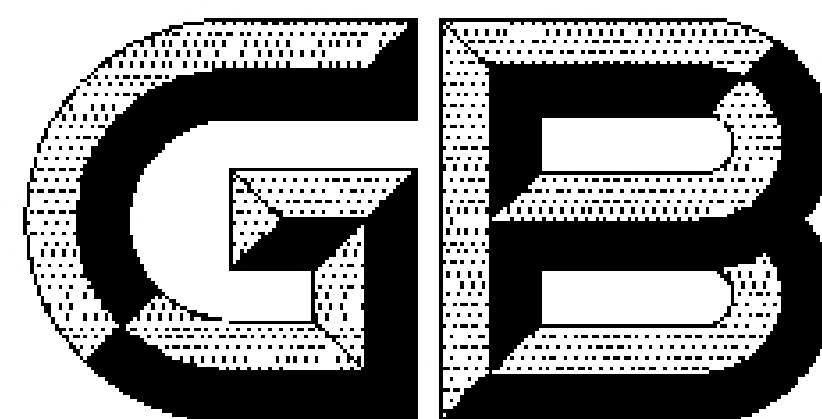




中华人民共和国国家标准

GB/T 29669—2013

化妆品中 *N*-亚硝基二甲基胺等 10 种挥发性亚硝胺的测定 气相色谱-质谱/质谱法

Determination of 10 volatile nitrosamines including *N*-nitrosodimethylamine
in cosmetics—Gas chromatography tandem 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。

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这些专利的责任。

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、中华人民共和国苏州出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：马强、余雯静、王超、肖海清、白桦、李俊芳、王烨、李文雅、李琼、沈敏。

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 *N*-亚硝基二甲基胺等 10 种挥发性亚硝胺的测定 气相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中 *N*-亚硝基二甲基胺等 10 种挥发性亚硝胺的气相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于膏霜、散粉、唇膏、水剂和香波类化妆品中 *N*-亚硝基二甲基胺等 10 种挥发性亚硝胺的测定。

本标准的检出限和定量限：*N*-亚硝基二乙基胺、*N*-亚硝基二丙基胺、*N*-亚硝基吗啉、*N*-亚硝基哌啶、*N*-亚硝基二丁基胺、*N*-亚硝基二苯基胺、*N*-亚硝基二苄基胺的检出限为 1.25 mg/kg，定量限为 2.5 mg/kg；*N*-亚硝基吡咯烷的检出限为 2.5 mg/kg，定量限为 5.0 mg/kg；*N*-亚硝基二甲基胺、*N*-亚硝基二环己基胺的检出限为 5.0 mg/kg，定量限为 10.0 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

试样经溶剂提取，固相萃取柱净化后，用气相色谱-质谱/质谱测定，外标法定量。

4 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。

4.1 甲醇：色谱纯。

4.2 二氯甲烷：色谱纯。

4.3 丙酮：色谱纯。

4.4 无水乙醇：色谱纯。

4.5 标准品：*N*-亚硝基二甲基胺等 10 种挥发性亚硝胺标准品中文名称、英文名称、结构式、CAS 号、分子式、相对分子质量参见附录 A 表 A.1，纯度不小于 99%。

4.6 10 种挥发性亚硝胺的标准储备液：准确称取每种挥发性亚硝胺标准物质(4.5)各 10 mg，精确至 0.1 mg，分别置于 100 mL 容量瓶中，用甲醇(4.1)溶解并定容至刻度，摇匀，配制成浓度分别为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存，可使用三个月。

4.7 10 种挥发性亚硝胺的混合标准储备液：分别准确移取 10 种挥发性亚硝胺标准储备液各 10 mL 于 100 mL 容量瓶中，该溶液中 10 种挥发性亚硝胺的浓度均为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱/质谱(GC-MS/MS)仪:配有电子轰击电离源。
- 5.2 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.001 g。
- 5.3 离心机:转速不低于 5 000 r/min。
- 5.4 超声波水浴。
- 5.5 固相萃取装置。
- 5.6 氮气吹干仪。
- 5.7 涡旋混合器。
- 5.8 具塞聚四氟乙烯塑料离心管:16 mL。
- 5.9 微孔滤膜:0.45 μm ,有机相。
- 5.10 固相萃取柱:基质为 N-乙炔吡咯烷酮-二乙炔基苯胺,200 mg,6 mL,或相当者。使用前依次用 6 mL 甲醇、6 mL 水活化。

