

pH 值

pH

(征求意见稿)

1 范围

本方法规定了酸度计测定化妆品 pH 值。

本方法适用于油包水型化妆品 pH 值的测定。

2 方法提要

膏霜、乳液类化妆品经乳化类型的鉴别后，确认为油包水型的化妆品，经物理法或化学法破乳，稀释得被测溶液，插入复合电极组，组成一个电池。此电池产生的电位差与被测溶液的 pH 有关，它们之间的关系符合能斯特方程式：

$$E = E_0 + 0.059 \lg[H^+] \quad (25^\circ\text{C})$$

$$E = E_0 - 0.059 \text{ pH}$$

式中 E_0 ——常数

在 25°C 时，每单位 pH 值相当于 59.1mV 电位差。即电位差每改变 59.1mV，溶液中的 pH 相应改变 1 个单位。可在仪器上直接读出 pH 值。

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 二氯甲烷，分析纯。

3.2 标准缓冲溶液。选取两种标准缓冲溶液以校准 pH 计，它们的 pH 值应尽可能接近试样预期的 pH 值。

4 仪器和设备

4.1 精密酸度计（精度 0.01）。

4.2 复合电极。

4.3 磁力搅拌器。

4.4 天平。

4.5 高速离心机。

4.6 超声波清洗器，可控制温度至 80°C 。

5 分析步骤

5.1 乳化类型的鉴别

取0.1g-0.5g膏霜、乳液类试样，置于烧杯中，加入10mL-20mL常温水，用玻棒搅拌水中试样，观察试样能否在水中稀释分散。如试样能在水中稀释分散即为水包油型，反之则为油包水型。

5.2样品处理（可任选一种）

5.2.1物理破乳法

称取样品2g（精确到0.1g），置于25mL比色管中，加5mL水，涡旋混匀30s，加15mL水，轻摇混匀，于80℃水浴中超声30min，冷却至室温，以转速10000r/min离心20min，取清液15mL作为被测溶液。必要时过滤，使被测液澄清透明，无油滴、油膜、粉体。

5.2.2 化学破乳法

称取样品 2g（精确到 0.1g），置于50mL 塑料离心管中，加入二氯甲烷 2mL，涡旋至完全分散，加水 20mL，盖上盖子，轻摇混匀，以转速 10000r/min离心 20min，吸取上层清液15mL作为被测溶液。必要时过滤，使被测液澄清透明，无油滴、油膜、粉体。

5.3 测定

5.3.1电极活化 复合电极（4.2）在使用前应放入水中浸泡 24h以上。

5.3.2校准仪器 按仪器（4.1）出厂说明书，选用与样品 pH相接近的两种标准缓冲溶液在温度补偿条件下进行校准。

5.3.3样品测定 用水洗涤电极，用滤纸吸干后，将电极插入被测样品中，启动搅拌器，待酸度计读数稳定 60s后，停搅拌器，直接从仪器上读出 pH值。测试两次，误差范围±0.1，取其平均读数值。测定完毕后，将电极用水冲洗干净，浸在水中备用。

6 精密度

多家实验室对28种化妆品样品，用物理破乳法进行测定，其相对标准偏差为 0.6%-2.5%；用化学破乳法进行测定，其相对标准偏差为 0.5%-2.9%。

油包水型产品的pH值检测方法

起草说明

为加强化妆品的监督管理，进一步提高化妆品使用安全性，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油包水型产品的pH值检测方法的起草工作。现就起草工作有关情况说明如下：

一、起草原则

针对油包水型化妆品特性进行方法建立，经部分或完全破乳后，以水稀释进行检测。从原理和实测数据两方面充分考量，确保方法的准确性。为保证方法适用，考查验证目前市场主流的部分类型 pH 电极，兼顾先进性和可行性。

