



中华人民共和国国家标准

GB/T 29677—2013

化妆品中硝甲烷的测定 气相色谱-质谱法

Determination of nitromethane in cosmetics—
Gas chromatography-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。

本标准主要起草人：李新实、王超、刘茜、马强、杨海峰、王宏伟、李海玉、杨美红、武晓剑、康薇。



化妆品中硝甲烷的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中硝甲烷的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于水剂、散粉、香波、喷雾、唇膏类化妆品中硝甲烷的测定。

本标准对于硝甲烷的检出限为 0.1 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg。

2 原理

试样经溶剂提取,离心过滤后,经固相萃取柱净化,用气相色谱-质谱法测定,外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯。

3.1 二氯甲烷:色谱纯。

3.2 甲醇:色谱纯。

3.3 无水乙醇:色谱纯。

3.4 硝甲烷标准物质:分子式 CH_3NO_2 ,CAS 号 75-52-5,纯度不小于 99%,结构式参见附录 A 的图 A.1。

3.5 无水硫酸钠:经 650 °C 灼烧 4 h 后置于干燥器中。

3.6 硝甲烷标准储备溶液:准确称取适量硝甲烷标准物质(精确至 0.000 1 g),以二氯甲烷(3.1)配制成浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液,于 4 °C 避光保存,可使用三个月。

3.7 15%甲醇-85%二氯甲烷混合溶液:准确量取 15 mL 甲醇和 85 mL 二氯甲烷,混匀后备用。

3.8 80%甲醇-20%二氯甲烷混合溶液:准确量取 80 mL 甲醇和 20 mL 二氯甲烷,混匀后备用。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱(GC-MS)仪:配有电子轰击离子源(EI)。

4.2 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.001 g。

4.3 离心机:转速不低于 5 000 r/min。

4.4 超声波水浴。

4.5 固相萃取装置。

4.6 氮吹仪。

4.7 旋转蒸发仪。

4.8 鸡心瓶:50 mL。

4.9 具塞锥形瓶:50 mL。

4.10 具塞聚四氟乙烯塑料离心管:50 mL。

- 4.11 微孔滤膜:0.45 μm ,有机相。
- 4.12 固相萃取柱:基质为硅胶,500 mg,6 mL,或相当者。使用前依次用 5 mL 甲醇、5 mL 二氯甲烷活化。

5 分析步骤

5.1 样品处理

5.1.1 水剂、散粉、香波、喷雾类样品

称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样于 50 mL 具塞锥形瓶(4.9)中,加 20 mL 甲醇(3.2),超声提取 20 min,将上述提取液转移至离心管(4.10)中以不低于 5 000 r/min 离心 15 min,取上清液,用旋转蒸发仪(4.7)浓缩至近干,再以 2 $\times$ 1 mL 二氯甲烷(3.1)冲洗鸡心瓶,合并冲洗液作为待净化液。

5.1.2 唇膏类样品

称取 0.5 g(精确至 0.001 g)试样于 50 mL 具塞锥形瓶(4.9)中,加 20 mL 无水乙醇(3.3),超声提取 20 min,将上述提取液转移至离心管(4.10)中以不低于 5 000 r/min 离心 15 min,取上清液,用旋转蒸发仪(4.7)浓缩至近干,再以 2 $\times$ 1 mL 二氯甲烷(3.1)冲洗鸡心瓶,合并冲洗液作为待净化液。

5.1.3 净化

将 5.1.1 或 5.1.2 中的待净化液转移至固相萃取柱(4.12),用 1 mL 15%甲醇-85%二氯甲烷混合溶液(3.7)淋洗,抽至近干后,用 3 mL 80%甲醇-20%二氯甲烷混合溶液(3.8)洗脱。收集洗脱液,加入无水硫酸钠(3.5)脱水,氮气吹干至 1 mL,过微孔滤膜(4.11),滤液作为待测样液。

5.2 测定条件

气相色谱-质谱测定的参考条件如下:

- a) 色谱柱:HP-INNOWax 石英毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm(i. d.) $\times$ 0.25 μm ,或相当者;
- b) 载气:氦气,纯度 $\geq$ 99.999%;流速:1.0 mL/min;
- c) 程序升温:35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,最后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 传输线温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样口温度:200 $^{\circ}\text{C}$;
- f) 进样方式:分流进样,分流比:5:1;
- g) 进样量:1 μL ;
- h) 电离方式:电子轰击电离(EI);
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 扫描方式:选择离子扫描,特征选择离子及丰度比见表 1。

表 1 特征选择离子及丰度比

待测物名称	分子式	CAS 号	特征选择离子及丰度比
硝甲烷	CH ₃ NO ₂	75-52-5	30(100)、46(37)、61(57)
注:定量离子 30,定性离子 46、61。			

5.3 标准曲线的绘制

用二氯甲烷(3.1)将硝甲烷标准储备溶液(3.6)逐级稀释得到的浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液,按 5.2 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。

硝甲烷标准品的选择离子色谱图参见图 A.2。

5.4 测定

按 5.2 的测定条件对待测样液进行测定,用外标法定量。待测样液中硝甲烷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 $\pm 2.5\%$ 之内);样品中目标化合物的离子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 2 的规定,则可判断样品中存在硝甲烷。

