



中华人民共和国国家标准

GB/T 35771—2017

化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的测定 气相色谱-质谱法

Determination of dimethyl sulfate and diethyl sulfate in cosmetics—
Gas chromatography-mass spectrometry method

2017-12-29 发布

2018-04-01 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。

本标准由全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)提出并归口。

本标准起草单位：广州质量监督检测研究院、中检华纳(北京)质量技术中心有限公司、中检联盟(北京)质检技术研究院有限公司、北京普瑞分析仪器有限公司、广东雅丽洁精细化工有限公司、欧诗漫生物股份有限公司、广州市加能轻工产品检验有限公司、广东丸美生物技术股份有限公司、广州静美化妆品科技有限公司、谱尼测试集团股份有限公司、伽蓝(集团)股份有限公司、完美(广东)日用品有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、广东越联仪器有限公司、金科伟业(中国)有限公司、无限极(中国)有限公司、广东利诚检测技术有限公司。

本标准主要起草人：刘冬虹、吴楚森、王斌、王莉、冼燕萍、吴玉銮、孟杰、李景升、吕宏喜、吕英杰、霍刚、李杰明、裴运林、聂艳峰、邓燕民、宋薇、贡辉、黄瑞娟、周立、刘佩武、刘万江、刘凤松、韦秀胆。



化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于水基类、乳液类、膏霜类、啫喱类、粉类、蜡基类和油状化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的定性和定量测定。

2 原理

试样中的硫酸二甲酯和硫酸二乙酯经溶剂提取，用气相色谱-质谱法测定；采用选择离子监测（SIM）模式扫描，以保留时间和特征选择离子的丰度比定性，外标法定量。

3 试剂和材料



- 3.1 甲醇：色谱纯。
- 3.2 四氢呋喃：分析纯。
- 3.3 乙酸乙酯：分析纯。
- 3.4 硫酸二甲酯标准物质：CAS:77-78-1，分子式： $C_2H_6O_4S$ ，纯度大于 98%。
- 3.5 硫酸二乙酯标准物质：CAS:64-67-5，分子式： $C_4H_{10}O_4S$ ，纯度大于 98%。
- 3.6 无水硫酸钠：分析纯，于 650 °C 灼烧 4 h，储存于密闭干燥器中。
- 3.7 单标标准贮备液（1 000 $\mu\text{g/mL}$ ）：分别准确称取适量标准物质（3.4）和（3.5），用甲醇（3.1）配制成质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的单标标准贮备液。于 4 °C 避光保存，有效期 1 个月。
- 3.8 混合标准中间工作液（50.0 $\mu\text{g/mL}$ ）：吸取单标标准贮备液（3.7）500.0 μL 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇（3.1）定容，混匀。于 4 °C 避光保存，有效期 10 d。
- 3.9 混合标准工作液：准确移取适量混合标准中间工作液（3.8），用甲醇（3.1）逐级稀释成质量浓度为 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、2.50 $\mu\text{g/mL}$ 、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 的系列混合标准工作液。现配现用。
- 3.10 滤膜：有机滤膜，孔径 0.22 μm 。
- 3.11 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4 仪器设备

- 4.1 气相色谱-质谱（GC-MS）仪：配有电子轰击源（EI）。
- 4.2 分析天平：感量为 0.1 mg。
- 4.3 涡旋振荡器：最高转速不低于 3 000 r/min。
- 4.4 离心机：最高转速不低于 4 000 r/min。

5 试验步骤

5.1 试样处理

5.1.1 水基类、乳液类、膏霜类和啫喱类化妆品

称取试样 0.2 g(精确至 0.001 g)于 10 mL 具塞玻璃离心管中,加入 4.0 mL 乙酸乙酯(3.3),加入 0.5 g 无水硫酸钠(3.6),涡旋振荡 2 min,2 500 r/min 离心 3 min,取清液过 0.22 μm 滤膜(3.10),待测定。

5.1.2 粉类化妆品

称取试样 0.2 g(精确至 0.001 g)于 10 mL 具塞玻璃离心管中,加入 4.0 mL 甲醇(3.1),加入 0.5 g 无水硫酸钠(3.6),涡旋振荡 2 min,2 500 r/min 离心 3 min,取清液过 0.22 μm 滤膜(3.10),待测定。

