

中华人民共和国国家标准

GB/T 37649—2019

化妆品中硫柳汞和苯基汞的测定 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

Determination of thimerosal and diphenylmercury in cosmetics—
High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma
mass spectrometry

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局 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：上海市质量监督检验技术研究院(国家保洁产品质量监督检验中心)，上海市日用化学工业研究所(国家香料香精化妆品质量监督检验中心)。

本标准主要起草人：段文锋、冷桃花、陈贵宇、解楠、潘煜辰、周静、康薇。



化妆品中硫柳汞和苯基汞的测定

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了化妆品中硫柳汞和苯基汞的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定方法的原理、试剂和材料、仪器设备、测定步骤、结果计算、回收率与精密度、允许差等内容。

本标准适用于膏、霜和乳液类化妆品中硫柳汞和苯基汞含量的测定。

本标准方法硫柳汞和苯基汞的检出限(以汞计)为:0.3 mg/kg,定量限(以汞计)为 1.0 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

样品在经过提取后,经高效液相色谱仪分离,电感耦合等离子质谱仪检测,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 硫柳汞:纯度不小于 96.0%。硫柳汞的中文名称、INCI 名称(国际化妆品原料名称)/英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式参见附录 A 中的表 A.1。

4.2 苯基汞:纯度不小于 98.0%。苯基汞的中文名称、INCI 名称/英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式参见附录 A 中的表 A.1。

4.3 L-半胱氨酸:纯度不小于 98.0%。

4.4 甲醇:色谱纯。

4.5 乙酸铵。

4.6 乙酸铵水溶液($c=60$ mmol/L,含有 0.1%L-半胱氨酸):分别准确称取 4.625 g 乙酸铵,1.000 g L-半胱氨酸,用水定容至 1 000 mL,混匀。经 0.45 μ m 水系滤膜过滤后,于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。

4.7 混合标准工作溶液:分别准确称取适量的硫柳汞和苯基汞标准品,用甲醇(4.4)溶解定容,制备成 0.50 g/L(以汞计)的硫柳汞和苯基汞标准储备溶液(−18℃以下避光保存,有效期 6 个月)。移取适量标准储备溶液于 100 mL 的容量瓶中,用乙酸铵水溶液(4.6)定容至刻度,作为混合标准工作溶液,参考线性范围为 0.00 μ g/L、2.50 μ g/L、5.00 μ g/L、12.5 μ g/L、25.00 μ g/L、50.00 μ g/L(以汞计)。

5 仪器设备

5.1 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪。

5.2 电子天平:感量为 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.3 离心机:转速不低于 5 000 r/min。

5.4 超声清洗仪。

5.5 孔径 0.45 μm 有机滤膜。

6 测定步骤

6.1 样品处理

称取 0.2 g(精确至 0.001 g)样品置于 15 mL 具塞刻度管中,用 10 mL 甲醇(4.4)溶解,超声提取 15 min,用乙酸铵水溶液(4.6)定容至 15 mL,混合均匀,置于 5 000 r/min 高速离心机上离心 5 min,经 0.45 μm 滤膜过滤,滤液作为待测样液,备用。可依据需要对待测液进行浓缩或稀释。

6.2 仪器参考条件

6.2.1 高效液相色谱参考条件

高效液相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:C₁₈反相色谱柱或相当者(4.6 μm×150 mm,5 μm);
- b) 流动相:流动相 A:甲醇;流动相 B:乙酸铵水溶液[(4.6)];高效液相色谱梯度洗脱程序参见表 1;
- c) 流速:1.0 mL/min;
- d) 柱温:25 °C;
- e) 进样量:20 μL。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	20	80
5	50	50
8	50	50
11	20	80
15	20	80

6.2.2 电感耦合等离子质谱参考条件

电感耦合等离子质谱参考条件如下:

- a) 射频(RF)功率:1 400 W;
- b) 载气流速:0.54 L/min;
- c) 辅助气流速:0.28 L/min;
- d) 反应气比例:80% Ar+20% O₂(体积分数);
- e) 采样模式:时间积分;
- f) 分析时间:900 s;
- g) 检测元素:²⁰²Hg。

6.3 标准工作曲线的绘制

按照 6.2 仪器参考条件检测,以标准系列溶液 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.5 $\mu\text{g/L}$ 、25.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ (以汞计)的质量浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标进行线性回归得到标准曲线方程。

硫柳汞和苯基汞标准物质色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

6.4 测定

按 6.2 的仪器条件,取 6.1 步骤中的滤液进样,从标准曲线上查得试样溶液中硫柳汞和苯基汞(以汞计)的含量。试样溶液中硫柳汞和苯基汞(以汞计)的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围则应将提取液稀释后测定或增加提取溶液的量重新检测。

6.5 平行试验

样品中的硫柳汞和苯基汞(以汞计)含量应根据两次独立的平行试验结果的平均值确定。

所有测定步骤应在 24 h 内完成。

7 结果计算

样品中硫柳汞或苯基汞的含量(以汞计)按式(1)计算。

$$w = \frac{D\rho V}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w ——样品中硫柳汞或苯基汞的含量(以汞计),单位为毫克每千克(mg/kg);

