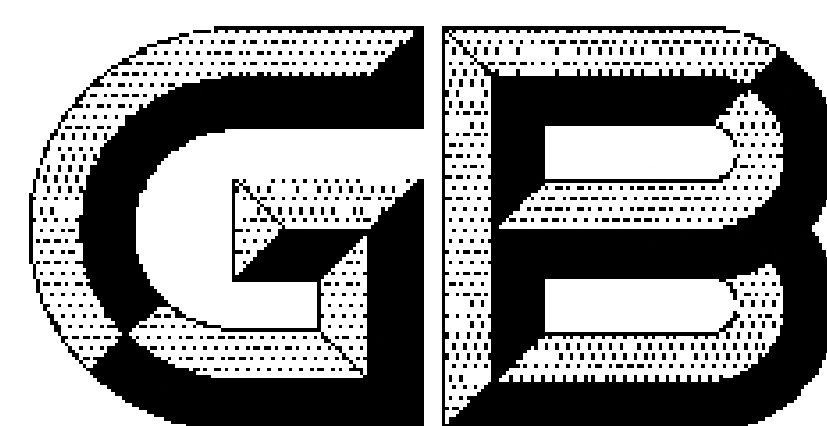




中华人民共和国国家标准

GB/T 35950—2018

化妆品中限用物质无机亚硫酸盐类和 亚硫酸氢盐类的测定

Determination of inorganic sulfites and bisulfites in cosmetics

2018-02-06 发布

2018-09-01 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：上海市质量监督检验技术研究院(国家保洁产品质量监督检验中心)、上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：段文锋、薛峰、汪侃晨、彭亚锋、倪昕路、马跃龙、陈章庭、邢朝宏、石玲玲、张辉、杨振宇、曹扬、曹晨。



化妆品中限用物质无机亚硫酸盐类和 亚硫酸氢盐类的测定

1 范围

本标准规定了化妆品中亚硫酸盐类和亚硫酸氢盐类含量测定的滴定法和离子色谱法的试剂和材料、仪器和设备、分析步骤、结果计算、回收率和精密度、允许差等内容。

注：使用者根据仪器设备的配置选择滴定法或离子色谱法。若结果出现不一致，以离子色谱法为准。

本标准适用于化妆品中亚硫酸盐类和亚硫酸氢盐类含量的测定。

本标准对于亚硫酸盐类和亚硫酸氢盐类含量的滴定法定量限为 50 mg/kg，离子色谱法检出限为 2 mg/kg，定量限为 10 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 滴定法

3.1 原理

在加热条件下，样品中的游离二氧化硫与过氧化氢过量反应生成硫酸，再用碱标准溶液滴定生成的硫酸。由此可得到样品中游离二氧化硫的含量。

3.2 试剂和材料

除非另有规定，所用试剂均为分析纯，水为符合 3.2.1 规定的水。

3.2.1 蒸馏水：煮沸、脱气，冷却后使用。

3.2.2 30%过氧化氢。

3.2.3 0.3%过氧化氢溶液：吸取 1 mL 30%过氧化氢(3.2.2)(开启后存于冰箱)，用水稀释至 100 mL，临用时配制。

3.2.4 85%磷酸。

3.2.5 25%磷酸溶液：量取 100 mL 85%磷酸(3.2.4)，加 240 mL 蒸馏水(3.2.1)。

3.2.6 甲醇。

3.2.7 乙醇。

3.2.8 氢氧化钠标准溶液 $c(\text{NaOH})=0.01 \text{ mol/L}$ 。

3.2.9 甲基红。

3.2.10 次甲基蓝。

3.2.11 甲基红-次甲基蓝混合指示液：0.2 g 甲基红(3.2.9)和 0.1 g 次甲基蓝(3.2.10)溶于 100 mL 乙醇(3.2.7)中。

3.3 仪器和设备

- 3.3.1 充氮蒸馏装置：见图 1 或原理相类似的氮吹蒸馏。
- 3.3.2 流量计：0.1 L/min～ 1.0 L/min。
- 3.3.3 分析天平：感量为 0.1 g。
- 3.3.4 容量瓶：100 mL。
- 3.3.5 碱式滴定管：10 mL。

