

中华人民共和国国家标准

化妆品卫生化学标准检验方法 铅

Standard methods of hygienic test for cosmetics
Lead

UDC 668.58 : 543
.062

GB 7917.3—87

1 火焰原子吸收分光光度法

本方法适用于化妆品中铅的测定。本方法样品最低检测浓度为 4ppm。

1.1 方法提要

样品经预处理,使铅以离子状态存在于试液中,试液中铅离子被原子化后,基态原子吸收来自铅空心阴极灯发出的共振线,其吸收量与样品中铅含量成正比。在其他条件不变的情况下,根据测量被吸收后的谱线强度,与标准系列比较,进行定量。

1.2 样品采集

同 GB 7917.1—87《化妆品卫生化学标准检验方法 汞》第 2 章。

1.3 试剂

1.3.1 去离子水或同等纯度的水:将一次蒸馏水经离子交换净水器净水,贮存于全玻璃瓶或聚乙烯瓶中。

注:所有试剂配制及分析步骤中所用的水均为水。

1.3.2 硝酸(密度 1.42g/ml):优级纯。

1.3.3 高氯酸(70%~72%):优级纯。

1.3.4 过氧化氢(30%):优级纯。

1.3.5 硝酸(1+1)。

1.3.6 混合酸:硝酸(1.3.2)和高氯酸(1.3.3)按(3+1)混合。

1.3.7 铅标准溶液

1.3.7.1 称取纯度为 99.99%的金属铅 1.000g,加入 20ml(1+1)硝酸(1.3.5),加热使溶解,转移到 1000ml 容量瓶中,用水稀释至刻度。此标准溶液 1ml 相当于 1.00mg 铅。

1.3.7.2 移取铅标准液(1.3.7.1)10.0ml 至 100ml 容量瓶中,加 2ml(1+1)硝酸(1.3.5),用水稀释至刻度,此溶液 1ml 相当于 100μg 铅。

1.3.7.3 移取铅标准液(1.3.7.2)10.0ml 至 100ml 容量瓶中,加 2ml(1+1)硝酸,用水稀释至刻度,此溶液 1ml 相当于 10.0μg 铅。

1.3.8 MIBK(甲基异丁基酮):分析纯。

1.3.9 盐酸(7N):取 30ml 盐酸(密度 1.19g/ml),加水至 50ml。

1.3.10 BTB(溴麝香草酚蓝)(0.1%):称取 100mg BTB,溶于 50ml 95%乙醇溶液,加水至 100ml。

1.3.11 柠檬酸铵(25%):必要时用 DDTC(1.3.14)和 MIBK(1.3.8)萃取除铅。

1.3.12 氢氧化铵(1+1):优级纯。

1.3.13 硫酸铵(40%):必要时,以 DDTC(1.3.14)和 MIBK(1.3.8)萃取除铅。

1.3.14 DDTC(二乙氨基二硫代甲酸钠)(2%)。

1.3.15 APDC(吡咯烷二硫代甲酸铵)(2%)。

1.3.16 柠檬酸(20%):必要时用 APDC(1.3.15)和 MIBK(1.3.8)萃取除铅。

1.4 仪器

1.4.1 原子吸收分光光度计及其配件。

1.4.2 离心机。

1.4.3 硬质玻璃消解管或小型定氮消解瓶。

1.4.4 比色管:10ml 及 25ml。

1.4.5 分液漏斗:100ml。

1.4.6 瓷坩埚:50ml。

1.4.7 箱形电炉。

1.5 分析步骤

1.5.1 样品预处理

1.5.1.1 湿式消解法

称取约 1.00~2.00g 试样置于消化管中。同时做试剂空白。

含有乙醇等有机溶剂的化妆品,先在水浴或电热板上将有机溶剂挥发。若为膏霜型样品,可预先在水浴中加热使瓶颈上样品熔化流入消化管底部。

加入数粒玻璃珠,然后加入 10ml 硝酸(1.3.2),由低温至高温加热消解,当消解液体积减少到 2~3ml,移去热源,冷却。然后加入 2~5ml 高氯酸①,继续加热消解,不时缓缓摇动使均匀,消解至冒白烟,消解液呈淡黄色或无色溶液。浓缩消解液至 1ml 左右。

冷至室温后定量转移至 10ml(如为粉类样品,则至 25ml)具塞比色管中,以去离子水定容至刻度。如样液混浊,离心沉淀后,可取上清液进行测定。

1.5.1.2 干湿消解法

称取约 1.00~2.00g 试样,置于瓷坩埚中,在小火上缓缓加热直至炭化。移入箱形电炉中,500℃下灰化 6h 左右,冷却取出。

向瓷坩埚加入混合酸(1.3.6)约 2~3ml,同时作试剂空白。小心加热消解,直至冒白烟,但不得干涸。若有残存炭粒,应补加 2~3ml 混合酸,反复消解,直至样液为无色或微黄色。微火浓缩至近干。然后,定量转移至 10ml 刻度试管(如为粉类,则至 25ml 刻度试管)中,用水定容至刻度。必要时离心沉淀。

