

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4442—2016

进出口化妆品中硝基苯、硝基 甲苯、二硝基甲苯的检测方法

Determination of nitrobenzene, nitrotoluene and
dinitrotoluene in cosmetics for import and export

2016-03-09 发布

2016-10-01 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：中华人民共和国湖北出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：付晓芳、叶诚、罗静、尚吟竹、王鹏、李晶、赵晓亚。

进出口化妆品中硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯的检测方法

1 范围

本标准规定了化妆品中硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯的气相色谱质谱测定方法。

本标准适用于爽肤水、乳液、粉底和口红中硝基苯、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、2,3-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、2,5-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、3,5-二硝基甲苯的检测和确证。

2 方法提要

用甲醇超声提取化妆品中的硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯,提取液过滤后,注入气相色谱质谱仪检测,外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯。

3.1 甲醇:色谱纯或优级纯。

3.2 无水硫酸钠:于 650 °C 灼烧 4 h,储于密闭干燥器中备用。

3.3 标准品:硝基苯、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯、2,3-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、2,5-二硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯、3,5-二硝基甲苯纯度均大于 98.0%。

3.4 标准储备溶液:准确称取适量的标准物质,用甲醇将其配成 10 mg/mL 的标准储备溶液,避光于 0 °C ~ 4 °C 保存。

3.5 有机滤膜:0.45 μm。

4 仪器与设备

4.1 气相色谱质谱检测器。

4.2 离心机(转速大于 3 500 r/min)。

4.3 涡旋混合器。

4.4 电子天平:感量为 0.01 g 和 0.1 mg。

4.5 超声波清洗仪。

5 测定步骤

5.1 提取

称取化妆品(固体、膏状)0.5 g,精确至 1 mg,置于 50 mL 比色管(有 20 mL 刻度)中,加适量甲醇,于超声波清洗仪上超声 15 min,用甲醇定容至 25 mL,以 12 000 r/min 高速离心 15 min,上清液经

0.45 μm 滤膜过滤,滤液供测定用。

称取液体化妆品(水状)0.1 g,精确至 1 mg,置于 20 mL 比色管(有 10 mL 刻度)中,加甲醇加 10 mL 充分摇匀,经 0.45 μm 滤膜过滤,滤液供测定用。

5.2 标准工作溶液的配制

将硝基苯、3 种硝基甲苯、6 种二硝基甲苯配制成 10 mg/L 的混合标准溶液,将上一级混合标准溶液用甲醇逐级稀释,可得到标准工作溶液,工作溶液供仪器分析测定可得到标准工作曲线。

5.3 测定

5.3.1 气相色谱质谱条件

气相色谱质谱条件如下:

- a) 色谱柱:DB-1701 石英毛细管柱,30 m \times 0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm ,或相当者;
- b) 柱温:初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;
- c) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速为 1.0 mL/min;
- d) 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样方式:脉冲不分流;
- f) 进样量:1 μL ;
- g) 电离方式:EI;
- h) 电离能量:70 eV;
- i) 接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- j) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- k) 溶液延迟:5 min;
- l) 测定方式:选择离子检测(SIM);检测离子参见附录 A 中表 A.1。

5.3.2 仪器测定

应用确定的仪器条件对标准工作溶液和试样待测溶液进行测定。实际应用的标准工作溶液及试样待测溶液中各目标化合物的响应值应相近,并均在仪器线性范围内。在确定的仪器条件下,目标化合物的出峰顺序为:硝基苯、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯、2,6-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、2,5-二硝基甲苯、2,3-二硝基甲苯、3,5-二硝基甲苯、3,4-二硝基甲苯。标准溶液的选择离子色谱图及组分的参考保留时间参见附录 B 中的图 B.1。

5.3.3 气相色谱-质谱确证

根据 5.3.2 的测定结果,如果试样中待测物质的保留时间与标准工作溶液中对应的保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内,并且被测样液与标准品的质谱图相似,所选择的全部监测离子均出现,而且之间的丰度比也相一致,其允许偏差不超过表 1 规定的范围时,则可确定为样品中存在该化合物。标准品的监测离子参见附录 C 中图 C.1 至图 C.10。

表 1 定性确证时相对离子风度的最大允许偏差

相对离子风度	$>50\%$	$>20\%$ 至 50%	$>10\%$ 至 20%	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 10\%$	$\pm 15\%$	$\pm 20\%$	$\pm 50\%$