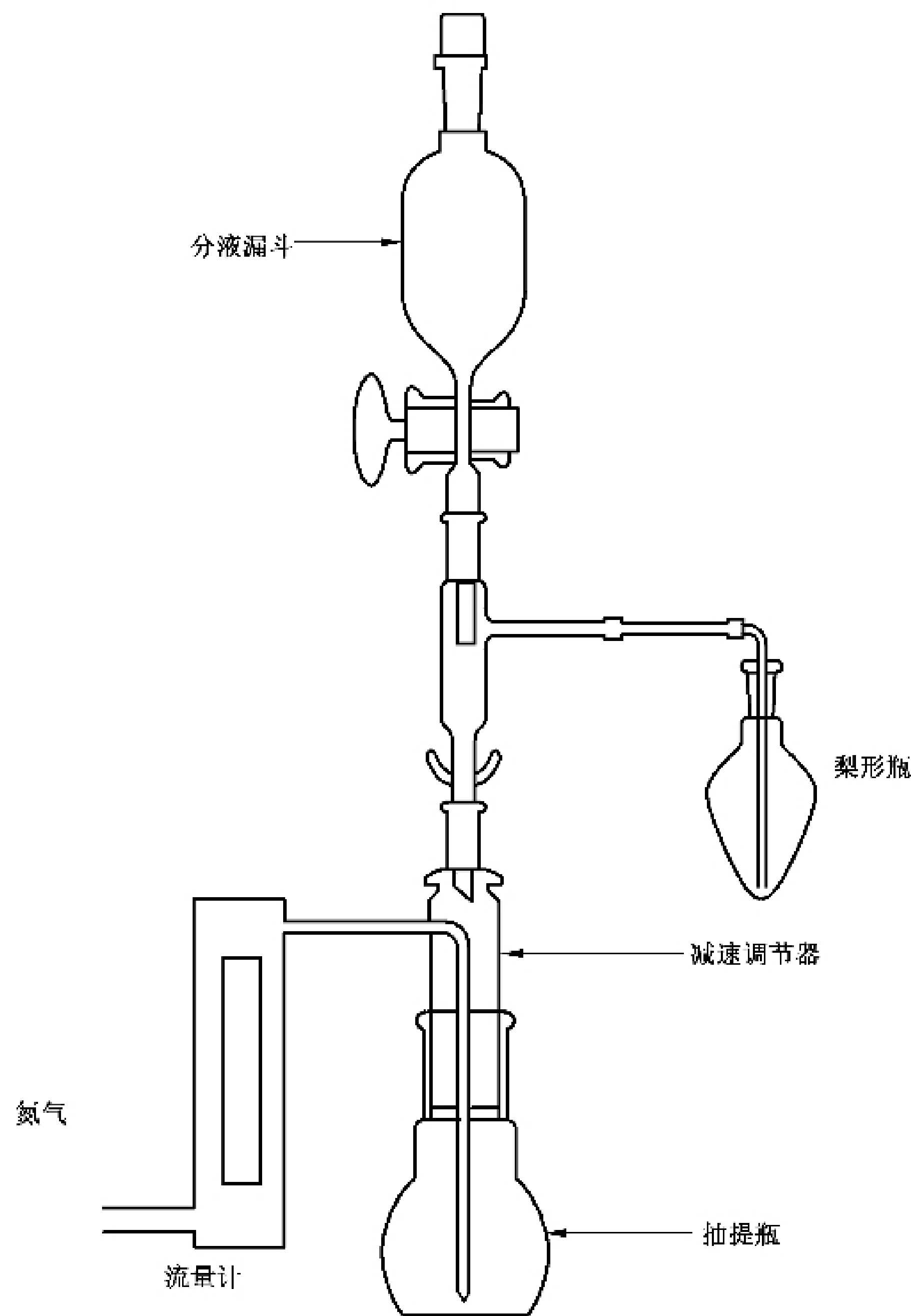


图 1 充氮蒸馏装置示意图

3.4 分析步骤

3.4.1 安装装置

在梨形烧瓶中加 0.3%过氧化氢溶液 10 mL(3.2.3)、60 mL 蒸馏水(3.2.1)，混合均匀，加 3 滴混合指示液(3.2.11)后，溶液立即变为紫色，滴入氢氧化钠标准溶液(3.2.8)，使其颜色恰好变为橄榄绿色，然后安装妥当。

