



中华人民共和国国家标准

GB/T 30932—2014

化妆品中禁用物质二噁烷残留量的测定 顶空气相色谱-质谱法

Determination of dioxane residue in cosmetics—
Headspace gas chromatography-mass spectrometry

2014-07-08 发布

2014-11-01 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/TC 257)归口。

本标准起草单位:中国检验检疫科学研究院、上海市日用化学工业研究所。

本标准主要起草人:王超、马强、李晶瑞、李文涛、白桦、丁岚、马会娟、武晓剑、李琼。

引 言

本标准的被测物质是我国《化妆品卫生规范》规定的禁用物质,不得作为化妆品生产原料即组分添加到化妆品中。如果技术上无法避免禁用物质作为杂质带入化妆品时,则化妆品成品应符合《化妆品卫生规范》对化妆品的一般要求,即在正常及合理的可预见的使用条件下,不得对人体健康产生危害。

目前我国尚未规定这些物质的限量值,本标准的制定,仅对化妆品中测定这些物质提供检测方法。

化妆品中禁用物质二噁烷残留量的测定

顶空气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中二噁烷残留量的顶空气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于膏霜、水剂、香波类化妆品中二噁烷残留量的测定。

本标准对于二噁烷的检出限为 0.8 mg/kg,定量限为 2.5 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

试样在顶空瓶经加热提取后,用顶空气相色谱-质谱法测定,内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 氯化钠。

4.2 二噁烷标准物质:分子式 $C_4H_8O_2$,CAS 号 123-91-1,纯度不小于 99%,结构式参见附录 A 的图 A.1。

4.3 氘代二噁烷标准物质:分子式 $C_4D_8O_2$,CAS 号 17647-74-4,纯度不小于 99%,结构式参见附录 A 的图 A.2。

4.4 二噁烷标准储备溶液:准确称取适量二噁烷标准物质(精确至 0.000 1 g),以去离子水配制成浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

4.5 氘代二噁烷标准储备溶液:准确称取适量氘代二噁烷标准物质(精确至 0.000 1 g),以去离子水配制成浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱(GC-MS)仪:配有电子轰击电离离子源(EI)。

5.2 顶空进样器。

5.3 顶空样品瓶:20 mL。

5.4 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.001 g。

6 分析步骤

6.1 样品处理

称取 2 g(精确至 0.001 g)试样于 20 mL 顶空样品瓶(5.3)中,加入 1 g 氯化钠(4.1),加入 20 $\mu\text{g/mL}$ 氘代二噁烷标准溶液 1 mL,再加入 9 mL 水,密封后轻轻摇匀,置于顶空进样器中,在 70℃ 下平衡 40 min。取气液平衡后的上部气体 1 mL,注入气相色谱-质谱仪测定。

6.2 测定条件

6.2.1 顶空进样器条件

顶空进样器测定参考条件如下:

- a) 汽化室温度:70 ℃;
- b) 定量管温度:150 ℃;
- c) 传输线温度:200 ℃;
- d) 振荡时间:5 min;
- e) 气液平衡时间:40 min;
- f) 进样时间:1 min。

6.2.2 气相色谱-质谱条件

气相色谱-质谱测定参考条件如下:

- a) 色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm (i.d.) $\times$ 0.25 μm ,或相当者;
- b) 色谱柱温度:初始温度 40 ℃,保持 5 min,以 15 ℃/min 升温至 150 ℃,保持 2 min;
- c) 进样口温度:210 ℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- e) 离子源温度:230 ℃;
- f) 载气:氦气,纯度不小于 99.999%;
- g) 流速:1.0 mL/min;
- h) 进样量:1 mL;
- i) 进样方式:分流进样,分流比 5:1;
- j) 电离方式:EI;
- k) 电离能量:70 eV;
- l) 扫描方式:选择离子扫描,特征选择离子及丰度比参见表 1。

表 1 特征选择离子及丰度比

待测物名称	分子式	CAS	特征选择离子及丰度比
二噁烷	$\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_5$	123-91-1	88 (100)、58 (79)、43 (31)
氘代二噁烷	$\text{C}_2\text{D}_8\text{O}_5$	17647-74-4	96 (100)、64 (78)、46 (10)

6.3 标准曲线的绘制

用水将二噁烷标准储备溶液(4.4)逐级稀释得到浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液(其中氘代二噁烷浓度均为 20 $\mu\text{g/mL}$),按 6.2 的测定条件浓度由

