



中华人民共和国国家标准

GB/T 32677—2016

牙膏中无机亚硫酸盐的检测方法

Determination of inorganic sulfite in toothpaste

2016-08-29 发布

2017-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 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。

本标准由全国口腔护理用品标准化技术委员会牙膏分标委会(SAC/TC 492/SC 1)归口。

本标准主要起草单位：广州质量监督检测研究院、广州薇美姿实业有限公司、国家轻工业牙膏蜡制品质量监督检测中心。

本标准主要起草人：郭长虹、李慧勇、陈敏珊、夏泽敏、郑卫、赵姗姗、谭建华、席绍峰、王继才、谢文斌、钟锡豪。



牙膏中无机亚硫酸盐的检测方法

1 范围

本标准规定了牙膏中无机亚硫酸盐含量的离子色谱测定方法。

本标准适用于牙膏中可溶性无机亚硫酸盐含量的测定。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 化学实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样中的无机亚硫酸盐用氢氧化钠溶液提取,经过离心及净化后,采用阴离子交换柱分离,电导检测器检测。以保留时间定性,外标法定量。

4 试剂

4.1 除另有规定外,本实验用水均为 GB/T 6682 中规定的一级水,其电阻率大于或等于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

4.2 亚硫酸钠标准品(sodium sulfite,分子式: Na_2SO_3 ,CAS No:7757-83-7):纯度需进行校正,校正方法见附录 A。

4.3 无水碳酸钠:优级纯。

4.4 碳酸氢钠:优级纯。

4.5 氢氧化钠:优级纯。

4.6 甲醇:色谱纯。

4.7 丙酮:色谱纯。

4.8 甲醛溶液:37.0%~40.0%,分析纯。

4.9 碳酸盐淋洗液:分别称取 0.339 2 g 无水碳酸钠(4.3)和 0.084 0 g 碳酸氢钠(4.4)于 1 L 容量瓶,加适量水溶解后加入 120 mL 丙酮(4.7),再加水定容。

4.10 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=100 \text{ mmol/L}$:称取 4.000 g 氢氧化钠(4.5),加水至 1 L,混匀。也可使用自动淋洗液发生器 OH^- 型制备。

4.11 提取液(10 mmol/L 氢氧化钠溶液,其中含有体积分数为 0.01%甲醛):称取 0.40 g 氢氧化钠(4.5),适量水溶解后,加入 0.1 mL 甲醛溶液(4.8),再用水稀释至 1 L。

4.12 亚硫酸钠标准储备溶液:准确称取 196.9 mg 亚硫酸钠(4.2),置于 100 mL 容量瓶中,加入适量水使溶解,立即加入 1 mL 甲醛溶液(4.8),并用水稀释至刻度,摇匀。

注:此标准中亚硫酸钠标准储备液浓度均以二氧化硫计,浓度为 $1\,000 \mu\text{g/mL}$ 。

4.13 亚硫酸钠标准工作液:准确移取 5.00 mL 亚硫酸钠标准储备液(4.12)至 100 mL 容量瓶中,用水

定容,摇匀。分别准确移取上述溶液 0 mL,0.20 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,10.00 mL,20.00 mL 于系列 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀。配制成 0 $\mu\text{g/mL}$,0.1 $\mu\text{g/mL}$,0.5 $\mu\text{g/mL}$,1.0 $\mu\text{g/mL}$,2.0 $\mu\text{g/mL}$,5.0 $\mu\text{g/mL}$,10.0 $\mu\text{g/mL}$ 系列浓度的标准工作液。

5 仪器和设备

- 5.1 离子色谱仪:配电导检测器。
- 5.2 分析天平:感量为 0.1 mg。
- 5.3 离心机:转速不低于 10 000 r/min。
- 5.4 涡旋振荡器。
- 5.5 超声波清洗器。
- 5.6 C_{18} 固相萃取小柱(1 g/6 mL):使用前依次用 5 mL 甲醇(4.6)、10 mL 水活化。
- 5.7 微孔滤膜:0.45 μm ,水相。

6 分析步骤

6.1 试样处理

将牙膏试样挤去适量后准确称取 1 g(精确至 0.001 g)于 50 mL 容量瓶中,用提取液(4.11)定容至刻度,混匀,超声 5 min。取 10 mL 溶液于塑料离心管中,10 000 r/min 离心 10 min,取上清液用 0.45 μm 的水相滤膜(5.7)过滤,滤液经 C_{18} 固相萃取小柱(5.6)净化,弃去前 3 mL 流出液,收集后续流出液供离子色谱仪测定。可根据试样中亚硫酸盐含量情况,用水适当稀释待测试样溶液。同时做试剂空白。