3.4.2 蒸馏

在抽提瓶中加 1.00 g 试样，加 60 mL 蒸馏水(3.2.1)、50 mL 甲醇(3.2.6)和 15 mL 25%磷酸溶液

(3.2.5)迅速装好装置,通过流量计以 0.5 L/min~0.6 L/min 通入氮气,迅速加热使其沸腾,然后使其微沸约 30 min。

3.4.3 滴定

取下梨形烧瓶,用少量水洗上端,流进梨形烧瓶中,梨形烧瓶中的溶液用氢氧化钠标准溶液(3.2.8)滴定至橄榄色,记下消耗氢氧化钠标准溶液的体积,并同时做空白试验。

3.4.4 空白试验

除不称取试样外,按上述蒸馏、滴定的步骤进行。

3.4.5 平行试验

样品中的亚硫酸盐和亚硫酸氢盐含量应根据两次独立的平行试验结果的平均值确定。

3.5 结果计算

试样中无机亚硫酸盐类和亚硫酸氢盐类含量(以二氧化硫计)按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times (V - V_0) \times 32}{m} \times 1\,000 \dots\dots\dots (1)$$

式中:
X ——样品中无机亚硫酸盐类和亚硫酸氢盐类含量(以二氧化硫计),单位为毫克每千克(mg/kg);
c ——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
V ——测定样品时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
V₀ ——空白试验消耗的氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
32 ——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=1.00 mol/L]相当的以毫克表示的二氧化硫的质量;
m ——取样量,单位为克(g)。
结果保留两位有效数字。

3.6 回收率和精密度

亚硫酸盐和亚硫酸氢盐(以二氧化硫计)在添加浓度为 50 mg/kg~200 mg/kg 的范围内,回收率在 83.5%~91.7%之间,相对标准偏差小于 10%。

3.7 允许差

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

4 离子色谱法

4.1 原理

试样中的亚硫酸盐和亚硫酸氢盐类经乙腈提取、离心及净化后,以氢氧化钾溶液为淋洗液,阴离子交换柱分离,通过电导检测器检测,以色谱峰的保留时间定性,以外标法定量。

4.2 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2.1 甲醛(含量 37.0%~40.0%):优级纯。

4.2.2 乙腈:色谱纯。

4.2.3 甲醇:色谱纯。

4.2.4 亚硫酸钠标准样品:纯度不小于 98%。

4.2.5 亚硫酸钠标准溶液:称取 0.5 g 的亚硫酸钠(4.2.4)于 100 mL 容量瓶中,加水溶解并稀释至刻度。亚硫酸钠标准溶液标定方法参见附录 A。

4.2.6 亚硫酸钠标准储备溶液 1 000 mg/L(含量以二氧化硫计):准确移取适量亚硫酸钠标准溶液(4.2.5)至 100 mL 容量瓶中,加入 1.5 mL 甲醛(4.2.1),并用水稀释至刻度,摇匀。于 0℃~4℃下避光保存,有效期 1 个月。

4.2.7 亚硫酸钠一级标准中间液 20.0 mg/L(含量以二氧化硫计):准确移取亚硫酸钠标准储备液(4.2.6)2.00 mL 至 100 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度,摇匀。于 0℃~4℃下避光保存,临用现配。

4.2.8 亚硫酸钠二级标准中间液 5.00 mg/L(含量以二氧化硫计):准确移取亚硫酸钠一级标准中间液(4.2.7)2.50 mL 至 10 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度,摇匀。于 0℃~4℃下避光保存,临用现配。

4.2.9 亚硫酸钠标准工作溶液:分别准确移取亚硫酸钠二级标准中间液 0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 至 10 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度,摇匀。浓度分别为 0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L(含量以二氧化硫计),临用现配。

4.3 仪器和设备

4.3.1 离子色谱仪:配电导检测器。

4.3.2 分析天平:感量为 1 mg。

4.3.3 分析天平:感量为 0.01 g。

4.3.4 容量瓶:10 mL 和 100 mL。

4.3.5 具塞比色管:10 mL。

4.3.6 RP C₁₈ 离子色谱固相萃取柱(1.0 mL),或性能相当的能去除有机物质的前处理小柱,使用前依次用 5 mL 甲醇(4.2.3)、10 mL 水活化,放置 30 min 后使用或参照萃取柱技术文件进行活化。

4.3.7 离心机:(转速≥8 000 r/min)。

4.3.8 滤膜:孔径 0.22 μm。

4.3.9 涡旋振荡器。

4.3.10 移液管或移液器:200 μL、1 mL 和 5 mL。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样溶液的制备

