

中华人民共和国国家标准

GB/T 26388—XXXX
代替 GB/T 26388—2011

表面活性剂中二噁烷残留量的测定
气相色谱法

Determination of dioxane residues in surfactants—Gas chromatographic
method

(ISO 17280:2015, Surface active agents — Determination of 1,4-dioxan
residues in surfactants obtained from epoxyethane by gas chromatography,
MOD)

(征求意见稿)

××-××-××发布

××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

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。

本文件代替GB/T 26388—2011《表面活性剂中二噁烷残留量的测定 气相色谱法》，与GB/T 26388—2011相比，除编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 修改了范围（见第1章，2011年版的第1章）；
- 增加了规范性引用文件GB/T 6682（见第2章）；
- 修改了溶剂（见第4章、第6章，2011年版的第4章、第6章）；
- 增加了固体样品的称样指导（见7.2.1.1）；
- 修改了色谱条件（见8.1.1，2011年版8.1.1）；
- 修改了色谱图（见8.1.1图1、8.1.3图2，2011年版8.1.1图1、8.1.3图3）；
- 删除了色谱图（见2011年版8.1.2图2）；
- 修改了重复性、再现性范围（见第11章，2011年版的第11章）；
- 增加了测试报告的要求（见第12章 e）、f））；
- 删除了附录A（见2011年版附录A）；
- 增加了与国际标准条款对照附录A和技术性差异对照附录B（见附录A、附录B）。

本文件修改采用ISO 17280:2015《表面活性剂 气相色谱法测定表面活性剂中1,4-二噁烷残留量》。

本文件与ISO 17280:2015相比，在结构上有较多调整。两个文件之间的结构编号变化对照一览表见附录A。

本文件与ISO 17280:2015相比，存在较多技术差异，在所涉及的条款的外侧页边空白位置用垂直单线（|）进行了标示，这些技术差异及其原因一览表见附录B。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会（SAC/TC272）归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2011年首次发布为GB/T 26388—2011；
- 本次为第一次修订。

表面活性剂中二噁烷残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本文件描述了使用气相色谱测定表面活性剂中二噁烷残留量的方法。

本文件适用于以环氧乙烷为原料生产的表面活性剂，如乙氧基化烷基硫酸盐、聚乙二醇等产品中残留的微量 1,4-二氧六环（1,4-二噁烷）的测定。含此类表面活性剂的个人护理用品及其他种类表面活性剂亦可参考使用本文件确定的方法测定 1,4-二氧六环（1,4-二噁烷）。

本文件适用于测定含量不低于 5 mg/kg 1,4-二噁烷（采用氢火焰离子化检测器）或 2.5 mg/kg 1,4-二噁烷（采用质量选择检测器）的样品，当 1,4-二噁烷含量超过 100 mg/kg 时，需要增加标准溶液的浓度或将样品稀释或减量测定。

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

GB/T 13173-2021 表面活性剂 洗涤剂试验方法

3 原理

在顶空瓶中称量样品，然后加入标准溶液或溶剂。该密封瓶被放入顶空进样仪器中并达到热平衡。蒸汽相中的气体部分用升温程序毛细管柱或填充柱分离，火焰离子检测器、内标法或定量标准加入法被应用。

4 试剂

除非另有说明，分析中仅使用确认的分析纯或以上规格的试剂，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

注：待测样品水溶性不佳时，溶剂可使用 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）等替代，替代溶剂的适用性需通过适当验证评估。替代溶剂包括但不限于：

- N,N-二甲基甲酰胺（DMF）；
- N,N-二甲基乙酰胺（DMA）；
- 二甲基亚砷（DMSO）；
- 二乙基甲酰胺（DEF）；
- 甲酰胺。

4.1 1,4-二噁烷：纯度 $\geq 98\%$ （ $\rho=1.03$ g/mL，20℃）。

4.2 4-甲基-1,3-二噁烷：纯度 $\geq 98\%$ （ $\rho=0.98$ g/mL，20℃），内标物。

5 仪器

常用实验室仪器和以下各项。

- 5.1 分析天平，感量 0.1 mg。
- 5.2 气相色谱仪，带程序升温装置和氢火焰离子化检测器（FID）或质量选择检测器（MSD）。
- 5.3 顶空进样器。
- 5.4 适合顶空设备使用的 20 mL 玻璃瓶、密封垫及封口钳。
- 5.5 色谱柱：根据检测器类别选择，具体要求见 8.1。
- 5.6 容量瓶：50 mL 和 100 mL。
- 5.7 气体密封注射器：1.00 mL±0.01 mL。

