

附件 1

化妆品中硼酸和硼酸盐的检测方法

征求意见稿

1 范围

本方法规定了离子色谱法测定化妆品中硼酸和硼酸盐的含量。

本方法适用于粉类、水剂类、膏霜乳液类、凝胶类化妆品中硼酸和硼酸盐含量的测定。

2 方法提要

样品处理后，采用离子色谱系统分离，根据保留时间定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

取1.0 g样品时，本方法对硼酸的检出浓度为0.005%，最低定量浓度为0.02%。

3 试剂和材料

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 硼酸标准物质（分子式： H_3BO_3 ），纯度 $\geq 99\%$ 。

3.2 甲醇，色谱纯。

3.3 无水碳酸钠，分析纯。

3.4 盐酸，优级纯。

3.5 甲烷磺酸，色谱纯。

3.6 甘露醇，分析纯。

3.7 四甲基氢氧化铵，分析纯。

3.8 甲醇溶液：取甲醇（3.2）900 mL，加水100 mL，摇匀。

3.9 碳酸钠溶液：称取无水碳酸钠（3.3）1 g，加水100 mL使溶解。

3.10 盐酸溶液：取盐酸（3.4）100 mL，加水900 mL，摇匀。

3.11 硼酸标准储备溶液：精密称取硼酸标准物质（3.1）20 mg（精确到0.00001 g）于20 mL塑料容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，配制成浓度为1 mg/mL的硼酸标准储备溶液。

4 仪器和设备

4.1 离子色谱仪，化学抑制型电导检测器。

4.2 分析天平：感量为0.0001 g和0.00001 g。

- 4.4 高速离心机（转速 ≥ 10000 rpm）。
- 4.5 涡旋振荡器。
- 4.6 微孔滤膜（ $0.45\ \mu\text{m}$ ，水相）。
- 4.7 RP柱（填料为聚苯乙烯/二乙烯苯高聚物，1 cc）。
- 4.8 高温炉。
- 4.9 Ag柱（填料为Ag型强酸性阳离子交换树脂，1 cc）。
- 4.10 H柱（填料为H型强酸性阳离子交换树脂，1 cc）。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

精密量取硼酸标准储备溶液（3.11）适量，用水稀释成浓度为 $2.0\ \mu\text{g/mL}$ 、 $5.0\ \mu\text{g/mL}$ 、 $20\ \mu\text{g/mL}$ 、 $50\ \mu\text{g/mL}$ 、 $100\ \mu\text{g/mL}$ 、 $200\ \mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。

5.2 样品处理

5.2.1 硼酸和游离可溶性硼酸盐

5.2.1.1 粉类：称取样品 $1.0\ \text{g}$ （精确到 $0.0001\ \text{g}$ ）于 $100\ \text{mL}$ 塑料具塞比色管中，加水 $50\ \text{mL}$ ，密塞，涡旋 $1\ \text{min}$ ，用水定容至 $100\ \text{mL}$ ，摇匀，以 $10000\ \text{rpm}$ 离心 $5\ \text{min}$ ，取上清液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜（4.6）滤过，弃去初滤液，取续滤液作为待测溶液。

5.2.1.2 水剂类、膏霜乳液类、凝胶类：称取样品 $1.0\ \text{g}$ （精确到 $0.0001\ \text{g}$ ）于 $10\ \text{mL}$ 塑料具塞比色管中，加 $7\ \text{mL}$ 甲醇溶液（3.8）涡旋处理 $1\ \text{min}$ ，用甲醇溶液（3.8）定容至 $10\ \text{mL}$ ，摇匀，以 $10000\ \text{rpm}$ 离心 $5\ \text{min}$ ，取上清液 $1\ \text{mL}$ ，置 $10\ \text{mL}$ 塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，通过RP柱（4.7），弃去前 $3\ \text{mL}$ 流出液，收集后续流出液作为待测溶液。