称取 2 g(精确值 0.01 g)样品,置于 10 mL 具塞比色管中,用乙腈(4.2.2)稀释至 10 mL 刻度,涡旋混匀 2 min,以 8 000 r/min 的转速离心 5 min。

准确移取上层清液 0.50 mL 至另一个 10 mL 具塞比色管中,用水稀释至 10 mL 刻度并混匀。

4.4.2 试样溶液的净化

将制备后试样(4.4.1)依次过 0.22 μm 针式滤膜,RP C₁₈ 离子色谱固相萃取柱或性能相当者,并弃去前 3 mL 滤液,收集后滤液供离子色谱仪测定。根据样品中亚硫酸盐和亚硫酸氢盐含量情况,可用纯水适量稀释待测样品溶液。

4.4.3 仪器参考条件

色谱柱:氢氧化物选择性,可兼容梯度洗脱的高容量阴离子交换柱,如 Ion Pac® AS 11-HC 型分离

柱 4 mm×250 mm(配备 Ion Pac® AG 11-HC 型保护柱 4 mm×50 mm),或性能相当的离子色谱柱。
检测器:电导检测器。
抑制器:ASRS 4 mm 阴离子抑制器,或选用其他具有相同功能的抑制器;外加水抑制模式,抑制电流 119 mA。
淋洗液:氢氧化钾溶液,浓度为 8 mmol/L~40 mmol/L,采用自动淋洗液发生器 OH⁻ 型自动配制,淋洗梯度见表 1。

表 1 淋洗液 OH⁻ 浓度表

时间/min	流速/(mL/min)	OH ⁻ 浓度/(mmol/L)
0.0~25.0	1.20	8.0
25.0~26.0	1.20	8.0~40.0
26.0~34.0	1.20	40.0
34.0~39.0	1.20	8.0

柱温箱温度:30 ℃。
进样体积:100 μL。

4.4.4 标准曲线制作

取亚硫酸钠标准工作溶液(4.2.9)按色谱分析条件(4.4.3),由低到高浓度依次进样测定。根据所得色谱图,以亚硫酸盐的浓度为横坐标,以峰面积(或峰高)响应值为纵坐标,绘制标准曲线,并计算线性回归方程。典型离子色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

4.4.5 试样溶液的测定

对试样溶液进行测定,根据标准曲线得到测定液中亚硫酸盐和亚硫酸氢盐类的浓度(mg/L)。

4.4.6 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

4.4.7 平行试验

样品中的亚硫酸盐和亚硫酸氢盐类含量应根据两次独立的平行试验结果的平均值确定。

4.5 结果计算

试样中亚硫酸盐和亚硫酸氢盐类含量(以二氧化硫计)按式(2)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V_1 \times V_3 \times 1\,000}{m \times V_2 \times 1\,000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:
X —— 试样中亚硫酸盐和亚硫酸氢盐类含量(以二氧化硫计),单位为毫克每千克(mg/kg);
c —— 样液中亚硫酸钠的测定值(以二氧化硫计),单位为毫克每升(mg/L);
c₀ —— 样品空白液中亚硫酸钠的测定值(以二氧化硫计),单位为毫克每升(mg/L);
V₁ —— 样品用乙腈提取时定容体积,单位为毫升(mL);
V₃ —— 提取液用水稀释时定容体积,单位为毫升(mL);
m —— 试样质量,单位克(g);

V_2 ——用水稀释时移取提取液的体积,单位为毫升(mL);

1 000——单位换算系数。

结果保留两位有效数字。

4.6 回收率和精密度

亚硫酸盐和亚硫酸氢盐(以二氧化硫计)在添加浓度 10.0 mg/kg~100 mg/kg 范围内,回收率 87.8%~107.1%,相对标准偏差小于 10%。

4.7 允许差

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附 录 A
(资料性附录)
亚硫酸钠标准溶液标定方法

A.1 原理

在弱酸性溶液中,加入过量的碘氧化亚硫酸盐。以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘。

A.2 试剂和材料

除非另有说明,试剂均为分析纯,水为蒸馏水或与其相当纯度的水。

- A.2.1 碘标准溶液[$c(1/2I_2)=0.1\text{ mol/L}$]。
- A.2.2 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.1\text{ mol/L}$]。
- A.2.3 冰乙酸(CH₃COOH)。
- A.2.4 淀粉指示液(10 g/L):称取 1 g 可溶性淀粉,用少许水调成糊状,缓缓倾入 100 mL 沸水中,边加边搅拌,煮沸 2 min,放冷备用,临用现配。

