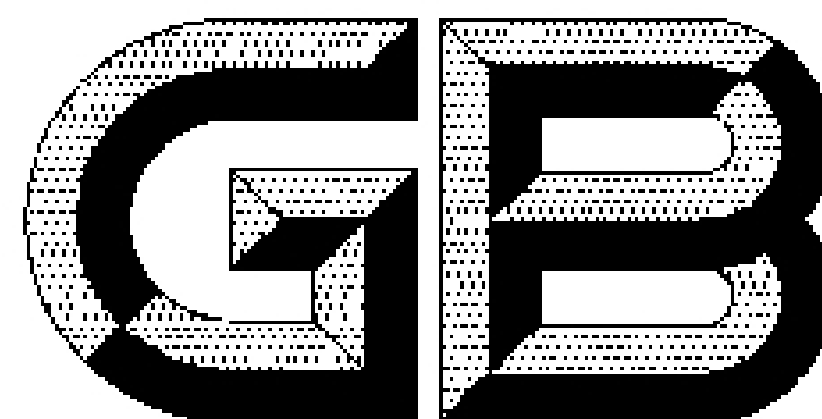




中华人民共和国国家标准

GB/T 32115—2015

口腔护理产品中乙二醇与 二甘醇的测定方法

Determination of ethylene glycol and diethylene glycol in oral care products

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
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 原理 1

4 试剂和材料 1

5 仪器与设备 2

6 分析步骤 2

7 结果计算 3

8 检出限 3

9 允许差 3

附录 A（资料性附录） 标准样品气相色谱图 4

附录 B（资料性附录） 确证实验 5

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：北京市海淀区产品质量监督检验所、国家化妆品质量监督检验中心(北京)、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：周相娟、赵玉琪、钟丽君、聂鯤、杜娟。

口腔护理产品中乙二醇与二甘醇的测定方法

1 范围

本标准规定了测定口腔护理产品中乙二醇与二甘醇的原理、试剂和材料、仪器与设备、分析步骤、结果计算、检出限、允许差。
本标准适用于口腔护理产品中乙二醇与二甘醇含量的测定。
本标准乙二醇与二甘醇的检出限均为 20 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 原理

口腔护理产品中乙二醇与二甘醇用甲醇超声提取,过滤后,以气相色谱-氢火焰离子化检测器进行分离和测定,根据保留时间定性,外标法定量,气相色谱-质谱法确证。

4 试剂和材料

- 4.1 除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。
- 4.2 甲醇:色谱纯。
- 4.3 氯化钠。
- 4.4 乙二醇标准样品:纯度≥99%,相关信息见表 1。
- 4.5 二甘醇标准样品:纯度≥99%,相关信息见表 1。

表 1 乙二醇与二甘醇中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子质量

序号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	分子式	相对分子质量
1	乙二醇	ethylene glycol	107-21-1	(HOCH ₂) ₂	62.07
2	二甘醇	diethylene glycol	111-46-6	(HOCH ₂ CH ₂) ₂ O	106.13

- 4.6 乙二醇与二甘醇混合标准储备液:准确称取乙二醇标准样品(4.4)与二甘醇标准样品(4.5)各 0.5 g (精确到 0.1 mg)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.2)溶解并定容至刻度。此溶液中乙二醇与二甘醇含量均为 5 mg/mL。
- 4.7 乙二醇与二甘醇混合标准工作溶液:准确吸取混合乙二醇与二甘醇混合标准储备液(4.6),用甲醇(4.2)配制稀释成浓度为 10.0 μg/mL、50.0 μg/mL、100.0 μg/mL、200.0 μg/mL、500.0 μg/mL 的标准工

作溶液。

4.8 滤膜:0.45 μm ,有机相。

5 仪器与设备

5.1 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器(FID)。

5.2 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源。

5.3 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.4 涡旋混合器。

5.5 超声波清洗器。

6 分析步骤

6.1 样品制备

6.1.1 水剂

称取样品 1 g(精确至 0.01 g),于 10 mL 具塞刻度管中,加入甲醇(4.2)定容至刻度,充分混匀后静置,上清液经滤膜(4.8)过滤待测。

6.1.2 膏剂

称取样品 2 g(精确至 0.01 g),于 50 mL 具塞刻度管中,加入 20.0 mL 甲醇(4.2),加入 2.0 g 氯化钠(4.3),涡旋混匀 1 min 后,超声提取 20 min,静置,上清液经滤膜(4.8)过滤待测。

