ICS 71.100.70
Y 42

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

化妆品中二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷限用防腐剂的测定

Determination of dimethyl oxazolidine, 7-ethylbicyclooxazolidine and 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxane prohibited preservatives in cosmetics

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

（征求意见稿）

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 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/TC257）归口。
本标准起草单位：
本标准主要起草人：

化妆品中二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷限用防腐剂的测定

1 范围

本标准规定了化妆品中二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷的测定方法。

本标准第一法适用于水基类、水包油类和油包水类化妆品中7-乙基双环噁唑烷和5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷以及油包水膏霜类化妆品中二甲基噁唑烷的测定，第二法适用于水基类、水包油类和油包水类化妆品中二甲基噁唑烷的测定。

本标准的方法检出限和定量限：第一法：方法检出限均为15.0 mg/kg，定量限均为50.0 mg/kg；第二法：方法检出限为15.0 mg/kg，定量限为50.0 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，仅所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

第一法 气相色谱-质谱法

3 原理

试样中的待测物经四氢呋喃提取，用气相色谱-质谱法测定；采用选择离子监测（SIM）模式扫描，以保留时间和特征离子的丰度比定性，外标法定量。

4 试剂或材料

4.1 四氢呋喃：分析纯。

4.2 丙酮：色谱纯。

4.3 无水硫酸钠：分析纯，于 650℃灼烧 4 h，储存于密闭干燥器中。

4.4 标准物质：二甲基噁唑烷、7-乙基双环噁唑烷和 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷标准物质的中文名称、INCI 名称（国际化妆品原料名称）/英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量及化学结构式参见附录 A 表 A.1，纯度均不小于 95%。

4.5 混合标准工作液：分别准确称取适量标准物质（4.4）（精确至 0.1 mg），用丙酮（4.2）配制成质量浓度为 1000 mg/L 的单标标准贮备液（于 4℃避光保存，可保存 3 个月）。取相应的空白样品，按照 6.1 进行处理，得到基质溶液。准确移取适量各单标标准贮备液，用基质溶液逐级稀释成质量浓度为 2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg /L、50.0 mg/L、100 mg/L 的系列混合标准工作溶液（现配现用）。

4.6 滤膜：有机系滤膜，孔径 0.22 μm。

5 仪器设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。
5.2 分析天平：感量 0.001 g 和 0.0001 g。
5.3 超声波清洗仪。
5.4 涡旋振荡器：最高转速不低于 3 000 r/min。
5.5 离心机：最高转速不低于 4 000 r/min。

6 试验步骤

6.1 试样处理

称取试样0.5 g（精确至0.001 g）于50 mL具塞塑料离心管中，加入10.0 mL四氢呋喃（4.1），加入0.5 g无水硫酸钠（4.3），涡旋混匀，超声提取10 min，4 000 r/min离心3 min，取上清液过0.22 μm滤膜，待测定。

6.2 测定条件

气相色谱-质谱参考工作条件如下：

a) 色谱柱：5%苯基-95%甲基聚硅氧烷石英毛细管色谱柱（30 m×250 μm×0.25 μm）；
b) 进样口温度：220℃；
c) 载气：氦气，恒流模式，流速 1.0 mL/min；
d) 升温程序：初始温度 60℃，保持 6 min，以 10℃/min 升温至 200℃，再以 15℃/min 升温至 280℃，保持 5 min；
e) 进样方式：分流进样，分流比为 5:1；
f) 进样量：1.0 μL；
g) 传输线温度：280℃；
h) 电离方式：电子轰击电离（EI）；
i) 电离能量：70 eV；
j) 离子源温度：230℃；
k) 扫描方式：选择离子扫描，溶剂延迟 3 min；
l) 待测化合物的保留时间、特征选择离子及丰度比参见表 1。

表1 3 种待测化合物的保留时间、特征选择离子及丰度比

化合物	保留时间	碎片离子（丰度比）
7-乙基双环噁唑烷	11.29	55:83:113*:143 (40:50:100:30)
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	13.51	85:107:135*:137 (29:50:100:95)
二甲基噁唑烷	3.37	58:70:71*:86 (46:38:100:62)
* 定量离子		

6.3 标准工作曲线绘制

按测定条件（6.2）对系列混合标准工作溶液（4.5）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。

3 种限用防腐剂标准溶液的气相色谱-质谱总离子流图参见附录 B 图 B.1。

6.4 定性分析

在测定条件（6.2）下，试样溶液和标准工作溶液的选择离子色谱峰在相同保留时间处（±0.5%）出现，且试样溶液的特征离子相对离子丰度与浓度相当的标准工作液的特征离子相对离子丰度的相对偏差不超过表 2 规定的范围，则可判定试样中存在相关目标化合物。

表2 定性确证时特征离子相对离子丰度和的最大允许偏差

相对离子丰度（%）	> 50	> 20-50	> 10-20	≤ 10
允许的最大偏差（%）	±10	±15	±20	±50

6.5 定量分析

本标准采用外标校准曲线法定量测定。以各待测物的标准溶液浓度为横坐标，各自的定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，以试样中待测化合物的峰面积与标准曲线比较定量。

