

中华人民共和国国家标准

GB/T 30089—2013

化妆品中氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲 的测定 液相色谱/串联质谱法

Determination of chlorporpamide, carbutamide and tolbutamide in
cosmetics by LC-MS/MS method

2013-12-17 发布

2014-03-01 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 和 GB/T 20001.4—2001 给出的规则起草。

本标准由全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)归口。

本标准起草单位：国家化妆品质量监督检验中心(北京)、北京市海淀区产品质量监督检验所、中检联盟(北京)质检技术研究院。

本标准主要起草人：郭启雷、杨红梅、史海良、赵丽、刘艳琴、田艳玲。

化妆品中氯磺丙脒、氨磺丁脒、甲苯磺丁脒 的测定 液相色谱/串联质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中氯磺丙脒、氨磺丁脒、甲苯磺丁脒的液相色谱/串联质谱测定方法。

本标准适用于水剂类、膏霜类、凝胶类、粉类及唇膏类化妆品中氯磺丙脒、氨磺丁脒、甲苯磺丁脒的测定。

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

水剂类、膏霜类、凝胶类、粉类化妆品用甲醇提取;唇膏类化妆品经四氢呋喃分散,甲醇提取,固相萃取小柱净化,采用高效液相色谱/串联质谱仪测定,外标法定量。

4 试剂与材料

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。

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 甲醇:色谱纯。

4.3 甲酸:色谱纯。

4.4 四氢呋喃。

4.5 氨水。

4.6 氯化钠。

4.7 0.1%甲酸水溶液:准确移取 1 mL 甲酸(4.3)至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容。

4.8 2%甲酸甲醇溶液:准确移取 10 mL 甲酸(4.3)至 500 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)定容。

4.9 5%氨水甲醇溶液:准确移取 25 mL 氨水(4.5)至 500 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)定容。

4.10 标准样品:氯磺丙脒、氨磺丁脒、甲苯磺丁脒标准样品,具体信息见表 1。

表 1 标准样品信息

| 中文名称 | 英文名称 | CAS 登录号 | 分子式 | 相对分子质量 |
|-------|----------------|----------|-------------------------|--------|
| 氯磺丙脒 | Chlorpropamide | 94-20-2 | $C_{10}H_{13}ClN_2O_3S$ | 276.74 |
| 氨磺丁脒 | Carbutamide | 339-43-5 | $C_{11}H_{17}N_3O_3S$ | 271.34 |
| 甲苯磺丁脒 | Tolbutamide | 64-77-7 | $C_{12}H_{18}N_2O_3S$ | 270.35 |

4.11 标准溶液。

4.11.1 标准储备溶液:准确称取 0.1 g 氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲标准样品(4.10)(精确至 0.000 1 g),分别用甲醇(4.2)配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液,4 °C 冰箱保存,有效期 6 个月。

4.11.2 混合标准储备溶液:分别准确量取 1.00 mL 氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲标准储备溶液(4.11.1)至 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)稀释定容,配制成 0.01 mg/mL 的混合标准储备溶液,4 °C 冰箱保存,有效期 1 个月。

4.11.3 混合标准工作溶液:准确量取 1.00 mL 混合标准储备溶液(4.11.2)至 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)稀释定容,配制成 100 ng/mL 的混合标准工作溶液,4 °C 冰箱保存,临用前配制。

4.12 PAX 固相萃取小柱:Cleanert PAX 阴离子交换柱或性能相当者,60 mg/3 mL,预先用 3 mL 甲醇(4.2)、3 mL 5%氨水甲醇溶液(4.9)活化。

4.13 微孔滤膜:0.22 μm,有机相。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱/串联质谱仪(LC-MS/MS):配有电喷雾离子源。

5.2 分析天平:感量分别为 0.000 1 g 和 0.000 01 g。

5.3 高速离心机:离心力不低于 6 000 g。

5.4 超声波清洗器。

5.5 涡旋混合器。

5.6 氮吹仪。

6 分析步骤

6.1 样品制备

6.1.1 水剂类样品

称取样品 1.0 g(精确至 0.001 g),加入甲醇(4.2)定容至 5.0 mL,涡旋 30 s,必要时 6 000 g 离心 10 min,经 0.22 μm 微孔滤膜(4.13)过滤,滤液用液相色谱/串联质谱仪测定。

6.1.2 膏霜类、凝胶类、粉类样品

称取样品 0.5 g(精确至 0.001 g),加入甲醇(4.2)定容至 5.0 mL,加入氯化钠(4.6)2 g,剧烈振荡使样品分散,涡旋 1 min,超声 15 min,6 000 g 离心 10 min,取上清液经 0.22 μm 微孔滤膜(4.13)过滤,滤液用液相色谱/串联质谱仪测定。

