



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3479—2013

进出口化妆品中汞、砷、铅的测定方法
原子荧光光谱法

Determination of mercury, arsenic, lead in cosmetics for import and export—
Atomic fluorescence spectrometric method

2013-03-01 发布

2013-09-16 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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：中华人民共和国山东出入境检验检疫局、中华人民共和国厦门出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：周波、骆劲松、周昱、张晓梅。

进出口化妆品中汞、砷、铅的测定方法

原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了进出口化妆品中汞、砷、铅含量的原子荧光光谱测定方法。

本标准适用于膏霜类、精油类、唇膏类、化妆水香水类化妆品中汞、砷、铅的测定。

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 方法提要

3.1 汞

样品经酸加热消解后,在酸性介质中,汞被硼氢化钾(钠)还原成原子态汞,由载气(氩气)带入原子化器中。在特制的汞空心阴极灯照射下发射出特征波长的荧光,在一定浓度范围内,其荧光强度与汞含量成正比,与标准系列进行比较定量。

3.2 砷

样品经酸加热消解后,在酸性介质中,五价砷被硫脲+抗坏血酸还原成三价砷,硼氢化钾(钠)与酸作用生成大量新生态氢,与三价砷生成气态砷化氢,由载气(氩气)带入原子化器中,在特制的砷空心阴极灯照射下发射出特征波长的荧光,在一定浓度范围内,其荧光强度与砷含量成正比,与标准系列比较进行定量。

3.3 铅

样品经酸加热消解后,在酸性介质中,铅与硼氢化钾(KBH_4)反应生成挥发性的氢化物,由载气(氩气)带入原子化器中,在特制的铅空心阴极灯照射下发射出特征波长的荧光,在一定浓度范围内,其荧光强度与铅含量成正比,与标准系列比较进行定量。

4 试剂

除非另有说明,本方法在分析中所用试剂均为分析纯,实验用水应符合 GB/T 6682 中一级水的规定。

4.1 硝酸(HNO_3 , 1.42 g/mL):优级纯。

4.2 盐酸(HCl , 1.19 g/mL):优级纯。

4.3 过氧化氢(H_2O_2 , 含量 30%)。

- 4.4 盐酸溶液(HCl,含量 10%)。
- 4.5 硝酸溶液(HNO₃,含量 5%)。
- 4.6 氢氧化钾溶液(5 g/L):称取氢氧化钾 5.0 g 溶于水中,定容至 1 000 mL。
- 4.7 硼氢化钾溶液(10 g/L):称取 10.0 g 硼氢化钾溶于氢氧化钾溶液(4.6)中,定容至 1 000 mL。现用现配。
- 4.8 硝酸溶液(1+1,体积比):量取 100 mL 硝酸,缓缓倒入 100 mL 水中,混匀。
- 4.9 盐酸溶液(1+1,体积比):量取 100 mL 盐酸,缓缓倒入 100 mL 水中,混匀。
- 4.10 硝酸溶液(1+9,体积比):量取 50 mL 硝酸,缓缓倒入 450 mL 水中,混匀。
- 4.11 盐酸羟胺溶液(120 g/L):称取盐酸羟胺 12.0 g 和氯化钠 12.0 g 溶于水中,定容至 100 mL。
- 4.12 硝酸-重铬酸钾溶液(0.5 g/L):将 0.5 g 重铬酸钾溶解在 5% 硝酸溶液(4.5)中,定容至 1 000 mL。
- 4.13 硫脲-抗坏血酸混合溶液(125 g/L):称取硫脲[(NH₂)₂CS]12.5 g,加水约 80 mL,加热溶解,待冷却后加入抗坏血酸 12.5 g,定容至 100 mL,储存于棕色瓶中。
- 4.14 草酸溶液(10 g/L):称取 1.0 g 草酸溶于水中,定容至 100 mL。
- 4.15 铁氰化钾溶液[K₃Fe(CN)₆,100 g/L]:称取 100 g 铁氰化钾,溶于水,定容至 1 000 mL,混均。
- 4.16 汞标准溶液(1 000 μg/mL):使用国家有证标准物质。
- 4.17 汞标准储备液(10 μg/mL):将 1 000 μg/mL 汞标准溶液(4.16)用硝酸-重铬酸钾溶液(4.12)逐级稀释至每毫升相当于 10 μg 汞。
- 4.18 汞标准工作液(0.01 μg/mL):将 10 μg/mL 汞标准储备液(4.17)用硝酸-重铬酸钾溶液(4.12)稀释至每毫升相当于 0.01 μg 汞。现用现配。
- 4.19 砷标准溶液(1 000 μg/mL):使用国家有证标准物质。
- 4.20 砷标准工作溶液(1 μg/mL):将砷标准溶液(4.19)用水逐级稀释至每毫升相当于 1 μg 砷。现用现配。
- 4.21 铅标准溶液(1 000 μg/mL):使用国家有证标准物质。
- 4.22 铅标准工作液(1 μg/mL):准确移取铅标准溶液(4.21),用水逐级稀释至每毫升铅含量相当于 1 μg。现用现配。

