

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2933—2011

化妆品中三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯和二氯甲苯的检测方法

Determination of chloroform, benzene, carbon tetrachloride, chloropicrine, nitrobenzene and dichlorotoluene in cosmetics

2011-05-31 发布

2011-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发布

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
化妆品中三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝
基甲烷、硝基苯和二氯甲苯的检测方法

SN/T 2933—2011

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 25 千字
2011年10月第一版 2011年10月第一次印刷
印数 1—1 600

*

书号: 155066·2-22495 定价 18.00 元

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准由中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中国检验检疫科学研究院、中华人民共和国北京出入境检验检疫局、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局负责起草。

本标准主要起草人：李波、杨惠琴、白桦、张社、徐超一、乔建淮、伊雄海、郑利。

化妆品中三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯和二氯甲苯的检测方法

1 范围

本标准规定了化妆品中三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯和二氯甲苯的气相色谱-质谱测定和顶空气相色谱测定方法。

本标准的气相色谱-质谱法适用于爽肤水、滋润乳霜和牙膏类化妆品中三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯和二氯甲苯的测定和确证。

本标准的顶空气相色谱法适用于爽肤水、滋润乳霜和牙膏类化妆品中三氯甲烷、四氯化碳、三氯硝基甲烷和二氯甲苯的测定。

第一法

2 气相色谱-质谱法

2.1 方法提要

试样用甲醇超声提取后,用气相色谱-质谱法测定,采用选择离子监测质谱扫描模式(SIM),用化合物的保留时间和质谱碎片的丰度比定性,内标法定量。

2.2 试剂和材料

2.2.1 甲醇:液相色谱纯。

2.2.2 1,1,1-三氯乙烷(CAS号:71-55-6,分子式: $C_2H_3Cl_3$):纯度大于等于99%。

2.2.3 1,2-二氯苯(CAS号:95-50-1,分子式: $C_6H_4Cl_2$):纯度大于等于99%。

2.2.4 三氯甲烷标准品(CAS号:67-66-3,分子式: $CHCl_3$):纯度大于等于99%。

2.2.5 苯标准品(CAS号:71-43-2,分子式: C_6H_6):纯度大于等于99%。

2.2.6 四氯化碳标准品(CAS号:56-23-5,分子式: CCl_4):纯度大于等于99%。

2.2.7 三氯硝基甲烷标准品(CAS号:76-06-2,分子式: CCl_3NO_2):纯度大于等于99%。

2.2.8 硝基苯标准品(CAS号:98-95-3,分子式: $C_6H_5NO_2$):纯度大于等于99%。

2.2.9 α,α -二氯甲苯标准品(CAS号:98-87-3,分子式: $C_7H_6Cl_2$):纯度大于等于99%。

2.2.10 各标准储备溶液:准确称取适量各标准品(2.2.4~2.2.9),分别用甲醇配制成浓度为10 mg/mL的标准储备液,于4℃下避光保存,有效期半年。

2.2.11 1,1,1-三氯乙烷内标溶液:用甲醇配制1,1,1-三氯乙烷浓度为1.0 mg/mL,于4℃下避光保存。

2.2.12 1,2-二氯苯内标溶液:用甲醇配制1,2-二氯苯浓度为1.0 mg/mL,于4℃下避光保存。

2.2.13 内标混合使用溶液:分别准确移取适量内标溶液(2.2.11和2.2.12),用甲醇稀释使浓度均约为2.0 μ g/mL,于4℃下避光保存。

2.3 仪器和设备

2.3.1 气相色谱-质谱仪:四极杆质谱仪,配有EI源并具有选择离子功能。

- 2.3.2 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。
 2.3.3 涡旋混匀器。
 2.3.4 超声波水浴。
 2.3.5 离心机:转速不低于 4 000 r/min。

2.4 样品处理

称取化妆品试样 1 g,精确到 0.01 g,置于 15 mL 离心试管中,准确加入甲醇 10 mL,加入内标混合使用溶液(2.2.13)1.00 mL,加盖。涡旋混匀 1.0 min,于超声波水浴中超声 15 min,以 4 000 r/min 转速离心 5 min,取上清液供 GC-MS 测定。

