

《表面活性剂中二噁烷残留量的测定 气相色谱法》

编制说明

一、工作简况

1、任务来源

本项目是根据国家标准化管理委员会关于下达 2025 年第六批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知（国标委发[2025]34 号），计划编号为 20252782-T-607，项目名称“表面活性剂中二噁烷残留量的测定 气相色谱法”，主要起草单位：中国日用化学研究院有限公司、中轻检验认证（太原）有限公司等，计划应完成时间为 2026 年 7 月。

2、工作过程

起草阶段：2025 年 8 月-10 月，全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会成立标准起草工作组，结合国际标准 ISO 17280 标准文本及实际检测工作基础上，编制标准草案初稿。

征求意见阶段：

送审阶段：

报批阶段：

3、主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

中国日用化学研究院有限公司、中轻检验认证（太原）有限公司负责对方法的实际情况进行测试、组织标准起草及数据、文本的核对等。

二、标准编制原则和主要内容

1、编制原则

本标准起草过程中，主要按 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》进行编写。本标准制定过程中，主要参考了以下标准或文件：

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 13173 表面活性剂 洗涤剂试验方法

2、标准研究的主要内容

该标准首次制定并发布于 2011 年，本次为第一次修订。本标准保留原版本二噁烷的测试方法——毛细管柱和填充柱、气相色谱法和气质联用法。

鉴于试验所用溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 对眼、皮肤和呼吸道有刺激作用。蒸气可引起眼、上呼吸道轻、中度刺激症状。污染皮肤可致轻、重不等的灼伤，皮肤起皱，肤色发白，伴有灼痛感，严重者可使皮肤肿胀，剧烈灼痛。污染眼引起灼痛、流泪、结膜充血；严重者可引起角膜坏死。

实验中与包括酸、碱、卤化试剂、氧化剂和还原剂等多种物质也并不兼容，DMF 在酸的存在下水解得到二甲胺 (Me_2NH) 和甲酸 (HCOOH)，在酸（尤其是强酸）存在下，DMF 的水解会很危险，因为水解产物 HCOOH 会进一步分解，释放出不可冷凝的气体，例如 CO 、 CO_2 、 H_2 等。如果反应系统未正确排气和惰性化，可能会导致反应堆过压甚至着火，从而大大增加危险的严重性。在碱性环境中，DMF 同样存在安全隐患。纯 DMF 在强碱如氢氧化钾 (KOH)、氢氧化钠 (NaOH) 或氢

化钙 (CaH_2) 的作用下, 于常温环境中长时间存放会发生显著分解, 原位生成 Me_2NH 。1982 年, 美国某化学技术公司在进行一项中试规模的缩合反应实验时使用了 NaH 与 DMF 混合体系, 反应温度开始保持在 50 °C, 但随后体系自发升温至 75 °C, 使用冷凝循环设备也无济于事, 继而发生爆炸。

食品工具和工业设施用酸性、碱性清洗剂需要按照 GB 14930.1 的要求测试二噁烷, 本试验在顶空瓶中进行, 当待测物为强酸性、碱性时, 会出现上述问题, 无法及时排出气体, 会导致胀瓶, 有发生爆炸的风险。实验室经试验验证, 使用水作溶剂也能达到较好测试结果, 因此对试验溶剂进行修订, 改为去离子水。

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, 主要技术变化及原因如下:

- 根据行业实际使用情况, 该方法同样适用于终端产品及其他类型表面活性剂中二噁烷的测定, 据此修改了范围(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);
- 鉴于DMF具有毒性、且与相关产品的相容性不佳, 修改了溶剂, 使用去离子水做溶剂, 对试验人员更加友好, 测试结果与原方法基本一致, 能够满足实际需要(见第4章、第6章, 2011年版的第4章、第6章);
- 根据检测过程中样品的形态对方法的适用性, 增加了固体样品的称样指导(见7.2.1.1);
- 原标准中色谱柱为 $50\text{ m}\times 0.53\text{ mm(id)}$ 融熔硅毛细管柱(膜厚度: $5.0\text{ }\mu\text{m}$), 改为了更为常用的: $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm(id)}$ 融熔硅毛细管柱(膜厚度: $0.25\mu\text{m}$)规格(见8.1.1, 2011年版8.1.1);
- 溶剂更换, 据此修改了色谱图(见8.1.1图1、8.1.3图2, 2011年版8.1.1图1、8.1.3图3);
- 删除了填充柱条件的色谱图(见2011年版8.1.2图2);
- 按照国际标准数据, 修改了重复性、再现性范围(见第11章, 2011年版的第11章);
- 按照国际标准文本框架, 增加了测试报告的要求(见第12章 e)、f));
- 根据标准实际使用情况, 删除了一元线性方程的计算方法附录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)。