5 仪器

- 5.1 原子荧光光谱仪:配特制汞、砷、铅空心阴极灯。
- 5.2 电热板或电炉。
- 5.3 微波消解装置:配聚四氟乙烯消解罐,容量 55 mL。
- 5.4 水浴。
- 5.5 恒温干燥箱。
- 5.6 所用玻璃容器均用硝酸溶液(4.10)浸泡 24 h 以上,冲洗干净,晾干备用。
- 5.7 容量瓶:25 mL。

6 分析步骤

6.1 样品预处理

微波消解法同时适用于测定汞、砷、铅三元素的样品预处理。称取混匀试样 0.20 g~1.00 g(精确至 0.01 g)置于聚四氟乙烯消解罐中。同时做试剂空白。样品如含乙醇等挥发性溶剂,应先在水浴或电热板上低温挥发(不得干涸)。如属于油脂类和膏粉类等干性物质取样后先加 0.5 mL~1.0 mL 水,润

湿摇匀。加入 2.0 mL~3.0 mL 硝酸(4.1),根据样品消解难易程度,放置 60 min 或静置过夜,充分作用。然后再加入 1.0 mL~2.0 mL 过氧化氢(4.3),盖上聚四氟乙烯内盖,振摇消解罐,放入沸水浴或温度可调的恒温电加热设备中 100 °C 加热 20 min,取下冷却,待罐内无明显反应时(如溶液的体积不足 3 mL 则需补充水),将消解罐加盖及保护套,拧上罐盖,按照微波溶样系统使用手册的操作步骤进行消解。根据样品消解难易程度可在 5 min~20 min 内消解完毕,取出冷却,开罐,将消解好的样品消解罐放入沸水浴中 30 min,驱除样品中多余的氮氧化物,避免干扰测定。将溶样转移至 25 mL 容量瓶中,用水洗涤消解罐数次,合并洗涤液,用水定容至 25 mL(V_1),摇匀,备用。

6.2 标准曲线和样液的制备

6.2.1 汞

分别准确移取 0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 汞标准工作液(4.18)及 10 mL(V_2)样品消解液和试剂空白液于 25 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 盐酸羟胺溶液(4.11),放置 15 min~20 min,用 10% 盐酸溶液(4.4)定容至 25 mL(V_3),摇匀。此容量瓶中每毫升溶液的汞含量分别为 0.00 ng,0.20 ng,0.40 ng,0.80 ng,1.60 ng,2.00 ng。

6.2.2 砷

分别准确移取 0.00 mL,0.10 mL,0.25 mL,0.50 mL,0.75 mL,1.00 mL 砷标准工作液(4.20)及 10 mL(V_2)样品消解液和试剂空白液于 25 mL 容量瓶中,加入 2 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.13),放置 0.5 h 以上,用 10% 盐酸溶液(4.4)定容至 25 mL(V_3),摇匀。此容量瓶中每毫升溶液的砷含量分别为 0.00 ng,4.0 ng,10.0 ng,20.0 ng,30.0 ng,40.0 ng。

6.2.3 铅

分别准确移取 0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL,2.50 mL 铅标准工作液(4.22)及 10 mL(V_2)样品消解液和试剂空白液于 25 mL 容量瓶中,用少量水稀释后,加入 0.5 mL 盐酸溶液(4.9),0.5 mL 草酸溶液(4.14),摇匀,再加入 1.0 mL 铁氰化钾溶液(4.15),用水定容至 25 mL(V_3),摇匀。此容量瓶中每毫升溶液的铅含量分别为 0.00 ng,20.0 ng,40.0 ng,60.0 ng,80.0 ng,100.0 ng。