2.5 标准工作溶液的配制

根据仪器响应情况,准确吸取一定体积的各标准储备溶液(2.2.10)于一定容积的容量瓶中,用甲醇逐级稀释成各级混合标准工作溶液。参考标准溶液系列,三氯甲烷、苯、四氯化碳、二氯甲苯为 0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$;三氯硝基甲烷 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$;硝基苯 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。进样时,准确吸取 1.0 mL 于进样瓶中,并各加入 100 μL 的内标混合使用溶液(2.2.13),涡旋混匀后,供 GC-MS 测定,以目标化合物浓度与内标物浓度之比为横坐标,以目标化合物响应峰面积与内标物响应峰面积之比为纵坐标,可得到标准工作曲线。

注:本方法中 1,1,1-三氯乙烷(内标 1)用以定量三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷;1,2-二氯苯(内标 2)用于定量硝基苯和二氯甲苯。

2.6 测定

2.6.1 仪器条件

- a) 色谱柱:HP-5MS,30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm ,或相当者;
- b) 升温程序:40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min),再后运行 250 $^{\circ}\text{C}$ (保持 8 min);
- c) 载气:氦气,纯度 \geq 99.999%,流速 1.0 mL/min;
- d) 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样方式:分流进样,分流比 50:1;
- f) 进样量:1 μL ;
- g) 电离方式:EI,70 eV;
- h) 接口温度:260 $^{\circ}\text{C}$;
- i) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- j) 溶剂延迟:1.5 min;
- k) 测定方式:选择离子监测方式(SIM);
- l) 监测离子:见表 1。

表 1 各目标化合物的监测离子及其丰度比

名称	监测离子(m/z)	监测离子丰度比 %
三氯甲烷	83(定量离子)、85、87、47	100:62:11:22
1,1,1-三氯乙烷(内标 1)	97(定量离子)	—
苯	78(定量离子)、77、51、50	100:22:11:9

表 1 (续)

名 称	监测离子(m/z)	监测离子丰度比 %
四氯化碳	117(定量离子)、119、121、82	100 : 95 : 25 : 19
三氯硝基甲烷	117(定量离子)、119、82、47	100 : 99 : 32 : 18
1,2-二氯苯(内标 2)	146(定量离子)	—
硝基苯	77(定量离子)、123、51、93	100 : 56 : 41 : 15
二氯甲苯	125(定量离子)、127、89、160	100 : 33 : 30 : 17

2.6.2 气相色谱-质谱测定

应用确定的 2.6.1 色谱仪器条件分别对标准工作溶液(2.5)和试样待测溶液(2.4)进行测定。实际应用的标准工作溶液及试样待测溶液中各目标化合物的响应值应相近并均应在仪器检测的线性范围内。在 2.6.1 色谱仪器条件下,目标化合物和内标的出峰顺序为:三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷(内标 1)、苯(四氯化碳)、三氯硝基甲烷、1,2-二氯苯(内标 2)、硝基苯、二氯甲苯。标准溶液的选择离子色谱图及各组分的参考保留时间参见附录 A 中的图 A.1。

2.6.3 气相色谱-质谱确证

根据 2.6.2 的测定结果,如果试样中待测物质的保留时间与标准工作溶液中对应的保留时间偏差在±2.5%之内;并且被测样液与标准品的质谱图相似,所选择的全部监测离子均出现;而且之间的丰度比也相一致,其允许偏差不超过表 2 规定的范围时,则可确定为样品中存在该化合物。标准品的质谱图参见附录 B 中的图 B.1 至 B.6。

表 2 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%至 50%	>10%至 20%	≤10%
允许的相对偏差	±10%	±15%	±20%	±50%

2.7 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

2.8 结果计算

用色谱工作站或按式(1)计算。计算结果需扣除空白值。

$$X_i = \frac{c_s \times A_i \times A'_s \times m'}{c'_s \times A'_i \times A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中目标化合物含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_s ——标准工作溶液中目标化合物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

A_i ——样液中目标化合物的峰面积;

A'_s ——标准工作溶液中内标物的峰面积；

m' ——试样中加入的内标物质量,单位为微克(μg)；

c'_s ——标准工作溶液中内标物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

A' ——样液中内标物的峰面积；

A_s ——标准工作溶液中目标化合物的峰面积；

m ——最终样液代表的试样质量,单位为克(g)。

2.9 测定低限和回收率

2.9.1 方法测定低限

三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯、二氯甲苯的测定低限分别为 0.4 mg/kg、0.4 mg/kg、0.4 mg/kg、2.0 mg/kg、1.0 mg/kg、0.4 mg/kg。