1.5.1.3 浸提法(本方法不适用于含蜡质样品)

称取约 1.00g 试样,置于比色管(1.4.4)中。同时做试剂空白。

样品中如含有乙醇等有机溶液,先在水浴中挥发,但不得干涸。加 2ml 硝酸②(1.3.2)、5ml 过氧化氢(1.3.4),摇匀,于沸水浴中加热 2h。冷却后加水定容至 10ml(如为粉类样品,则定容至 25ml)。如样品混浊,离心沉淀后,取上清液备用。

① 如使用不当,高氯酸有爆炸危险。

安全使用高氯酸,应注意以下几点:

1) 洒溅出的高氯酸要立即用水冲洗。

2) 通风橱、导气管和其他排除高氯酸蒸气的装置,应由化学惰性物质制成,并在消化完成后,用水冲洗擦净。排气系统应安装在安全的位置。

3) 避免在使用高氯酸消化的通风橱中使用有机物或其他产烟物质。

4) 应使用护目镜、防护板及其他个人防护设备。用聚氯乙烯手套,不能用橡胶手套。

5) 用高氯酸湿法氧化,除非另有说明,应将样品首先用硝酸破坏易氧化的有机物,并注意避免烧干。

6) 高氯酸在浓度为 72%(恒沸混合物,沸点 203℃)时,是稳定的。如果高氯酸被脱水(如与强脱水剂接触),形成无水高氯酸等,其稳定性十分显著的下降,此时遇热、撞击或遇有机物、还原剂(如纸、木头或橡皮)就会发生爆炸。

② 样品中含有碳酸钙等碳酸盐类的粉剂,在加酸时应缓慢加入,以防二氧化碳气体产生过于猛烈。

1.5.2 测定

1.5.2.1 移取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00ml 铅标准溶液(1.3.7.3),分别置于数支 10ml 比色管中,加水至刻度。按仪器规定的程序,分别测定标准、空白和样品溶液。但如样品溶液含有大量离子如铁、铋、铝、钙等干扰测定时,应预先按 1.5.2.2 进行萃取处理。

绘制浓度-吸光度曲线,计算样品含量。

1.5.2.2 样品如含有大量铁离子,按 1.5.2.3 进行萃取。如含有大量铋等离子干扰,按 1.5.2.4 进行萃取。如含有大量铝、钙等离子,按 1.5.2.5 进行萃取。

1.5.2.3 将标准、空白和样品溶液转移至蒸发皿中,在水浴上蒸发至干。加入 10ml 7N 盐酸(1.3.9)溶解残渣,用等量的 MIBK(1.3.8)萃取二次,再用 5ml 7N 盐酸洗 MIBK 层,合并盐酸溶液,必要时赶酸,定容,进行直接测定或按 1.5.2.4 或 1.5.2.5 再次萃取,以除去其他干扰离子。

1.5.2.4 将标准、空白或样品溶液转移至 100ml 分液漏斗中,加 2ml 柠檬酸铵(1.3.11)、1 滴 BTB 指示剂(1.3.10),用氢氧化铵(1.3.12)调溶液为绿色,加 2ml 硫酸铵(1.3.13),加水到 30ml,加 2ml DDTc(1.3.14),混匀。放置数分钟,加 10ml MIBK(1.3.8),振摇 3min,静置分层,取 MIBK 层进行测定。

1.5.2.5 将标准试剂空白和样品溶液转移至 100ml 分液漏斗。加 2ml 柠檬酸(1.3.16),用(1+1)氢氧化铵(1.3.12)调 pH 至 2.5~3.0,加水至 30ml,加 2ml 2%APDC(1.3.15),混合,放置 3min,静置片刻,加入 10ml MIBK 振摇萃取 3min,将有机相转移至离心管中,于 3000r/min,离心 5min。取 MIBK 层溶液进行测定。

1.6 分析结果的计算

按式(1)计算铅浓度:

$$\text{Pb(ppm)} = \frac{(A - B) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: A ——从标准曲线查得样品溶液铅浓度, $\mu\text{g/ml}$;

