

版权所有 · 禁止翻制、电子传阅、发售

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1495—2004

化妆品中酞酸酯的检测方法 气相色谱法

Determination of phthalates in cosmetics—
Gas chromatography

2004-11-17 发布

2005-04-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 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。

本标准由中国检验检疫科学研究院负责起草。

本标准主要起草人：陈会明、王超、刘娟。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

化妆品中酞酸酯的检测方法 气相色谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中六种酞酸酯：邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的气相色谱测定方法。

本标准适用于固体、膏状和液体化妆品中六种酞酸酯的检验。

2 原理

用甲醇超声提取化妆品中的六种酞酸酯，离心，取上清液脱水，过滤，滤液注入配有 FID 检测器的气相色谱仪检测，外标法定量，采用气相色谱-质谱(GC/MSD)进行确证。

3 试剂与材料

除另有规定外，试剂均为分析纯。

3.1 甲醇：优级纯或者色谱纯。

3.2 无水硫酸钠：于 650℃ 灼烧 4 h，储于密闭干燥器中备用。

3.3 标准品：邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)：纯度 $\geq 99.0\%$ 。

3.4 标准储备液：准确称取 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP 各 0.500 0 g 置于 500 mL 容量瓶中，用甲醇定容，振荡均匀，即得六种酞酸酯浓度各为 1 000 mg/L 的混合标准储备液。

4 仪器

4.1 气相色谱配氢火焰离子化检测器(FID)。

4.2 气相色谱配质量检测器(MSD)。

4.3 超声波清洗仪。

4.4 高速离心机。

4.5 注射式样品过滤器(滤膜为 0.45 μm)。

4.6 实验所用的玻璃器皿，都经过丙酮淋洗，通风凉干，待丙酮完全挥发后置于干燥器中于 200℃ 烘 4 h。

4.7 锥形瓶：具磨口塞，50 mL。

4.8 比色管，20 mL(带 10 mL 刻度)。

4.9 容量瓶：50 mL。

5 分析步骤

5.1 样品处理

称取化妆品(固体、膏状)0.5 g，精确到 1 mg，置于 50 mL 锥形瓶中，准确加入甲醇 25 mL，于超声波清洗仪上超声 15 min，以 12 000 r/min 高速离心 15 min，取上清液加入 5 g 无水硫酸钠脱水，经注射

SN/T 1495—2004

式样品过滤器〔有机溶媒型,0.45 μm 〕过滤,滤液供测定用。

称取液体化妆品(香水、爽肤水等)0.1 g,精确到1 mg,置于20 mL 比色管(有10 mL 刻度)中,加甲醇到10 mL 充分摇匀,加入2 g 无水硫酸钠脱水,上清液供测定用。

5.2 标准工作溶液的配制

准确吸取5 mL 混合标准储备液(3.4)于50 mL 容量瓶中,用甲醇定容,充分摇匀,即得100 mg/L 的混合标准工作溶液;同样方法,将上一级标准工作液逐级稀释10 倍,即得到10 mg/L、1 mg/L 的混合标准工作溶液,工作液供气相色谱仪分析测定可得到标准工作曲线。

5.3 测定

5.3.1 仪器条件

5.3.1.1 气相色谱(GC-FID)条件

- 色谱柱:HP-5 毛细管柱[30 m \times 0.32 mm(内径) \times 0.25 μm ,5% phenyl methyl-siloxane]或相当者;
- 柱温程序:初始温度为50 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min 后以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至210 $^{\circ}\text{C}$,然后以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至280 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min;
- 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- 检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- 载气:氮气1.2 mL/min;
- 进样方式:分流方式,分流比5:1;
- 进样量:1 μL 。

5.3.1.2 气相色谱-质谱(GC/MSD)条件

- 色谱柱:HP-5MS 柱[30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm ,5% phenyl methyl-siloxane]或相当者;
- 柱温程序:初始温度为50 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min 后以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至210 $^{\circ}\text{C}$,然后以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至280 $^{\circ}\text{C}$,保持10 min;
- 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- 载气:氮气1.2 mL/min;
- 电离方式:EI;
- 电离能量:70 eV;
- 测定方式:总离子流(TIC)方式;
- 监视离子范围:40~500 m/z,六种酞酸酯的总离子流图见附录A 中图A.1,六种酞酸酯的特征离子(m/z)见附录B 中表B.1;
- 进样方式:分流方式,分流比5:1,溶剂延迟3.5 min;
- 进样量:1 μL 。