D ——稀释倍数;

ρ ——从标准工作曲线上查得的待测样液中硫柳汞或苯基汞的质量浓度(应扣除空白值,以汞计),单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——样品定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品取样量,单位为克(g)。

8 回收率与精密度

在样品中添加 5 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$ 的硫柳汞和苯基汞(以汞计),回收率在 79.0%~118.4%,相对标准偏差小于 10%。

9 允许差

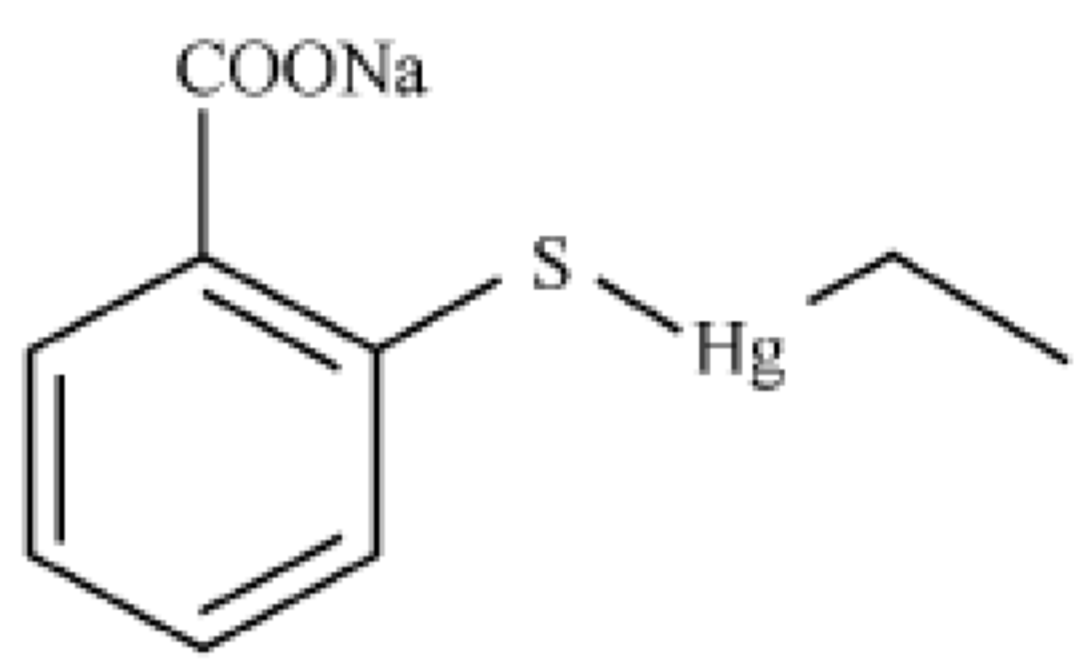
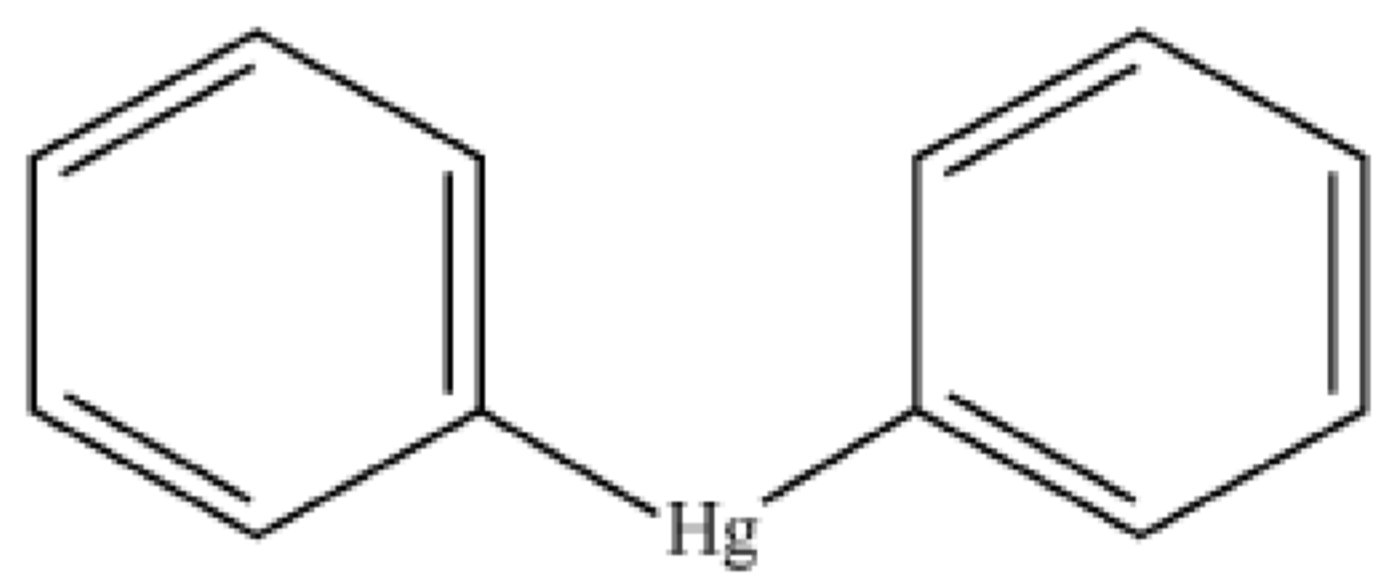
在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附 录 A
(资料性附录)