RP柱（4.7）使用前需依次用 $10\ \text{mL}$ 甲醇、 $10\ \text{mL}$ 水活化，静置 $20\ \text{min}$ 后使用。

5.2.2 硼酸和硼酸盐总量

称取样品 $1.0\ \text{g}$ （精确到 $0.0001\ \text{g}$ ）于 $30\ \text{mL}$ 瓷蒸发皿中，加碳酸钠溶液（3.9） $10\ \text{mL}$ ，置水浴上蒸干，转移至电炉上碳化，移入高温炉，在 $500\ ^\circ\text{C}$ 下灰化 $5\ \text{h}$ ，冷却后向灰分加盐酸溶液（3.10） $20\ \text{mL}$ 使溶解，转移至 $100\ \text{mL}$ 塑料容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，依次通过Ag柱（4.9）、H柱（4.10），弃去前 $3\ \text{mL}$ 流出液，收集后续流出液作为待测溶液。

Ag柱（4.9）、H柱（4.10）使用前用 $10\ \text{mL}$ 水活化，静置 $20\ \text{min}$ 后使用。

5.3 色谱参考条件

色谱柱：IonPac ICE Borate（ $9\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$ ）离子排斥分析柱，或等效色谱柱；

抑制器：排斥型阴离子微膜抑制器（ACRS-ICE 500 $9\ \text{mm}$ ），或等效抑制器；

淋洗液：3 mmol/L甲烷磺酸（3.5）+60 mmol/L甘露醇（3.6）；

化学抑制再生液：25 mmol/L四甲基氢氧化铵（3.7）+15 mmol/L甘露醇（3.6）；

淋洗液流速：1.0 mL/min；

再生液流速：1.0 mL/min；

柱温：30 ℃；

进样量：25 μL

检测器：化学抑制型电导检测器。

5.4 测定

在“5.3”色谱条件下，取“5.1”项下的硼酸标准系列溶液分别进样，进行离子色谱分析，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

取“5.2”项下待测溶液进样，根据保留时间定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中硼酸的浓度。按“6”计算样品中硼酸的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega(\text{硼酸, H}_3\text{BO}_3) = \frac{\rho \times 100}{m \times 10^6} \times 100\%$$