表 2 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	$>50\%$	$>20\%$ 且 $\leq 50\%$	$>10\%$ 且 $\leq 20\%$	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

5.5 空白试验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

6 结果计算

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:

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

式中:

w ——试样中硝甲烷的含量,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硝甲烷的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

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)。

7 检出限和定量限



硝甲烷的检出限为 0.1 mg/kg ,定量限为 0.2 mg/kg 。

8 回收率和精密度

在添加浓度 0.2 mg/kg ~3 000 mg/kg 的范围内,回收率在 83.0%~96.4%之间,相对标准偏差为

1.3%~3.8%。

9 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)
硝甲烷标准品的结构式和选择离子色谱图

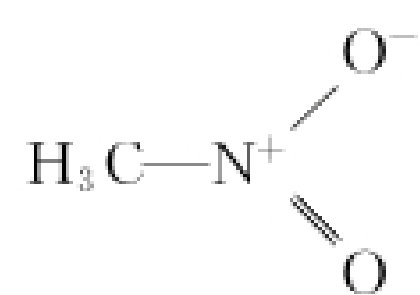


图 A.1 硝甲烷标准品的结构式

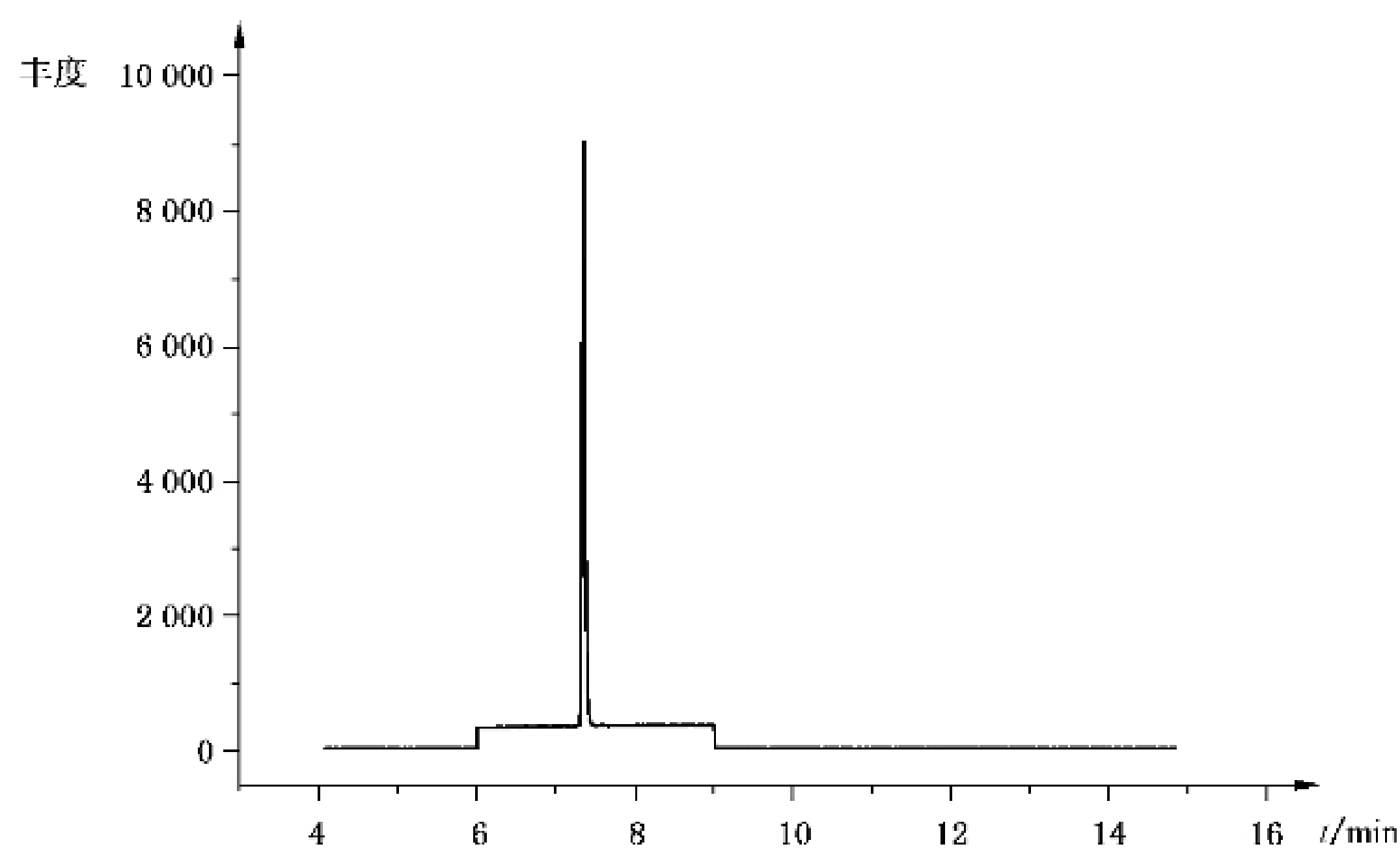


图 A.2 硝甲烷标准品的选择离子色谱图