6.2 色谱条件

6.2.1 参考色谱分析条件 1:

- a) 色谱柱:Supp 5-250 离子色谱柱 4 mm $\times$ 250 mm(配备 Supp 4/5 Guard 保护柱 4 mm $\times$ 50 mm)¹⁾ 或性能相当的离子色谱柱。
- b) 柱温箱温度:25 $^{\circ}\text{C}$ 。
- c) 淋洗液:碳酸盐淋洗液(4.9),等度淋洗。
- d) 淋洗液流速:0.5 mL/min。
- e) 进样体积:50 μL 。

6.2.2 参考色谱分析条件 2:

- a) 色谱柱:Ion Pac® AS 11-HC 型分离柱 4 mm $\times$ 250 mm(配备 Ion Pac® AG 11-HC 型保护柱 4 mm $\times$ 50 mm)²⁾,或性能相当的离子色谱柱。
- b) 柱温箱温度:30 $^{\circ}\text{C}$ 。
- c) 淋洗液:氢氧化钠溶液(4.10),梯度淋洗。淋洗液 OH^{-} 浓度变化梯度程序见表 1:

1) Supp 5-250 离子色谱柱、Supp 4/5 Guard 保护柱是万通公司产品的商品名称,给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不是表示对该产品的认可。如果其他产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

2) Ion Pac® AS 11- HC 型分离柱、Ion Pac® AG 11- HC 型保护柱为戴安公司产品的商品名称,给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不是表示对该产品的认可。如果其他产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

表 1 淋洗梯度程序

时间/min	OH ⁻ 浓度/(mmol/L)
0.00	10
18.00	10
19.00	60
22.00	60
23.00	10
25.00	10

- d) 抑制器:ASRS 4 mm 阴离子抑制器,或选用其他具有相同功能的抑制器;外加水抑制模式,抑制电流 149 mA。
- e) 淋洗液流速:1.0 mL/min。
- f) 进样体积:50 μL。

6.3 测定



6.3.1 标准曲线的绘制

分别将亚硫酸钠标准工作液(4.13)注入离子色谱仪,在上述色谱条件下测定标准溶液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。典型离子色谱图参见附录 B。

6.3.2 样品测定

将按 6.1 处理好的试剂空白溶液和待测试样溶液注入离子色谱仪,在上述色谱条件下测定试样溶液,记录色谱图,根据亚硫酸根保留时间定性,采用外标法定量。

试样溶液中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的响应值应在标准曲线的线性范围之内。

7 结果计算

试样中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的含量 X 以质量分数(%)表示,按式(1)计算:

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times f \times 10^{-4}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- C ——试样溶液中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- C_0 ——空白溶液中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——定容体积,单位为毫升(mL);
- f ——稀释倍数;
- m ——试样质量,单位为克(g)。

每个样品应平行测定两次。以两次测定的平均值作为测定结果,计算结果保留三位有效数字。

8 方法的测定低限

本方法对牙膏中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的测定低限为 0.000 5%。

9 允许差

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 10%。

附 录 A
(规范性附录)
亚硫酸钠纯度的校正

A.1 方法提要

以碘量法间接测定亚硫酸钠(以二氧化硫计)的含量。碘与亚硫酸钠发生氧化还原反应,以淀粉作指示剂,再以硫代硫酸钠滴定过剩的碘,测定亚硫酸钠(以二氧化硫计)的含量。

A.2 试剂和材料

A.2.1 碘(I₂):分析纯。

A.2.2 碘化钾(KI):分析纯。

A.2.3 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃):分析纯。

A.2.4 冰乙酸(CH₃COOH):分析纯。

A.2.5 碘溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)=0.1\text{ mol/L}\right]$:称取 13 g 碘(A.2.1)及 35 g 碘化钾(A.2.2)溶于 100 mL 水中,稀释至 1 000 mL,摇匀,贮存于棕色瓶中。