2.9.2 方法回收率

标准添加六种目标化合物回收率的实验数据参见表 3。

表 3 标准添加六种目标化合物回收率的实验数据

化合物名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %
三氯甲烷	0.4	72.5~109.3
	0.8	76.8~109.5
	4.0	78.1~108.8
苯	0.4	73.0~108.8
	0.8	70.5~109.3
	4.0	77.6~107.1
四氯化碳	0.4	74.6~108.9
	0.8	73.3~109.0
	4.0	73.7~107.5
三氯硝基甲烷	2.0	72.7~109.3
	4.0	74.6~108.5
	20	76.4~110.0
硝基苯	1.0	75.8~108.0
	2.0	71.0~106.8
	10	82.3~108.1
二氯甲苯	0.4	78.6~107.6
	0.8	84.3~107.6
	4.0	88.8~108.5

第二法

3 顶空气相色谱法

3.1 方法提要

试样置于密封的顶空进样瓶中,在一定的温度和时间平衡下,试样中的目标化合物在气液两相中达到动态平衡,此时,目标化合物在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。通过对气相中目标化合物浓度的测定(内标法定量),可计算出试样中目标化合物的浓度。

3.2 试剂和材料

3.2.1 各标准储备液:同 2.2.10。

3.2.2 水:蒸馏水。

3.2.3 氯化钠:分析纯。

3.2.4 内标混合使用溶液:分别准确移取适量内标溶液(2.2.11 和 2.2.12),用甲醇稀释使 1,1,1-三氯乙烷浓度约为 $20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、1,2-二氯苯浓度约为 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$,于 4°C 下避光保存。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪:配有电子捕获检测器(ECD)。

3.3.2 自动顶空进样器或相当于此功能的手动顶空设备(恒温水浴、1 mL 气密性注射器)。

3.3.3 顶空进样瓶:20 mL。

3.3.4 其他设备:同 2.3。

3.4 标准工作溶液的绘制

准确吸取一定体积的各标准储备溶液(2.2.10)于一定容积的容量瓶中,用甲醇逐级稀释成各级混合标准使用溶液。参考标准溶液系列,三氯甲烷、四氯化碳均为 $0.20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.50 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $1.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $2.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $20 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $200 \mu\text{g}/\text{mL}$;三氯硝基甲烷、二氯甲苯均为 $1.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $2.50 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $5.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。进样时,准确吸取 0.5 mL 的各混合标准使用溶液于顶空进样瓶中,并分别加入 $100 \mu\text{L}$ 的内标溶液(3.2.4),加入蒸馏水使体积为 10 mL,加入 1 g 氯化钠,加盖密封,在涡旋混合器上涡旋振荡至氯化钠完全溶解。此时各顶空进样瓶中的三氯甲烷、四氯化碳浓度分别相当于 0.01、0.025、0.05、0.1、1.0、 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$;三氯硝基甲烷、二氯甲苯浓度分别相当于 0.05、0.125、0.25、0.5、5.0、 $50 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。将顶空进样瓶放入预先设定好的自动顶空进样器中,设置进样器序列(无自动顶空进样器情况下,放入 $90^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 水浴中,平衡 25 min),分别取顶空气 1.0 mL,注入气相色谱仪,测定各目标化合物的峰面积。以目标化合物浓度与内标物浓度之比为横坐标,以目标化合物响应峰面积与内标物响应峰面积之比为纵坐标,可得到标准工作曲线。

注:本方法中 1,1,1-三氯乙烷(内标 1)用以定量三氯甲烷、四氯化碳、三氯硝基甲烷;1,2-二氯苯(内标 2)用于定量二氯甲苯。

3.5 样品处理

称取化妆品试样 1 g,精确到 0.01 g,置于 20 mL 顶空进样瓶中,加入 $100 \mu\text{L}$ 的内标溶液(3.2.4),加入蒸馏水使体积为 10 mL,加入 1 g 氯化钠,加盖密封。在涡旋混合器上涡旋振荡至样品及氯化钠完全溶解或混合均匀,按 3.4 中自“放入预先设定好的自动顶空进样器中”起操作测定。

