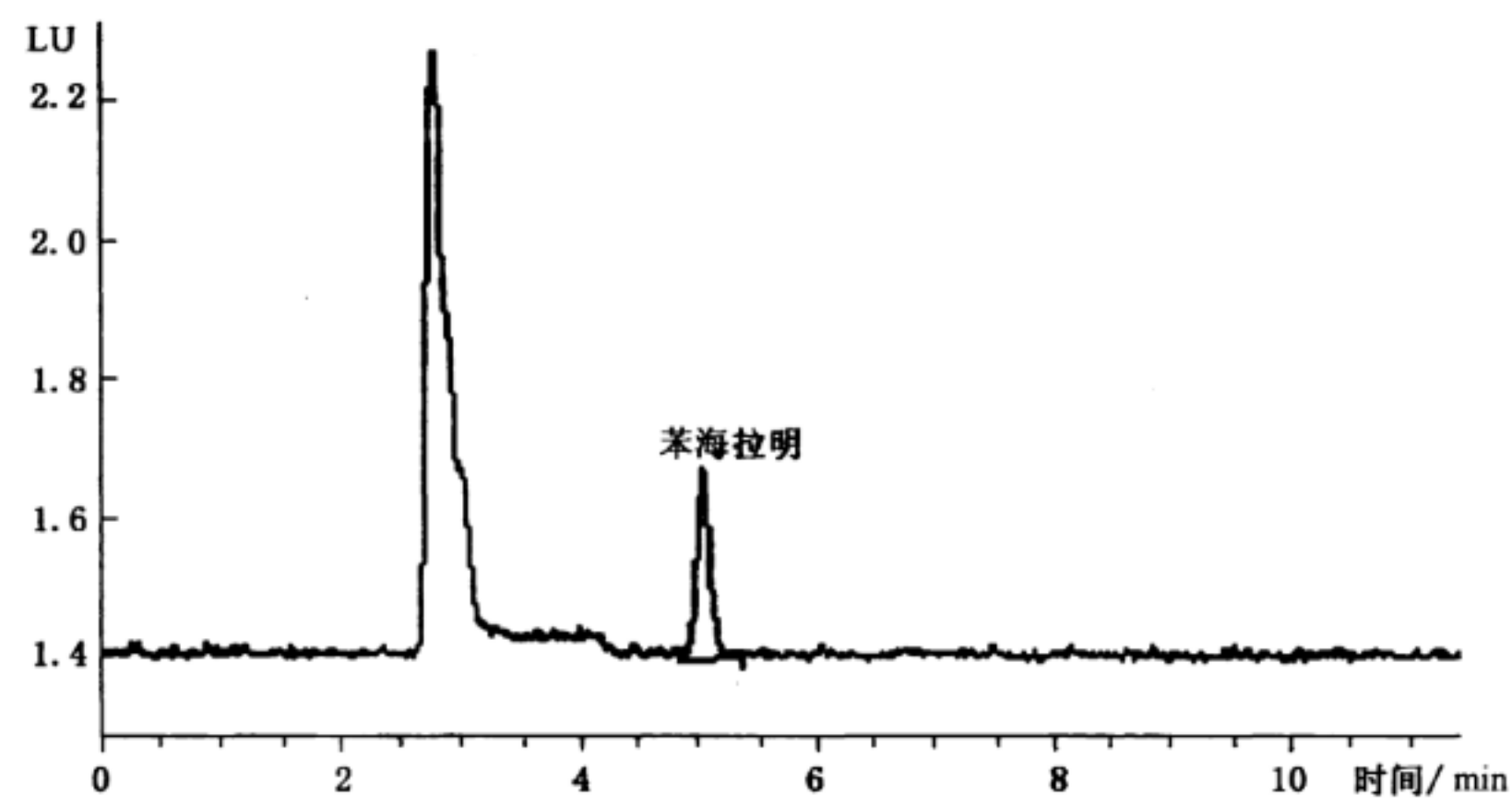


图 A.1 苯海拉明标准溶液(0.5 $\mu\text{g/mL}$)液相色谱图

