



中华人民共和国国家标准

GB/T 40897—2021

化妆品中碱金属硫化物和碱土金属 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

Determination of alkali sulfides and alkaline earth sulfides in cosmetics—
Methylene blue spectrophotometric method

2021-11-26 发布

2022-06-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由轻工业联合会提出。

本文件由全国香料香精化妆品标准化技术委员会(SAC/TC 257)归口。

本文件起草单位：上海市质量监督检验技术研究院、上海香料研究所。

本文件主要起草人：林琳、薛峰、王莹、邢朝宏、马跃龙、顾宇翔、彭亚锋、杨斌。



引 言

本文件只提供检测化妆品中碱金属硫化物和碱土金属硫化物中硫总量的方法。由于此两类硫化物品种多,它们在化妆品中又有不同限量,当根据本文件得到检测结果后,判断是否超标需综合考虑化妆品标签标示的成分、化妆品生产企业提供的原料进样记录等来确定。



化妆品中碱金属硫化物和碱土金属硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

1 范围

本文件描述了化妆品中碱金属硫化物和碱土金属硫化物的亚甲基蓝分光光度测定方法的原理、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、试验数据处理、回收率、精密度等内容。

本文件适用于水剂、膏霜和乳液类脱毛化妆品中碱金属硫化物和碱土金属硫化物含量的测定。

本文件碱金属硫化物和碱土金属硫化物(以硫计)的方法检出限为 3 mg/kg,定量限为 10 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在酸性介质中,碱金属硫化物和碱土金属硫化物生成硫化氢气体,用氮气流将硫化氢带出,生成的硫离子在高铁离子存在的酸性溶液中与 N,N-二甲基对苯二胺反应生成亚甲基蓝,于 665 nm 波长处定量测定。

5 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

5.1 水,GB/T 6682,三级。

5.2 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$ 。

5.3 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$,优级纯。

5.4 氢氧化钠。

5.5 N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 。

5.6 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。

5.7 可溶性淀粉。

5.8 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

5.9 碘。

- 5.10 碘化钾。
- 5.11 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.12 无水碳酸钠。
- 5.13 氨水: $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.9 \text{ g/mL}$ 。
- 5.14 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.15 乙酸镉。
- 5.16 硫酸溶液[1+5(体积比)]:量取 20 mL 硫酸(5.2)缓慢注入 100 mL 水中,冷却。
- 5.17 盐酸溶液[1+1(体积比)]:量取 250 mL 盐酸(5.3)缓慢注入 250 mL 水中,冷却。
- 5.18 饱和乙酸镉氨悬浮溶液:称取 10.0 g 乙酸镉(5.15)溶解于 50 mL 水中,加氨水(5.13)至出现沉淀再溶解,用水稀释至 100 mL。与氢氧化钠溶液(5.19)等体积混合,临用现配。
- 5.19 氢氧化钠溶液($\rho=10 \text{ g/L}$):称取 10.0 g 氢氧化钠(5.4)溶于 1 000 mL 水中,摇匀。
- 5.20 *N,N*-二甲基对苯二胺溶液: $\rho[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]=2 \text{ g/L}$ 。称取 2.0 g *N,N*-二甲基对苯二胺盐酸盐(5.5)溶于 700 mL 水中,缓缓加入 200 mL 硫酸(5.2),冷却后用水稀释至 1 000 mL,边加边摇匀,避免局部过热。此溶液室温下贮存于密闭的棕色瓶内,冷藏保存。
- 5.21 硫酸铁铵溶液: $\rho[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2]=100 \text{ g/L}$ 。称取 25.0 g 硫酸铁铵(5.6)溶于 100 mL 水中,缓缓加入 5.0 mL 硫酸(5.2),冷却后用水稀释至 250 mL,边加边摇匀,避免局部过热。溶液如出现不溶物,应过滤后使用。
- 5.22 淀粉溶液: $\rho[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]=10 \text{ g/L}$ 。称取 1.0 g 可溶性淀粉(5.7),用少量水调成糊状,慢慢倒入 50 mL 沸水,继续煮沸至溶液澄清,定容至 100 mL,冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。
- 5.23 乙酸锌溶液: $\rho[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=1 \text{ g/L}$ 。称取 1.20 g 乙酸锌(5.8),溶于少量水中,稀释至 1 000 mL。
- 5.24 碘标准溶液: $c(1/2\text{I}_2)=0.01 \text{ mol/L}$ 。按照 GB/T 601 标准要求配制和标定,也可购买市售商品化试剂。
- 5.25 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。按照 GB/T 601 标准要求配制和标定,也可购买市售商品化试剂。
- 5.26 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01 \text{ mol/L}$ 。准确吸取 10.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液(5.25)于 100 mL 棕色容量瓶中,稀释至标线,摇匀。临用现配。
- 5.27 硫化物标准贮备液: $\rho(\text{S}^{2-})=100 \text{ mg/L}$ 。取一定量硫化钠(5.14)于布氏漏斗中,用水淋洗去除表面杂质,用干滤纸吸去水分后,称取 0.75 g 于 100 mL 水中溶解,用中速定量滤纸过滤至 1 000 mL 棕色容量瓶中,定容。制备过程中,考虑硫化物稳定性,应严格按照要求进行配制,临用现配并标定,标定方法见附录 A,也可直接购买市售有证标准物质。
- 5.28 硫化物标准使用液: $\rho(\text{S}^{2-})=10.00 \text{ mg/L}$ 。移取一定量新标定的硫化物标准贮备液(5.27)到已加入 2.0 mL 氢氧化钠溶液(5.19)和 80 mL 水的 100 mL 棕色容量瓶中,用水定容,配制成含硫离子质量浓度为 10.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临用现配。
- 5.29 氮气:纯度不小于 99.99%。
- 5.30 防爆玻璃珠。

