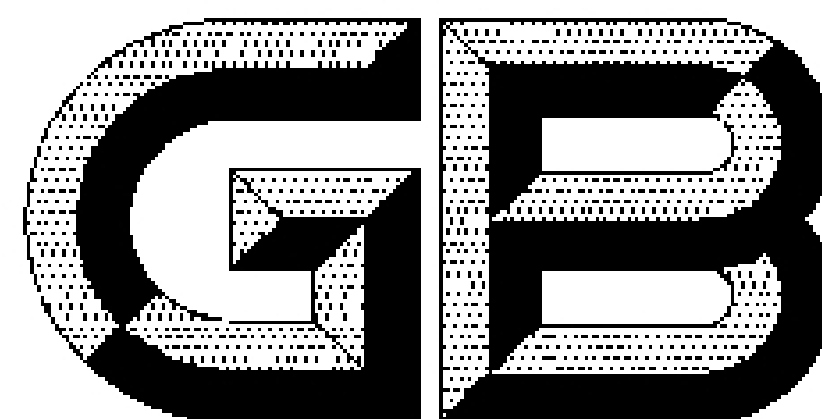




中华人民共和国国家标准

GB/T 22730—2008

牙膏中三氯甲烷的测定 气相色谱法

Determination of chloroform in toothpaste—
Gas chromatography

2008-12-31 发布

2009-08-01 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

本标准的附录 A、附录 B 均为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：王超、王星、季美琴、郝楠。



牙膏中三氯甲烷的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了牙膏中三氯甲烷的测定方法。

本标准适用于牙膏中三氯甲烷的测定。

本方法三氯甲烷的测定低限:0.50 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

3 原理

以甲醇为溶剂,超声提取、离心,溶液以顶空进样器注入配有电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪检测,外标法定量。必要时,气相色谱-质谱确证。

4 试剂和材料

除另有规定外,试剂均为分析纯。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 三氯甲烷:色谱纯。

4.3 三氯甲烷标准储备液:准确称取0.1 g(精确到0.000 1 g)三氯甲烷于100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,即得三氯甲烷浓度为1 mg/mL的标准储备液。储备液贮存在4℃冰箱中,可使用两个月。

4.4 三氯甲烷标准工作溶液:用甲醇将上述储备液(4.3)分别配成三氯甲烷浓度为0.01 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL的标准工作溶液,在4℃保存,可使用一周。

5 仪器

5.1 气相色谱仪:配备电子捕获检测器(ECD)。

5.2 气相色谱仪:配备质量选择检测器(MSD)。

5.3 分析天平:感量0.000 1 g。

5.4 超声波清洗仪。

5.5 顶空进样器。

5.6 顶空瓶:20 mL。

6 测定

6.1 样品处理

称取待测牙膏1.0 g(精确到0.001 g),置于顶空瓶中,准确加入甲醇9.0 mL,密封后轻轻摇匀,置

于顶空进样器中,在 50 ℃下平衡 10 min。取气液平衡后的上部气体 1.0 mL,进入气相色谱和气相色谱-质谱测定。

6.2 测定步骤

6.2.1 顶空进样器条件

气化室温度:50 ℃;定量管温度:70 ℃;传输线温度:110 ℃;
气液平衡时间:10 min;进样时间:1 min;振荡情况:振荡 5 min。

6.2.2 气相色谱-质谱(GC/MSD)条件

- a) 色谱柱:HP-5 毛细管柱[30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm]或与之相当者;
- b) 色谱柱温度:起始温度 35 ℃,保持 4 min 后以 50 ℃/min 的速度升温到 200 ℃保持 1 min;
- c) 进样口温度:200 ℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.999%,流量 1.0 mL/min;
- f) 电离方式:EI;
- g) 电离能量:70 eV;
- h) 测定方式:选择离子监测方式(SIM);
- i) 进样方式:分流进样,分流比为 5:1;
- j) 进样量:1.0 mL;
- k) 选择监测离子:

监测离子(m/z)	离子比/(%)	允许相对偏差/(%)
83	100	
85	65	±20
47	20	±25
87	11	±30

6.2.3 气相色谱(GC/ECD)条件

- a) HP-5 毛细管柱[30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm,5% phenyl methyl-siloxane]或与之相当者;
- b) 升温程序:起始温度 35 ℃,保持 4 min 后以 50 ℃/min 的速度升温到 200 ℃保持 1 min;
- c) 进样口温度:200 ℃;
- d) 检测器温度:250 ℃;
- e) 载气:N₂(纯度为 99.999%),流量 1.0 mL/min;
- f) 尾吹气:N₂,流量 30 mL/min;
- g) 进样方式:分流进样,分流比 5:1;
- h) 进样量:1.0 mL。