试样溶液（6.1）中待测化合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适当稀释后进行测定。

6.6 空白试验

除不称取试样外，均按 6.1～6.2 进行测定。

7 试验数据处理

试样中待测化合物的含量按式（1）进行计算：

$$w=\frac{(c-c_0)\times V\times 1000}{m\times 1000} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

w ——试样中待测化合物的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——试样溶液（6.1）中待测化合物峰面积对应的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c_0 ——空白试样（6.5）中待测化合物的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克（g）。

计算结果保留三位有效数字。

8 回收率和精密度

在添加浓度为50.0 mg/kg ~ 500 mg/kg范围内，回收率在80% ~ 110%之间，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得超过算术平均值的10%。

第二法 高效液相色谱法

10 原理

水基类化妆品中的二甲基噁唑烷经50%乙腈溶液（*v/v*）提取，提取液经正己烷净化、离心、9-芴甲基羰基氯衍生后，用高效液相色谱仪测定。以保留时间和光谱图定性，外标法定量。

11 试剂或材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

11.1 乙腈：色谱纯。

11.2 正己烷：色谱纯。

11.3 四硼酸钠（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）：优级纯。

11.4 9-芴甲基羰基氯（FMOC-Cl）：纯度≥99%。

11.5 50%乙腈溶液（*v/v*）：准确量取 50 mL 乙腈（11.1）和 50 mL 水，混匀后备用。

11.6 缓冲溶液：准确称取 5.0 g 四硼酸钠（11.3），溶于 90 mL 50℃水中，移入 100 mL 容量瓶，用水定容至刻度。

11.7 9-芴甲基羰基氯溶液（10.0 g/L）：准确称取 9-芴甲基羰基氯（11.4）0.50 g，溶于 20 mL 乙腈（11.1）中，移入 50 mL 容量瓶，用乙腈（11.1）定容至刻度。

11.8 标准曲线工作液：准确称取二甲基噁唑烷标准品（4.4）25.0 mg（精确至 0.1 mg），置于 50 mL 棕色容量瓶中，用乙腈（11.1）溶解、定容，得到浓度为 500 mg/L 的标准储备液（于 4℃避光保存，可保存 3 个月）。准确移取适量的标准储备液，用 50%乙腈溶液（11.5）逐级稀释成质量浓度为 2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 的标准工作溶液，现配现用。

11.9 滤膜：有机系滤膜，孔径 0.22 μm。

12 仪器设备

12.1 高效液相色谱仪：配有二极管阵列检测器。

12.2 分析天平：感量 0.001 g 和 0.0001 g。

12.3 漩涡振荡器。

12.4 超声波清洗仪。

12.5 高速离心机：转速不低于 4 000 r/min。

13 试验步骤

13.1 试样处理

称取试样0.5 g（精确至0.001 g），置于50 mL具塞塑料离心管中，加入10 mL 50%乙腈溶液（11.5），涡旋振荡1 min，超声提取10 min，冷却至室温，加入2 mL正己烷，涡旋震荡1 min，4 000 r/min离心2 min，准确移取下层清液1.0 mL，加入0.2 mL缓冲溶液（11.6），涡旋混合均匀，然后加入0.2 mL 9-芴甲基羰基氯溶液（11.7），室温反应10 min，清液经滤膜过滤后供高效液相色谱仪测定。

注：若配料表中标识的原料含有氨基或仲胺基，应适当增加9-芴甲基羰基氯溶液用量。

13.2 测定条件

13.2.1 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，1.8 μm，50 mm ×2.1 mm（i.d.）；
b) 流动相：乙腈（11.1）和水，梯度洗脱条件见表3；
c) 流速：0.4 mL/min；
d) 柱温：30 ℃；
e) 波长：265 nm；
f) 进样量：2 μL。
g) 后运行时间：3 min。

表3 高效液相色谱梯度洗脱条件

时间（min）	乙腈（%）	水（%）
0.0	20	80
6.0	60	40
9.9	80	20
10.0	20	80

13.2.2 标准工作曲线绘制

准确移取各标准工作溶液（11.8）1.0 mL，加入0.2 mL缓冲溶液（11.6），涡旋混合均匀，然后加入0.2 mL 9-芴甲基羰基氯溶液（11.7），室温反应10 min，清液经滤膜过滤后按高效液相色谱参考工作条件（13.2.1）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。

二甲基噁唑烷标准物质溶液的液相色谱图参见附录 C 图 C.1。

13.2.3 试样测定

按高效液相色谱参考工作条件（13.2.1）测定试样溶液（13.1），如果检出的色谱峰的保留时间与标准物质的一致，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物质的一致，则可初步认定样品为阳性样品，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应在标准工作曲线的线性范围之内，超出线性范围的试样溶液可适当稀释后进行测定。

13.3 空白试验

除不称取试样外，均按13.1～13.2进行测定。

14 试验数据处理

试样中待测化合物的含量按式（2）进行计算：

$$w=\frac{(c-c_0)\times V\times 1000}{m\times 1000} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

式中：

w——试样中被测组分的含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

c——从标准曲线得到的试样溶液（13.1）中被测组分的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

c_0——从标准曲线得到的空白试验（13.3）中被测组分的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