6.1.3 粉剂

称取样品 2 g(精确至 0.01 g),于 50 mL 具塞刻度管中,加入 20.0 mL 甲醇(4.2),涡旋混匀 1 min 后,超声提取 20 min,静置,上清液经滤膜(4.8)过滤待测。



6.2 测定

6.2.1 气相色谱参考条件

6.2.1.1 色谱柱:HP-INNOWAX 石英毛细管色谱柱,30 m $\times$ 0.25 mm(内径) $\times$ 0.25 μm ,或性能相当者。

6.2.1.2 载气:高纯氮,纯度 $>99.99\%$ 。

6.2.1.3 流速:1.0 mL/min,恒流模式。

6.2.1.4 采用程序升温,柱初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

6.2.1.5 进样口温度:240 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.1.6 检测器温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.1.7 进样方式:分流进样,分流比:10:1。

6.2.2 标准工作曲线的绘制

将浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、200.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、500.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列乙二醇与二甘醇混合标准工作溶液(4.7)按气相色谱参考条件(6.2.1)进行测定,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标作图,制作标准工作曲线。

乙二醇与二甘醇的标准样品气相色谱图参见附录 A 的图 A.1。

6.2.3 定量分析

经样品制备(6.1)所得样品溶液按气相色谱参考条件(6.2.1)进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积,由色谱峰的峰面积可从标准工作曲线上求出相应的乙二醇与二甘醇的浓度。待测样品中乙二醇与二甘醇的响应值应在标准工作曲线的线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

6.2.4 定性确证

对于测定过程中有阳性结果的样品,建议用气相色谱-质谱法确证,参见附录 B。

6.3 空白实验

除不称取样品外,按样品制备(6.1)步骤和测定(6.2)条件进行。

6.4 平行实验

按样品制备(6.1)步骤和测定(6.2)条件,对同一样品进行平行试验测定。

7 结果计算

口腔护理产品中乙二醇与二甘醇的含量(mg/kg)按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V \times k \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——口腔护理产品中乙二醇与二甘醇的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——样品测定液中乙二醇与二甘醇的浓度,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);

k ——稀释倍数;

