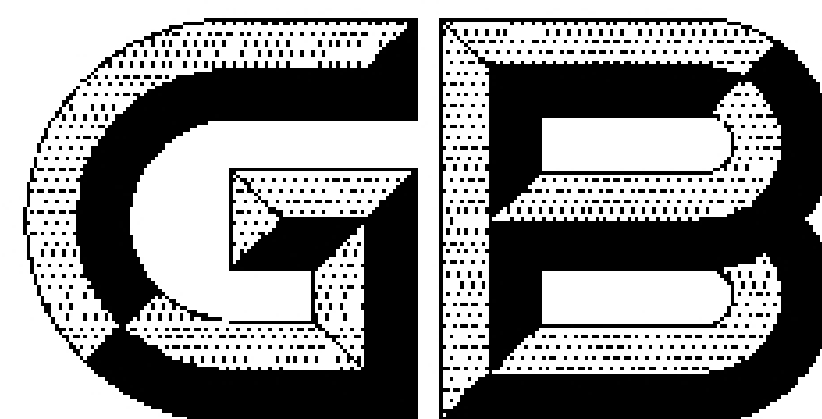




中华人民共和国国家标准

GB/T 29670—2013

化妆品中萘、苯并[a]蒽等 9 种 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Determination of 9 polycyclic aromatic hydrocarbons including naphthalene, benzo[a]anthracene in cosmetics—Gas chromatography-mass spectrometry

2013-09-06 发布

2014-02-15 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 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：肖海清、王宏伟、马强、于红梅、付艳玲、席海为、张庆、操卫、李琼、沈敏。



引 言

本标准中的被测物质是我国《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。

化妆品中萘、苯并[a]蒽等 9 种
多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关规定的条件。

1 范围

本标准规定了化妆品中萘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽等 9 种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于乳液、膏状、霜类、粉状、水类等化妆品中萘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽等多环芳烃的测定。

本标准的检出限和定量限:萘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽的检出限为 0.1 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons

简称为 PAHs,是以两个或两个以上的苯环通过聚合键相连接的多环碳氢化合物,指表 1 中 9 种碳氢化合物。

表 1 9 种多环芳烃

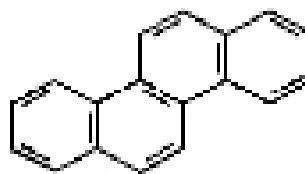
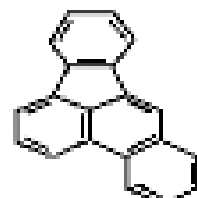
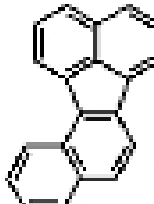
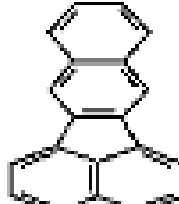
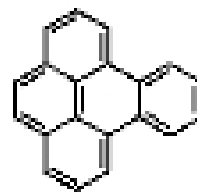
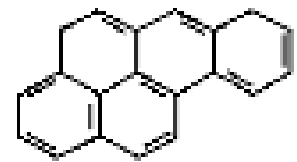
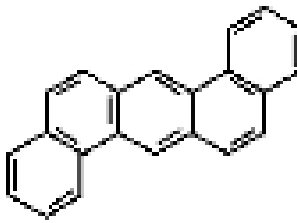
序号	中文名称	英文名称	CAS 号	化学结构式
1	萘	Naphthalene	91-20-3	
2	苯并[a]蒽	Benzo[a]anthracene	56-55-3	
3	蒽	Chrysene	218-01-9	
4	苯并[b]荧蒽 ^a	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	
5	苯并[j]荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-99-2	
6	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	
7	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	

表 1（续）

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	化学结构式
8	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	
9	二苯并[a,h]蒽	Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3	
^a 苯并[b]荧蒽在我国《化妆品卫生规范》中被称为苯并[e]醋亚菲(Benz(e)acephenanthrylene)。				