5.3.4 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

6 结果计算

用色谱工作站或按式(1)计算试样中待测物质的含量。

$$X_i = \frac{A_i \times C_i \times V \times 1\,000}{A_{si} \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
X_i ——试样中待测物质的残留含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
A_i ——样液中待测物质的峰面积；
C_i ——标准工作液中待测物质的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
A_{si} ——标准工作液中待测物质的峰面积；
V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL)；
m ——最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。
 计算结果表示到小数点后两位。
 注:计算结果须扣除空白值。

7 测定低限和回收率

7.1 方法测定低限

标准的方法测定低限见表 2。

表 2 硝基苯类化合物的测定低限 单位为毫克每千克

化合物名称	固体、膏状化妆品	水状化妆品
硝基苯	1	2
2-硝基甲苯	1	2
3-硝基甲苯	1	2
4-硝基甲苯	1	2
2,6-二硝基甲苯	2	4
2,5-二硝基甲苯	2	4
2,4-二硝基甲苯	2	4
2,3-二硝基甲苯	2	4
3,5-二硝基甲苯	2	4
3,4-二硝基甲苯	2	4

7.2 方法回收率

标准添加 10 种目标化合物回收率的实验数据见表 3。

表 3 标准 10 种目标化合物回收率的实验数据

化合物名称	回收率
硝基苯	81.1%~106.5%
2-硝基甲苯	81.0%~108.6%
3-硝基甲苯	81.6%~107.4%
4-硝基甲苯	82.2%~108.6%
2,6-二硝基甲苯	81.2%~106.5%
2,5-二硝基甲苯	81.1%~108.7%
2,4-二硝基甲苯	82.4~108.4%
2,3-二硝基甲苯	81.3%~107.8%
3,5-二硝基甲苯	81.6%~106.2%
3,4-二硝基甲苯	81.0%~106.5%

附 录 A

(资料性附录)

硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯特征离子表

硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯特征离子表见表 A.1。

表 A.1 硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯的特征离子

序号	名 称	分子式	CAS 号	监测离子(m/z)	监测离子丰度比 %
1	硝基苯	$C_6H_5NO_2$	98-95-3	77 [*] , 123, 51, 93	100 : 56 : 41 : 15
2	2-硝基甲苯	$C_7H_7NO_2$	88-72-2	120 [*] , 65, 91, 77	100 : 80 : 60 : 20
3	3-硝基甲苯	$C_7H_7NO_2$	99-08-1	91 [*] , 137, 65, 63	100 : 74 : 56 : 15
4	4-硝基甲苯	$C_7H_7NO_2$	99-99-0	91 [*] , 137, 65, 107	100 : 77 : 58 : 20
5	2,6-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	606-20-2	165 [*] , 63, 89, 90	100 : 48 : 48 : 41
6	2,4-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	121-14-2	165 [*] , 89, 63, 119	100 : 84 : 56 : 23
7	2,3-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	602-01-7	165 [*] , 135, 63, 182	100 : 62 : 24 : 12
8	2,5-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	619-15-8	165 [*] , 89, 119, 63	100 : 87 : 46 : 61
9	3,5-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	618-85-9	182 [*] , 89, 106, 136	100 : 65 : 22 : 31
10	3,4-二硝基甲苯	$C_7H_6N_2O_4$	610-39-9	182 [*] , 63, 89, 52	100 : 70 : 56 : 53
注：* 为定量离子。					

附 录 B

(资料性附录)

硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯标准物质图

硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯标准物质图见图 B.1。

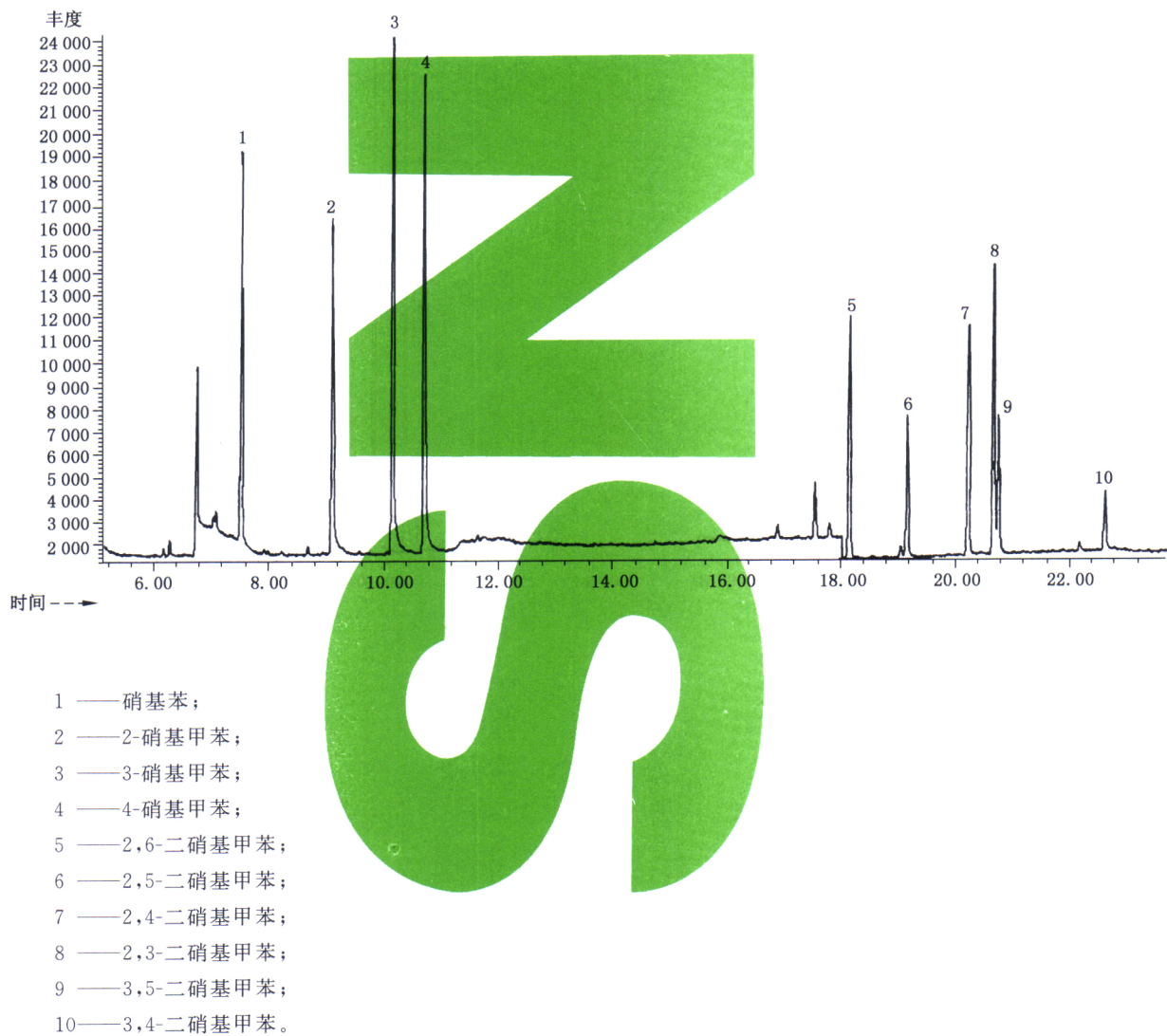


图 B.1 硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯标准物质选择离子流图

附录 C

(资料性附录)

硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯质谱图

硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯质谱图见图 C.1~图 C.10。

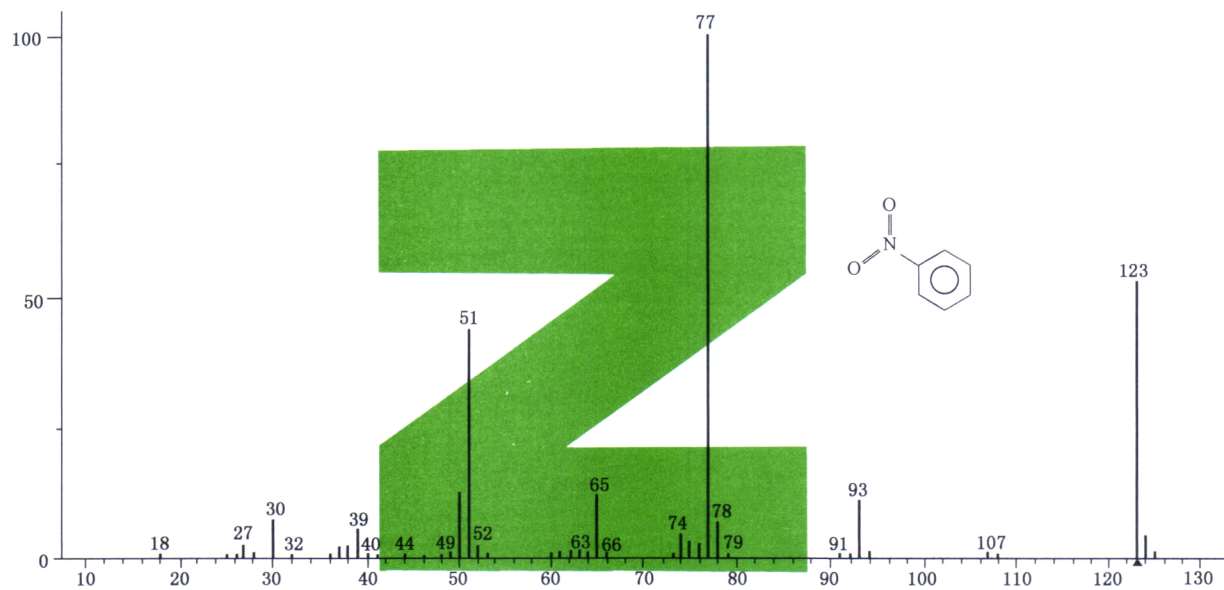


图 C.1 硝基苯质谱图

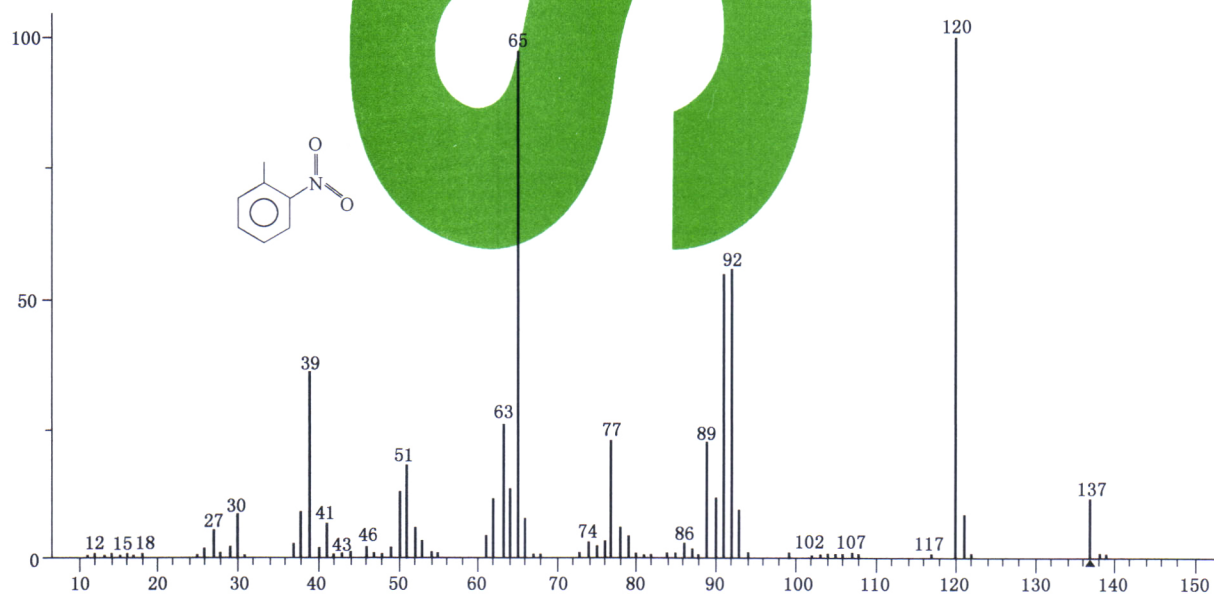


图 C.2 2-硝基甲苯质谱图

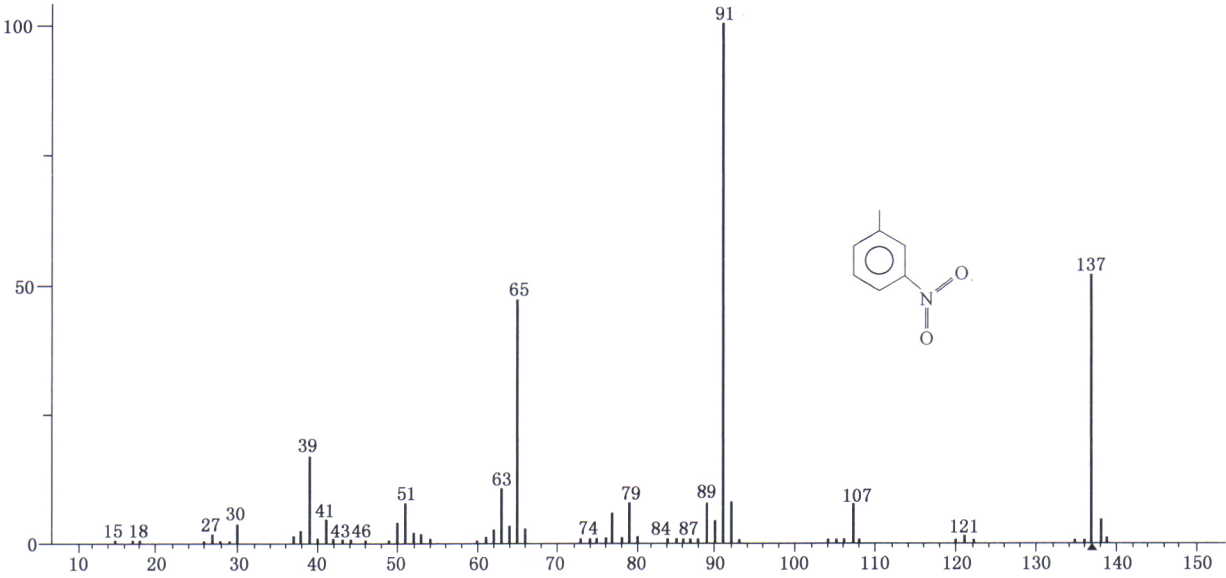