6 分析步骤

6.1 样品处理

6.1.1 提取

6.1.1.1 膏霜类样品

称取 1 g(精确至 0.001 g)试样于 16 mL 具塞聚四氟乙烯塑料离心管中,加入 10 mL 甲醇-二氯甲烷混合液(8+2,体积比),超声提取 30 min,以不低于 5 000 r/min 离心 15 min。准确移取 2 mL 上清液,氮气缓慢吹至近干。加入 2 mL 30%甲醇水溶液溶解后,作为待净化液。

6.1.1.2 水剂类样品

称取 1 g(精确至 0.001 g)试样于 16 mL 具塞聚四氟乙烯塑料离心管中,加入 10 mL 丙酮,超声提取 15 min,以 5 000 r/min 离心 15 min。准确移取 2 mL 上清液,氮气缓慢吹至近干。加入 2 mL 30%甲醇水溶液溶解后,作为待净化液。

6.1.1.3 香波类样品

称取 1 g(精确至 0.001 g)试样于 16 mL 具塞聚四氟乙烯塑料离心管中,加入 10 mL 甲醇-丙酮混合液(5+5,体积比),超声提取 30 min,以 5 000 r/min 离心 15 min。准确移取 2 mL 上清液,氮气缓慢吹至近干。加入 2 mL 30%甲醇水溶液溶解后,作为待净化液。

6.1.1.4 唇膏类化妆品

称取 1 g(精确至 0.001 g)试样于 16 mL 具塞聚四氟乙烯塑料离心管中,加入 10 mL 无水乙醇-丙酮混合液(8+2,体积比),超声提取 30 min,以 5 000 r/min 离心 15 min。移取 2 mL 上清液,氮气缓慢吹至近干。加入 2 mL 30%甲醇水溶液溶解后,作为待净化液。

6.1.1.5 散粉类化妆品

称取 1 g(精确至 0.001 g)试样于 16 mL 具塞聚四氟乙烯塑料离心管中,加入 10 mL 甲醇,超声提取 30 min,以 5 000 r/min 离心 15 min。移取 2 mL 上清液,氮气缓慢吹至近干。加入 2 mL 30%甲醇

水溶液溶解后,作为待净化液。

6.1.2 净化

将 6.1.1 中的待净化液转移至固相萃取柱(5.10)中。用 3 mL 30% 甲醇水溶液洗涤,抽至近干后,用 8 mL 甲醇洗脱。整个固相萃取过程流速不超过 1 mL/min。洗脱液于 50 °C 下用氮气吹干,残留物用 1 mL 甲醇定容,涡旋混合 1 min,过微孔滤膜(5.9)后,滤液作为待测样液。

6.2 测定条件

气相色谱-质谱/质谱测定的参考条件如下:

- a) 色谱柱:6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱,30 m×0.25 mm (i. d.)×1.40 μm,或相当者;
- b) 程序升温:60 °C 保持 3 min,以 30 °C/min 的速率升温至 260 °C,保持 9 min;
- c) 进样口温度:250 °C;
- d) 色谱-质谱接口温度:250 °C;
- e) 离子源温度:180 °C;
- f) 载气:氦气,纯度≥99.999%;流速:1.0 mL/min;
- g) 进样量:1 μL;
- h) 进样方式:不分流进样,0.5 min 后开阀;
- i) 电离方式:EI;
- j) 质量扫描范围:50 amu~1 000 amu;
- k) 电离能量:70 eV;
- l) 阱电流:200 μA;
- m) 溶剂延迟:3 min;
- n) 监测方式:多反应监测(MRM),定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量参见附录 B 的表 B.1;
- o) 倍增器电压:500 V。