三、主要试验的分析

1、实验测试数据

(1) 试剂分别为水和 DMF 的测试结果

表 1 不同溶剂条件对实际样品测定 1, 4-二噁烷含量结果比较(气相色谱)

样品	DMF 为溶剂测定结果 /mg/kg	去离子水为溶剂测定 结果/mg/kg
1#(洗发水)	2.16	2.13
2#(洗手液)	3.92	3.11
3#(餐洗)	2.15	2.13
4#(AES)	12.3	12.9

表 2 不同溶剂条件对餐洗样品测定 1, 4-二噁烷含量结果比较 (气质联用)

样品	DMF 为溶剂测定结果 /mg/kg	去离子水为溶剂测定 结果/mg/kg
1# (餐洗)	1.19	1.03
2# (餐洗)	1.16	1.03
3# (餐洗)	1.37	1.36
4# (餐洗)	1.59	1.86

表 3 不同溶剂条件对 AES 样品测定 1, 4-二噁烷含量结果比较 (气质联用)

样品	DMF 为溶剂		去离子水为溶剂		
	色谱数据	测定结果/mg/kg	色谱数据	测定结果/mg/kg	
1# (AES)	二噁烷 含量 mg/kg 0 7445 10.4 18833 20.8 31748	6.16	二噁烷 含量 mg/kg 0 7228 10.35 23565 20.7 43659	3.6	
2# (AES)	二噁烷 含量 mg/kg 0 11625 10.4 24046 20.8 36233	9.93	二噁烷 含量 mg/kg 0 10898 10.35 29609 20.7 49127	6.28	
3# (AES)	二噁烷 含量 mg/kg 0 15195 10.2 30130 20.4 43100	11.59	二噁烷 含量 mg/kg 0 14538 10.35 31904 20.7 49127	8.95	
4# (AES)	二噁烷 含量 mg/kg 0 14987 10.2 22625 20.4 31834	17.53	二噁烷 含量 mg/kg 0 18190 10.35 34808 20.7 51493	10.8	
5# (AES)	二噁烷 含量 mg/kg 0 3458 10.2 15414 20.4 25982	3.33	二噁烷 含量 mg/kg 0 1887 10.35 26354 20.7 51682	0.68	

(2) 以水为溶剂加标回收率测试

表 4 AES 样品加标检测数据表

样品	样品本底值 /mg/kg	加标水平 /mg/kg	测试含量 /mg/kg	加标回收率 /%
AES	4.64	30	34.59	99.85
		50	52.70	96.13
		80	85.61	101.22

2、气相色谱和气质联用色谱图

图 1 为用水作为溶剂, 经气相色谱 (毛细管柱) - 顶空进样得到的色谱图。

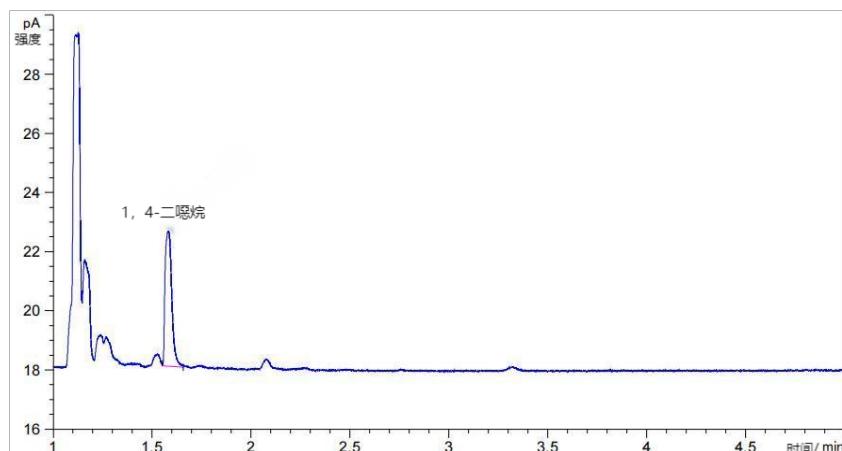


图 1 典型测试样品的 FID 气相色谱 (毛细管柱)

