化妆品中甲基汞、乙基汞和无机汞的同时测定　液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

前言

本文件按照 GB/T 1.1 2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河北省药品监督管理局归口。

本文件起草单位：河北省药品医疗器械检验研究院、石家庄市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：孟珊 平惠娟 胡伟杰等

化妆品中甲基汞、乙基汞和无机汞的同时测定
液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法

1 范围

本文件描述了使用液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定化妆品中甲基汞、乙基汞和无机汞。

本文件适用于护肤类化妆品中甲基汞、乙基汞和无机汞的同时测定。

2 原理

化妆品中甲基汞、乙基汞、无机汞经盐酸溶液提取后，以液相色谱进行分离，分离后的目标化合物经过雾化由载气进入 ICP 炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带电荷的离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离测定。以保留时间定性，外标法峰面积定量。

3 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 甲醇（CH3OH）：色谱纯。

3.1.2 盐酸（HCl）。

3.1.3 乙酸铵（CH3COONH4）：分析纯。

3.1.4 L-半胱氨酸（L-HSCH2CH(NH2)COOH）：分析纯。

3.1.5 氢氧化钠（NaOH）：分析纯。

3.1.6 硝酸（HNO_3）：分析纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 流动相（5%甲醇+0.06mol/L 乙酸铵+0.1%L-半胱氨酸）：称取 0.5g L-半胱氨酸，2.2g 乙酸铵，置于 500mL 容量瓶中，用水溶解，再加入 25mL 甲醇，最后用水定容至 500mL。经 0.45μm 有机系滤膜过滤后，于超声水浴中超声脱气 30min。临用现配。

3.2.2 盐酸溶液 2%（体积比）：量取 20mL 盐酸，溶于水并稀释至 1000mL。

3.2.3 氢氧化钠溶液（2mol/L）：称取 8g 氢氧化钠，溶于水并稀释至 100 mL。

3.2.4　L-半胱氨酸溶液（10g/L）：称取 0.1g L-半胱氨酸，溶于 10mL 水中。现用现配。

3.3　标准物质

注：购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

3.3.1　甲基汞溶液标准物质：标准值及扩展不确定度（63.5±2.4）μg/g，k=2。

3.3.2　乙基汞溶液标准物质：标准值及扩展不确定度（70.8±2.6）μg/g，k=2。

3.3.3　无机汞单元素溶液标准物质：1000μg/mL。

3.4　标准溶液配制

3.4.1　甲基汞标准储备液（800ng/mL）：准确称取 1.2598g 甲基汞溶液标准物质，置 100mL 容量瓶中，用 5%甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀，即得。

3.4.2　乙基汞标准储备液（800ng/mL）：准确称取 1.1299g 乙基汞溶液标准物质，置 100mL 容量瓶中，用 5%甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀，即得。

3.4.3　无机汞标准储备液（1000ng/mL）：准确量取无机汞溶液标准物质 0.05mL，置 50mL 容量瓶中，用 2%盐酸溶解并定容至刻度，摇匀，即得。

3.4.4　混合标准使用液（50ng/mL）：准确量取甲基汞标准储备液 0.625mL、乙基汞标准储备液 0.625mL、无机汞标准储备液 0.5mL，置同一 10mL 容量瓶中，加 5%甲醇溶解并定容至刻度，摇匀，即得。

3.4.5 甲基汞标准使用液（50ng/mL）：准确量取甲基汞标准储备液 0.625mL，置 10mL 容量瓶中，加 5%甲醇溶解并定容至刻度，摇匀，即得。

3.4.6 甲基汞标准系列溶液：取 6 个 10mL 量瓶，分别加入甲基汞标准使用液（50ng/mL）0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mL，用流动相稀释至刻度。此标准系列的浓度分别为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ng/mL。