3 方法提要

样品中的多环芳烃用甲醇超声提取,用环己烷液-液萃取后浓缩,用硅胶-中性氧化铝柱法净化后,采用气相色谱-质谱法测定。

4 试剂和材料

- 除非另有规定,仅使用分析纯的试剂和超纯水(电阻率≥18.2 MΩ)。
- 4.1 二氯甲烷:色谱纯。
 - 4.2 正己烷:色谱纯。
 - 4.3 甲醇:色谱纯。
 - 4.4 环己烷:色谱纯。
 - 4.5 正己烷-二氯甲烷(3+2):取 3 体积正己烷(4.2)和 2 体积二氯甲烷(4.1)混合均匀。
 - 4.6 无水硫酸钠:使用前在 430 ℃烘 6 h 以上。
 - 4.7 硅胶:粒径 0.075 mm~0.15 mm,使用前 130 ℃活化 16 h。
 - 4.8 中性氧化铝:粒径 100 mm~200 mm,使用前 160 ℃活化 16 h,加 3%水(质量分数)去活化,平衡 48 h 以上。
 - 4.9 脱脂棉。
 - 4.10 多环芳烃标准物质:纯度不小于 98.2 %。
 - 4.11 多环芳烃标准储备溶液(1 000 mg/L):分别称取 9 种多环芳烃标准物质(4.10)0.100 0 g,用二氯甲烷(4.1)溶解后分别定容至 100 mL 容量瓶中,密封、避光、-18 ℃保存,有效期 1 年。
 - 4.12 多环芳烃混合标准储备液(40 mg/L):分别准确移取 9 种多环芳烃标准储备溶液(4.11)1 mL 于 25 mL 容量瓶中,用正己烷(4.2)定容至刻度,密封、避光、-18 ℃保存,有效期 6 个月。
 - 4.13 多环芳烃标准工作液:取一定量混和标准储备液(4.12),用正己烷(4.2)稀释,配制成浓度为 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L 的溶液。

5 仪器和设备

- 5.1 分液漏斗,100 mL。
- 5.2 超声波清洗器,输出功率 600 W,频率 40 kHz。
- 5.3 旋转蒸发器。
- 5.4 玻璃层析柱,300 mm×20 mm。
- 5.5 气相色谱-质谱联用仪。

5.6 有机相过滤膜, 0.45 μm 。

5.7 分析天平, 感量 0.1 mg。

6 分析步骤

6.1 提取



称取化妆品试样 0.5 g(精确到 0.000 1 g), 置于 50 mL 具塞三角瓶中, 加入甲醇 10 mL, 充分混匀, 在超声波清洗器中超声提取 15 min, 将上清液转移至分液漏斗中, 下层沉淀用甲醇重复提取两次, 每次 2 mL, 合并上清液, 用环己烷液液萃取 4 次, 每次 20 mL, 合并上层环己烷相, 浓缩至约 2 mL。

6.2 净化

净化柱下端为脱脂棉(使用前用二氯甲烷索氏提取 24 h 以上), 依次用二氯甲烷湿法装填 10 g 活化过的硅胶、5 g 中性氧化铝, 上端为 3 g 无水硫酸钠。用 40 mL 正己烷(4.2)淋洗硅胶柱, 加入提取液(6.1), 用 25 mL 正己烷(4.2)淋洗, 弃去洗脱液, 用 40 mL 正己烷-二氯甲烷(3+2)(4.5)洗脱并收集, 洗脱液经旋转蒸发浓缩至约 2 mL, 定量转移至 1 mL 刻度试管中, 用氮气缓慢吹至 1 mL, 过 0.45 μm 有机滤膜后, 供 GC-MS 分析。

6.3 测定

6.3.1 色谱条件

由于测试结果取决于所使用的仪器, 因此不可能给出气相色谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离, 下列给出的参数证明是可行的。