B ——从标准曲线查得试剂空白铅浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V ——样液总体积, ml;

m ——样品质量, g。

2 双硫腙萃取分光光度法

本方法适用于化妆品中铅的测定。本方法最低检出量为 $1.0\mu\text{g}$ 铅,若取 1g 样品测定,则最低检出浓度为 1ppm。

2.1 方法提要

样品经预处理后,在弱碱性下样液中的铅与双硫腙作用生成红色螯合物,用氯仿提取,比色定量。有大量锡存在下干扰测定。本方法不适用于含有氧化钛及铋化合物的试样。

2.2 样品采集

见 GB 7917.1—87《化妆品卫生化学标准检验方法 汞》第 2 章。

2.3 试剂

2.3.1 去离子水或同等纯度的水:同 1.3.1。

2.3.2 氨水(1+1):优级纯。

2.3.3 盐酸(1+1):优级纯。

2.3.4 酚红指示液:0.1%乙醇溶液。

2.3.5 20%盐酸羟胺溶液:取盐酸羟胺 20g,加 50ml 水溶液,加 2 滴酚红指示液,加(1+1)氨水(2.3.2)调至 pH8.5~9.0,用双硫腙氯仿溶液(2.3.10)提取,直至氯仿层绿色不变,再用氯仿(2.3.8)洗水层两次。此水层以(1+1)盐酸(2.3.2)调至酸性,加水至 100ml 备用。

2.3.6 20%柠檬酸铵溶液：取柠檬酸铵 50g，溶于 100ml 水中，加 2 滴酚红指示液，加 (1+1) 氨水 (2.3.2) 调至 pH8.5~9.0，用双硫脲氯仿溶液提取数次，每次 10~20ml，直至氯仿层绿色不变为止。水层再用氯仿萃取数次至氯仿无色为止。弃除氯仿层，水层加水稀释至 250ml。

2.3.7 10%氰化钾溶液（注意有剧毒）：如试剂含铅需纯化时，应先将 10g 氰化钾溶于 20ml 水中，以下按 2.3.6 所述方法纯化后再稀释至 100ml。

2.3.8 氯仿：不应含氧化物。

2.3.9 双硫脲贮备液：0.1%氯仿溶液，保存在冷暗处。必要时按下述方法纯化：称取 0.5g 研细的双硫脲，溶于 50ml 氯仿中，如不全溶，可用滤纸滤过于 250ml 分液漏斗中，用 1:99 氨水提取三次，每次 100ml，合并提取液，再用 10ml 氯仿洗氨水溶液二次，用 6N 盐酸调至酸性，将沉淀出的双硫脲用氯仿提取 2~3 次，每次 100ml，合并氯仿层，加氯仿至总体积为 500ml。

2.3.10 双硫脲应用液：0.001%氯仿溶液。

2.3.11 硝酸(1%)。

2.3.12 无铅脱脂棉：医用脱脂棉，必要时用双硫脲氯仿液去除铅。

2.3.13 铅标准溶液：同 1.3.7。

2.4 仪器

2.4.1 分液漏斗：125ml，预先用稀酸浸泡，并经去离子水洗。

2.4.2 分光光度计。

2.5 分析步骤

2.5.1 样品预处理

2.5.1.1 湿式消解法同 1.5.1.1。

2.5.1.2 干湿消解法同 1.5.1.2。

2.5.2 测定

取适量已按 2.5.1 处理的样液，于 125ml 分液漏斗中，加水至总体积为 50ml，另取 0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50ml 铅标准溶液 (1.3.7.3) 分别置于 125ml 分液漏斗中，各补加 1%硝酸溶液 (2.3.11)，至总体积为 50ml。然后向样品溶液、试剂空白及铅标准溶液中各加 2ml 20%柠檬酸铵溶液 (2.3.6)、1ml 盐酸羟胺溶液 (2.3.5)、2 滴酚红指示液 (2.3.4)，用氨水 (2.3.2) 调节至红色出现，然后向各分液漏斗中加入 2ml 10%氰化钾溶液 (2.3.7)，混匀。准确加入 5ml 双硫脲应用液 (2.3.10)，剧烈振摇提取 1min，静置分层，在分液漏斗下颈部塞入少许无铅脱脂棉 (2.3.12)，然后将氯仿层滤入比色杯中，以氯仿调零，在波长 510nm 下测定吸光度，并绘制标准曲线。

2.6 分析结果的计算

按式(2)计算铅浓度：

$$\text{Pb(ppm)} = \frac{(m_1 - m_0) \times V}{m \times V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中： m_1 ——从标准曲线查得样液的铅含量， μg ；

m_0 ——从标准曲线查得的试剂空白的铅含量， μg ；

m ——样品质量，g；

V ——样液总体积，ml；

V_1 ——测定时样液取用量，ml。

附加说明：

本标准由中国预防医学科学院环境卫生监测所归口。

本标准由“化妆品卫生化学标准检验方法”起草小组负责起草。

本标准主要起草人郑星泉、沈文、王鹏、刘桂兰、陈辰。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。