A.3 仪器

- A.3.1 移液管。
- A.3.2 碘量瓶。
- A.3.3 滴定管。

A.4 分析步骤

吸取 10 mL 亚硫酸钠标准溶液于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 水,准确加入 20 mL 0.1 mol/L 的碘标准溶液,5 mL 冰乙酸,摇匀,放置于暗处,2 min 后迅速以硫代硫酸钠 0.1 mol/L 的标准溶液滴定至淡黄色,加入 0.50 mL 淀粉指示剂,继续滴至无色,同时做空白试验。

A.5 结果计算

亚硫酸钠标准溶液浓度按式(A.1)计算:

$$X = \frac{c \times (V_0 - V) \times 32}{m} \dots\dots\dots (A.1)$$

- 式中:
- X —— 二氧化硫标准溶液浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 - c —— 硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 - V₀ —— 空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 - V —— 测定样品时消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 - 32 —— 与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液[$c(NaOH)=1.00\text{ mol/L}$]相当的以毫克表示的二氧化硫的质量;
 - m —— 吸取亚硫酸钠标准溶液的毫升数,单位为毫升(mL)。

附录 B
(资料性附录)
亚硫酸盐标准色谱图

亚硫酸盐标准色谱图参见图 B.1。

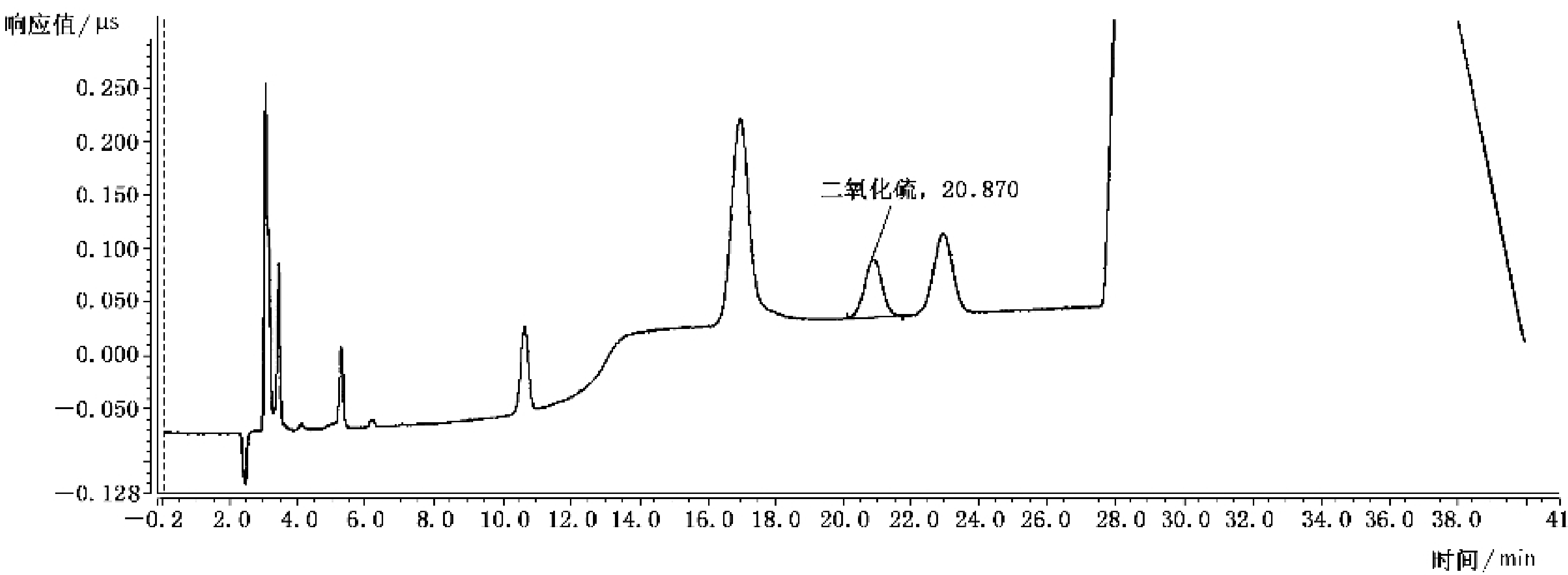


图 B.1 亚硫酸盐标准离子色谱图