m ——样品的质量,单位为克(g)。

注:计算结果需扣除空白值。测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留至整数。

8 检出限

口腔护理用品中乙二醇与二甘醇的检出限均为 20 mg/kg。

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
(资料性附录)
标准样品气相色谱图

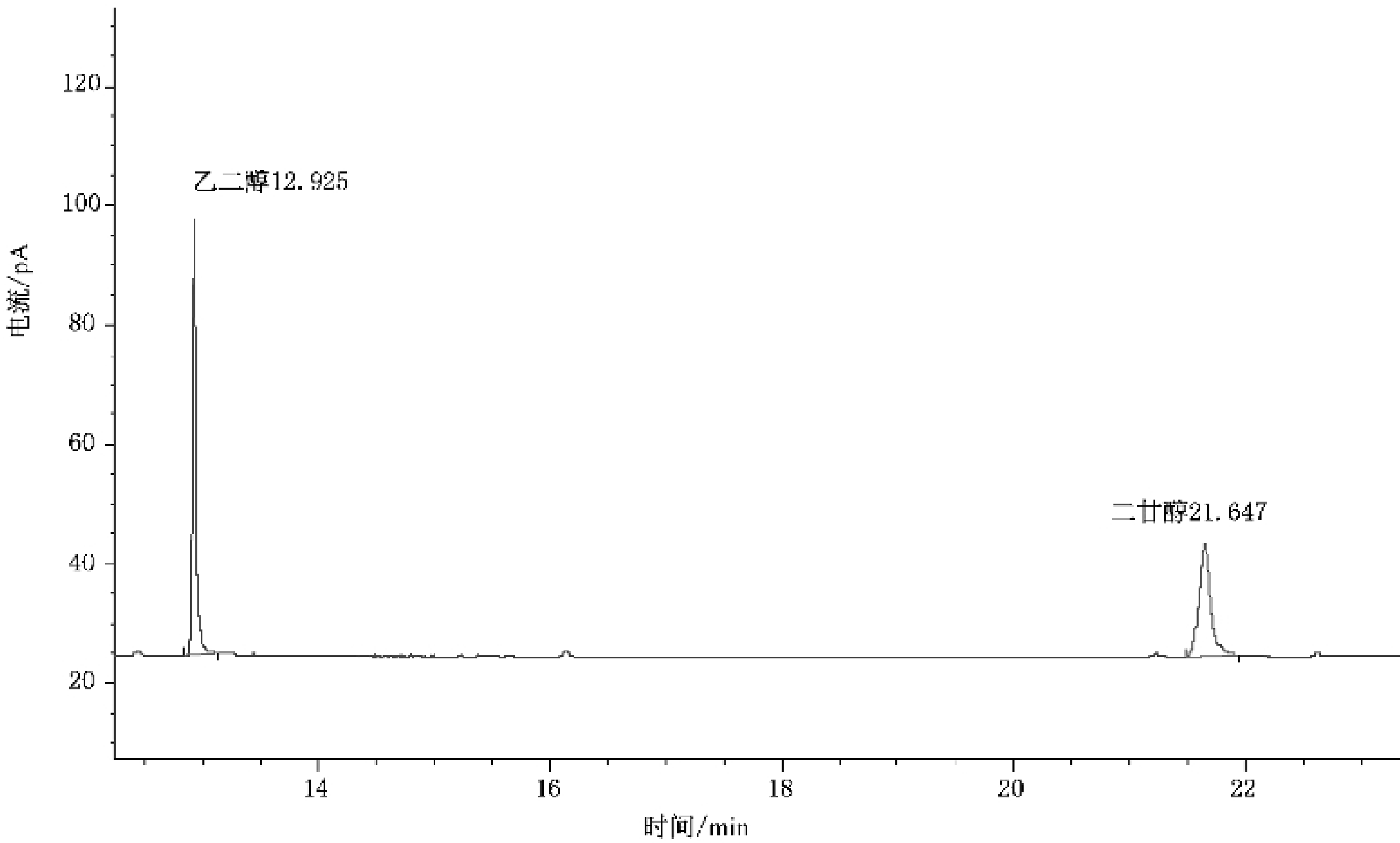


图 A.1 乙二醇与二甘醇标准样品气相色谱图

附 录 B
(资料性附录)
确证实验

B.1 气相色谱参考条件

色谱柱:HP-INNOWAX 石英毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm,或性能相当者。
载气:高纯氮,纯度>99.99%。
流速:1.0 mL/min,恒流模式。
采用程序升温,柱初始温度 40 ℃,保持 1 min,以 10 ℃/min 速率升温至 150 ℃,保持 10 min;再以 30 ℃/min 速率升温至 250 ℃,保持 5 min。
进样口温度:240 ℃。
进样量:1 μL。
进样方式:分流进样。
分流比:5 : 1。
色谱-质谱接口温度:250 ℃。

B.2 质谱参考条件

电离方式:电子轰击源(EI)。
电离能量:70 eV。
溶剂延迟:5 min。
测定方式:全扫描模式,扫描范围 10 amu~150 amu。
定量离子、定性离子及离子丰度比见表 B.1。

表 B.1 乙二醇和二甘醇的分子式、相对分子质量、定量离子、定性离子和丰度比

化学名称	分子式	相对分子质量	定量离子	定性离子和丰度比
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	62	31(100)	33 : 29 : 62 (35 : 13 : 3)
二甘醇	C ₄ H ₁₀ O ₃	106	45(100)	75 : 76 : 31 (24 : 12 : 11)

B.3 定性确证

在相同实验条件下,样品中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在±2.5%之内;且样品中被测组分定性离子的相对丰度与标准溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表 B.2 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。乙二醇与二甘醇的质谱图见图 B.1 和图 B.2。

