



中华人民共和国国家标准

GB/T 40896—2021

化妆品中二乙二醇单乙醚的测定 气相色谱-质谱法

Determination of diethylene glycol monoethyl ether in cosmetics—
Gas chromatography mass spectrometry

2021-11-26 发布

2022-06-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国香料香精化妆品标准化技术委员会(SAC/TC 257)归口。

本文件起草单位：中国检验检疫科学研究院、上海香料研究所。

本文件主要起草人：陈萌、马强、李文涛、宗艺晶、尚宇瀚、白桦。



引 言

本文件的被测物质二乙二醇单乙醚与我国《化妆品安全技术规范(2015 年版)》规定的禁用原料乙二醇二甲醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇甲醚、三乙二醇二甲醚同为乙二醇醚类化合物,性质与结构相似。

目前我国尚未规定二乙二醇单乙醚的限量值,本文件的制定,仅对化妆品中测定该物质提供检测方法。



化妆品中二乙二醇单乙醚的测定

气相色谱-质谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围



本文件描述了化妆品中二乙二醇单乙醚的气相色谱-质谱测定方法的原理、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、试验数据处理、回收率、精密度等内容。

本文件适用于水剂类、乳液类、膏霜类和喷雾类化妆品中二乙二醇单乙醚的测定。

本文件的方法检出限为 0.25 mg/kg，定量限为 0.50 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经溶剂提取之后，提取液经离心、脱水、过滤，用气相色谱-质谱仪进行测定，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有规定，所用试剂均为分析纯。

- 5.1 水，GB/T 6682，一级。
- 5.2 甲醇：色谱纯。
- 5.3 氯化钠：含量不小于 99.8%。
- 5.4 无水硫酸钠：经 650 °C 灼烧 4 h 后置于干燥器中。
- 5.5 二乙二醇单乙醚标准物质：分子式为 $C_6H_{14}O_3$ ，CAS 号 111-90-0，纯度为 99.5%，化学结构式见附录 A 中图 A.1。
- 5.6 二乙二醇单乙醚标准储备溶液：准确称取 0.01 g 二乙二醇单乙醚标准物质(5.5)，精确至 0.000 1 g，用甲醇(5.2)配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液，于 4 °C 避光保存，有效期 3 个月。
- 5.7 具塞聚四氟乙烯塑料离心管：15 mL。
- 5.8 微孔滤膜：孔径 0.45 μm ，有机相。

6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱(GC-MS)仪:配有电子轰击电离离子源(EI)。

6.2 分析天平:精度为 0.001 g 和 0.000 1 g。

6.3 超声波清洗器:频率不低于 40 kHz。

6.4 离心机:转速不低于 5 000 r/min。

6.5 具塞比色管:10 mL。

6.6 容量瓶:100 mL。

7 试验步骤

7.1 样品处理

7.1.1 水剂类样品

称取 1.0 g 样品,精确至 0.001 g,置于 10 mL 具塞比色管(6.5)中,加甲醇(5.2)定容至 10 mL,在超声波清洗器(6.3)中超声提取 15 min,冷却至室温,样液中加入 2 g 无水硫酸钠(5.4)脱水,经 0.45 μm 微孔滤膜(5.8)过滤,滤液供气相色谱-质谱仪测定。

7.1.2 膏霜及乳液类样品

称取 1.0 g 样品,精确至 0.001 g,置于 10 mL 具塞比色管(6.5)中,加甲醇(5.2)定容至 10 mL,再加入 2 g 氯化钠(5.3)进行破乳,在超声波清洗器(6.3)中超声提取 15 min,冷却至室温,取部分溶液转移至具塞聚四氟乙烯塑料离心管(5.7)中,以 5 000 r/min 离心 10 min,上清液中加入 2 g 无水硫酸钠(5.4)脱水,经 0.45 μm 微孔滤膜(5.8)过滤,滤液供气相色谱-质谱仪测定。