图 C.3 3-硝基甲苯质谱图

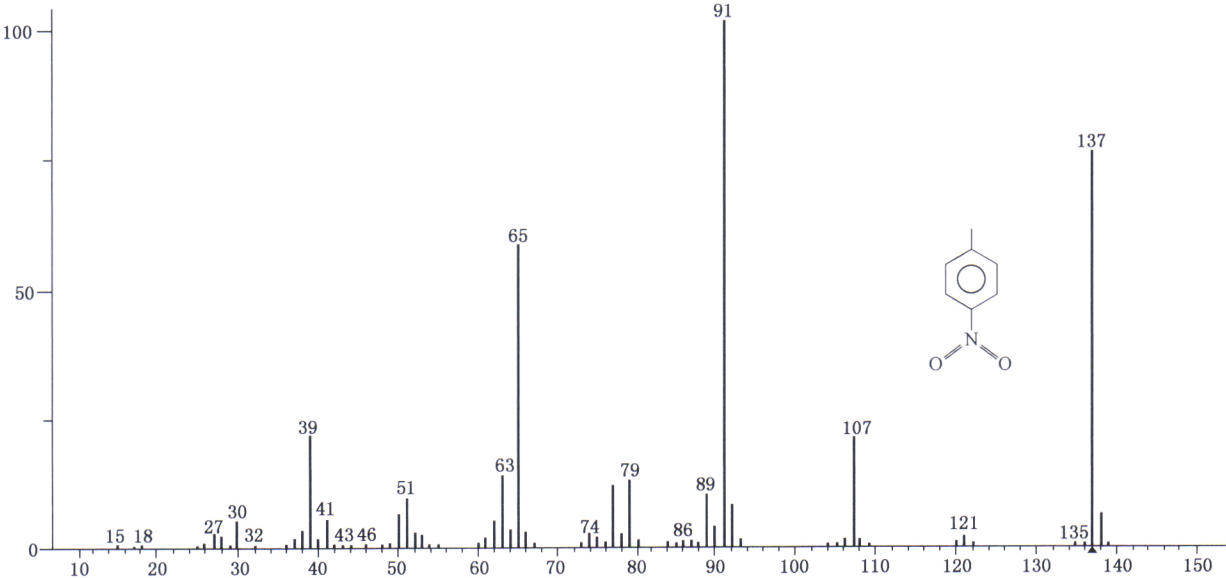


图 C.4 4-硝基甲苯质谱图

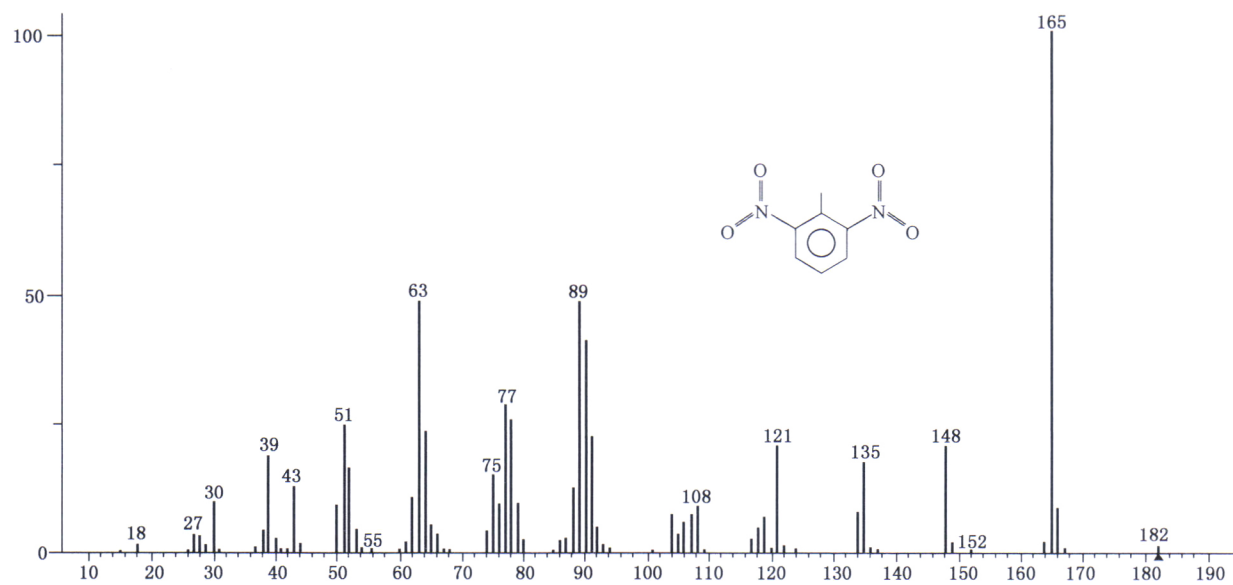


