



中华人民共和国国家标准

GB/T 32112—2015

口腔护理产品中过氧化物的测定 方法 高效液相色谱法

Determination of peroxide in oral care products—
High performance liquid chromatography method

2015-10-13 发布

2016-05-01 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技术委员会(SAC/TC 492/SC1)归口。

本标准起草单位：国家轻工业牙膏蜡制品质量监督检测中心、云南白药集团股份有限公司、北京市海淀区产品质量监督检验所、杭州市质量技术监督检测院。

本标准主要起草人：郑卫、高鹰、李显波、孙东方、孟玉、沈萼茵、尚维、安晓光。



口腔护理产品中过氧化物的测定

方法 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了高效液相色谱法测定口腔护理产品中过氧化物的方法要点、试剂与标准物质、仪器、分析步骤、结果计算、回收率、标准偏差。

本标准适用于以过氧化氢和其他释放过氧化氢的化合物或混合物(如过氧化脌和过氧化锌)为原料的口腔护理产品中过氧化物含量的测定。

本标准对过氧化物含量以过氧化氢计,检出限为 $0.3 \mu\text{g/mL}$,定量下限为 $2.0 \mu\text{g/mL}$ 。若取 1.0 g 样品,过氧化氢的最低检出浓度为 30 mg/kg ,最低定量浓度为 200 mg/kg 。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法要点

试样采用水浸提取、反应释放出过氧化氢。取部分上清液与三苯基膦衍生反应,衍生溶液经滤膜过滤,用液相色谱分离,紫外检测器检测,采用内标法计算含量,得到样品中过氧化氢的含量。

4 试剂与标准物质

4.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 乙腈:色谱纯。

4.3 三苯基膦溶液:称取三苯基膦 1.3 g ,用乙腈溶解,定容至 25 mL ,浓度为 0.2 mol/L ,现用现配。

4.4 过氧化氢:30%,分析纯。

4.5 3%过氧化氢溶液:量取 10 mL 过氧化氢(30%),水定容至 100 mL ,使用前需要进行标定,标定方法见附录 B。

4.6 过氧化氢标准储备液:称取 3%过氧化氢溶液(4.5) 3.4 g ,精确到 $0.000 1 \text{ g}$,置于 100 mL 棕色容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀,配制成质量浓度为 $1 000 \text{ mg/L}$ 的标准储备溶液。

4.7 过氧化氢标准工作液:精确移取过氧化氢储备液(4.4),用水配制质量浓度分别为 5 mg/L 、 10 mg/L 、 50 mg/L 、 100 mg/L 、 200 mg/L 、 300 mg/L 的系列标准工作液。

4.8 邻苯二甲酸二乙酯(DEP):色谱纯。

4.9 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)内标溶液:称取邻苯二甲酸二乙酯(DEP)(4.8) 0.5 g ,精确至 $0.000 1 \text{ g}$,置于 500 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,摇匀。该溶液浓度为 $1 000 \text{ mg/L}$ 。

4.10 溶剂:配制试液所需要的乙腈和水,乙腈先超声处理、水煮沸脱气,然后进行氮气置换处理。

5 仪器

- 5.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器。
- 5.2 分析天平:精确度 0.1 mg。
- 5.3 微孔滤膜:0.45 μm 。
- 5.4 自动进样器:10 μL 。

6 分析步骤

6.1 样品处理

准确称取 1 g 样品(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,加入去离子水定容,磁力搅拌 10 min 均匀分散,在离心机中以 3 000 r/min 的速率离心 10 min,冷却备用。

6.2 过氧化氢标准溶液衍生化反应

精确移取过氧化氢标准工作液(4.7)1.0 mL 于 10 mL 棕色容量瓶中,加入 1.0 mL 三苯基膦溶液(4.3)及 4.0 mL 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)内标溶液(4.9),加入乙腈定容到刻度,摇匀。置于暗处反应 30 min。