5.1.3 蜡基类化妆品

称取试样 0.1 g(精确至 0.001 g)于 10 mL 具塞玻璃离心管中,加入 0.5 mL 四氢呋喃(3.2),涡旋振荡 2 min,再加入 3.5 mL 甲醇(3.1),涡旋振荡 1 min,2 500 r/min 离心 3 min,取清液过 0.22 μm 滤膜(3.10),待测定。

5.1.4 油状化妆品

称取试样 0.5 g(精确至 0.001 g)于 10 mL 具塞玻璃离心管中,加入乙酸乙酯(3.3)定容至 5.0 mL,涡旋振荡 1 min,2 500 r/min 离心 3 min,取清液过 0.22 μm 滤膜(3.10),待测定。

5.2 测定条件

气相色谱-质谱参考条件:

- a) 色谱柱:35%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱(30 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm),或相当者;
- b) 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 载气:氦气,恒流模式,流速 1.0 mL/min;
- d) 升温程序:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$,再以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;
- e) 分流比:10:1;
- f) 进样量:1.0 μL ;
- g) 传输线温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- h) 电离方式:电子轰击电离(EI);
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- k) 扫描方式:选择离子扫描,溶剂延迟 5 min。待测化合物的保留时间、特征选择离子及丰度比参见附录 A。

5.3 定性确证

在设定的仪器条件下,分别测定系列混合标准工作液(3.9)和试样溶液(5.1)。试样溶液和标准工作液的选择离子色谱峰在相同保留时间处($\pm 0.5\%$)出现,且试样溶液的特征离子相对离子丰度与浓度相当的标准工作液的特征离子相对离子丰度的相对偏差不超过表 1 规定的范围,则可判定试样中存在硫酸二甲酯和硫酸二乙酯。硫酸二甲酯和硫酸二乙酯标准溶液的气相色谱-质谱总离子流图参见附录 B。

表 1 定性确证时特征离子相对离子丰度和允许的最大偏差

相对离子丰度 %	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的最大偏差 %	±10	±15	±20	±50

5.4 定量分析

本方法采用外标校准曲线法定量。以硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的标准溶液浓度为横坐标,各自的定量离子的峰面积为纵坐标,建立标准曲线,以试样中待测化合物的峰面积与标准曲线比较定量。

试样溶液(5.1)中待测化合物的响应值均应在标准曲线的线性范围之内,若试样溶液的浓度较高,应适当稀释后测定。

5.5 平行试验

按 5.1~5.2 对同一试样进行平行试验。

5.6 空白试验

除不加入试样外,均按 5.1~5.2 进行测定。

6 试验数据处理

试样中待测化合物的含量按式(1)进行计算:

$$w = \frac{(c - c_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000}$$

.....(1)

式中:

- w ——试样中待测化合物的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——试样溶液(5.1)中待测化合物峰面积对应的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- c₀ ——空白试样(5.6)中待测化合物的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

7 检出限和定量限

水基类、乳液类、膏霜类、啫喱类和粉类化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的检出限均为 1.5 mg/kg,定量限均为 5.0 mg/kg;蜡基类化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的检出限均为 3.0 mg/kg,定量限均为 10.0 mg/kg;油状化妆品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的检出限均为 5.0 mg/kg,定量限均为 16.0 mg/kg。

8 精密度

在重复性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 15%。

附 录 A
(资料性附录)

硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的参考保留时间、定量和定性选择离子 m/z 及丰度比

硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的参考保留时间、定性和定量选择离子 m/z 及丰度比见表 A.1。

表 A.1 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的参考保留时间、定性和定量选择离子 m/z 及丰度比