图 C.5 2,6-二硝基甲苯质谱图

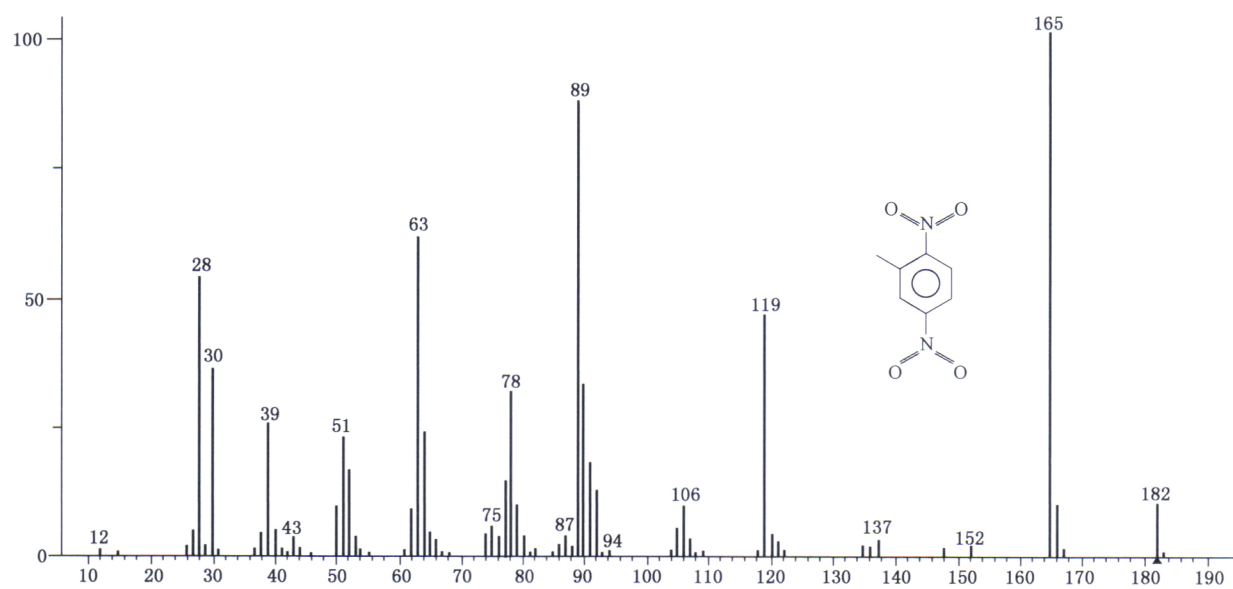
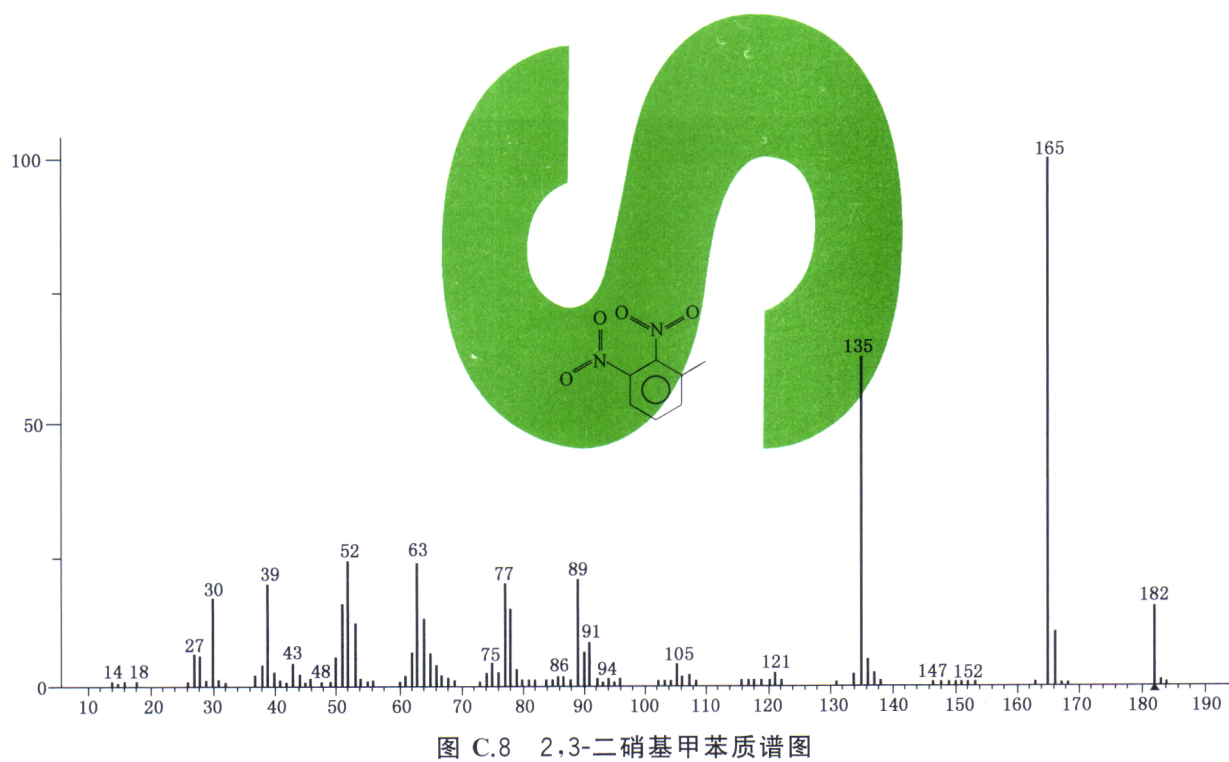
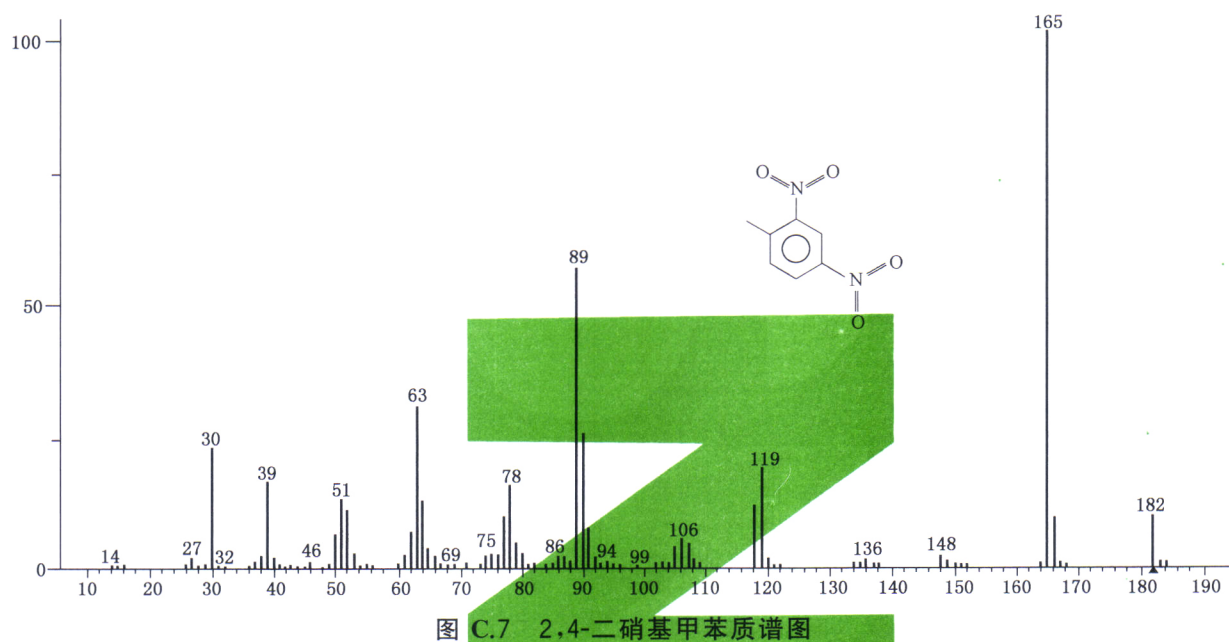