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)。

结果保留三位有效数字。

15 回收率和精密度

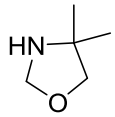
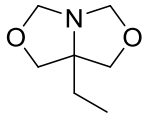
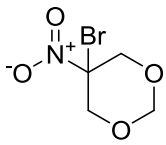
在添加浓度为50.0 mg/kg ~ 500 mg/kg范围内，回收率在80% ~ 110%之间，相对标准偏差小于10%。

16 允许差

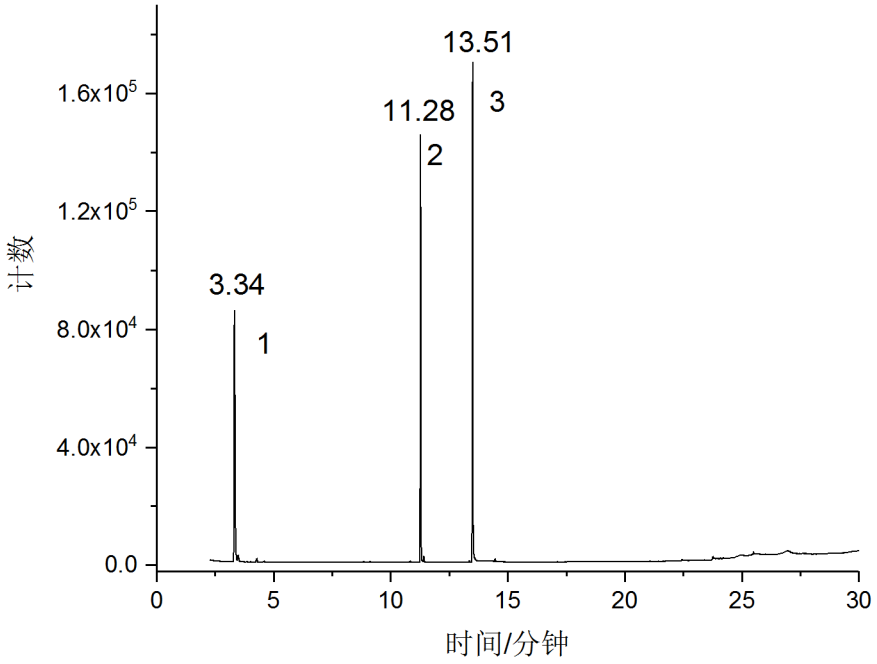
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10％。

附　录　A
（资料性附录）
标准物质信息

A.1　3种防腐剂标准物质的中文名称、INCI名称、英文名称、CAS号、分子式、相对分子质量及化学结构式

中文名称	英文名称	INCI 名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	化学结构式
二甲基噁唑烷	4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidine	Dimethyl oxazolidine	51200-87-4	$C_5H_{11}NO$	101.15	
7-乙基双环噁唑烷	5-Ethyl-3,7-dioxa-1-azabicyclo[3.3.0]octane	7-Ethylbicyclooxazolidine	7747-35-5	$C_7H_{13}NO_2$	143.19	
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	5-Bromo-5-nitro-1,3-dioxane	5-Bromo-5-nitro-1,3-dioxane	30007-47-7	$C_4H_6BrNO_4$	212.00	

附　录　B
（资料性附录）
3 种防腐剂标准物质的气相色谱-质谱总离子流图



1 —— 二甲基噁唑烷
2 —— 7-乙基双环噁唑烷
3 —— 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷

图 B.1　3 种防腐剂标准物质的气相色谱-质谱总离子流图

附　录　C
（资料性附录）
二甲基噁唑烷标准物质的高效液相色谱图

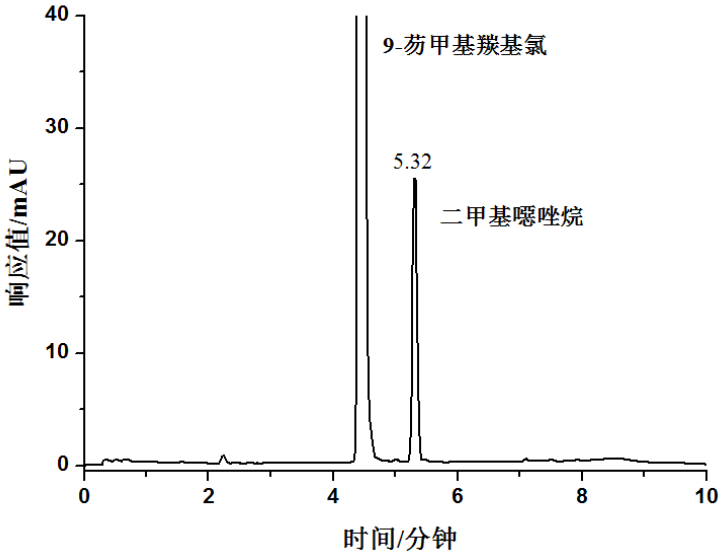


图 C.1 二甲基噁唑烷标准物质溶液的液相色谱图（λ=265 nm）