6.2.4 定性测定

用气相色谱-质谱仪对样品进行定性测定。进行样品测定时,如果检出三氯甲烷的色谱峰的保留时间与标准品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择的离子均出现,并且所选择的离子比与标准品的离子比相一致,则可确认样品中存在三氯甲烷。

6.2.5 定量测定

用气相色谱电子捕获检测器对样品进行定量测定。用配制的标准工作溶液(4.4)按浓度由稀至浓依次进样测定,绘制峰面积对标准溶液浓度的五点标准工作曲线。用标准曲线对样品进行定量,样品溶液中三氯甲烷的响应值均应在标准工作曲线范围内。在上述色谱条件(6.2.3)下,三氯甲烷的参考保留时间为 3.0 min。三氯甲烷标准的气相色谱图和总离子流图及质谱图见附录 A 中的图 A.1、图 A.2 和图 A.3。三氯甲烷的添加浓度及其平均回收率的试验数据参见附录 B。



6.3 平行试验

按以上步骤,对同一试样进行平行试验测定。

6.4 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

7 结果计算

结果按式(1)计算(计算结果应扣除空白值)。

$$\omega = \frac{c_i \times V_i}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω ——样品中三氯甲烷的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——标准曲线查得的三氯甲烷的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

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)。

8 精密度

本标准的精密度数据是按照 GB/T 6379.2 的规定确定的,其重复性和再现性的值是以 95% 的可信度来计算。

8.1 重复性

在重复性条件下,牙膏中三氯甲烷的含量在 0.5 mg/kg~10 mg/kg 范围内,获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限 r ,本标准的重复性限按式(2)计算。

$$r = 0.033\omega + 0.0106 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω ——三氯甲烷测定值的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg)。

如果差值超过重复性限,应舍弃试验结果并重新完成两次单个试验的测定。

8.2 再现性

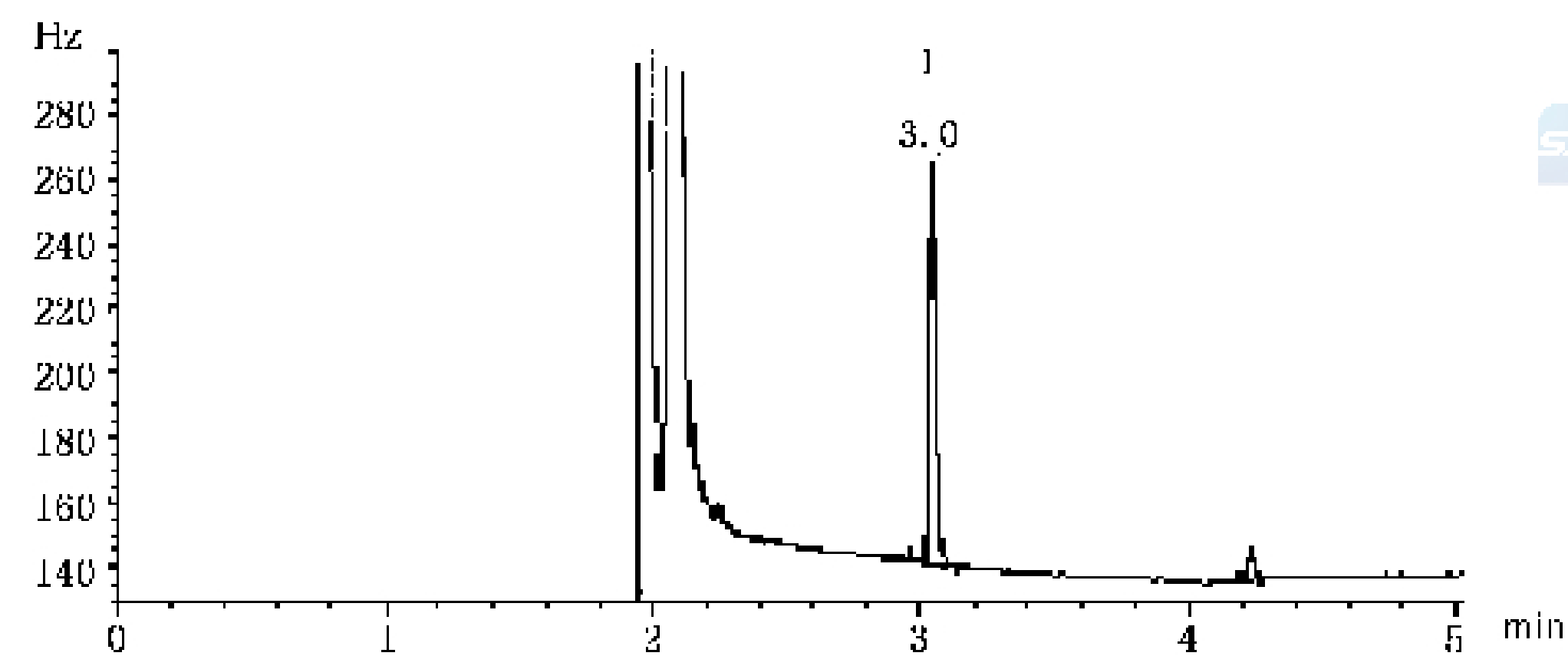
在再现性条件下,牙膏中三氯甲烷的含量在 0.5 mg/kg~10 mg/kg 范围内,获得的两次独立测试结果差值不超过再现性限 R ,本标准的再现性限按式(3)计算。