低到高进样测定,以定量离子峰面积比-浓度作图,得到标准曲线回归方程。

二噁烷和呋代二噁烷标准品的选择离子色谱图参见附录 A 中的图 A.3 和图 A.4。

6.4 测定

按 6.2 的测定条件对待测样液进行测定,用内标法定量。待测样液中二噁烷的响应值应在标准曲线的线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

按照上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样中的质量色谱峰保留时间与标准工作溶液一致(变化范围在±2.5%之内);样品中目标化合物的离子相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不超过表 2 的规定,则可判断样品中存在二噁烷。

表 2 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

6.5 空白试验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

7 结果计算

按式(1)计算二噁烷和呋代二噁烷内标物的相对校正因子:

$$f = \frac{A_s \times c_i}{A_i \times c_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- f ——二噁烷和呋代二噁烷内标物的相对校正因子;
- A_s ——二噁烷标样的峰面积;
- c_i ——呋代二噁烷内标物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- A_i ——呋代二噁烷内标物的峰面积;
- c_s ——二噁烷标样的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

按式(2)计算试样中二噁烷的含量,计算结果保留两位小数(计算结果应扣除空白值):

$$X = \frac{A_{ss} \times m_{si}}{A_{si} \times f \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X ——试样中二噁烷含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_{ss} ——试样中二噁烷的峰面积;
- m_{si} ——测定时呋代二噁烷内标物的质量,单位为毫克(mg);
- A_{si} ——测定时呋代二噁烷内标物的峰面积;
- f ——二噁烷和呋代二噁烷内标物的相对校正因子;
- m ——样品的质量,单位为千克(kg)。

8 检出限和定量限

二噁烷的检出限为 0.8 mg/kg ,定量限为 2.5 mg/kg 。

9 回收率和精密度

在添加浓度 2.5 mg/kg ~ 50 mg/kg 范围内,回收率在 90.5%~104.0%之间,相对标准偏差为 1.26%~3.98%。

10 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)

二噁烷和氘代二噁烷标准品的结构式与选择离子色谱图

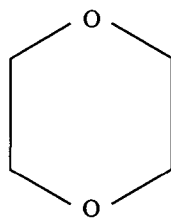


图 A.1 二噁烷标准品的结构式

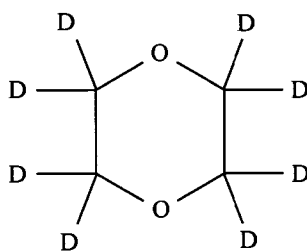


图 A.2 氘代二噁烷标准品的结构式

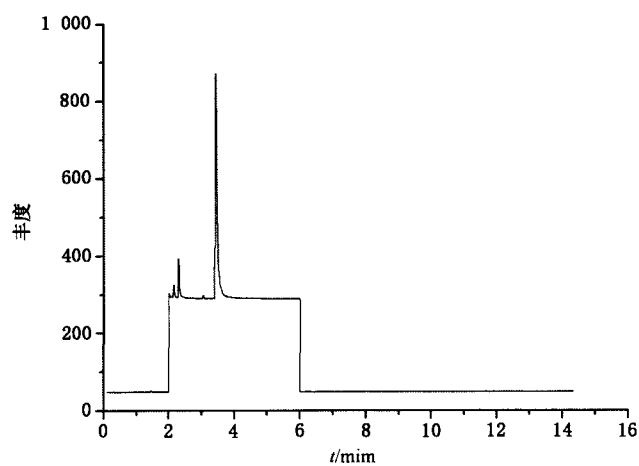


图 A.3 二噁烷标准品选择离子色谱图

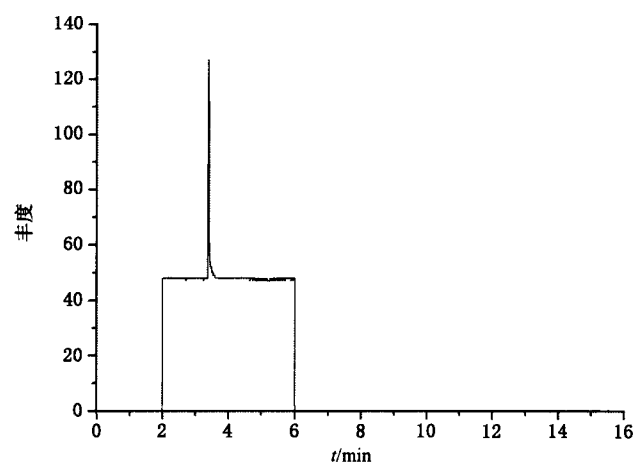


图 A.4 氟代二噁烷标准品选择离子色谱图