5.3.2 仪器测定

5.3.2.1 气相色谱测定

分别准确吸取上述样品待测液(5.1)及标准工作溶液(5.2)1 μL 注入气相色谱仪,应用5.3.1.1 色谱仪器条件进行测定。实际应用的标准工作溶液及样品待测液中,六种酞酸酯的响应值应相近并均应在线性范围内。5.3.1.1 气相色谱条件下,六种酞酸酯的出峰顺序为:DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP,标准物的气相色谱图及各组分的参考保留时间见附录C 中图C.1。

5.3.2.2 气相色谱-质谱阳性结果确认

根据上述5.3.2.1 的测定结果,如果样液与混合标准工作溶液在相同保留时间有色谱峰出现,则在5.3.1.2 仪器条件下,对混合标准工作溶液和样液进行测定。如果样液与混合标准工作溶液的 TIC 图

在相同保留时间仍有色谱峰出现,而且样液该色谱峰的质谱图的碎片离子的种类和丰度比均与表 B.1 一致,则可做出样品中有该种酞酸酯阳性检出的判断,否则判定该样品中不含有该种酞酸酯。

5.4 空白试验

除不加试样外,根据 5.1 进行处理,得到的样液根据 5.3.1.1 仪器条件进行测定。

6 结果计算

用色谱工作站或按下式(1)计算:

$$X_i = \frac{A_i \cdot c_{si} \cdot V}{A_{si} \cdot m \cdot 10\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——试样中每种酞酸酯的质量百分数,%;

10 000——换算因子;

A_i ——样液中每种酞酸酯的峰面积;

A_{si} ——标准工作溶液中每种酞酸酯的峰面积;

c_{si} ——标准工作溶液中每种酞酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液最终体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

注:计算结果需扣除空白值。

7 回收率和精密度

六种酞酸酯的回收率和精密度见表 1。

表 1 六种酞酸酯的回收率和精密度($n=6$)

酞酸酯名称	添加浓度/(%)	回收率/(%)	相对标准偏差(RSD)/(%)
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	0.100~2.50	97.0~99.0	1.84~4.22
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	0.100~2.50	98.7~101.4	2.31~4.52
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.100~2.50	99.4~103.3	0.98~5.25
邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	0.100~2.50	98.0~100.0	1.44~4.08
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)	0.100~2.50	96.0~99.0	1.45~5.31
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	0.100~2.50	99.3~102.8	1.50~4.00

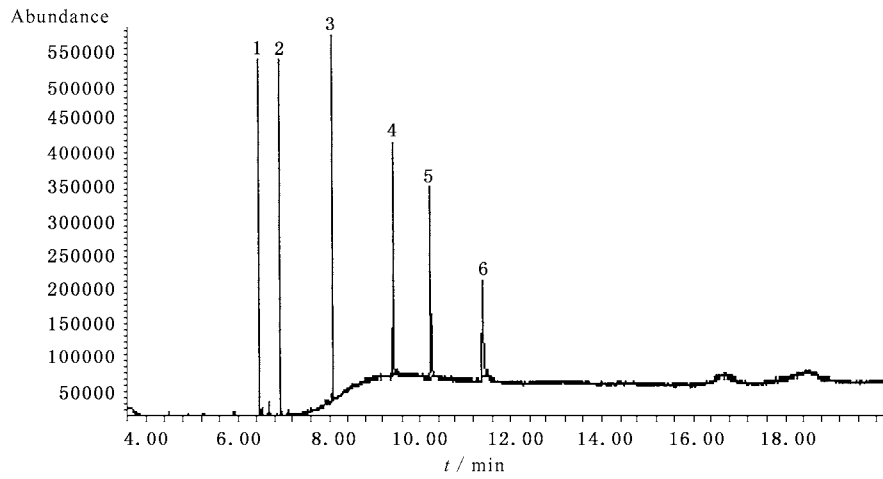
8 测定低限

气相色谱测定低限(对每一种酞酸酯)为:0.000 5%(固体、膏状化妆品),0.001%(香水、爽肤水等液体化妆品)。质谱确证低限(对每一种酞酸酯)为:0.000 5%(固体、膏状化妆品),0.001%(香水、爽肤水等液体化妆品)。