$$\lg R = 0.957 \lg \omega - 1.188 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

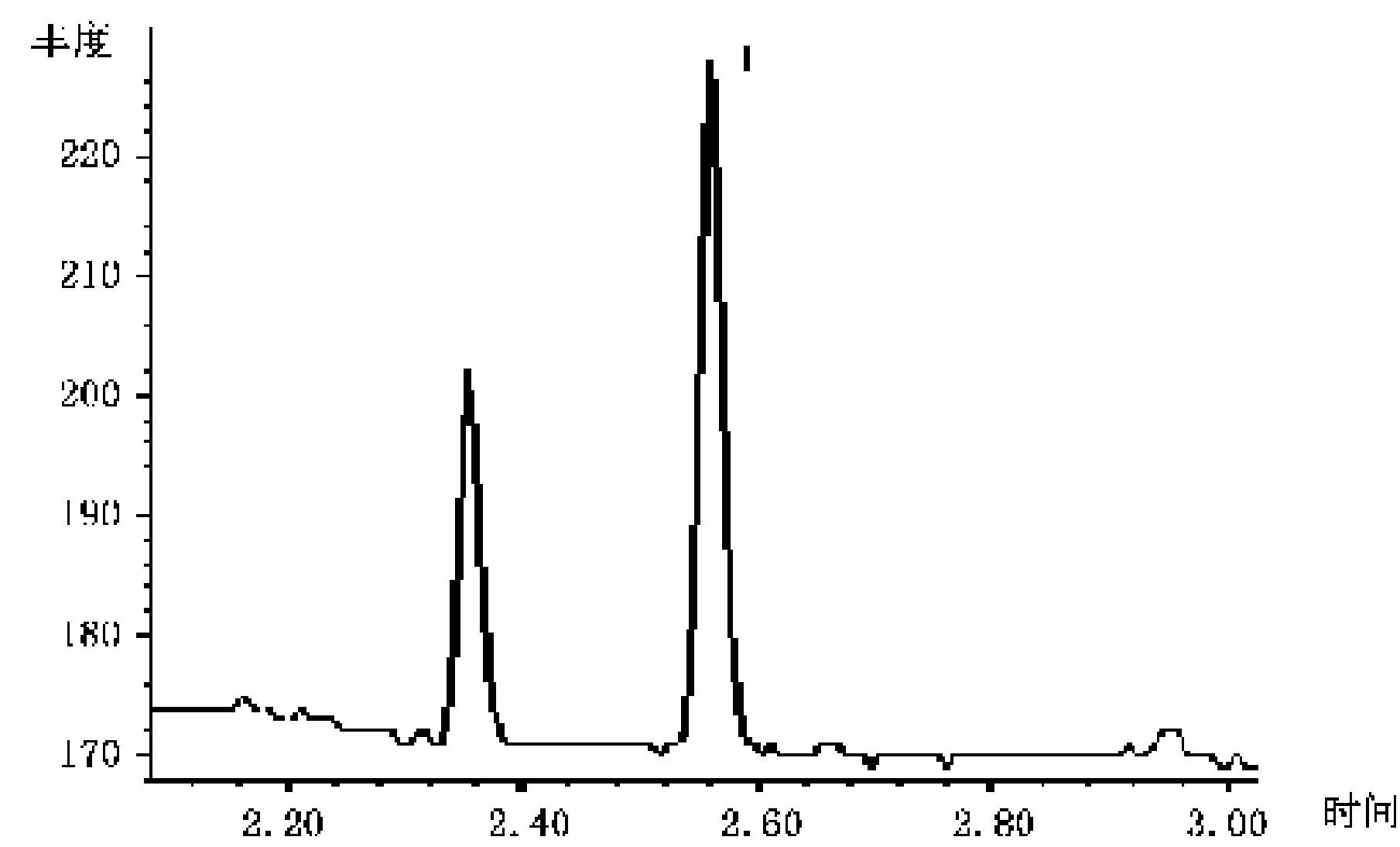
ω ——三氯甲烷测定值的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg)。