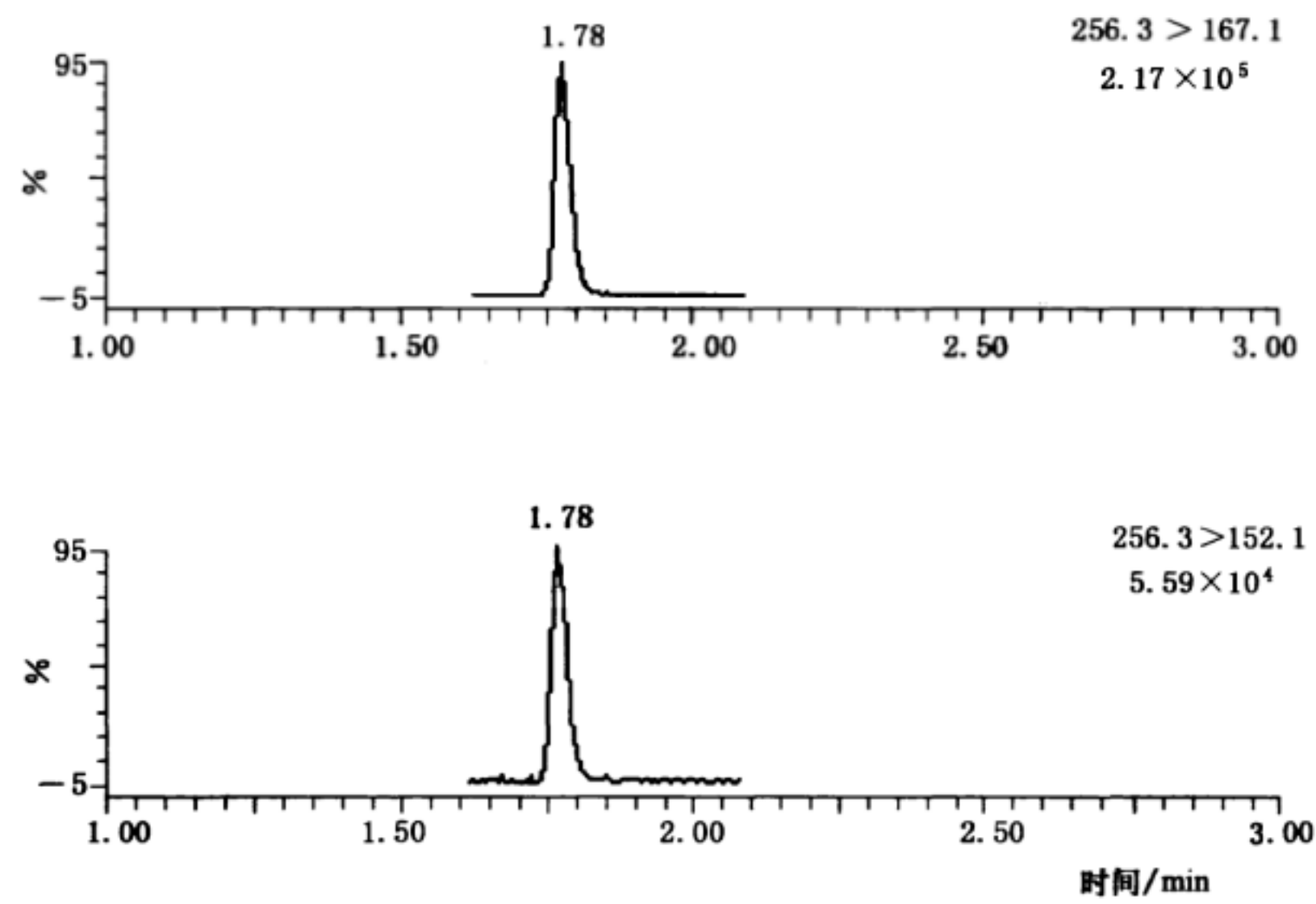


图 A.2 苯海拉明标准溶液(1.0 ng/mL)液相色谱-质谱/质谱选择离子离子流图

附 录 B
(资料性附录)