7.1.3 喷雾类样品

不含推进剂的喷雾类样品直接取样,根据内容物样品类型按照水剂类样品、乳液类样品、膏霜类样品前处理方式进行。

含推进剂的喷雾类样品按以下步骤进行取样和处理:取 5 mL 甲醇(5.2)于具塞比色管(6.5)中,称量具塞比色管及内容物的质量(a ,单位为克)。在喷雾瓶的喷嘴处装一注射器针头(直径约 0.7 mm),连接聚四氟乙烯细管(直径约 3 mm),将细管另一端插入到甲醇液面以下,缓缓按压喷嘴,使样品从针头流出经聚四氟乙烯细管流入到甲醇(5.2)中(如难以压出样品,可将样品置于冰箱冷却后,再挤压取样),取样方式应符合附录 B 中图 B.1 的要求,称量最终具塞比色管及内容物的质量(b ,单位为克),用差减法计算取样量(m , $m=b-a$)。按上述差减法取样方式称取 1.0 g 样品,精确至 0.001 g,置于 10 mL 具塞比色管(6.5)中,添加甲醇(5.2)至 10 mL 刻度线,在超声波清洗器(6.3)中超声提取 15 min,冷却至室温,取部分溶液转移至具塞聚四氟乙烯塑料离心管(5.7)中,以 5 000 r/min 离心 10 min,上清液中加入 2 g 无水硫酸钠(5.4)脱水,经 0.45 μm 微孔滤膜(5.8)过滤,滤液供气相色谱-质谱仪测定。

7.1.4 平行试验

平行做两份试验。

7.2 测定条件

气相色谱-质谱测定的参考条件如下:

- a) 色谱柱:DB-WAXetr 聚乙二醇毛细管柱,60 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm,或相当者;
- b) 载气:氮气,纯度不小于 99.999%;流速:1.0 mL/min;
- c) 程序升温:60 ℃保持 6 min,再以 20 ℃/min 升温至 220 ℃,保持 1 min;最后以 30 ℃/min 升温至 230 ℃,保持 5 min;
- d) 传输线温度:230 ℃;
- e) 进样口温度:220 ℃;
- f) 进样方式:分流进样,分流比 20 : 1;
- g) 进样量:1 μL;
- h) 电离方式:电子轰击电离(EI);
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 溶剂延迟:5 min;
- k) 扫描方式:选择离子扫描(SIM),特征选择离子及丰度比见表 1。

表 1 特征选择离子及丰度比

待测物名称	特征选择离子及丰度比
二乙二醇单乙醚	45 (100), 59 (38), 72 (33)
注: 定量离子 45(<i>m/z</i>),定性离子 59(<i>m/z</i>)、72(<i>m/z</i>)。	

7.3 标准曲线的绘制

分别准确吸取二乙二醇单乙醚标准储备溶液(5.6)0.05 mL、0.5 mL、1 mL、5 mL、10 mL 置于 100 mL容量瓶(6.6)中,用甲醇(5.2)定容,得到质量浓度分别为 0.05 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、5 μg/mL和 10 μg/mL 的系列标准工作溶液,按 7.2 项下规定的测定条件,浓度依次由低向高进样测定。以定量离子峰面积为纵坐标,对应的标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,得到标准曲线回归方程。

二乙二醇单乙醚标准品的选择离子色谱图见附录 A 中图 A.2。



7.4 测定

按 7.2 对试样溶液进行测定,用外标法定量。试样溶液中的二乙二醇单乙醚的响应值应该在标准曲线的线性范围内,超出线性范围则应稀释后再进样分析。

按照上述条件测定试样溶液和标准工作溶液,如果试样溶液中待测物的保留时间与标准工作溶液一致(变化范围在±2.5%之内),且样品中二乙二醇单乙醚选择离子的相对丰度与浓度相当的标准溶液相比较,相对丰度(*K*)偏差不超过表 2 的规定,则可以判断样品中存在二乙二醇单乙醚。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 <i>K</i> / %	<i>K</i> > 50	50 ≥ <i>K</i> > 20	20 ≥ <i>K</i> > 10	<i>K</i> ≤ 10
允许的最大偏差 / %	± 10	± 15	± 20	± 50

7.5 空白试验

除不称取样品外,按 7.1~7.4 步骤与测试平行进行测定。

8 试验数据处理

试样中二乙二醇单乙醚的含量按式(1)计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω ——试样中二乙二醇单乙醚的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

ρ ——从标准曲线得到的试样溶液中被测组分的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

ρ_0 ——从标准曲线得到的空白溶液中被测组分的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL)；

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

9 回收率

在添加浓度为 0.5 mg/kg ~ 50 mg/kg 的范围内,回收率为 85.7% ~ 114.2%。

10 精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。



附 录 A
(资料性)