- a) 色谱柱: HP-5 MS¹⁾ (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);
- b) 程序升温: 起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min), 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 之后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 235 $^{\circ}\text{C}$, 保持 12 min, 最后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min);
- c) 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 色谱-质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$;
- f) 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$;
- g) 离子源: EI;
- h) 电离能量: 70 eV;
- i) 质量扫描范围: 50 amu $\sim$ 350 amu;
- j) 载气: 氮气, 流速 1 mL/min;
- k) 进样量: 1 μL ;
- l) 进样方式: 不分流进样;
- m) 溶剂延迟时间: 6 min。

6.3.2 标准工作曲线绘制

将标准工作溶液(4.13)按浓度由低至高顺序依次进样, 按色谱条件(6.3.1)进行测定, 以色谱峰的峰面积为纵坐标对应的浓度为横坐标作图, 绘制标准工作曲线。苯并[b]荧蒹、苯并[j]荧蒹和苯并[k]荧蒹这三种物质系同分异构体, 以这三种物质的总峰面积和总浓度的对应关系绘制标准工作曲线。多环芳烃标准物质特征碎片离子、定量离子和选择离子色谱图参见附录 A 和附录 B。

1) HP-5 MS 是由供应商提供的商品名。给出这一信息是为了方便本标准的使用者, 并不表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果, 则可使用这些等效产品。

6.3.3 试样测定

将试样溶液(6.2)注入气相色谱-质谱仪,按色谱条件(6.3.1)进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积。如果试样溶液和标准工作溶液的选择离子色谱图中在相同保留时间有色谱峰出现,根据全扫描质谱图进行确证,根据选择离子色谱图进行定量,由选择定量离子峰的峰面积可从标准曲线上求出相应的色谱峰浓度。苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽和苯并[k]荧蒽这三种物质以其总峰面积和总浓度的线性关系计算其总量。样品溶液中的多环芳烃的响应值均应在标准工作曲线浓度范围之内,多环芳烃含量高的试样可取适量试样溶液用正己烷(4.2)稀释后进行测定。按以上步骤,对同一试样进行平行试验测定。

6.4 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

7 计算结果

结果按式(1)计算:

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \times V_i}{m}$$

.....(1)

式中:

- X_i ——样品中多环芳烃的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i ——标准曲线计算所得多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 ——标准曲线计算所得空白样品中多环芳烃的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_i ——样品稀释后的总体积,单位为毫升(mL);
- m ——样品质量,单位为克(g)。

结果保留小数点后两位。

8 检出限和定量限

本标准的检出限和定量限:蔡、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽的检出限为 0.1 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg。