6.3 试样溶液衍生化反应

精确移取经样品处理(6.1)所得试样溶液 1.0 mL 于 10 mL 棕色容量瓶中,加入 1.0 mL 三苯基膦溶液(4.3)及 4.0 mL 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)内标溶液(4.7),加入乙腈定容到刻度,摇匀。经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,置于暗处反应 30 min,待测。

6.4 测定

6.4.1 高效液相色谱参考条件

- 液相色谱柱参数: C_8 色谱柱,4.6 mm $\times$ 250 mm,5 μm 。
- 流速:1.0 mL/min。
- 检测波长:225 nm。
- 进样量:10 μL 。
- 流动相:乙腈和水,梯度洗脱条件见表 1。

表 1

时间 min	流速 mL/min	乙腈 A %	水 B %
0	1.00	60	40
9		60	40
10		100	0
15		100	0
16		60	40
20		60	40

6.4.2 标准工作曲线的制备

吸取 10 μL 过氧化氢标准工作溶液衍生化反应(6.2)所得衍生液注入高效液相色谱仪,在表 1 的色谱条件下测定其峰面积,记录氧化三苯基膦及内标物邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的峰面积,以标准溶液浓度为横坐标、氧化三苯基膦的峰面积与内标物邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的峰面积比值为纵坐标,绘制标准工作曲线。

标准溶液液相色谱图,参照附录 A 中图 A.1。

6.4.3 测定

吸取 10 μL 经试样溶液衍生化反应(6.3)所得试样衍生液注入高效液相色谱仪,在表 1 的色谱条件下测定其峰面积,记录氧化三苯基膦及内标物邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的峰面积,计算氧化三苯基膦的峰面积与内标物邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的峰面积比值,利用回归方程式计算样液中过氧化氢的浓度。

样品参考谱图,参照附录 A 中图 A.2。

7 结果计算

试样中过氧化氢的含量 $X(\text{mg/kg})$ 按式(1)计算:

$$X = \frac{cVN}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——口腔护理产品中过氧化物的含量(以过氧化氢计),单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——试样溶液中过氧化氢的浓度,单位为微克每毫升(mg/L);