3.6 测定

3.6.1 仪器条件

- a) 色谱柱:CP-SIL8 CB, 60 m×0.32 mm(内径)×1.0 μm,或相当者;
- b) 升温程序:40℃保持5 min,以40℃/min升至120℃(保持5 min),以30℃/min升至200℃(保持10 min),再以30℃/min升至280℃(保持5 min);
- c) 载气:氮气或氦气(根据所用仪器决定),纯度≥99.999%,流速2.0 mL/min;
- d) 尾吹气:氮气,纯度≥99.999%;
- e) 进样口温度:250℃;
- f) 检测器温度:320℃;
- g) 进样方式:分流进样,分流比10:1;
- h) 自动顶空进样器条件:炉温90℃,加热25 min,定量管线温度100℃,传输线温度120℃,低速振荡,顶空瓶压力14.0 psi(96.53kPa),充压时间0.15 min,进样1 mL。

3.6.2 顶空气相色谱测定

应用确定的3.6.1色谱仪器条件分别对标准工作溶液(3.4)和试样待测溶液(3.5)进行测定。实际应用的标准工作溶液及试样待测溶液中各目标化合物的响应值应相近并均应在仪器检测的线性范围内。在3.6.1色谱仪器条件下,目标化合物和内标的出峰顺序为:三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷(内标1)、四氯化碳、三氯硝基甲烷、1,2-二氯苯(内标2)、二氯甲苯。标准溶液的气相色谱图及各组分的参考保留时间参见附录C中的图C.1。

3.7 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

3.8 结果计算

用色谱工作站或按式(2)计算。计算结果需扣除空白值。

$$X_i = \frac{c_s \times A_i \times A'_s \times m'}{c'_s \times A' \times A_s \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i —— 试样中目标化合物含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_s —— 标准工作溶液中目标化合物的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

A_i —— 样液中目标化合物的峰面积;

A'_s —— 标准工作溶液中内标物的峰面积;

m' —— 试样中加入的内标物质量,单位为微克(μg);

c'_s —— 标准工作溶液中内标物的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

A' —— 样液中内标物的峰面积;

A_s —— 标准工作溶液中目标化合物的峰面积;