6.3 标准曲线的绘制

用甲醇(4.1)将 10 种挥发性亚硝胺混合标准储备液逐级稀释得到的浓度为 0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.25 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL 的混合标准工作液,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-浓度作图,得到标准曲线回归方程。

6.4 测定

按 6.2 的测定条件对待测样液进行测定,用外标法定量。待测样液中挥发性亚硝胺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两个子离子的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 1 的规定,则可判断样品中存在挥发性亚硝胺。

表 1 定性离子相对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	±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 计算结果

结果按式(1)计算,计算结果保留两位小数,计算结果应扣除空白值:

$$w = \frac{c \times V}{m \times 0.2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w ——化妆品中挥发性亚硝胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——从标准工作曲线上查出的样液中被测挥发性亚硝胺的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g);
- 0.2 ——折算系数。

8 检出限和定量限

本标准的检出限和定量限:N-亚硝基二乙基胺、N-亚硝基二丙基胺、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基二丁基胺、N-亚硝基二苯基胺、N-亚硝基二苈基胺的检出限为 1.25 mg/kg,定量限为 2.5 mg/kg;N-亚硝基吡咯烷的检出限为 2.5 mg/kg,定量限为 5.0 mg/kg;N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基二环己基胺的检出限为 5.0 mg/kg,定量限为 10.0 mg/kg。

9 回收率和精密度

在添加浓度 2.5 mg/kg~100 mg/kg 浓度范围内,回收率在 85.2%~102.3%,相对标准偏差精密
度为 3.05%~9.24%。

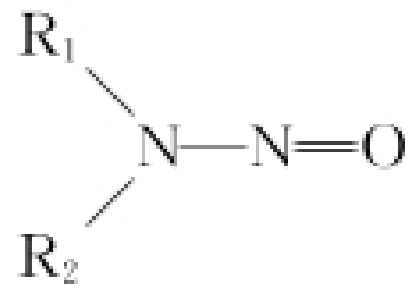
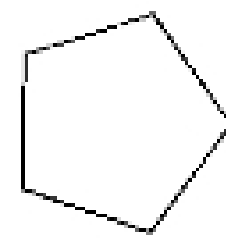
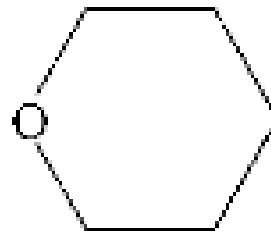
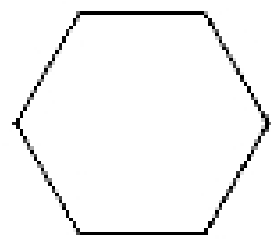
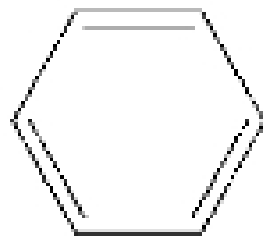
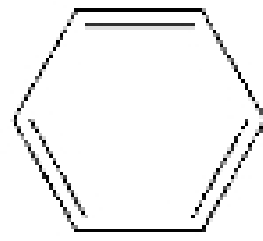
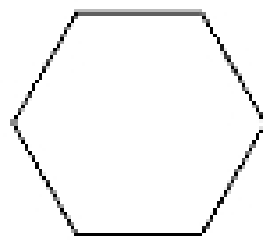
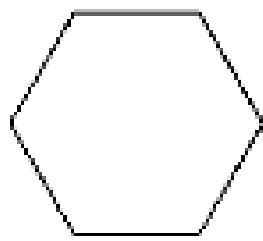
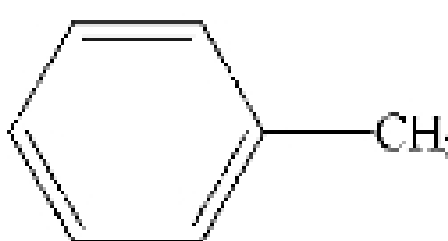
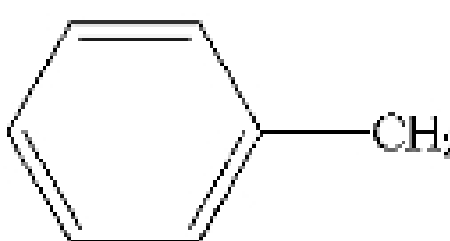
10 允许差

