



中华人民共和国国家标准

GB/T 33308—2016

化妆品中游离甲醇的测定 气相色谱法

Determination of free methanol in cosmetics—Gas chromatography

2016-12-13 发布

2017-07-01 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：李晶瑞、郭项雨、马强、张庆、白桦、李文涛、王超。



化妆品中游离甲醇的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中游离甲醇的气相色谱测定方法。

本标准适用于膏霜类、水剂类、香波类、发胶类化妆品中游离甲醇的测定。

本标准对于甲醇的检出限为 6.0 mg/kg,定量限为 20.0 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

试样经预处理(直接稀释或水浴蒸馏)后,以气相色谱法进行测定,外标法定量,气相色谱-质谱法确认。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的实验用水。

4.1 乙醇:色谱纯,使用前确认不含甲醇。

4.2 氯化钠。

4.3 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=75\%$]:取乙醇(4.1)75 mL,用水稀释至 100 mL。

4.4 甲醇标准品。

4.5 甲醇标准储备液:取适量甲醇标准品(4.4)(精确至 0.000 1 g),用 75%乙醇(4.3)配制成含甲醇 10 g/L 的标准储备液。现用现配。

4.6 甲醇标准工作溶液:用 75%乙醇(4.3)将甲醇标准储备液(4.5)配制成浓度为 0.002 g/L、0.005 g/L、0.01 g/L、0.02 g/L、0.05 g/L、0.10 g/L、0.20 g/L 甲醇标准工作溶液。现用现配。

4.7 消泡剂:乳化硅油。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱(GC)仪:配有氢火焰离子化检测器(FID)。

5.2 气相色谱-质谱(GC-MS)仪:配有电子轰击离子源(EI)。

5.3 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.001 g。

5.4 全磨口水浴蒸馏装置。

5.5 恒温水浴:温度范围 25℃~100℃,控温精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

5.6 注射器:5 μL 、10 μL 、1 mL。



6 分析步骤

6.1 制样

不含推进剂的化妆品直接取样。含推进剂的样品(如发胶)按以下方法取样:取一定量 75%乙醇(4.3)于蒸馏瓶中,在样品(发胶)瓶的喷嘴装上注射器针头,连接聚四氟乙烯细管,将此管另一端插入到乙醇液面下,缓缓按压喷嘴,使样品(发胶)从针头流出经聚四氟乙烯细管流入到乙醇溶液中。如难以压出样品,可将样品置于冰箱冷却后,再挤压取样。用减差法计算取样量。

6.2 提取

6.2.1 直接法(本法只适用于非发胶类、低粘度的化妆品):取样品约 1.0 g(精确至 0.001 g)用 75%乙醇(4.3)稀释至 10 mL 测定(必要时过滤)。

6.2.2 蒸馏法(本法适用于各类化妆品):取样品约 10 g(精确至 0.001 g)于蒸馏瓶中,加水 50 mL,氯化钠(4.2)2.0 g(精确至 0.001 g),消泡剂(4.7)1 滴和乙醇(4.1)30 mL,在沸水浴中蒸馏,收集蒸馏液至不再蒸出,用乙醇(4.1)定容至 50 mL,作为样品溶液。

6.3 测定条件

气相色谱测定的参考条件如下:

- a) 色谱柱:DB-624 石英毛细管柱,30 m × 0.25 mm (内径) × 1.4 μm,或相当者;
- b) 流速:1.0 mL/min;
- c) 进样量:1 μL;
- d) 进样方式:分流进样,分流比:20 : 1;
- e) 色谱柱温度:初始温度 75 °C,保持 8 min,以 20 °C/min 升温至 175 °C,保持 5 min;
- f) 进样口温度:200 °C;
- g) 检测器温度:250 °C;
- h) 氦气流速:30 mL/min;
- i) 氢气流速:30 mL/min;
- j) 空气流速:300 mL/min。

6.4 标准曲线的绘制

6.4.1 适用于按 6.2.1 预处理的样品:分别取甲醇标准工作溶液(4.6),供气相色谱测定。按 6.3 的测定条件浓度由低到高进样测定,以峰面积-浓度(g/L)作图,得到标准曲线回归方程。

6.4.2 适用于按 6.2.2 预处理的样品:分别取甲醇标准工作溶液(4.6)10 mL 按照 6.2.2 处理步骤进行蒸馏操作,得到标准工作溶液,供气相色谱测定。按 6.3 的测定条件浓度由低到高进样测定,以峰面积-浓度(g/L)作图,得到标准曲线回归方程。

甲醇标准样品色谱图参见图 A.1。

6.5 测定

依次取待测样品溶液 1 μL 注入气相色谱仪,记下各次色谱峰面积。根据峰面积-浓度(g/L)曲线,求得样品溶液中甲醇含量。对于用气相色谱法检出阳性的样品,参见附录 B 的气相色谱-质谱法进行确认。

6.6 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 结果计算

样品中甲醇的含量按式(1)计算:

$$\omega(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\rho \times V \times 1\,000}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$\omega(\text{CH}_3\text{OH})$ ——样品中甲醇的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——测试溶液中甲醇的质量浓度,单位为克每升(g/L);