附录 A
(资料性附录)
三氯甲烷标准的色谱与质谱图



1——三氯甲烷(3.0 min)。

图 A.1 三氯甲烷标准的气相色谱图



1——三氯甲烷(2.5 min)。

图 A.2 三氯甲烷标准的 GC/MS 总离子流图

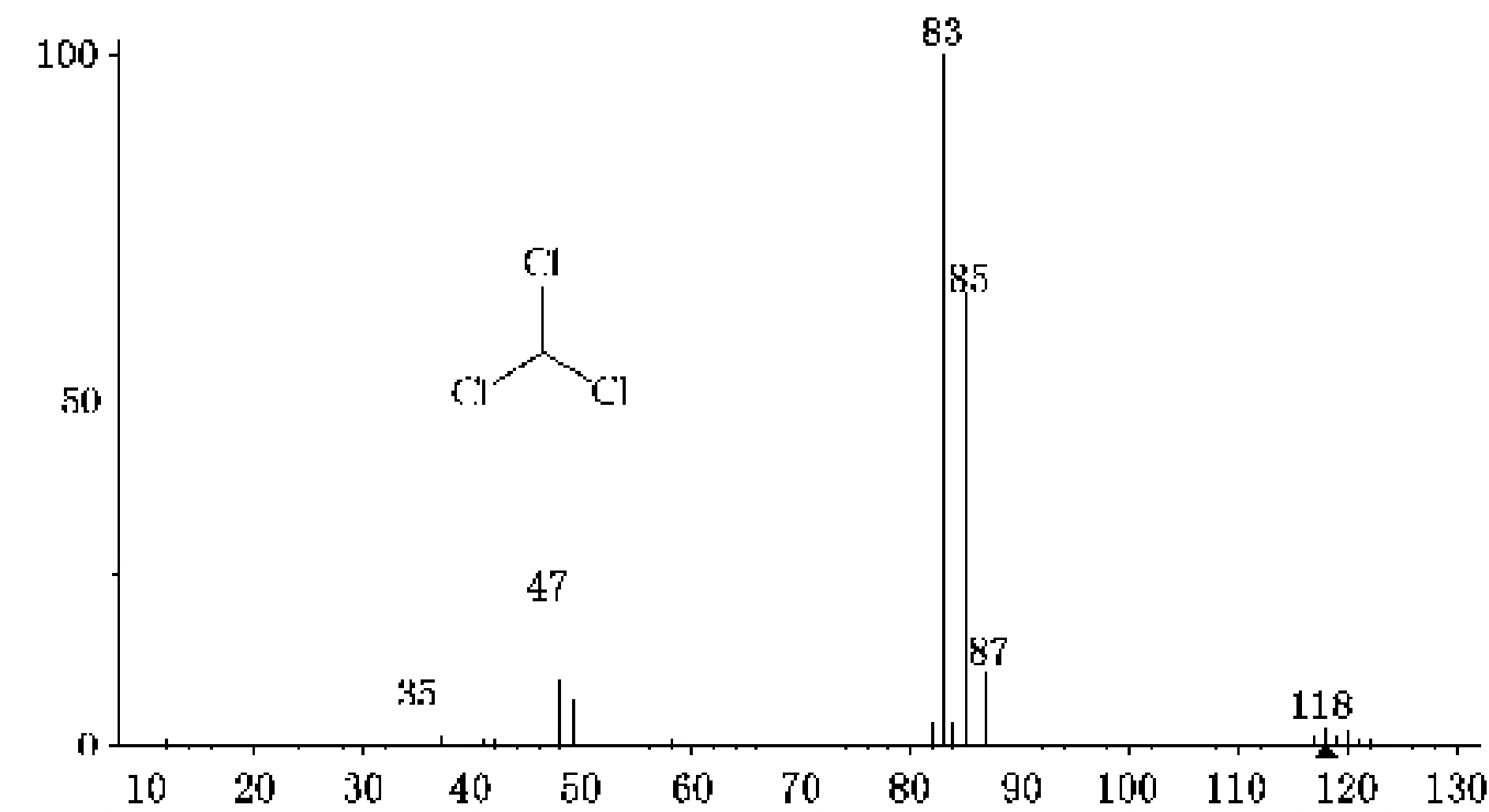


图 A.3 三氯甲烷标准的质谱图

附 录 B
(资料性附录)
回 收 率

牙膏中三氯甲烷添加浓度及平均回收率的试验数据:

在添加量为 0.5 mg/kg 时,回收率为 87%;

在添加量为 1.0 mg/kg 时,回收率为 93%;

在添加量为 5.0 mg/kg 时,回收率为 92%;

在添加量为 10 mg/kg 时,回收率为 96%。