硫柳汞和苯基汞的中文名称、INCI 名称/英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式

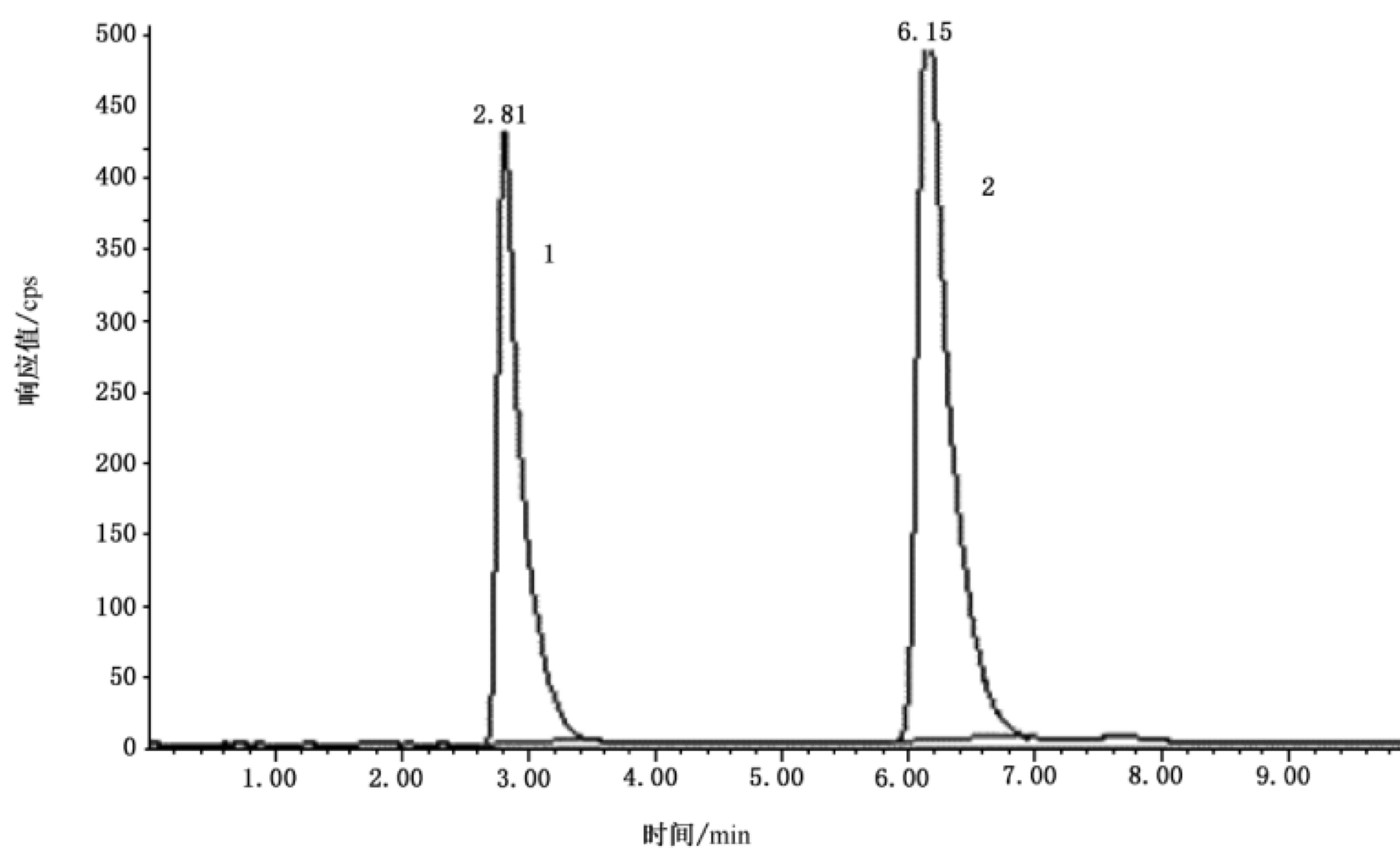
硫柳汞和苯基汞的中文名称、INCI 名称/英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式参见表 A.1。

表 A.1 硫柳汞和苯基汞的中文名称、INCI 名称/英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量和结构式

中文名称	INCI 名称	英文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	结构式
硫柳汞	Thimerosal	Thiomersal	54-64-8	$C_9H_9HgNaO_2S$	404.8	
苯基汞	—	Diphenylmercury	587-85-9	$C_{12}H_{10}Hg$	354.8	

附录 B
(资料性附录)
硫柳汞和苯基汞标准物质色谱图

硫柳汞和苯基汞的标准物质色谱图参见图 B.1。



说明：

- 1——硫柳汞；
- 2——苯基汞。

图 B.1 硫柳汞和苯基汞的标准物质色谱图(25.00 $\mu\text{g/L}$)