苯海拉明液相色谱-质谱/质谱确证参考条件

苯海拉明液相色谱-质谱/质谱确证参考条件如下：

- a) 色谱柱： C_{18} 柱，长 50 mm，内径 2.1 mm，粒径 1.7 μm ，或相当者；
- b) 流动相：乙腈-甲酸溶液(4.8)梯度洗脱，参见表 B.1；

表 B.1 流动相条件

时间/min	流速/(mL·min)	乙腈 %	甲酸溶液/%
0.0	0.3	10	90
2.0	0.3	90	10
2.5	0.3	90	10
2.6	0.3	10	90
4.0	0.3	10	90

- c) 流速：0.3 mL/min；
- d) 柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ ；
- e) 进样量：5 μL ；
- f) 电离方式：ESI 正离子模式；
- g) 毛细管电压：1 kV；
- h) 萃取电压：3 V；
- i) 脱溶剂气：氮气，纯度 $\geq 99.9\%$ ，500 L/h；
- j) 锥孔气：氮气，纯度 $\geq 99.9\%$ ，50 L/h；
- k) 碰撞气：氩气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，0.2 mL/min；
- l) 脱溶剂气温度：400 $^{\circ}\text{C}$ ；
- m) 离子源温度：110 $^{\circ}\text{C}$ ；
- n) 采集模式：多重反应监测模式(MRM)；
- o) 多重反应监测条件参见表 B.2；

表 B.2 苯海拉明测定的 MRM 条件

化合物	MRM 离子对. m/z	驻留时间 s	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
苯海拉明	256.3/167.1	0.1	15	15
	256.3/152.1	0.1		35

注：以上为采用 waters Quattro Premier XE 串联四级杆质谱仪时的质谱检测参数，若选用其他仪器，可根据具体情况进行调整。

附 录 C
(资料性附录)
苯海拉明的添加回收率数据

化妆品中苯海拉明的添加回收率数据见表 C.1。

表 C.1 化妆品中苯海拉明的添加回收率数据

样品名称	加标水平 mg/kg	回收率范围 %	样品名称	加标水平 mg/kg	回收率范围 %
祛痘膏	5.0	88.0~105.2	护肤霜	5.0	87.6~104.8
	10.0	90.6~105.8		10.0	90.2~105.2
	20.0	91.0~105.4		20.0	91.6~106.2
	100.0	94.8~103.8		100.0	94.3~106.3
防晒霜	5.0	90.0~105.0	痱子粉	5.0	89.4~106.0
	10.0	91.7~104.5		10.0	89.8~105.3
	20.0	92.8~106.3		20.0	90.8~105.8
	100.0	94.5~105.1		100.0	91.8~104.8
牙膏	5.0	87.0~104.6	花露水	5.0	92.2~104.0
	10.0	88.5~106.1		10.0	94.8~104.9
	20.0	91.2~105.4		20.0	95.3~105.3
	100.0	91.5~103.1		100.0	95.3~104.6
爽肤水	5.0	88.4~104.4			
	10.0	89.5~103.2			
	20.0	91.1~105.0			
	100.0	91.3~104.1			

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口化妆品中苯海拉明的测定
SN/T 4506—2016

*

中国标准出版社出版
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)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

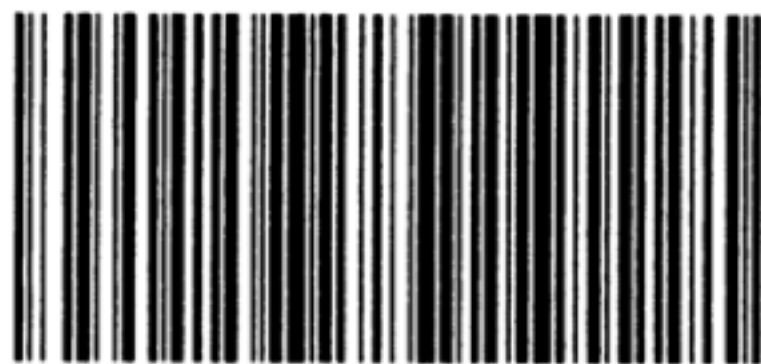
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2017年4月第一版 2017年4月第一次印刷
印数 1—1 100

*

书号: 155066 • 2-31176 定价 16.00 元



SN/T 4506-2016