二乙二醇单乙醚的结构式和二乙二醇单乙醚标准品的选择离子色谱图

二乙二醇单乙醚的结构式见图 A.1。二乙二醇单乙醚标准品的选择离子色谱图见图 A.2。

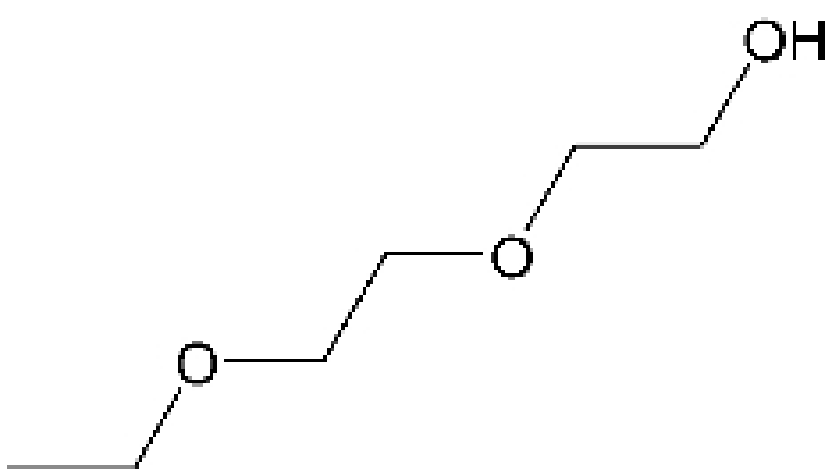


图 A.1 二乙二醇单乙醚的结构式

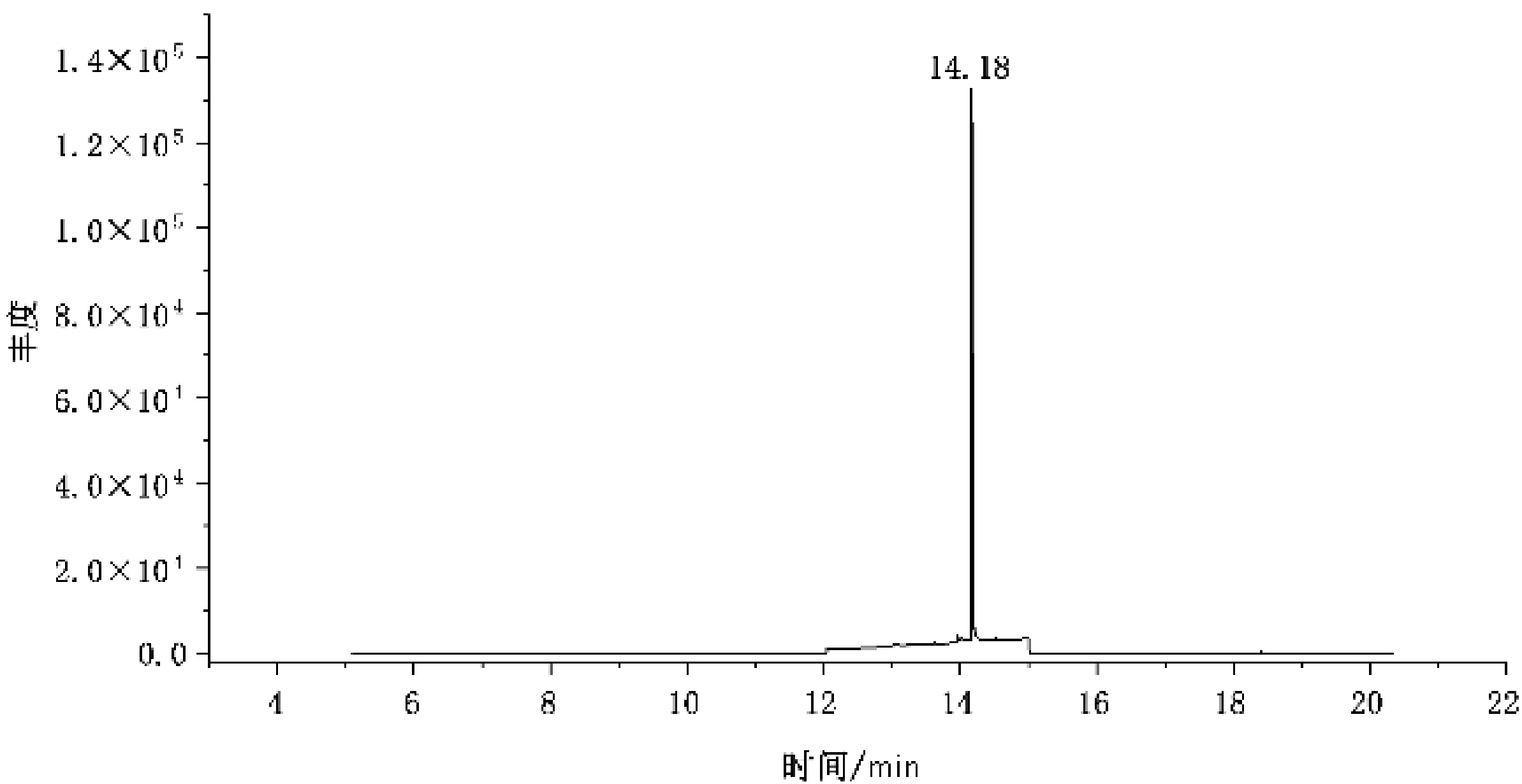


图 A.2 二乙二醇单乙醚标准品的选择离子色谱图

附 录 B
(规范性)