m —— 最终样液代表的试样质量,单位为克(g)。

3.9 测定低限和回收率

3.9.1 方法测定低限

三氯甲烷、四氯化碳、三氯硝基甲烷、二氯甲苯的测定低限分别为0.2 mg/kg、0.2 mg/kg、1.0 mg/kg、

1.0 mg/kg。

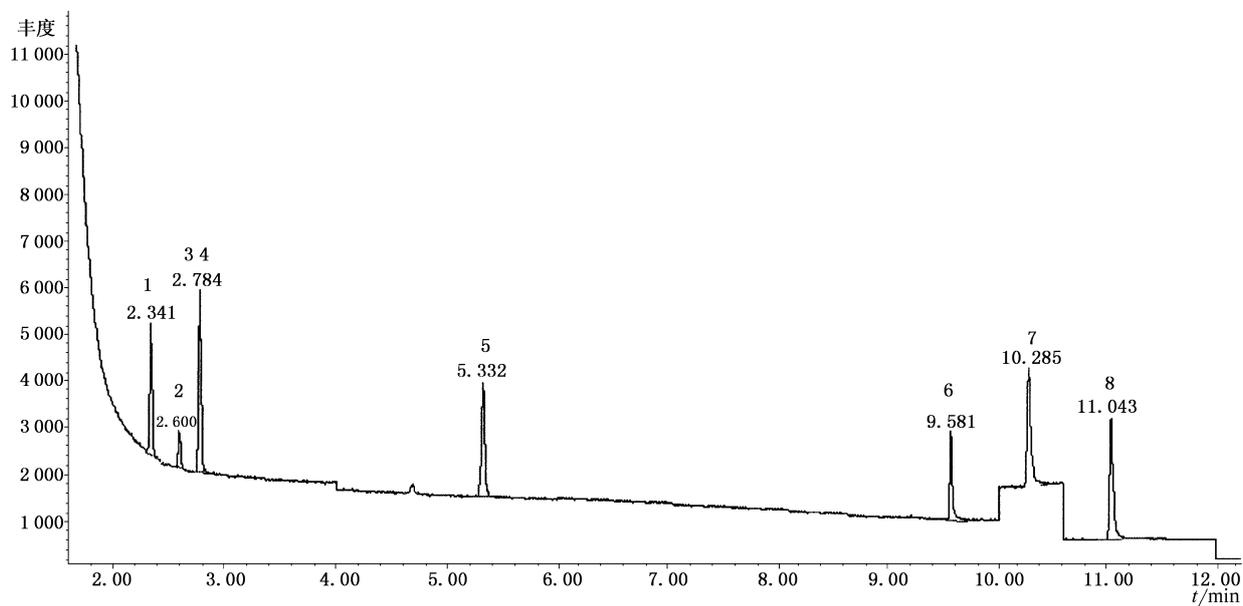
3.9.2 方法回收率

标准添加四种目标化合物回收率的实验数据参见表4。

表4 标准添加四种目标化合物回收率的实验数据

化合物名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %
三氯甲烷	0.2	72.0~108.5
	1.0	70.7~103.3
	10	71.4~104.0
四氯化碳	0.2	70.0~106.0
	1.0	71.7~103.6
	10	71.6~107.2
三氯硝基甲烷	1.0	71.8~107.0
	5.0	72.0~101.2
	50	74.0~107.6
二氯甲苯	1.0	70.9~107.7
	5.0	70.2~104.6
	50	70.4~106.0

附录 A
(资料性附录)
标准品选择离子色谱图



- 1——三氯甲烷；
- 2——1,1,1-三氯乙烷(内标 1)；
- 3——苯；
- 4——四氯化碳；
- 5——三氯硝基甲烷；
- 6——1,2-二氯苯(内标 2)；
- 7——硝基苯；
- 8——二氯甲苯。