6.1.3 唇膏类样品

称取样品 0.4 g(精确至 0.001 g),加入 2 mL 四氢呋喃(4.4),剧烈振荡使样品分散,涡旋 1 min,超声 10 min,加入 5%氨水甲醇溶液(4.9)定容至 10.0 mL,加入氯化钠(4.6)2 g,超声 10 min,6 000 g 离心 10 min,取 5 mL 上清液流经已预先活化的 PAX 固相萃取小柱(4.12),待上清液自然流尽后,用 3 mL 甲醇(4.2)淋洗,用吸球吹出小柱中残留液体,弃去。再加入 3 mL 2%甲酸甲醇溶液(4.8)洗脱,待甲酸甲醇溶液自然流尽后,用吸球吹出小柱中残留液体,收集洗脱液,缓慢氮气流下吹干,准确吸取 1 mL 甲醇(4.2)溶解,经 0.22 μm 微孔滤膜(4.13)过滤,滤液用液相色谱/串联质谱仪测定。

6.2 标准工作曲线的制备

取相应的空白样品,按照步骤 6.1 进行处理,用得到的空白样品提取液稀释混合标准工作溶液

(4.11.3), 配制所需浓度系列的标准溶液, 按浓度从低到高依次经液相色谱/串联质谱仪测定, 以定量离子的峰面积为纵坐标, 以标准溶液浓度为横坐标, 得标准工作曲线。

氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲的 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图参见图 A.1。

6.3 测定

6.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱: C₁₈ 色谱柱, 150 mm × 2.1 mm (i.d.), 3.5 μm, 或性能相当者;
- 流动相: 流动相及梯度洗脱程序见表 2;
- 流速: 0.3 mL/min;
- 柱温: 40 °C;
- 进样量: 5 μL。

表 2 液相色谱梯度洗脱程序

| 时间 min | A 相: 乙腈/% | B 相: 0.1% 甲酸水溶液/% |
|-----------|-----------|-------------------|
| 0 | 20 | 80 |
| 5 | 40 | 60 |
| 12 | 40 | 60 |
| 12.1 | 20 | 80 |

6.3.2 质谱参考条件

- 离子源: 电喷雾离子源 (ESI);
- 扫描方式: 正离子扫描;
- 监测方式: 多反应监测 (MRM);
- 干燥气: 氮气, 温度 350 °C, 流速 10 L/min;
- 雾化器: 氮气, 压力 40 psi*;
- 毛细管电压: 4 000 V。
- 保留时间、定性离子对、定量离子对、碎裂电压及碰撞能量见表 3。

表 3 氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲的质谱参数

| 化合物 | 保留时间 min | 定性离子对 (m/z) | 定量离子对 (m/z) | 碎裂电压 V | 碰撞能量 eV |
|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------|------------|
| 氨磺丁脲 | 6.8 | 272.2/92.1 | 272.2/74.2 | 80 | 30 |
| | | 272.2/74.2 | | | 10 |
| 氯磺丙脲 | 10.0 | 277.1/175.0 | 277.1/111.0 | 80 | 15 |
| | | 277.1/111.0 | | | 35 |
| 甲苯磺丁脲 | 11.1 | 271.1/155.0 | 271.1/91.1 | 90 | 15 |
| | | 271.1/91.1 | | | 35 |

* 1 psi = 0.006 895 MPa

6.3.3 定性确证

每种被测组分选择 1 个母离子, 2 个子离子, 在相同试验条件下, 样品中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在 ±2.5% 之内; 且样品中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较, 若偏差不得超过表 4 规定的范围, 可判定为样品中含有对应的待测物。

表 4 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 |
| 允许的最大偏差/% | ±20 | ±25 | ±30 | ±50 |

6.3.4 定量分析

本方法采用外标标准工作曲线法定量测定。标准工作曲线线性回归方程由 6.2 得到, 以样品的峰面积与标准工作曲线比较定量。待测物的响应值均应在线性范围内。

6.4 空白实验

除不称取样品外, 均按上述测定条件和步骤进行。

6.5 平行试验

按以上步骤, 对同一样品进行平行试验测定。

7 结果计算

样品中氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲的含量由色谱数据处理软件获得或按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V \times k \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 样品中氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲的含量, 单位为微克每千克(μg/kg);
- c —— 样品中氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲峰面积对应的浓度, 单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V —— 样品定容体积, 单位为毫升(mL);
- m —— 样品的质量, 单位为克(g);
- k —— 乘积因子, 对于水剂类化妆品、膏霜、凝胶、粉类化妆品, k = 1; 对于唇膏类化妆品, k = 2。

注: 计算结果需扣除空白值。测定结果用平行测定的算术平均值表示, 保留至小数点后一位。

8 检出限与定量限

水剂类化妆品、唇膏类化妆品中氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲的检出限为 3.0 μg/kg, 定量限为 10.0 μg/kg; 膏霜类、凝胶类、粉类化妆品中氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲的检出限为 6.0 μg/kg, 定量限为 20.0 μg/kg。