表 B.2 定性确证时相对离子丰度允许的最大偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的最大偏差/%	±20	±25	±30	±50

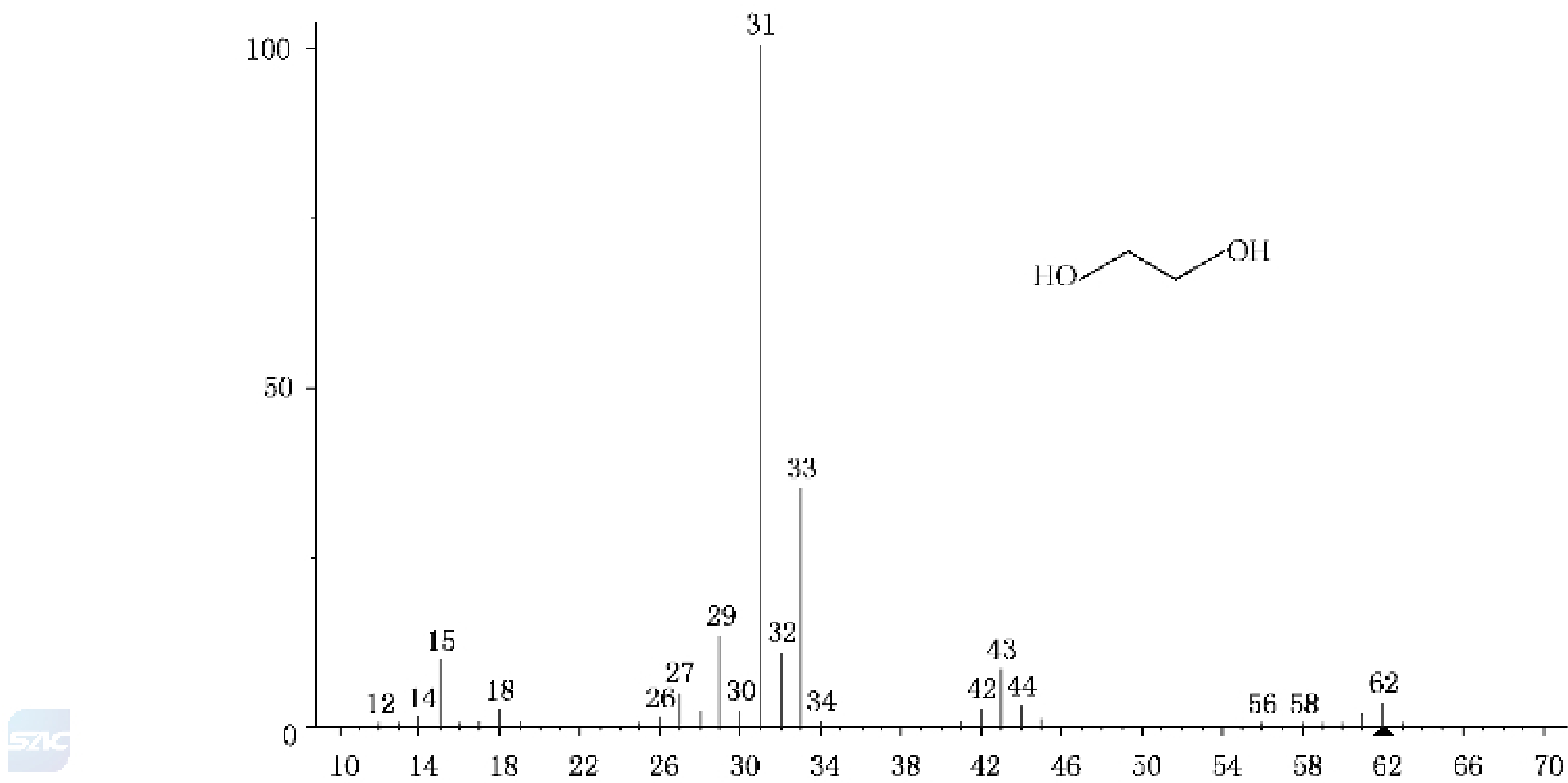


图 B.1 乙二醇的气相色谱-质谱图

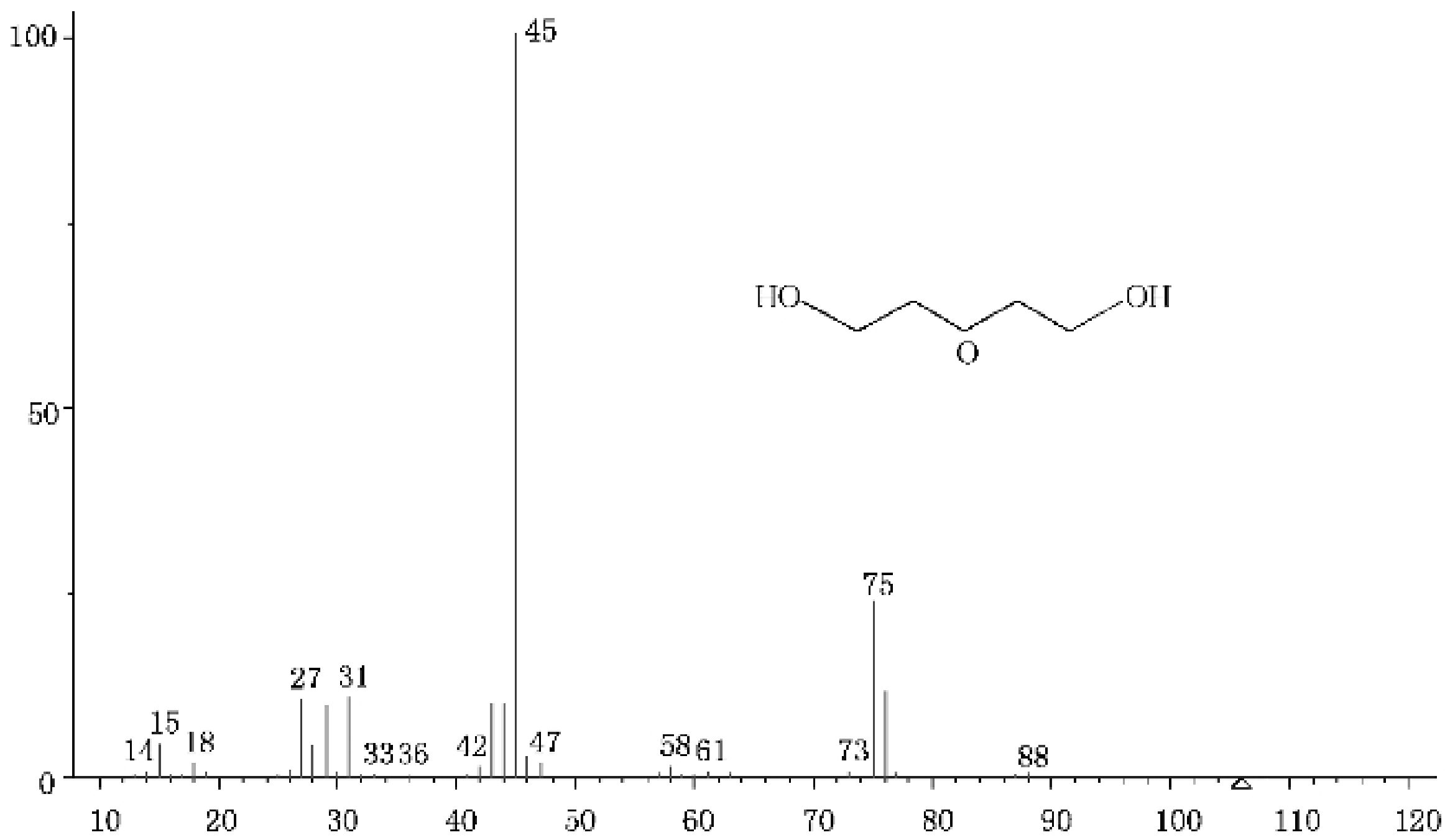


图 B.2 二甘醇的气相色谱-质谱图