9 回收率和精密度

在添加浓度 0.2 mg/kg~2 mg/kg 的范围内,回收率在 81.6 %~100.2 %之间,相对标准偏差为 1.3 %~5.8 %。

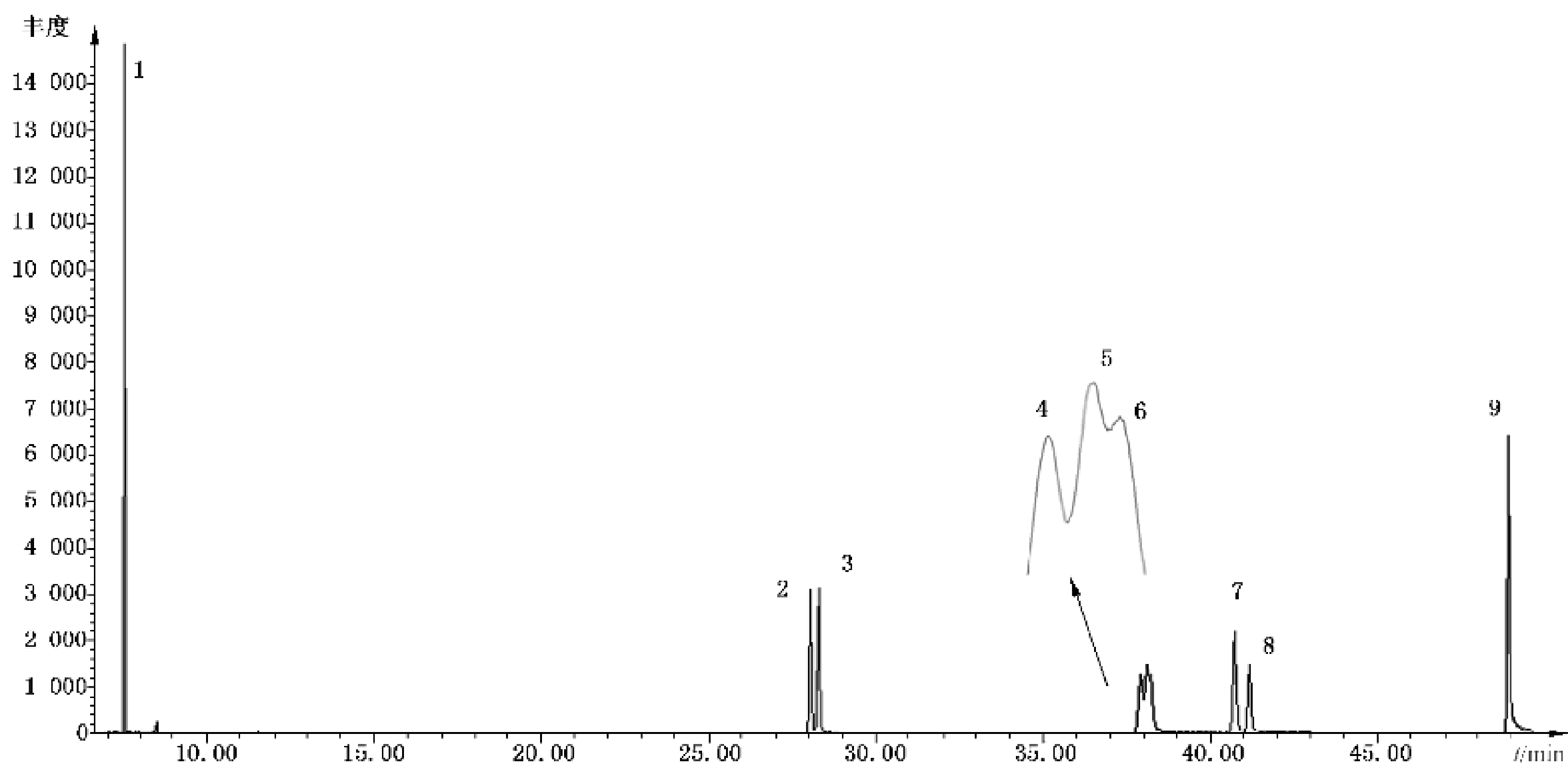
附 录 A
(资料性附录)
多环芳烃的特征碎片离子、定量离子

表 A.1 多环芳烃的分子式、相对分子质量、特征碎片离子和定量离子

名称	分子式	相对分子质量	特征碎片离子 (amu)	定量离子 (amu)
萘	C ₁₀ H ₈	128	128,102,64	128
苯并[a]蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	228,114	228
蒽	C ₁₈ H ₁₂	228	228,114	228
苯并[b]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252,126,113	252
苯并[j]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252,126,113	252
苯并[k]荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	252	252,126,113	252
苯并[e]芘	C ₂₀ H ₁₂	252	252,126,113	252
苯并[a]芘	C ₂₀ H ₁₂	252	252,126,113	252
二苯并[a,h]蒽	C ₂₂ H ₁₄	278	278,138	278



附录 B
(资料性附录)
多环芳烃标准物质的选择离子色谱图



- 说明：
- 1——萘；
 - 2——苯并[a]蒽；
 - 3——蒽；
 - 4——苯并[b]荧蒽；
 - 5——苯并[j]荧蒽；
 - 6——苯并[k]荧蒽；
 - 7——苯并[e]芘；
 - 8——苯并[a]芘；
 - 9——二苯并[a,h]蒽。

图 B.1 9 种多环芳烃标准物质的选择离子色谱图