式中： ω （硼酸， H_3BO_3 ）——样品中硼酸的含量，%；

m ——样品取样量，g；

ρ ——代入标准曲线计算得到的样品中硼酸的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

100——体积，mL。

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

6.2 回收率和精密度

回收率为85%~115%，相对标准偏差小于10%（ $n = 6$ ）。

7 图谱

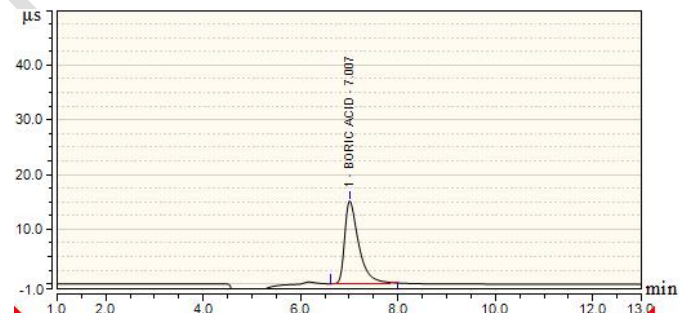


图1 硼酸（ H_3BO_3 ）标准溶液色谱图

附录A（规范性附录）

硼酸的结果确证

采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱法进行确证。

A.1 电感耦合等离子体质谱参考条件

用调谐液调整仪器各项指标，使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等指标达到要求。

射频功率：1550 w；

等离子体氩气流速：14 L/min；

雾化器氩气流速：0.8 mL/min；

采样深度：5 mm；

雾化器：Barbinton；

雾化室温度：2.7 °C；

采样锥与截取锥类型：镍锥；

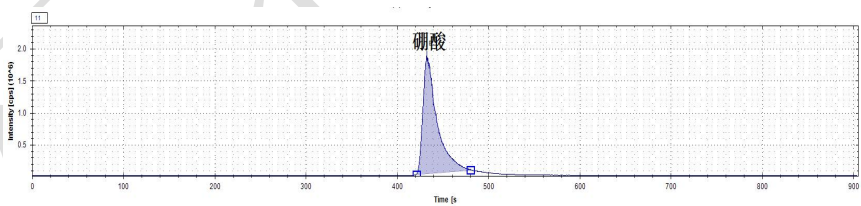
模式：碰撞反应模式；

检测元素质量数：B（11）。

A.2 定性

取“5.2”项下处理得到的待测溶液及相同浓度的标准溶液，进样分析，在相同试验条件下，样品中呈现与标准溶液中保留时间一致的色谱峰，则可以判断样品中存在硼酸。

A.3 图谱



图A-1 硼酸标准溶液的

离子色谱-电感耦合等离子体质谱图

附录B（资料性附录） 硼酸标准物质基本信息表

表 B-1 标准物质基本信息表

中文名称	英文名称	CAS 登录号	分子式
硼酸	boric acid	10043-35-3	H ₃ BO ₃

征求意见稿

化妆品中硼酸和硼酸盐的检测方法

起草说明

为加强化妆品中禁用、限用物质的监督管理，进一步提高化妆品产品安全性，国家药品监督管理局化妆品标准专家委员会秘书处组织开展了化妆品中硼酸和硼酸盐的检测方法起草工作。现将制修订起草工作有关情况说明如下：

一、起草必要性

《欧盟化妆品法规 EC1223/2009》和我国《化妆品安全技术规范》（2015年版）对不同种类的化妆品中硼酸和硼酸盐的含量进行了严格限定，特别规定当产品中游离可溶性硼酸盐浓度超过 1.5%（以硼酸计）时，不得用于剥落的或受刺激的皮肤。

目前硼酸和硼酸盐的相关检验标准为《进出口化妆品中硼酸和硼酸盐含量的测定》（SNT3826-2014）以及《化妆品安全技术规范》（2015年版）第四章 3.7 “硼酸和硼酸盐”。上述方法均无法区分游离可溶性硼酸盐与硼酸盐总量。《进出口化妆品中硼酸和硼酸盐含量的测定》（SNT3826-2014）中检测方法为 ICP-OES 法，该方法测定对象为硼，专属性不强。

《化妆品安全技术规范》（2015年版）3.7 “硼酸和硼酸盐”的检测方法为甲亚胺-H 比色法，该方法存在以下问题：1）检出限无法实现。实际检验过程中，显色操作步骤将取样量由 1ml 提升至 10ml 也无法达到标准规定检出限。2）标准曲线第一点浓度远高于定量浓度，但吸收度低于 0.1，容易引起测定误差。3）化妆品基质复杂，极易形成显色干扰，结果为假阳性。实际检验中发现部分三岁以下儿童使用产品采用该法测定结果为样品，经 ICP-MS 进行确证，结果均为假阳性。因此有必要进行修订。

二、起草依据及文献

（一）、《化妆品安全技术规范》（2015年版）

（二）、《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》（国食药监许[2010]455号）

（三）、SNT3826-2014《进出口化妆品中硼酸和硼酸盐含量的测定》

（四）、JEYAKUMAR S, RAUT V V, RAMAKUMAR K L. Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis [J]. Talanta, 2008, 76(5): 1246 - 1251.

（五）、李铭, 凌小芳, 郑洪国, 郭桦. 离子排斥色谱法测定化妆品中硼酸(盐)含量[J]. 日用化学工业, 2015, 45(4): 233 - 236.

三、起草原则

本方法修订时，尽量采用目前化妆品实验室普遍具有的分析仪器，以便于方法的推广、执行。方法兼具先进性与可行性，条理清晰，操作性强，选择准确、可行、便于实际操作的分析条件，保证了检测方法的可操作性和重现性。

四、起草过程

通过查阅国内外文献，结合以往工作经验和研究基础，于 2018 年开展了本方法的起草研究，于 2018 年 11 月立项成为《化妆品安全技术规范》制修订项目，在 2019 年建立了化妆品中硼酸和硼酸盐的离子色谱检测方法，采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱进行验证。

该方法解决了以下问题：1) 前处理增加净化步骤，有效降低基质干扰。2) 专属性色谱柱仅对硼酸根进行保留，有效消除复杂有机体及化妆品中弱酸性化合物的干扰。3) 可靠的检出限和定量限，可采用 ICP-MS 法进行确证，保证实验定性结果的准确性。4) 分别测定游离可溶性硼酸盐、硼酸盐总量。

2019 年 11 月向三家验证单位寄送了本方法的验证技术资料、验证用标准品和样品，于 2019 年 12 月、2020 年 1 月陆续收到验证报告，并对验证报告进行了总结和分析，进一步完善了检测方法。