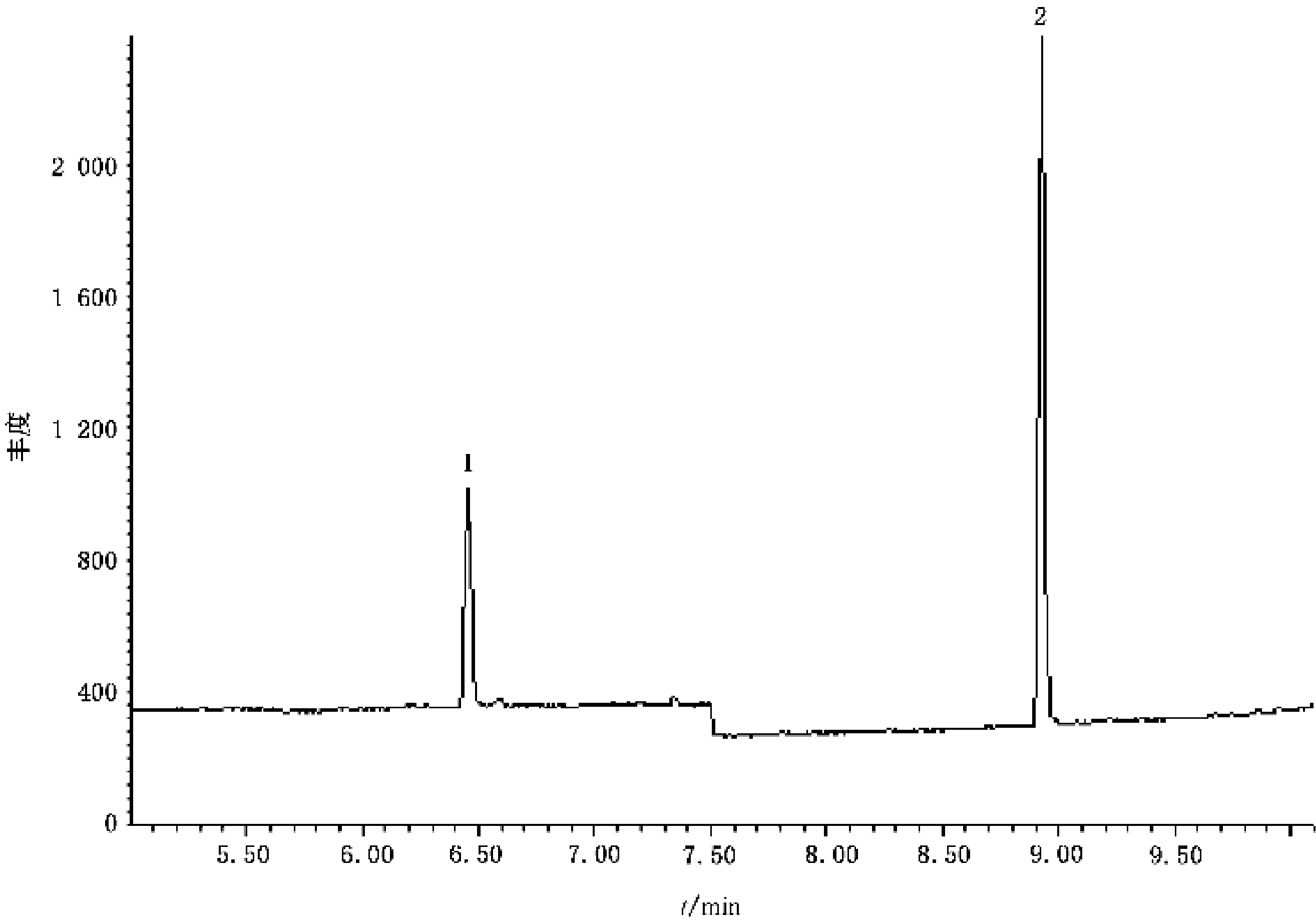
化合物名称	参考保留时间 min	特征选择离子 m/z (丰度比)	定量离子 m/z
硫酸二甲酯	6.5	95(100),97(35),66(30),125(20)	95
硫酸二乙酯	8.9	139(100),125(110),99(70),127(45)	139



附 录 B
(资料性附录)

硫酸二甲酯和硫酸二乙酯标准溶液气相色谱-质谱总离子流色谱图

图 B.1 给出了硫酸二甲酯和硫酸二乙酯标准溶液的气相色谱-质谱总离子流色谱图。



说明：
1——硫酸二甲酯；
2——硫酸二乙酯。

图 B.1 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯标准溶液的气相色谱-质谱总离子流色谱图(0.5 mg/L)