6 标准溶液配制

6.1 标准储备液

称取 200 mg±1 mg 的 1,4-二噁烷，用去离子水定容至 50 mL 容量瓶并混匀。此溶液含 1,4-二噁烷 4 mg/mL。

6.2 标准工作溶液

按表 1 移取不同体积的标准储备液（6.1），用去离子水定容并混匀。配制成不同 1,4-二噁烷浓度的标准工作液，用于色谱定量分析。

表 1 各标准工作溶液配制

标准工作溶液编号	A	B	C	D	E
移取标准储备液的体积/mL	0.0	0.5	1.0	2.5	5.0
定容体积/mL	100	100	100	100	100
1,4-二噁烷/（μg/mL）	0	20	40	100	200
注：如果采用 4-甲基-1,3-二噁烷作为内标物（适用于内标法定量），则在定容前向每个容量瓶中加入相同量的 4-甲基-1,3-二噁烷，使各标准工作溶液中最终 4-甲基-1,3-二噁烷含量为 40 μg/mL（可以预先称取 400 mg±1 mg 的 4-甲基-1, 3-二噁烷，水稀释并定容至 100 mL，配制成浓溶液。再分别移取 1.0 mL 加入各标准工作溶液中）。					

7 样品准备

7.1 样品处理

按照 GB/T 13173-2021 第 4 章制备和贮存测试样品。

7.2 制备测试样品溶液

7.2.1 标准加入法

7.2.1.1 分别在三个顶空样品瓶中加入 2.00 g±0.01 g 试样，对于 1,4-二噁烷含量少于 20 mg/kg 的样品，按 7.2.1.2 的程序测定。对于 1,4-二噁烷含量为 20 mg/kg～100 mg/kg 的样品按 7.2.1.3 的程序测定。

注：固体样品按照 7.2.1.1 步骤称取 1.00 g±0.01 g 试样，加 1mL 去离子水后按照 7.2.1.2 的程序进行。

7.2.1.2 用 1 mL 的气体密封注射器加下面的试剂到顶空样品瓶中：

- a) 第一个瓶中加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的标准溶液 A, 立即加盖密封, 剧烈摇晃至混合均匀;
- b) 第二个瓶中加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的标准溶液 B, 立即加盖密封, 剧烈摇晃至混合均匀, 此溶液含加入的 1,4-二噁烷 10 mg/kg ;
- c) 第三个瓶中加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的标准溶液 C, 立即加盖密封, 剧烈摇晃至混合均匀, 此溶液含加入的 1,4-二噁烷 20 mg/kg 。

7.2.1.3 用 1 mL 的气体密封注射器加下面的试剂到顶空样品瓶中:

- a) 第一个瓶中加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的标准溶液 A, 立即加盖密封, 剧烈摇晃至混合均匀;
- b) 第二个瓶中加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的标准溶液 D, 立即加盖密封, 剧烈摇晃至混合均匀, 此溶液含加入的 1,4-二噁烷 50 mg/kg ;
- c) 第三个瓶中加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的标准溶液 E, 立即加盖密封, 剧烈摇晃至混合均匀。此溶液含加入的 1,4-二噁烷 100 mg/kg 。

7.2.2 内标法

对于 8.2 中描述的已知响应因子和内标标准因子的试样可用以下方法测定:

称取 $2.00\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 试样于顶空瓶中, 再加入 $1.00\text{ mL}\pm 0.01\text{ mL}$ 的标准溶液 A, 立即加盖密封, 剧烈摇晃至混合均匀。用于色谱测定。

注: 采用内标法测定时, 需使用 4-甲基-1,3-二噁烷作内标物。

8 程序

8.1 色谱条件

色谱条件的选择取决于所用的仪器, 可对下面所给出的条件进行一定的变更, 以便为测定混合物提供合适的分离条件。

8.1.1 下面的条件适用于气相色谱-火焰离子化 (GC/FID) 毛细管柱分离, 图 1 为典型样品示例图:

- a) 进样口温度 200°C ;
- b) 色谱柱: $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm (id)}$ 熔融硅毛细管柱 (膜厚度: $0.25\text{ }\mu\text{m}$), 5%苯基硅酮和 95%甲基硅酮作固定相或相当者;
- c) 柱设置如下:
 - 1) 初始温度 60°C 保持 3 min ;
 - 2) 初始升温速率为 4°C/min 到中间温度 80°C ;
 - 3) 最后升温速率为 30°C/min 到最终温度 300°C ;
 - 4) 保持最终温度 5 min 。
- d) 载气: N_2 或 He , 流速 10 mL/min ;
- e) 检测器温度 325°C ;
- f) 顶空进样条件应按仪器供应商推荐进行优化, 试样在 70°C 下平衡 30 min ;
- g) 进样时间 1 min , 进样 1 mL 。