A.2.6 硫代硫酸钠标准溶液(0.1 mol/L):按 GB/T 601 制备并标定。

A.2.7 淀粉指示剂(1%):称取 1 g 的可溶性淀粉,用少许水调成糊状,缓缓倾入 100 mL 沸水中。随加随搅拌,煮沸,放冷备用,此溶液临用时现配。

A.3 滴定

称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)亚硫酸钠于 100 mL 容量瓶中,加水溶解并定容至刻度,移取 10.00 mL 至碘量瓶中,加水 100 mL,准确加 20.00 mL 碘溶液(A.2.5),5 mL 冰乙酸(A.2.4),摇匀,于暗处放置 2 min 后,迅速用硫代硫酸钠标准溶液(A.2.6)滴定至淡黄色,加 0.5 mL 淀粉指示剂(A.2.7),继续滴定至无色。另取 100 mL 水,准确加入 20.00 mL 碘溶液(A.2.5),5 mL 冰乙酸(A.2.4),按同一方法做试剂空白试验。

A.4 计算

亚硫酸钠(以二氧化硫计)的含量 X 以质量分数(%)表示,按式(A.1)计算:

$$X = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 32.03}{m \times 10/100 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V_0 ——试剂空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——加入亚硫酸钠消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

32.03 ——每摩尔硫代硫酸钠相当的二氧化硫的克数;