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 15%。

附录 A
(资料性附录)

氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲标准溶液 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图

氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲标准溶液 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图见图 A.1。

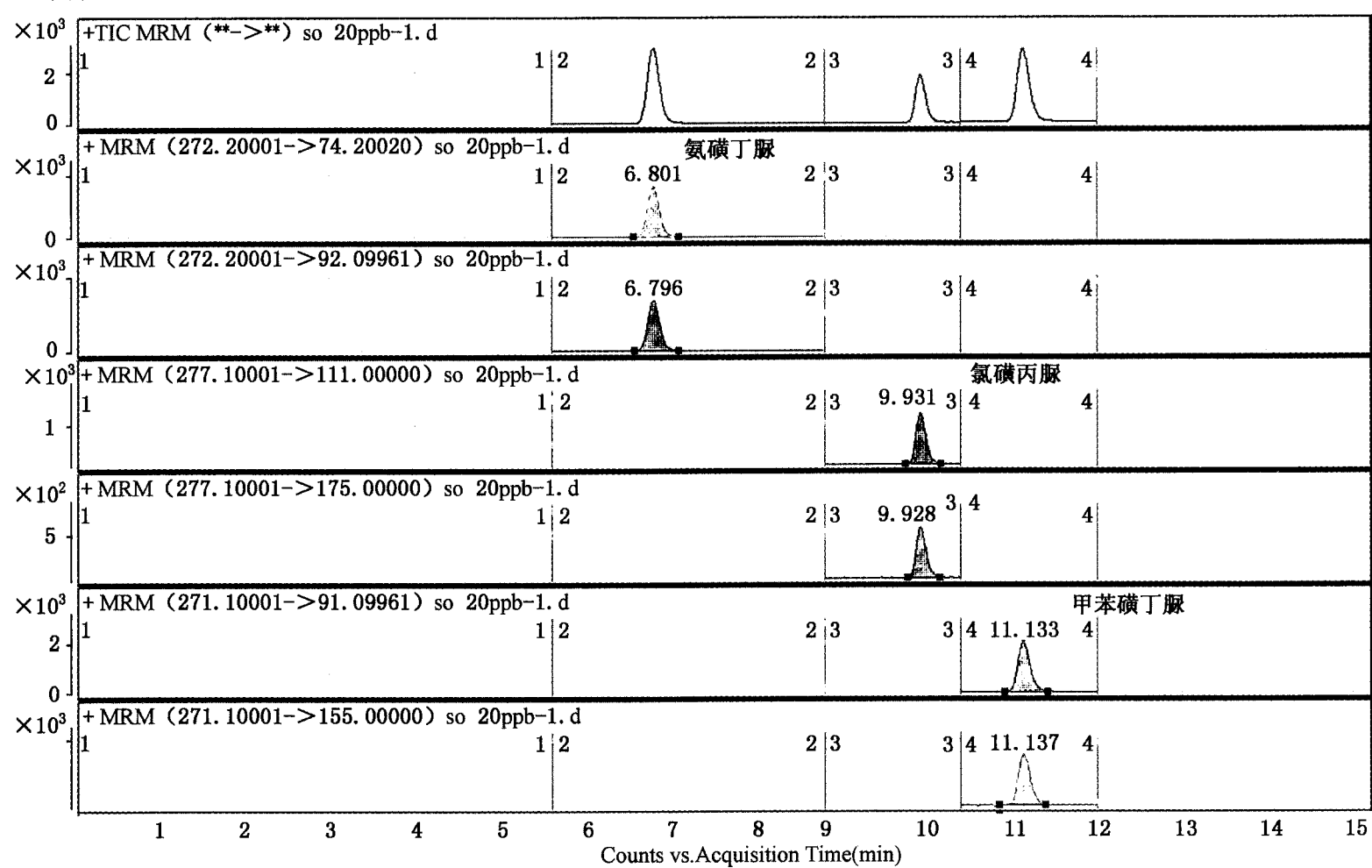


图 A.1 氯磺丙脲、氨磺丁脲、甲苯磺丁脲标准溶液 LC-MS/MS 多反应监测质量色谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化 妆 品 中 氯 磺 丙 脒、氨 磺 丁 脒、甲 苯 磺 丁 脒
的 测 定 液 相 色 谱 / 串 联 质 谱 法
GB/T 30089—2013

*

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

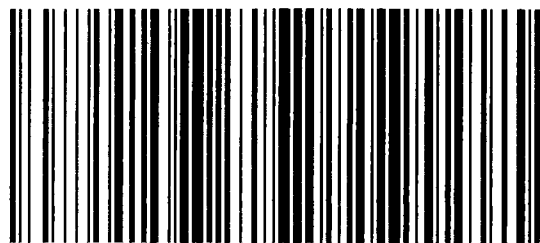
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2014年4月第一版 2014年11月第二次印刷

*

书号: 155066·1-48555 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 30089-2013