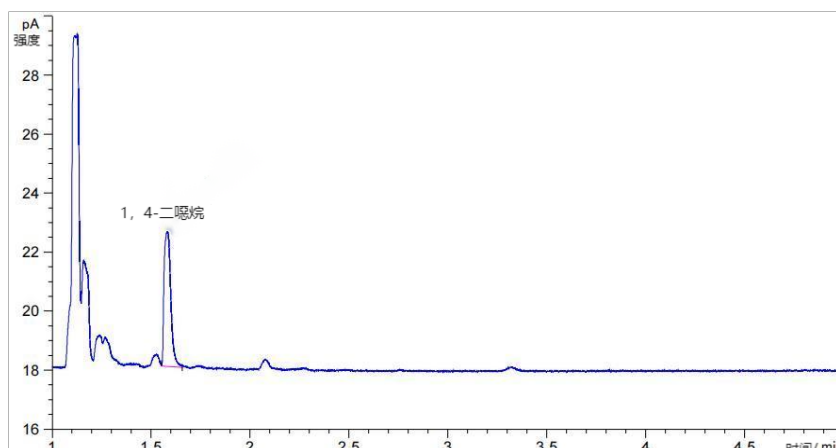


图 1 典型测试样品的 FID 气相色谱图（毛细管柱）

8.1.2 下面的条件适用于气相色谱-火焰离子化（GC/FID）填充柱分离：

- a) 进样口温度 200℃；
- b) 色谱柱及设置：2 m×3 mm(id) 不锈钢柱填充柱，填充 0.246 mm~0.198 mm 的 GDX-103 固定相或相当者，180℃恒温；
- c) 检测器温度 350℃；
- d) 载气：N₂ 或 He，流速 30 mL/min；
- e) 顶空进样条件应按仪器供应商推荐进行优化，试样在 70℃ 下平衡 30 min；
- f) 进样时间 1 min，进样 1 mL。

8.1.3 下面的条件适用于气相色谱-质谱（GC/MSD）分离，图 2 为典型样品示例图：

- a) 色谱柱：HP-5 MS，30 m×320 μm×0.25 μm 或相当者；
- b) 载气：He，流速 1.0 mL/min；
- c) 柱温：60℃恒温；
- d) 进样口温度：200℃；
- e) 离子源温度：230℃；
- f) 顶空进样条件应按仪器供应商推荐进行优化，试样在 70℃ 下平衡 30 min；
- g) 进样时间 1 min，进样 1 mL；
- h) 分流比：1:1；
- i) 电离方式：电子轰击电离（EI），电离能量 70 eV；
- j) 采用选择离子监测（SIM）方式，二噁烷定性离子 m/z 为 43、57、58，定量离子 m/z 为 88，4-甲基-1,3-二噁烷定性离子 m/z 为 55、57、72，定量离子 m/z 为 101。

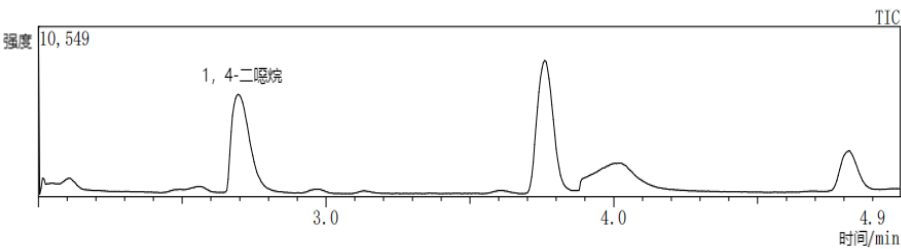


图 2 典型测试样品的气质联用总离子色谱图

8.2 相关响应因子

根据 8.3.1 用标准加入程序测定试样中 1,4-二噁烷的含量，计算结果为毫克每千克，在 10.1 中详述。

注：也可直接用已知浓度的 1,4-二噁烷和 4-甲基-1,3-二噁烷混标测定相关响应因子，但需要使用与测试样品相同，但不含有 1,4-二噁烷的表面活性剂作底物，以保证汽液平衡环境的一致性。

