附件3

化妆品中二硫化硒的测定

（征求意见稿）

1 范围

 本方法规定了氢化物原子荧光光度法测定化妆品中二硫化硒的含量。

本方法适用于含二硫化硒的去屑洗发类化妆品中二硫化硒含量的测定。

2 方法提要

样品经预处理后使硒以离子状态存在于样品溶液中，在盐酸介质中，将试样中的六价硒还原成四价硒，用硼氢化钾作还原剂，将四价硒在盐酸介质中还原成硒化氢，由载气（氩气）带入原子化器中进行原子化，在硒空心阴极灯照射下，基态硒原子被激发至高能态，在去活化回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与硒含量成正比，与标准系列比较定量。

在取样量为0.25 g时，本方法对二硫化硒的检出浓度为0.01%，最低定量浓度为0.05%。

3 试剂和材料

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，用水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 硝酸（ρ20=1.42 g/mL），优级纯。

3.2 盐酸（ρ20=1.19 g/mL），优级纯。

3.3 过氧化氢[ω（H2O2）=30%]，优级纯。

3.4 氢氧化钠溶液：称取氢氧化钠5 g溶于1 L水中。

3.5 硼氢化钾溶液：称取硼氢化钾20 g溶于1 L氢氧化钠溶液（3.4）中。现配现用。

3.6 盐酸溶液[ψ（HCl）=20%]：取盐酸（3.2）20 mL加入至80 mL水中，混匀。

3.7 盐酸溶液[ψ（HCl）=5%]：取盐酸（3.2）5 mL加入至95 mL水中，混匀。

3.8 硒标准储备溶液 [ρ（Se）=1000 mg/L]：市售有证标准物质或用有证标准物质配制。

3.9 硒标准溶液[ρ（Se）=5 mg/L]：移取硒标准储备溶液（3.8）0.5 mL置于100 mL容量瓶中，用水定容至刻度，混匀。

4 仪器和设备

4.1 原子荧光分光光度计：配有硒空心阴极灯。

4.2 分析天平：感量为0.0 001 g。

4.3 微波消解仪：配聚四氟乙烯消解罐。

4.4 水浴锅（或可调式电加热器）。

4.5 离心机：转速≥10 000 r/min。

4.6 超声波清洗器。

5 分析步骤

5.1 标准系列工作溶液的制备

准确量取硒标准溶液（3.9）0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.00 mL分别置于100 mL容量瓶中，用盐酸溶液（3.6）定容至刻度，混匀，得浓度分别为0.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、50.0 μg/L的硒标准系列工作溶液。

5.2 样品前处理

称取0.2～0.3 g（精确至0.1 mg）样品于10 mL圆底离心管中，加入5 mL水，涡旋1 min后超声20 min，于10000 r/min离心15 min，去除上清液约4 mL；再补充约4 mL水，涡旋1 min后超声20 min，于10000 r/min再离心15 min，去除上清液约4 mL，然后将剩余物全部用水转移到消解罐中，挥发至近干。加入7 mL硝酸（3.1）、2 mL过氧化氢（3.3），放入微波消解仪按表1条件消解（可根据不同型号仪器设定合适消解条件），待消解结束后，冷却至室温，开罐取出，将消解好的含样品的消解罐放入沸水浴或温度可调的100℃电加热器中数分钟，驱除样品中多余的氮氧化物，然后转移至25 mL比色管中，用20 %盐酸溶液（3.6）定容，混匀待测。同时做空白试验。

表1 微波消解温度控制程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度（℃） | 升温时间（min） | 保持时间（min） |
| 120 | 10 | 2 |
| 160 | 5 | 3 |
| 200 | 5 | 15 |

5.3 测定

5.3.1 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件如下：

负高压：290 V；灯电流：70 mA；原子化器高度：8 mm；载气流量：300 mL/min；屏蔽气流量：800 mL/min；测量方式：标准曲线法；读数方式：峰面积；读数延迟时间：4 s；读数时间：20 s；进样体积：1 mL。

5.3.2 标准曲线的制作

 以盐酸溶液（3.7）为载流，硼氢化钾溶液（3.5）为还原剂，在5.3.1仪器条件下依次将硒标准系列工作溶液（5.1）按质量浓度由低到高的顺序分别导入仪器，测定其荧光强度，以质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制标准曲线。