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)

挥发性亚硝胺的中文名称、英文名称、结构式、CAS 号、分子式、相对分子质量

表 A.1 挥发性亚硝胺的中文名称、英文名称、结构式、CAS 号、分子式、相对分子质量

中文名称	英文名称	结构式		CAS 号	分子式	相对分子质量
						
		R ₁	R ₂			
N-亚硝基二甲基胺	N-Nitrosodimethylamine	CH ₃	CH ₃	62-75-9	C ₂ H ₆ N ₂ O	74.05
N-亚硝基二乙基胺	N-Nitrosodiethylamine	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	55-18-5	C ₄ H ₁₀ N ₂ O	102.08
N-亚硝基吡咯烷	N-Nitrosopyrrolidine			930-55-2	C ₄ H ₈ N ₂ O	100.06
N-亚硝基二正丙基胺	N-Nitrosodi-n-propylamine	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	621-64-7	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	130.11
N-亚硝基吗啉	N-Nitrosomorpholine			59-89-2	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	116.06
N-亚硝基哌啶	N-Nitrosopiperidine			100-75-4	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	114.08
N-亚硝基二正丁基胺	N-Nitrosodi-n-butylamine	(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	924-16-3	C ₈ H ₁₈ N ₂ O	158.14
N-亚硝基二苯基胺	N-Nitrosodiphenylamine			86-30-6	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	198.08
N-亚硝基二环己基胺	N-Nitrosodicyclohexylamine			947-92-2	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O	210.17
N-亚硝基二苄基胺	N-Nitrosodibenzylamine			5336-53-8	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	226.11

附 录 B
(资料性附录)

挥发性亚硝胺的定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量

表 B.1 挥发性亚硝胺的定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量

中文名称	英文名称	定性离子对 (<i>m/z</i>)	定量离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞气能 量/eV	相对 丰度	允许偏 差/%
N-亚硝基二 甲基胺	N-Nitrosodimethylamine	74.0/44.1 74.0/42.0	74.0/44.1	5 5	100 6	±50
N-亚硝基二 乙基胺	N-Nitrosodiethylamine	102.0/85.0 102.0/44.0	102.0/85.0	4 10	100 3	±50
N-亚硝基二 丙基胺	N-Nitrosodi-n-propylamine	130.1/113.0 130.1/88.1	130.1/113.0	4 4	100 14	±30
N-亚硝基吗啉	N-Nitrosomorpholine	116.0/86.0 116.0/56.0	116.0/86.0	4 9	100 24	±25
N-亚硝基吡咯烷	N-Nitrosopyrrolidine	100.0/55.0 100.0/70.2	100.0/55.0	6 6	100 72	±20
N-亚硝基哌啶	N-Nitrosopiperidine	114.0/84.0 114.0/97.1	114.0/84.0	6 4	100 47	±25
N-亚硝基二 丁基胺	N-Nitrosodi-n-butylamine	116.0/98.9 158.1/98.9	116.0/98.9	5 9	100 12	±30
N-亚硝基二 苯基胺	N-Nitrosodiphenylamine	168.0/168.0 168.0/167.0	168.0/168.0	4 12	100 87	±20
N-亚硝基二 环己基胺	N-Nitrosodicyclohexylamine	210.1/193.1 210.1/83.0	210.1/193.1	4 16	100 82	±20
N-亚硝基二 苄基胺	N-Nitrosodibenzylamine	91.0/91.0 91.0/65.0	91.0/91.0	4 11	100 20	±30