6 仪器设备

- 6.1 分光光度计:具 10 mm 比色皿。
- 6.2 硫化物酸化-吹气-吸收装置(见附录 B):各连接管均采用硅胶管,或原理类似氮吹蒸馏装置。
- 6.3 分析天平:感量为 0.01 g 和 0.000 1 g。
- 6.4 比色管:100 mL 具塞比色管。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 试验步骤

7.1 试样的制备

7.1.1 不含硫醇类样品：称取 1 g 样品（精确至 0.001 g，若硫化物浓度高，可酌情少取样品），转移至反应瓶中，加入 100 mL 水及防爆玻璃珠（5.30）。量取 10.0 mL 氢氧化钠溶液（5.19）于 100 mL 具塞比色管中作为吸收液，导气管下端插入吸收液液面下，以保证吸收完全。连接好酸化-吹气-吸收装置，将加热套温度升至 80 ℃后，开启氮气（5.29），调整氮气流量至 0.3 L/min，通氮气 5 min，以除去反应体系中的氧气。关闭分液漏斗活塞，向分液漏斗中加入 20 mL 盐酸溶液（5.17），打开活塞将酸缓慢注入反应瓶中，维持氮气流量为 0.3 L/min。30 min 后，停止加热，调节氮气流量至 0.6 L/min 吹气 5 min 后关闭氮气。用少量水冲洗导气管，并入吸收液中，待测。

7.1.2 含硫醇类样品：用饱和乙酸镉氨悬浮溶液（5.18）代替氢氧化钠溶液（5.19）作为吸收液，按照 7.1.1 步骤操作，离心收集沉淀物，转移沉淀并入吸收液中，待测。

7.1.3 平行做两份试验。

7.1.4 试样制备过程中，应保持吹气-蒸馏装置的气密性，避免发生漏气。若发生漏气，试样作废，重新取样。

7.2 标准曲线的绘制

取 6 支 100 mL 具塞比色管，各加 10.0 mL 氢氧化钠溶液（5.19），分别取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 和 8.00 mL 硫化物标准使用液（5.28）移入各比色管，加水至约 60 mL，沿比色管壁缓慢加入 10.0 mL N，N-二甲基对苯二胺溶液（5.20），立即密塞并缓慢倒转一次，开小口沿壁加入 1.0 mL 硫酸铁铵溶液（5.21），立即密塞并充分摇匀。放置 30 min 后，用水稀释至标线，摇匀。使用 10 mm 比色皿，以水作参比，在波长 665 nm 处测量吸光度。以硫化物含量（μg）为横坐标，以相应的减空白后的吸光度值为纵坐标绘制标准曲线。

显色时，N，N-二甲基对苯二胺溶液和硫酸铁铵溶液均应沿比色管壁缓慢加入，然后迅速密塞混匀，避免硫化氢逸出损失。

7.3 试样的测定

取下比色管，加水至约 60 mL，沿比色管壁缓慢加入 10.0 mL N，N-二甲基对苯二胺溶液（5.20），立即密塞并缓慢倒转一次，开小口沿壁加入 1.0 mL 硫酸铁铵溶液（5.21），立即密塞并充分摇匀。放置 30 min 后，用水稀释至标线，摇匀。使用 10 mm 比色皿，以水作参比，在波长 665 nm 处测量吸光度。

7.4 空白试验

除不称取试样外，均按 7.1~7.3 步骤与测试平行进行测定。

8 试验数据处理

化妆品中碱金属硫化物和碱土金属硫化物的含量（以 S²⁻ 计）按式（1）计算：

$$X = \frac{C \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
X ——化妆品中碱金属硫化物和碱土金属硫化物的含量（以 S²⁻ 计），单位为毫克每千克（mg/kg）；

C ——从标准曲线上查到相应的硫化物的含量(应扣除空白值),单位为微克(μg);

m ——称取样品的质量,单位为克(g)。

所得结果保留三位有效数字。

9 回收率

在添加浓度为 $10.0\text{ mg/kg}\sim 200.0\text{ mg/kg}$ 范围内,回收率为 $82.1\%\sim 98.3\%$ 。

10 精密度

在重复性条件下获得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)
硫化物标准溶液标定方法

A.1 硫化物标准溶液标定方法

在 250 mL 碘量瓶中,依次加入 10.0 mL 氢氧化钠溶液(5.19)、10.00 mL 待标定的硫化物标准贮备液(5.27)、20.00 mL 碘标准溶液(5.24),用水稀释至约 60 mL,加入 5.0 mL 硫酸溶液(5.16),立即密塞摇匀,于暗处放置 5 min。取出后,用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.26)滴定至溶液呈淡黄色时,加 1 mL 淀粉溶液(5.22),继续滴定至蓝色刚好消失,记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量。同时用 10.00 mL 水代替待标定的硫化物标准贮备液进行空白试验。