V ——试样定溶体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

N ——稀释倍数。

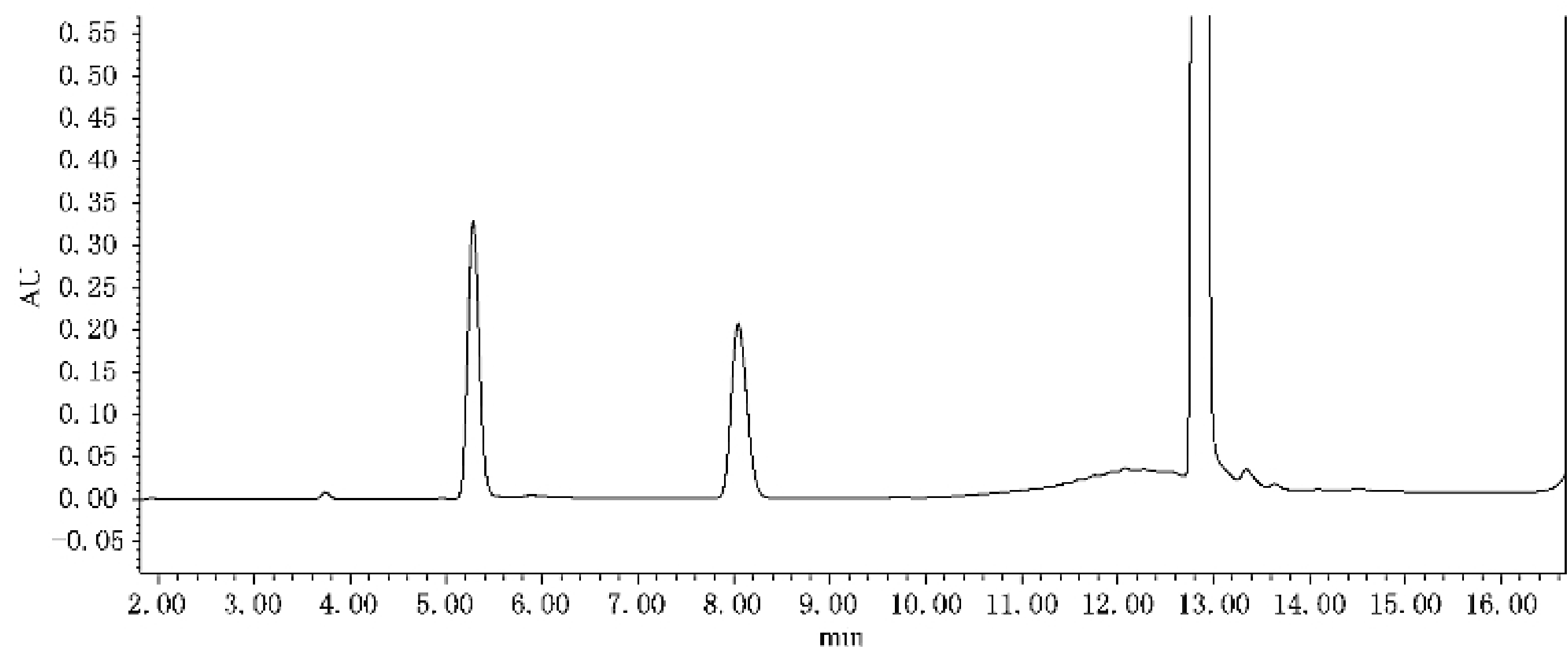
8 回收率

方法的回收率为 96.3%~108.1%。

9 标准偏差

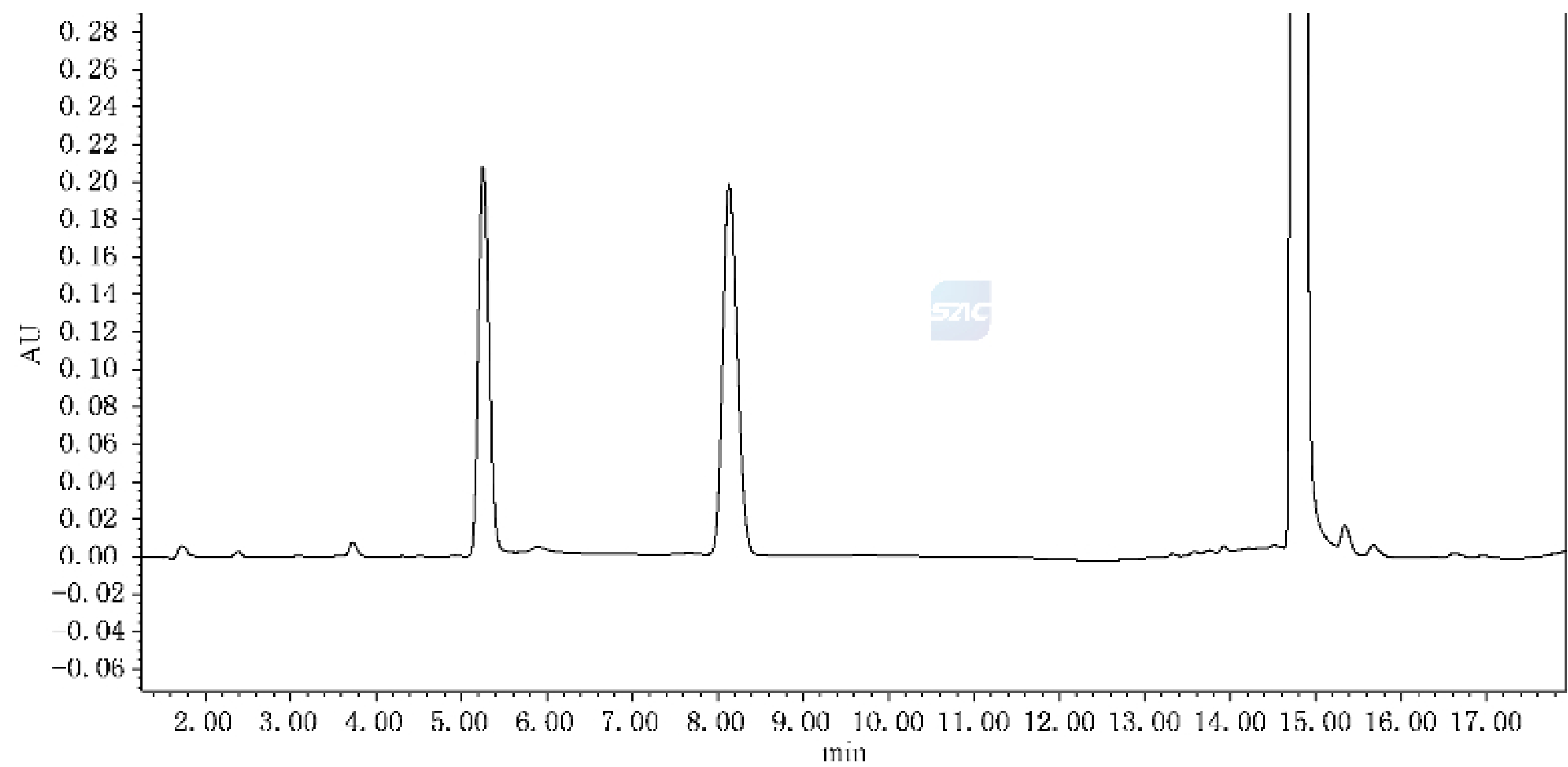
相对标准偏差小于 7%($n=6$)。

附录 A
(资料性附录)
高效液相色谱参考谱图



注：按出峰顺序从左到右分别为：氧化三苯基膦(TPPO)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、三苯基膦(TPP)。

图 A.1 标准溶液谱图



注：按出峰顺序从左到右分别为：氧化三苯基膦(TPPO)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、三苯基膦(TPP)。

图 A.2 样品参考谱图

附 录 B

(规范性附录)

过氧化氢含量的标定方法

B.1 范围

本附录规定了过氧化氢含量的标定方法。

B.2 过氧化氢含量的测定原理

过氧化氢(H_2O_2)分子中含有一个过氧键—O—O—,既可在一定条件下作为氧化剂,又可在一定条件下作为还原剂。在稀硫酸介质中,室温条件下高锰酸钾可将过氧化氢定量氧化,反应方程式为:



该反应开始时速度较慢,滴入第一滴后溶液不易褪色,随着反应的进行,生成的 Mn^{2+} 对反应有催化作用,反应速度加快,故能顺利滴定,当滴定到溶液中有稍过量的 MnO_4^- 后,溶液出现微红色显示终点,通过消耗高锰酸钾溶液的浓度和体积,可以计算过氧化氢的含量。

B.3 试剂和溶液

B.3.1 硫酸溶液(1+4):取 100 mL 浓硫酸缓慢加入 400 mL 水中,摇匀冷却,备用。

B.3.2 高锰酸钾标准滴定溶液: $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.100\ 0\ \text{mol/L}$ 。

B.4 仪器和设备

酸式滴定管,50 mL。

B.5 实验步骤

称取 1 g 过氧化氢,精确值 0.000 1 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 80 mL 水,振摇,加入 40 mL 硫酸溶液(B.3.1),振摇,用高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.100\ 0\ \text{mol/L}]$ (B.3.2)滴定至微红色,30 s 内不褪色为终点。记录消耗高锰酸钾标准滴定溶液(B.3.2)的体积,平行测定 3 次,极差应小于 0.1 mL,根据高锰酸钾标准溶液浓度和消耗的体积,计算过氧化氢的含量。

B.6 计算公式

$$X = \frac{V \times c \times M}{m \times 1\ 000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

X ——过氧化氢的质量分数,%;

V ——滴定消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——过氧化氢的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=17.01$);

m ——样品取样量,单位为克(g)。