图 C.6 2,5-二硝基甲苯质谱图



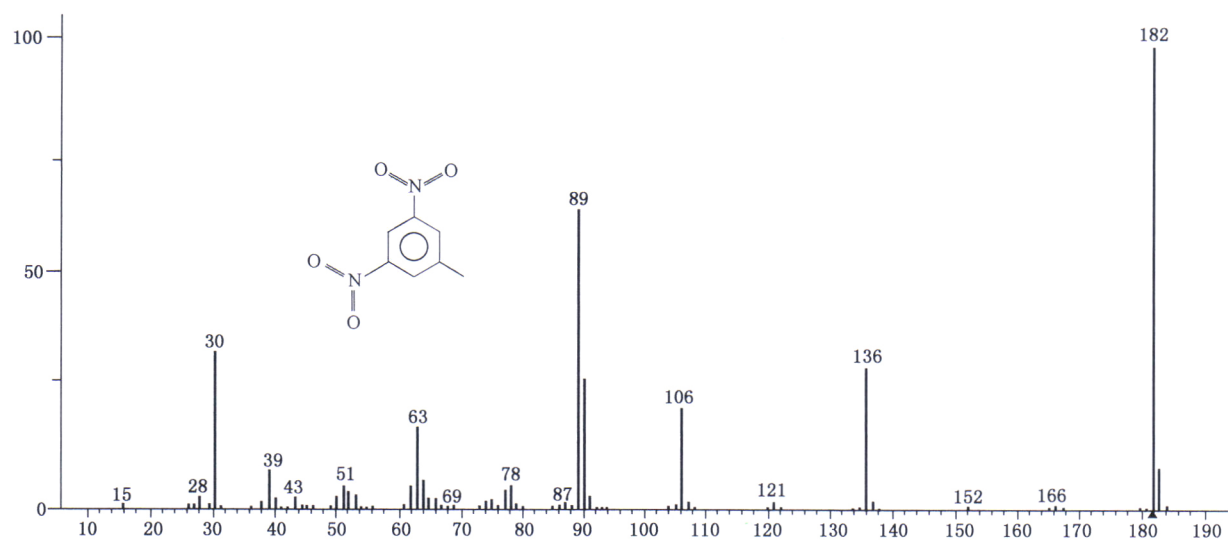


图 C.9 3,5-二硝基甲苯质谱图

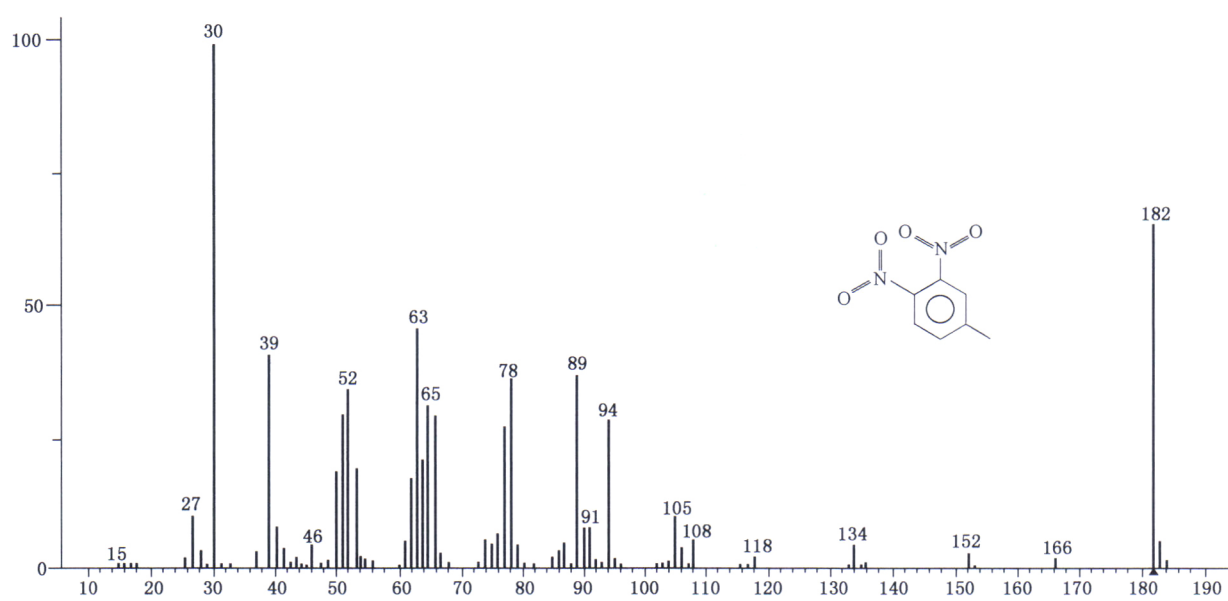


图 C.10 3,4-二硝基甲苯质谱图