附录 A

(资料性附录)

六种酞酸酯标准物质总离子流图



- 1——邻苯二甲酸二甲酯(DMP)；
- 2——邻苯二甲酸二乙酯(DEP)；
- 3——邻苯二甲酸二丁酯(DBP)；
- 4——邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)；
- 5——邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)；
- 6——邻苯二甲酸二辛酯(DOP)。

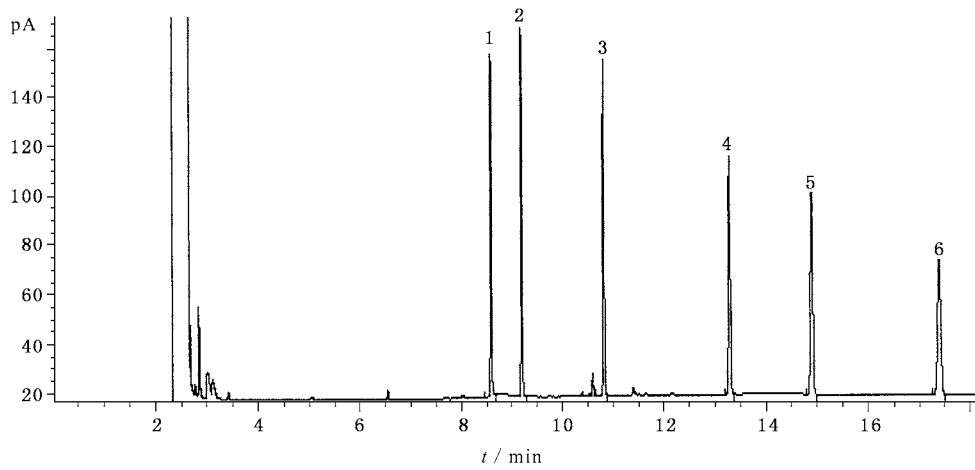
图 A.1 六种酞酸酯标准物质总离子流图(TIC)

附 录 B
(资料性附录)
六种酞酸酯特征离子表

表 B.1 六种酞酸酯的特征离子

序号	酞酸酯名称	分子式	CAS	特征选择离子及丰度比
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	$C_{10}H_{10}O_4$	131-11-3	163(100),77(18),194(6)
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	$C_{12}H_{14}O_4$	84-66-2	149(100),177(27),65(8)
3	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	$C_{16}H_{22}O_4$	84-74-2	149(100),223(5),57(6)
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	$C_{19}H_{20}O_4$	85-68-7	149(100),91(72),206(23)
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)	$C_{24}H_{38}O_4$	117-81-7	149(100),167(50),57(35),279(32)
6	邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	$C_{24}H_{38}O_4$	117-84-0	149(100),279(18),43(12)

附录 C
(资料性附录)
六种酞酸酯标准物质气相色谱图



- 1——邻苯二甲酸二甲酯(DMP)；
- 2——邻苯二甲酸二乙酯(DEP)；
- 3——邻苯二甲酸二丁酯(DBP)；
- 4——邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)；
- 5——邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)；
- 6——邻苯二甲酸二辛酯(DOP)。

图 C.1 六种酞酸酯标准物质气相色谱图

版权所有 · 禁止翻制、电子传阅、发售

SN/T 1495—2004

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
化妆品中酞酸酯的检测方法
气相色谱法

SN/T 1495—2004

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.bzcbs.com

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

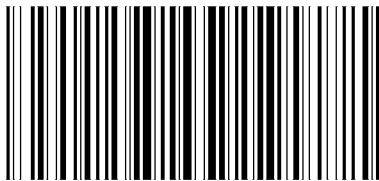
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2005年2月第一版 2005年2月第一次印刷

*

书号: 155066·2-16093 定价 8.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



SN/T 1495-2004