V ——样品定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品取样量,单位为克(g)。

计算结果保留小数点后一位有效数字。

8 回收率

在添加浓度 20.0 mg/kg~2 000.0 mg/kg 范围内,回收率为 85.0%~113.1%,相对标准偏差为 1.77%~7.39%。

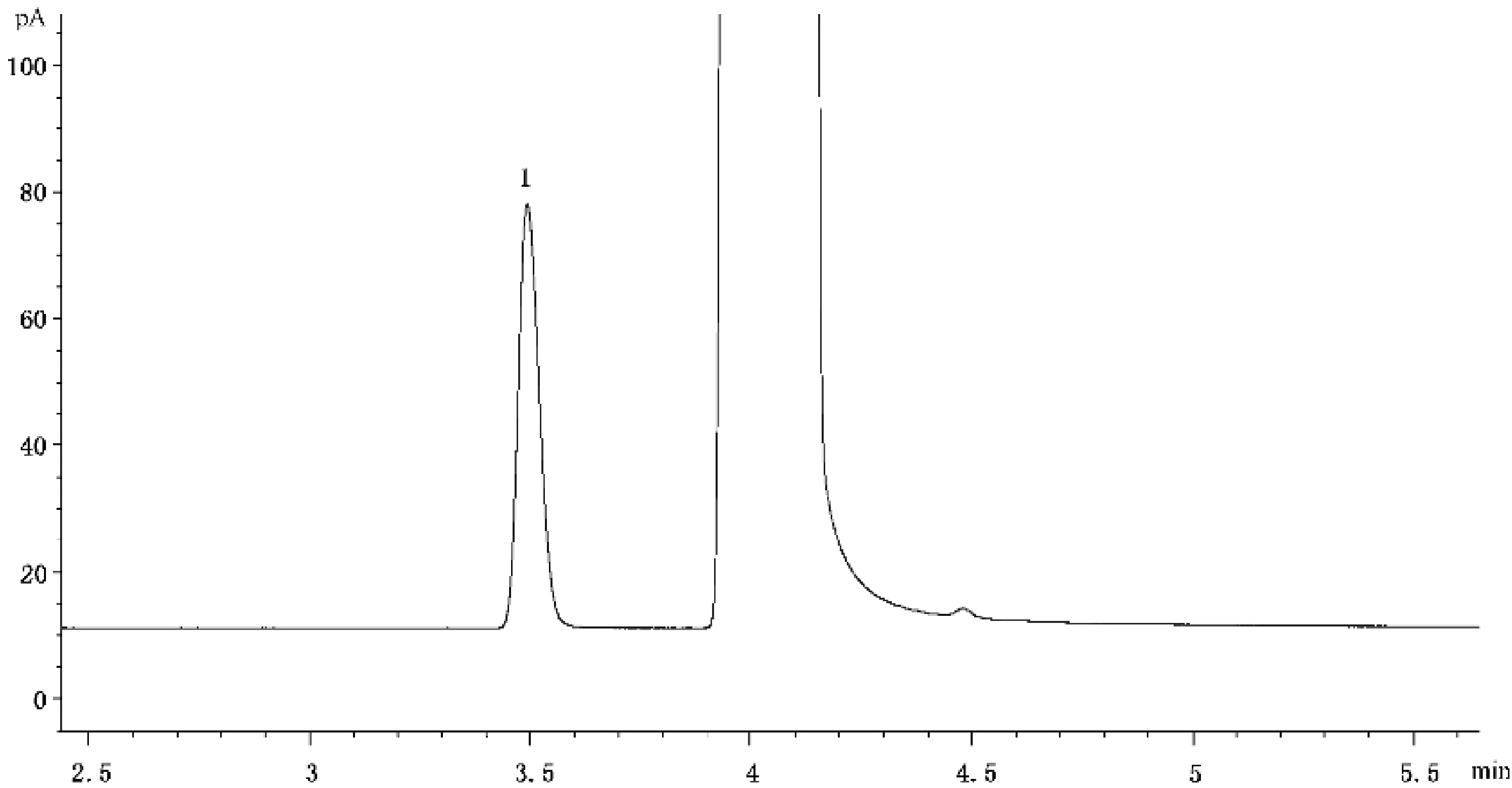
9 允许差



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)
甲醇标准溶液的气相色谱图

甲醇标准溶液的气相色谱图见图 A.1。



说明：
1——甲醇(浓度为 0.10 g/L)。

图 A.1 甲醇标准溶液的气相色谱图

附录 B
(资料性附录)
气相色谱-质谱法

B.1 气相色谱-质谱条件

气象色谱-质谱测定的参考条件如下：

- a) 色谱柱:DB-624 石英毛细管柱,30 m × 0.25 mm (内径)×1.4 μm,或相当者;
- b) 色谱柱温度:初始温度 40 ℃,保持 8 min,以 20 ℃/min 升温至 175 ℃,保持 5 min;
- c) 进样口温度:200 ℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:280 ℃;
- e) 离子源温度:230 ℃;
- f) 载气:氦气,纯度不小于 99.999 %;
- g) 流速:1.0 mL/min;
- h) 进样量:1 μL;
- i) 进样方式:分流进样,分流比:5 : 1;
- j) 电离方式:EI;
- k) 电离能量:70 eV;
- l) 扫描方式:全扫描,扫描范围: m/z 20~150。

B.2 确认结果的判断

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 B.1 的规定,则可判断样品中存在甲醇。甲醇的特征选择离子及丰度比参见表 B.2。

表 B.1 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50 %	>20 %且≤50 %	>10 %且≤20 %	≤10 %
允许的相对偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±50 %

表 B.2 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
甲醇	CH ₃ OH	67-56-1	31 (100)、32 (74)、29 (45)