二、起草过程

化妆品标准专家委员会于2018年委托开展油包水型产品中pH值检测方法的建立和验证工作。前期准备工作包括查阅文献、调研化妆品生产企业、走访仪器应用实验室。初步拟定三个工作方向，一是应用新型pH电极直接测定，二是对样品进行物理破乳后稀释检测，三是对样品进行化学破乳后稀释检测。通过多次方法调整、数据分析和大量的样品检测，最终形成了《油包水型产品的pH值检测方法》。

三、与我国已有相关标准的关系

目前国内用于化妆品pH值测试标准主要有推荐性国家标准、技术规范性文件、轻工行业标准等。其中，推荐性国家标准GB/T 13531.1及《化妆品安全技术规范》主要提供了测试方法，而轻工行业标准针对不同剂型分别提供了测试方法及各种剂型的pH值指标要求，但测试方法基本为直接引用或样品经简单稀释后引用GB/T 13531.1或技术规范性文件，具体可参见下表。

同时，GB/T 13531.1及《化妆品安全技术规范》测定原理与技术路线也基本一致，均为直接或用水稀释后用pH计进行测试。测试对象主要为①水溶液，包括含油较高产品、粉状产品；②乳化体，包括水包油型乳化体产品，但不包括油包水型乳化体产品。上述方法在测试油包水型乳化体产品时往往存在难以对产品实现有效破乳，无法获得稳定、准确的pH值等问题。本方法针对油包水型乳化体产品进行单独研究，旨在提供适当的前处理及测试方法，以解决原标准对油包水剂型测试的局限性，满足实际检测工作需求。

国内pH值相关标准

类别	名称	备注
推荐性国家标准	GB/T 13531.1 化妆品通用检验方法 pH值得测定	/

类别	名称	备注
技术规范性文件	《化妆品安全技术规范》第四章 1.1 pH值	/
轻工行业标准	QB/T 1857 润肤膏霜	1.按GB/T 13531.1测定（稀释法） 2.水包油产品指标要求4.0-8.5（pH不在上述范围内的产品按企业标准执行）；油包水产品未作要求。
	QB/T 2660 化妆水	1.按GB/T 13531.1测定（直测法） 2. 指标要求4.0-8.5（ α -、 β -羟基酸类产品除外）
	QB/T 1862 发油	1.取试样加入50mL分液漏斗中，静置分层后取下清液按GB/T 13531.1测定（直测法） 2. 双相发油指标要求4.0-8.0，单相发油及气雾罐装发油未作要求。
	QB/T 2654 洗手液	1.按《化妆品卫生规范》测定 2. 指标要求4.0-10.0
	QB/T 1974 洗发水	1. 按GB/T 13531.1测定（稀释法） 2.洗发水指标要求4.0-8.0（果酸类产品除外）；洗发膏指标要求4.0-10.0

四、国际相关标准情况

目前国外未见公开发布的相关标准。

五、实验室验证情况

本实验室内部验证，采用5组仪器（电极），对28种油包水型化妆品进行检测。物理破乳法的相对标准偏差介于0.6%~2.1%，化学破乳法的相对标准偏差介于0.2%~1.4%。

经外部验证，多家实验室对 28 种化妆品样品进行检测。物理破乳法的相对标准偏差介于0.6%~2.5%；化学破乳法的相对标准偏差介于0.5%~2.9%。

六、其他需说明的问题

1、关于体例。

本检测方法的体例主要参照《化妆品安全技术规范》的卫生化学检验方法的体例要求，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。

2、关于乳化类型的鉴别。

参照《GB/T 35827-2018 化妆品通用检验方法乳化类型（w/o或o/w）的鉴别》中的“稀释法”，明确了取样量和加水量，在方法规定范围内进行操作，均可观察到显著的现象，得

到明确的鉴别结果。

3、关于化学破乳法和物理破乳法的选择。

考察化学破乳法、物理破乳法应用于四种基质中，两法检测结果的相对平均偏差：乳液:0.1%-1.6%，膏霜：0.1%-1.9%，粉底：0.1%-0.8%，防晒：1.9%-2.4%。相对平均偏差均小于5%，两法结果无显著差异，故破乳方法可任选一种。