含推进剂的喷雾类样品的取样示意图

含推进剂的喷雾类样品的取样示意图见图 B.1。

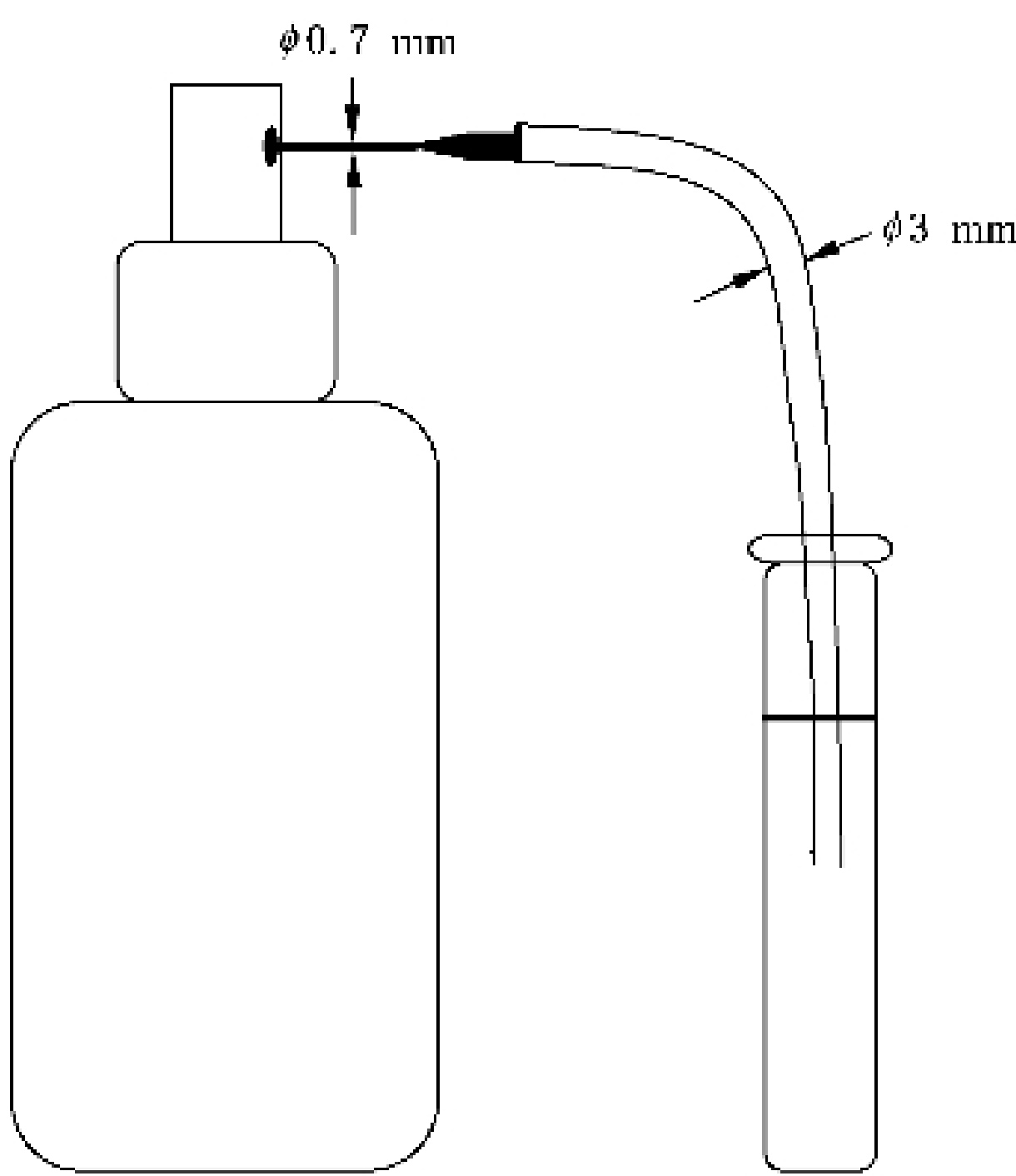


图 B.1 含推进剂的喷雾类样品的取样示意图