相关响应因子 k 用式（1）计算：

$$k = \frac{A_1 c_2}{A_2 c_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- A_1 —— 4-甲基-1,3-二噁烷内标物的峰面积；
- A_2 —— 1,4-二噁烷的峰面积；
- c_2 —— 样品中 1,4-二噁烷的浓度，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- c_1 —— 样品中 4-甲基-1,3-二噁烷内标物的浓度（按表 1 注的说明使用内标物，浓度则为 20mg/kg），单位为毫克每千克（mg/kg）。

8.3 检测

8.3.1 标准加入法

如 7.2.1 中的描述制备样品混合物，将样品瓶放入顶空进样设备，按照 8.1 中给出的色谱条件进行分析。

8.3.2 内标法

如 7.2.2 中描述的样品混合物，将样品瓶放入顶空进样设备，按照 8.1 中给出的色谱条件进行分析。

9 色谱评价

参考图 1 或图 2 确定试样中的组分，并根据色谱峰面积的数据确定 1,4-二噁烷和 4-甲基-1,3-二噁烷（如未使用 4-甲基-1,3-二噁烷，则无相应的色谱峰）的峰面积。

10 结果表述

10.1 标准加入法

以 1,4-二噁烷组分浓度为自变量、峰面积为因变量，采用一元线性回归方式计算拟合曲线方程，以峰面积取零代入获得的方程中计算 1,4-二噁烷组分浓度。或者作峰面积（ Y

轴)对 1,4-二噁烷组分浓度(X 轴)的拟合曲线(直线),外推此直线与 X 轴相交(见图 3),此交点即样品中 1,4-二噁烷的浓度 c_2 , 以 mg/kg 表示。

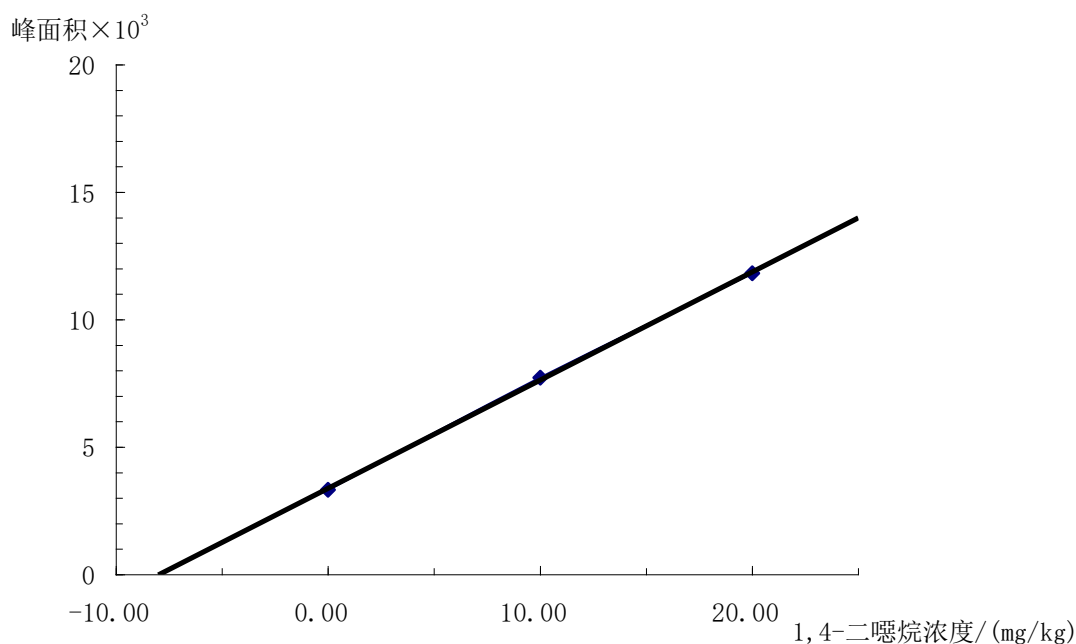


图 3 峰面积与 1,4-二噁烷浓度的拟合曲线图例

采用标准加入法计算结果时,拟合曲线方程的相关系数应在 0.995 以上,否则需要重新制样测定,必要时增加 1~2 个测试点。

10.2 内标法

样品中 1,4-二噁烷的含量 c_2 (mg/kg) 按式 (2) 计算:

$$c_2 = \frac{A_2 k c_1}{A_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_1 ——4-甲基-1,3-二噁烷内标物的峰面积;

A_2 ——1,4-二噁烷的峰面积;

k ——相关响应因子;

c_1 ——样品中 4-甲基-1,3-二噁烷内标物的浓度(按表 1 注的说明使用内标物,浓度则为 20mg/kg),单位为毫克每千克 (mg/kg)。

11 精密度

11.1 重复性

由同一操作者在同一实验室用相同的仪器在短时间内用相同的方法测定同一测试样品,两次独立测试结果之间的绝对差值不超过重复性限 r , 超过重复性限 r 情况不超过 5%。相对重复性限可以允许为:

当样品中 1,4-二噁烷浓度 ≤ 20 mg/kg 时，为 18%；

当样品中 1,4-二噁烷浓度 > 20 mg/kg 时，为 8%。

11.2 再现性

由不同操作者在不同实验室用不同的仪器用相同的方法测定同一测试样品，两次独立测试结果之间的绝对差值不超过再现性限 R ，超过再现性限 R 情况不超过 5%。相对再现性限（以 1, 4-二噁烷浓度百分比计算）可以允许到 40%。

12 测试报告

测试报告应包含下列信息：

- a) 所有能反映样品的必要信息；
- b) 所用方法；
- c) 结果和所用检测程序；
- d) 没有按照此标准或标准中参考的其他操作细节，或其他任选的相关操作 and 所有可能影响结果的附件；
- e) 采样方式与采样日期；
- f) 样品接收日期与分析日期。

附录 A
(资料性附录)

本标准章条与有关 ISO 标准的对应信息

A.1 本标准与ISO 17280：2015章条对照

本标准与ISO 17280：2015相比章条对照见表A.1。

表A.1 本标准与ISO 17280：2015章条编号对照一览表

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6.1
7.1~7.2.1	7.1~7.2.1
7.2.2	7.3.2
8.1.1	8
8.1.2	——
8.1.3	——
8.2	6.2/7.3.1
8.3.1	7.2.2
8.3.2	7.3.3
9	9
10.1	7.2.3
10.2	7.3.4
11	10
12	11

附录 B
(资料性附录)

本标准章条与有关 ISO 标准的对应信息

B.1 本标准与ISO 17280：2015技术性差异

本标准与ISO 17280：2015相比技术性差异及其原因见表B.1。

表B.1 本标准与ISO 17280：2015技术性差异及其原因一览表

本标准章条号	本标准的内容	ISO章条编号	ISO 17280：2015内容	原因
1	1、增加适用范围：含此类表面活性剂的个 人护理用品及其他种类表面活性剂亦可参考使用本文件确定的方法测定1,4-二氧六环（1,4-二噁烷）。 2、增加气质联用法	1	无	1、根据国内实际情况及试验验证，方法适用。 2、2011版国家标准原本包含气质联用方法，该方法检出限低，实用范围更大
2	GB/T 6682 、 GB/T 13173-2021	2	ISO 607、ISO 3696和ISO 5725-2	两项国家标准修改采用对应的国际标准，根据实际标准情况删除了ISO 5725-2
4	除非另有说明，分析中仅使用确认的分析纯或以上规格的试剂，水为GB/T 6682规定的一级水	4/4.3	分析过程中仅使用公认的分析纯试剂，所用水质应符合ISO 3696规定的3级标准	本标准规定使用一级水，用作仪器分析的试验溶剂；N,N-二甲基甲酰胺（DMF）具有毒性，体系需要时，作为备选溶剂
5.2	带程序升温装置和氢火焰离子化检测器（FID）或质量选择检测器（MSD）	5.2	配备程序升温装置和火焰离子化检测器（FID）	增加质谱检测器
7.2.1.1	增加注，对于固体样品称样量进行规定	无	无	符合实际使用情况
8.1.1	进样口温度200℃，程序升温60℃保持3min……	8	进样温度250℃；程序升温 50 ℃ 保持 1min……	色谱条件为推荐使用，根据仪器实际情况进行调整优化
8.1.1	色谱柱固定相：5%苯基硅酮和95%甲基硅酮作固定相或相当者	5.7	固定相为硝基对苯二甲酸改性聚乙二醇	推荐色谱柱固定相改为非极性，适用性更强
8.1.2	增加填充柱色谱条件	无	无	增加填充柱条件下色谱条件
8.1.3	增加气质联用法的色谱条件	无	无	增加选择性
8.2	$k = \frac{A_1 c_2}{A_2 c_1}$	7.3.1	$k = \frac{A_1 c_2}{A_2 c_1}$	两式呈倒数关系，调整计算公式，维持原国家标准方式

10.2	二噁烷含量计算公式： $c_2 = \frac{A_2 k c_1}{A_1}$	7.3.4	二噁烷含量计算公式： $c_1 = \frac{A_1 c_2}{k A_2}$	与8.2呼应，结果一致， 故国家标准保持不变
------	---	-------	---	---------------------------