A.2 计算公式

硫化物标准贮备液的浓度按式(A.1)计算:

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1\,000}{10.00} \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

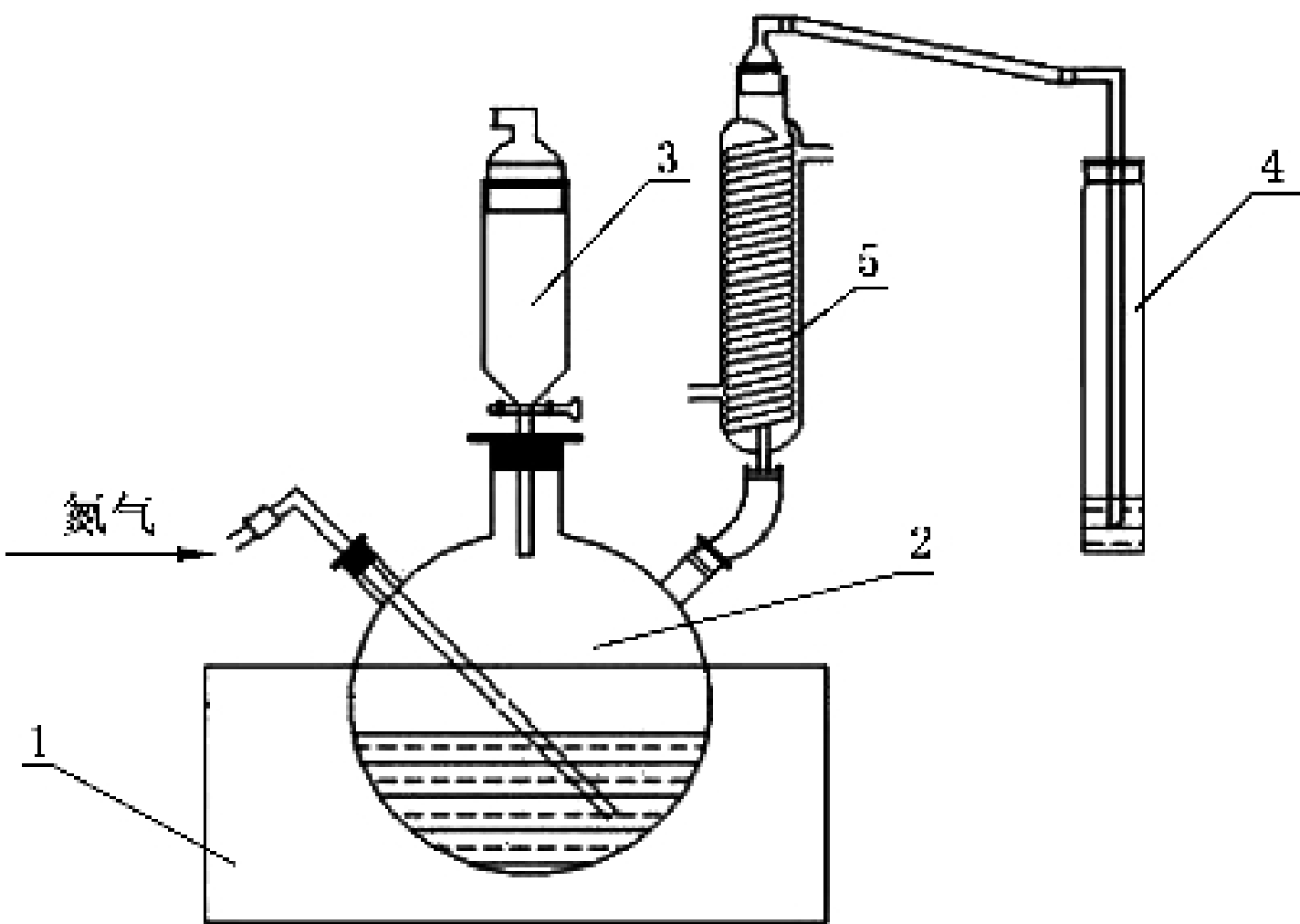
- $\rho(\text{S}^{2-})$ ——硫化物标准贮备液的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——滴定硫化物标准贮备液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 16.03 ——硫化物(1/2S²⁻)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 10.00 ——待标定的硫化物标准贮备液体积,单位为毫升(mL)。

附 录 B

(资料性)

硫化物酸化-吹气-吸收装置

硫化物酸化-吹气-吸收装置见图 B.1。



标引序号说明：

- 1——可控恒温加热套；
- 2——反应瓶；
- 3——加酸分液漏斗；
- 4——比色管；
- 5——冷凝管。

图 B.1 硫化物酸化-吹气-吸收装置