图 A.1 三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯和二氯甲苯标准溶液的选择离子色谱图

附录 B
(资料性附录)
标准品质谱图

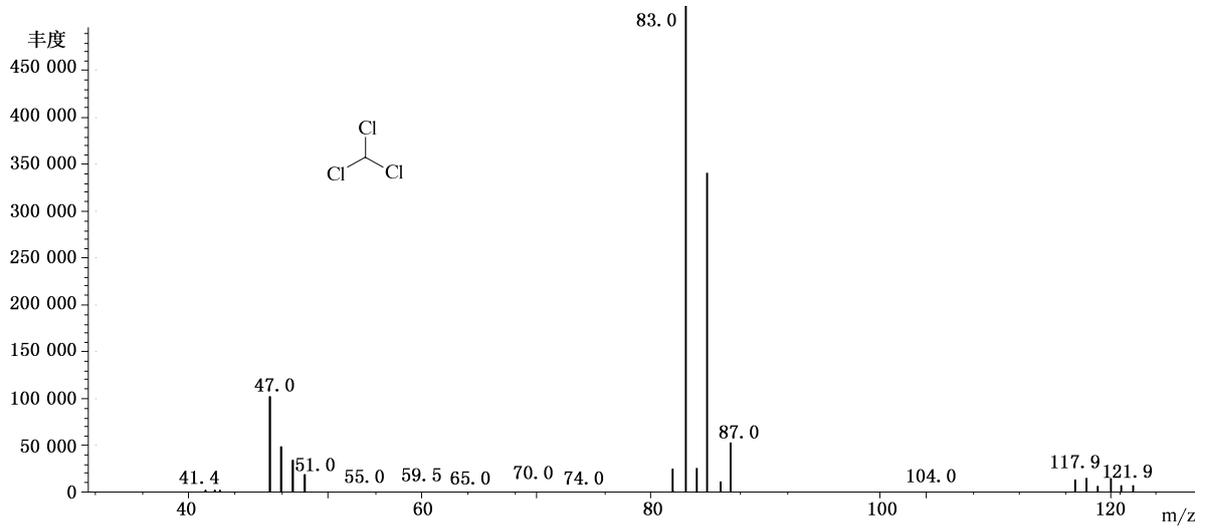


图 B.1 三氯甲烷标准品的全扫描质谱图

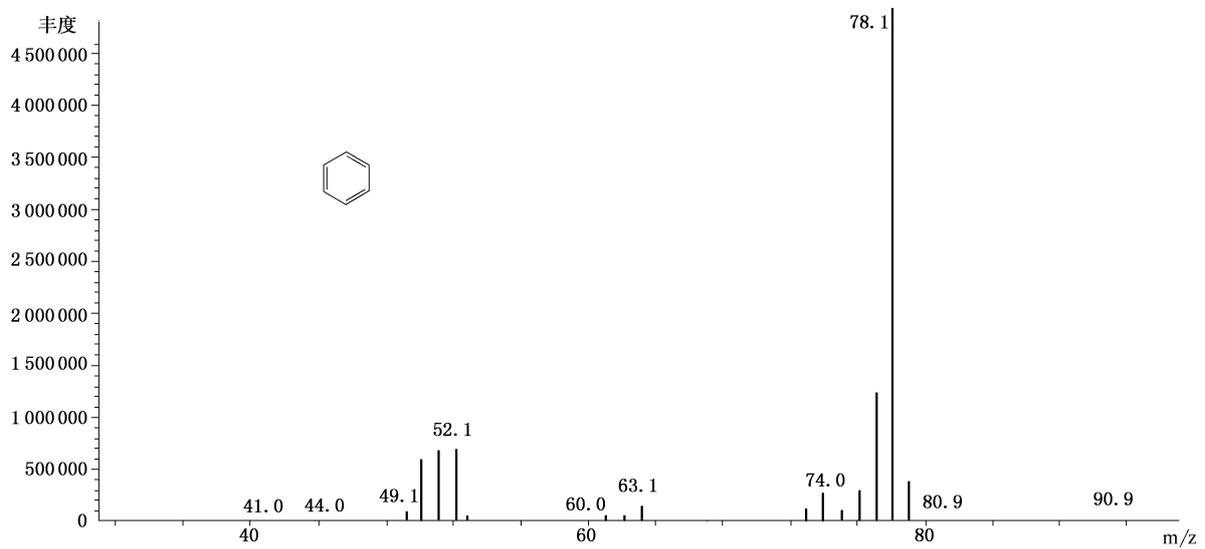


图 B.2 苯标准品的全扫描质谱图

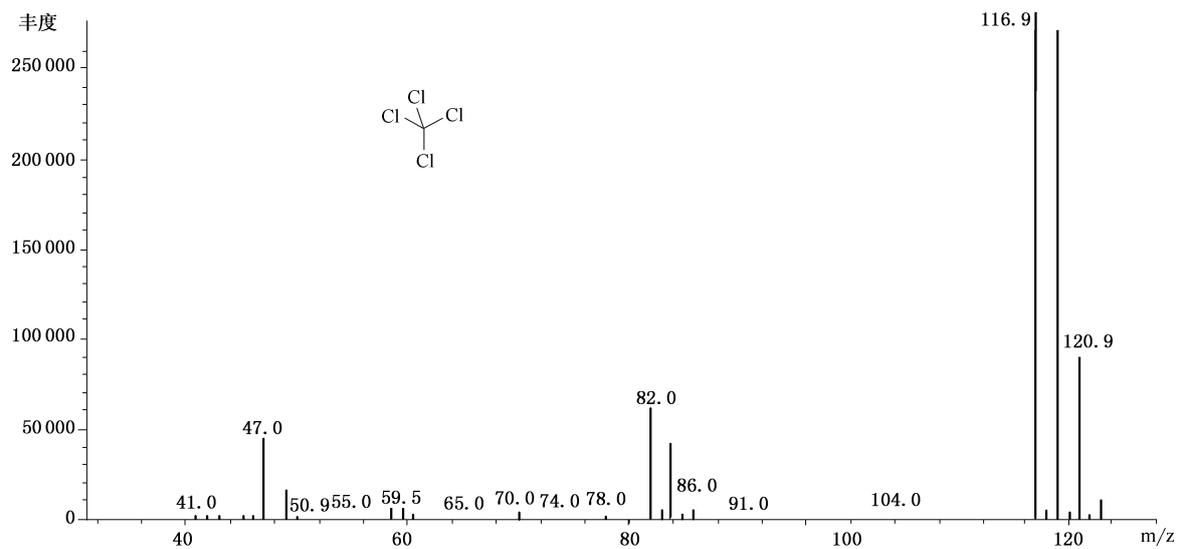