4　仪器和设备

4.1　液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪（LC-ICP-MS）。

4.2　天平：感量为 0.1mg 和 1.0mg。

4.3　混悬仪。

4.4　离心机：最大转速 10000r/min。

4.5　超声清洗器。

4.6　滤膜：0.45um，水相。

5　分析步骤

5.1　试样提取

称取混合均匀样品 1g（精确至 0.001g）置 25mL 刻度试管中，加 2%盐酸溶液并定容至刻度，涡旋 1min，室温超声水浴提取 30min，期间振摇数次。再以 8000r/min 离心 10min。准确吸取 2.0mL 上清液至 5mL 容量瓶或刻度试管中，逐滴加入氢氧化钠溶液（6mol/L），使样液 pH 为 2～7。加入 0.1mL 的 L-半胱氨酸溶液（10g/L），最后用水定容至刻度。取样液过 0.45μm 滤膜，待测。同时做空白试验。

注：玻璃器皿均需以硝酸溶液（1+4）浸泡 24h，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

5.2　仪器参考条件

5.2.1　液相色谱参考条件如下：

——色谱柱：C18 分析柱（柱长 150mm，内径 4.6mm，粒径 5μm）或等效色谱柱。

——流速：1.0mL/min。

——柱温：30℃。

——进样体积：20μL。

5.2.2　电感耦合等离子体质谱参考条件如下：

——射频功率 1550W。

——采样深度：5mm。

——雾化室温度：2.7℃。

——载气（氩气）流量：1.07L/min。

——辅助气（氩气）流量：0.8L/min。

——积分时间：0.2 s。

——检测质荷比（m/z）：202。

——使用碰撞池技术（KED）。

5.3　标准曲线的制作

调整仪器至最佳工作状态，待基线稳定后，测定 3 种汞形态化合物混合标准使用液（50ng/mL），确定 3 种汞形态化合物的分离度满足要求（R＞1.5）。分别吸取标准系列溶液 20μL，将标准系列溶液按质量浓度由低到高分别注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪进行测定。以标准系列中目标化合物的浓度为横坐标，以色谱峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。3 种汞形态化合物标准溶液的色谱图参见附录 A。

5.4　试样溶液的测定：将试样溶液 20μL 注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪中，得到色谱图，以保留时间定性，以外标法峰面积定量。

6　分析结果的表述

试样中甲基汞/乙基汞/无机汞的含量按式（1）计算：

$$X=\frac{f\times(c-c_0)\times V\times 1000}{m\times 1000\times 1000} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（1）$$

式中：

X　——试样中甲基汞/乙基汞/无机汞的含量，mg/kg；

f　——稀释因子；

c　——经标准曲线得到的测定液中甲基汞/乙基汞/无机汞的浓度，ng/mL；

c_0　——经标准曲线得到的空白液中甲基汞/乙基汞/无机汞的浓度，ng/mL；

V　——加入提取液的体积，mL；

1000　——换算系数；

m　——试样称样量，g。

计算结果保留两位有效数字。

7　精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算数平均值的 20%。

8　检出限

当样品称样量为 1g，定容体积为 25mL 时，方法检出浓度为 0.006mg/kg，方法定量浓度为 0.02mg/kg。

注:本方法不作为仲裁方法。

附 录 A
（资料性）
色谱图

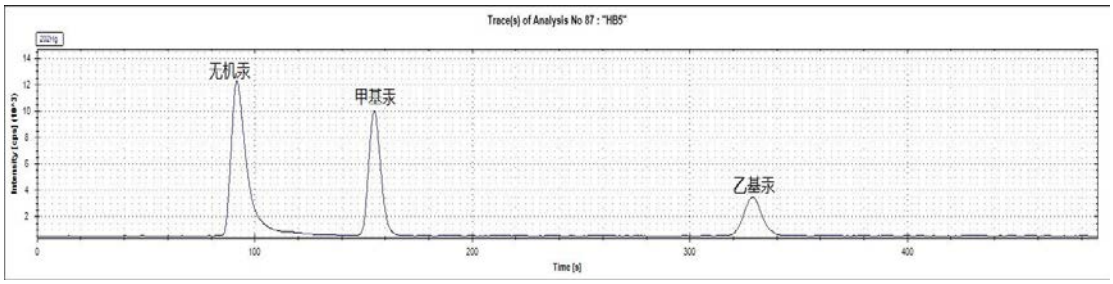

图 A.1 标准溶液色谱图