6.3 测定

6.3.1 仪器条件

开启仪器,按仪器说明书调整好仪器工作条件。仪器的工作条件参见附录 A,校准曲线的线性相关系数应大于 0.999。

6.3.2 测定方法

设置好仪器条件,输入相关的参数和浓度单位,预热 1 h,待仪器稳定后测试。用 10% 盐酸溶液(4.4)作载流,先测定标准曲线,然后再测样品空白和样品溶液。

6.4 结果计算

试样中汞、砷、铅的含量以质量分数 w 计,单位以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)计算,计算结果保

留到小数点后两位：

$$w_i = \frac{(c - c_0) \times V_1 \times V_3}{m \times V_2 \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- w_i ——样品中被测元素的含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);
- c ——样品溶液中被测元素的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c_0 ——样品空白溶液中被测元素的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V_1 ——样品消解后的溶液定容体积,单位为毫升(mL);
- V_3 ——样品测定时的溶液定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——样品质量,单位为克(g);
- V_2 ——6.2.1,6.2.2 和 6.2.3 步骤中分别移取的样品溶液体积,单位为毫升(mL)。

7 测量低限

本方法的测定低限参见附录 B 中表 B.1。

8 回收率与精密度

样品添加回收率及精密度实验数据参见附录 C。

附 录 A
(资料性附录)
仪器的工作条件

表 A.1 原子荧光光谱仪工作条件

项 目	工 作 条 件		
	汞的测定	砷的测定	铅的测定
灯电流/mA	15~30	40~60	40~60
负高压/V	300~320	300~340	300~360
载气流量/(mL/min)	300~500	300~500	400~600
屏蔽气流量/(mL/min)	600~700	600~900	800~1 000
原子化器高度/mm	8.0~8.5	8.0~8.5	8.0~8.5
原子化器温度/℃	300~500	800~1 000	800~900
测量方式	标准曲线法	标准曲线法	标准曲线法
读数方式	峰面积	峰面积	峰面积



附 录 B
(资料性附录)
检出限实验数据

表 B.1 检出限实验数据表

样品类型	元 素	检出限 mg/kg
膏霜类	Hg	0.01
	As	0.03
	Pb	0.02
精油类	Hg	0.01
	As	0.03
	Pb	0.04
唇膏类	Hg	0.01
	As	0.02
	Pb	0.03
化妆水香水类	Hg	0.01
	As	0.03
	Pb	0.04

附 录 C

(资料性附录)

回收率与精密度实验数据

表 C.1 汞回收率与精密度实验数据表

样品类型	汞添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	相对标准偏差 %
膏霜类	0.5	93.51~95.57	1.17
	1.0	93.37~98.01	2.00
	2.0	94.43~97.79	1.34
精油类	0.5	94.53~97.79	1.57
	1.0	94.49~97.51	1.17
	2.0	98.17~99.39	0.61
唇膏类	0.5	94.64~97.51	1.27
	1.0	88.98~96.69	3.19
	2.0	96.51~110.48	3.59
化妆水香水类	0.5	94.51~99.83	2.57
	1.0	95.67~100.63	2.04
	2.0	97.85~99.51	0.92

表 C.2 砷回收率与精密度实验数据表

样品类型	砷添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	相对标准偏差 %
膏霜类	5	91.68~96.52	2.61
	10	97.41~98.88	0.56
	20	93.03~96.98	1.66
精油类	5	93.67~95.38	1.01
	10	95.13~95.93	0.78
	20	94.11~95.71	0.59
唇膏类	5	96.51~97.29	0.28
	10	97.06~97.72	0.33
	20	97.07~97.80	0.28
化妆水香水类	5	95.30~97.02	0.90
	10	96.92~98.36	0.66
	20	97.82~98.67	0.40

表 C.3 铅回收率与精密度实验数据表

样品类型	铅添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	相对标准偏差 %
膏霜类	20	90.62~95.40	1.88
	40	93.74~99.38	2.07
	80	94.08~98.89	2.16
精油类	20	95.13~97.90	0.93
	40	95.29~97.43	1.23
	80	96.46~98.26	1.12
唇膏类	20	97.52~98.90	0.49
	40	90.78~96.85	2.31
	80	95.38~98.42	1.28
化妆水香水类	20	98.07~99.75	0.98
	40	96.59~98.64	0.79
	80	97.79~99.04	0.52