图 B.3 四氯化碳标准品的全扫描质谱图

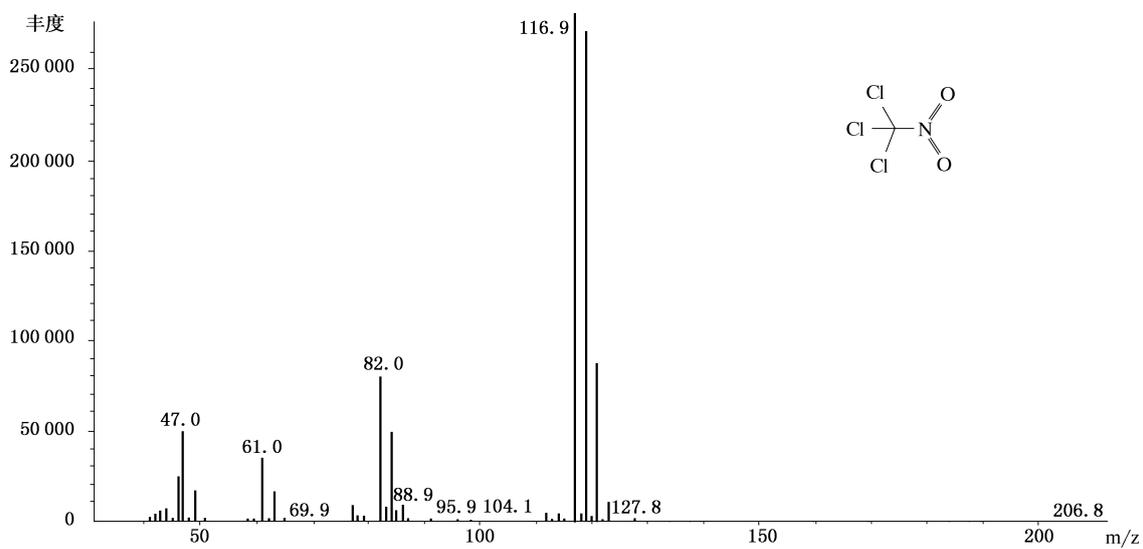


图 B.4 三氯硝基甲烷标准品的全扫描质谱图

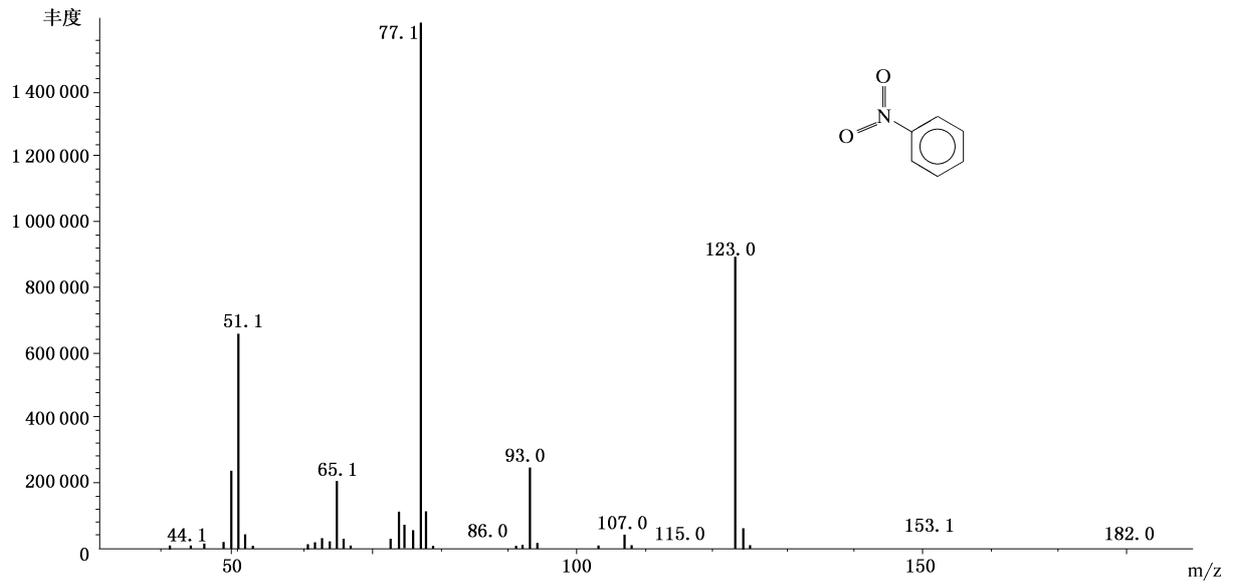


图 B.5 硝基苯标准品的全扫描质谱图

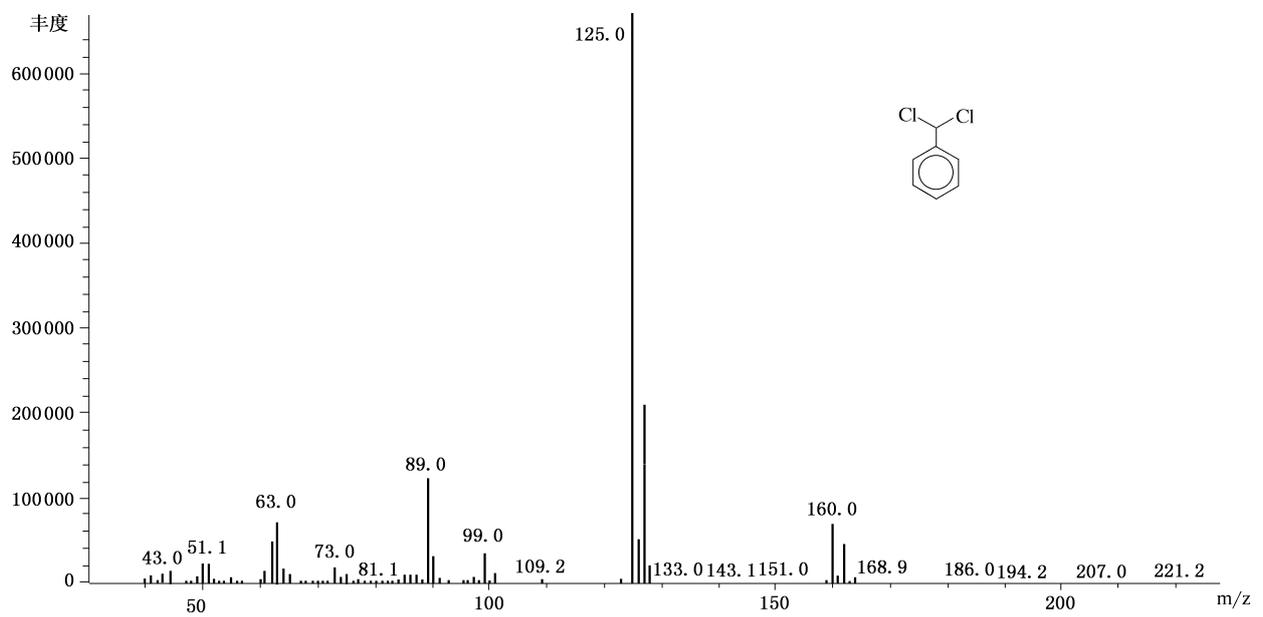
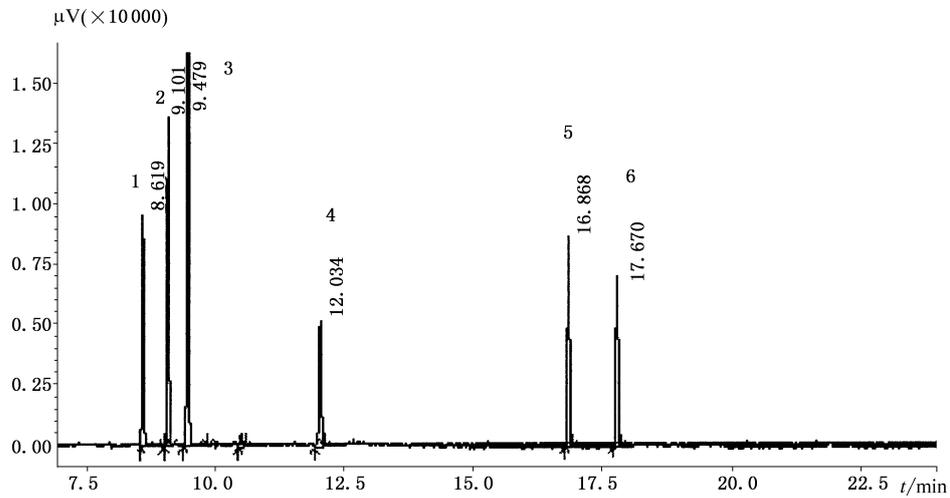


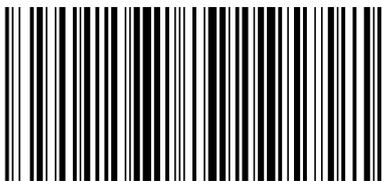
图 B.6 二氯甲苯标准品的全扫描质谱图

附录 C
(资料性附录)
标准品气相色谱图



- 1——三氯甲烷；
2——1,1,1-三氯乙烷(内标 1)；
3——四氯化碳；
4——三氯硝基甲烷；
5——1,2-二氯苯(内标 2)；
6——二氯甲苯。

图 C.1 三氯甲烷、四氯化碳、三氯硝基甲烷和二氯甲苯标准溶液的气相色谱图



SN/T 2933-2011

书号:155066·2-22495

定价: 18.00 元