m ——亚硫酸钠的质量,单位为克(g)。

附 录 B
(资料性附录)
标准溶液离子色谱图

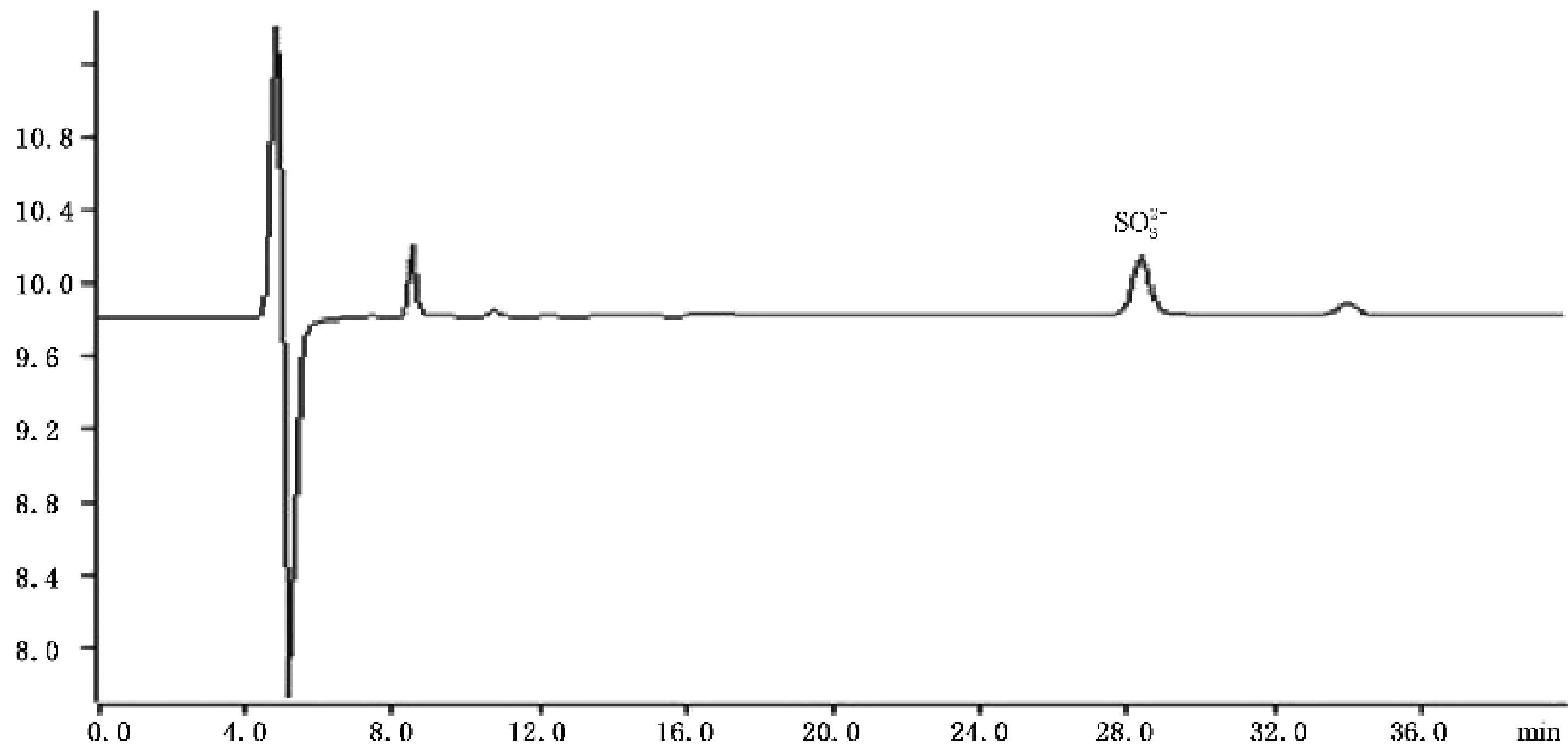


图 B.1 亚硫酸盐在 Metrosep A Supp 5-250 分析柱上的标准图谱

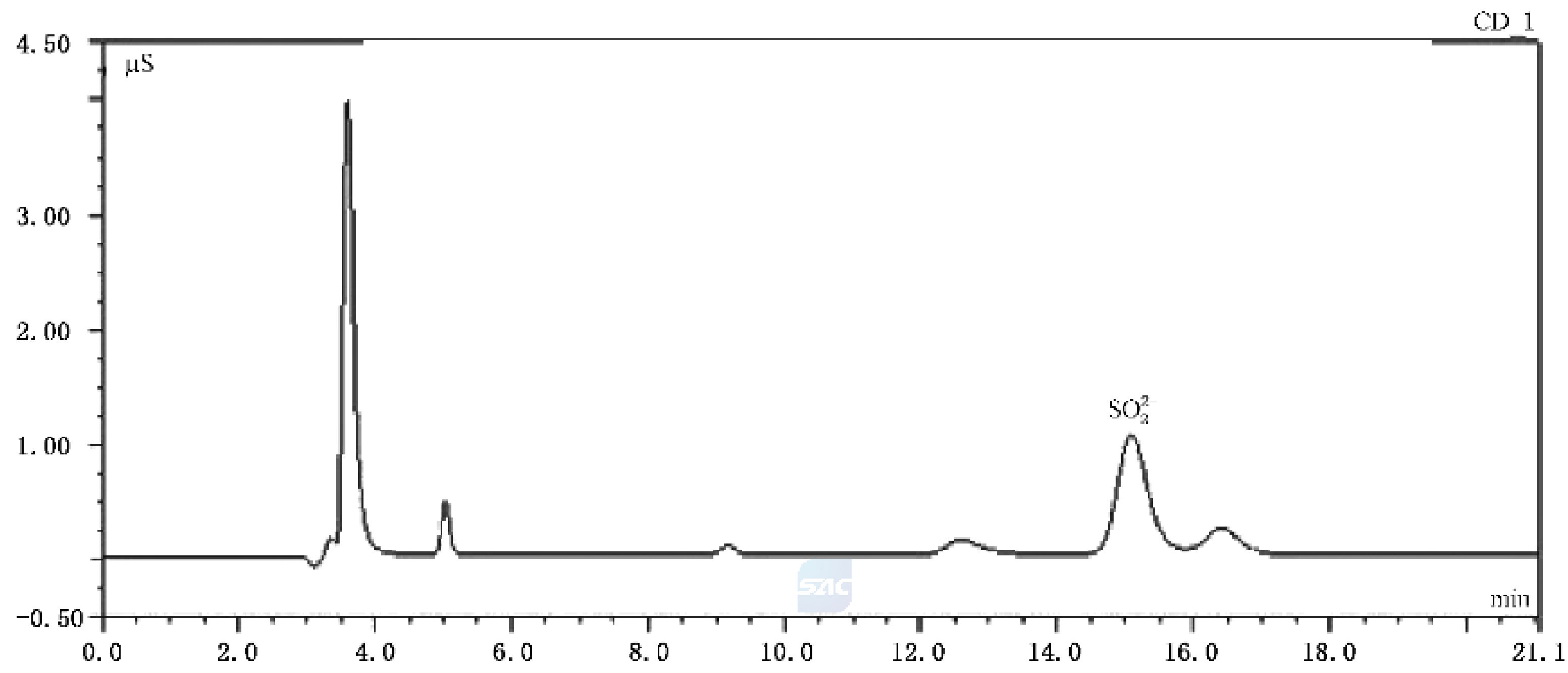


图 B.2 亚硫酸盐在 Ion Pac® AS 11-HC 型分析柱上的标准图谱