5.3.3 试样溶液的测定

在与测定标准系列溶液相同的实验条件下，将空白溶液和试样溶液分别导入仪器，测定其荧光强度，与标准系列比较定量。

6 分析结果的表述

6.1 二硫化硒含量的计算

$$ω（SeS\_{2}）=\frac{\left(ρ-ρ\_{0}\right)×V×1.812×f}{m}×10^{-7}$$

式中：*ω*（SeS2）——样品中SeS2的质量分数，%；

*ρ*——试样溶液中硒的质量浓度，μg/L；

*ρ0*——空白溶液中硒的质量浓度，μg/L；

*V*——试样溶液总体积，mL；

*f* ——稀释因子（不稀释则为1）；

*m*——样品取样量，g；

1.812——Se+4与SeS2的换算系数。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留三位有效数字。

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术平均值的15%。

6.2 回收率和精密度

多家实验室验证的回收率为90.0%～105.9%，相对标准偏差小于5%。

化妆品中二硫化硒的测定检测方法起草说明

为加强化妆品的监督管理，进一步提高化妆品使用安全性，中国食品药品检定研究院组织开展了化妆品中二硫化硒的测定制修订项目的起草工作。现就起草工作有关情况说明如下：

一、起草原则

本方法修订时，遵循先进性、科学性、合理性和可操作性的原则。在保证先进性和科学性的基础上，尽量采用目前化妆品实验室普遍具有的分析仪器，以便于方法的推广、执行；同时，方法条理清晰，操作性强，选择准确、可行、便于实际操作的分析条件，保证了检测方法的可操作性和重现性。

二、起草过程

中检院于2021年8月委托广州质量监督检测研究院开展技术规范制修订项目“化妆品中二硫化硒的测定”方法的建立和验证工作。通过查阅国内外文献资料，研究二硫化硒物质的物理化学性质，调研化妆品生产企业的生产工艺流程并考察市场上去屑洗发类化妆品的种类等完善项目实施方案。根据摸索实验结果，通过多次方法调整、数据分析和大量的样品检测，建立了去屑洗发类化妆品中二硫化硒的测定检测方法。2022年4月至5月通过三家机构开展实验室间方法学验证，最终形成了《化妆品中二硫化硒的测定》检测方法。

三、与我国已有相关标准的关系

目前国内用于化妆品中二硫化硒的测定标准采用《化妆品安全技术规范》中的第四章3.2方法。该法规定了荧光分光光度法测定化妆品中二硫化硒含量的检测方法。然而，由于该方法的前处理方式无法将化妆品中的二硫化硒进行有效提取，在采用该方法对宣称添加二硫化硒的去屑洗发类化妆品进行检测时发现，部分样品的检出量远低于产品中实际的添加量。同时，该方法操作步骤复杂繁琐，影响测试的干扰因素较多，无法满足目前行业的检测需求，亟需制定更加合理、高效、准确的检测方法。本方法针对二硫化硒物质的物理化学性质和添加二硫化硒作为去屑剂的去屑类化妆品的特性进行深入研究，旨在为化妆品中二硫化硒的测定提供更为准确的检测方法，以解决原标准对二硫化硒测定准确性和适用性的问题，满足行业实际检测工作需求，有力的支撑化妆品的科学监管。

四、国际相关标准情况

目前国外未见公开发布的相关标准。

五、实验室验证情况

本实验室内部验证，通过了样品经过离心沉淀微波消解后采用原子荧光分光光度计测定的方法学实验，包括对方法的特异性、耐用性、线性、检出浓度、定量浓度、精密度、回收率、稳定性等指标进行了验证。实验结果均能满足《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》（国食药监许[2010]455号）的要求。

外部实验室验证，通过了深圳市药品检验研究院、湖北省药品监督检验研究院、广州市药品检验所三家实验室验证。三家实验室分别对添加4个浓度水平二硫化硒的洗发类化妆品检测方法的特异性、线性、检出浓度、定量浓度、精密度、回收率等指标进行了验证。结果表明，该方法线性良好，相关系数均大于0.999。检出浓度、定量浓度、精密度等参数均能满足拟定方法的要求。回收率在90.0%～105.9%，RSD值均小于5%。

六、其他需说明的问题

（一）关于体例。

本检测方法的体例主要参照《化妆品安全技术规范》的理化检验方法的体例要求，并参考国家药品监督管理局2021年第28号文《化妆品补充检验方法研究起草技术指南》的编写规则，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。

（二）关于检测方法的建立和验证

本方法规定了采用氢化物原子荧光分光光度法测定去屑洗发类化妆品中的二硫化硒。通过对分析仪器的测试条件和前处理方法进行系统优化，建立了离心沉淀后进行微波消解的测试方法。采用在去屑洗发类化妆品中定制加入不同含量的二硫化硒成分的方式对方法进行了充分的验证，证明了方法准确、可靠，能满足实际样品的测试需求。