图 2 为用水作为溶剂, 经气质联用 (毛细管柱) - 顶空进样得到的总离子色谱图。

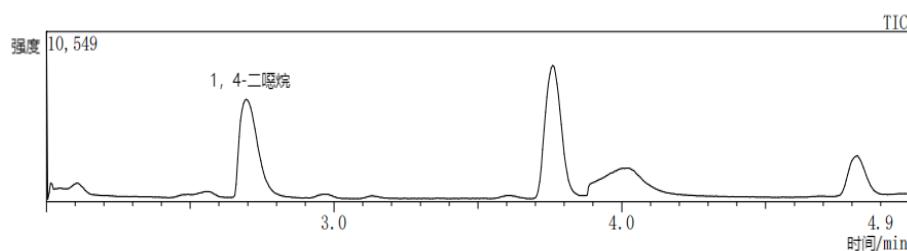


图 2 典型测试样品的气质联用总离子色谱图

3、典型样品标准曲线

表 5 实际样品测试标准曲线数据表 (气相色谱)

浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	含量 (mg/kg)	峰面积
0	0	9.4
5.252	2.626	10.5
13.13	6.565	12.3
26.26	13.13	14.4
65.65	32.825	21.4
131.3	65.65	34.7

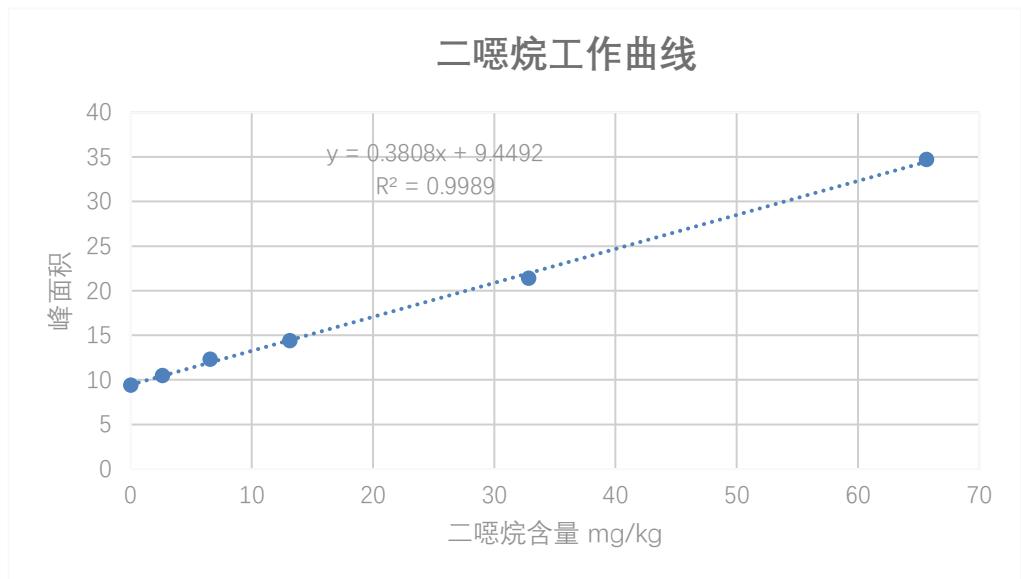


图 3 典型测试样品的标准曲线（气相色谱）

表 6 实际样品测试标准曲线数据表（气质联用）

浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	含量 (mg/kg)	峰面积
0	0	11625
5.2	10.4	24046
10.4	20.8	36233

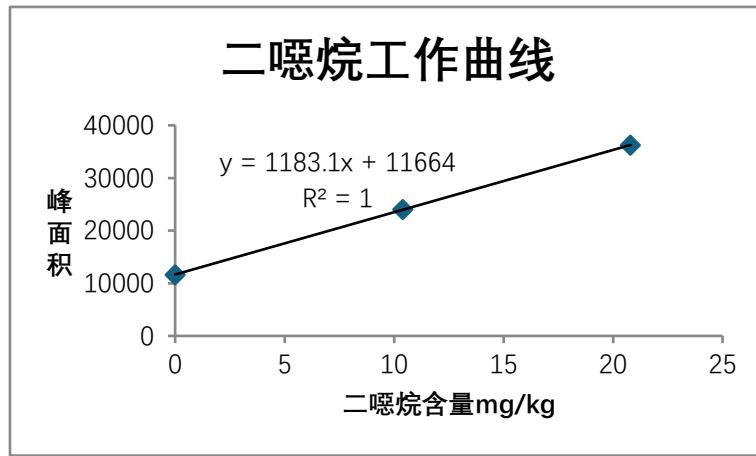


图 4 典型测试样品的标准曲线（气质联用）

四、标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

未涉及专利等知识产权问题。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

1, 4 - 二噁烷作为某些表面活性剂生产过程中的副产物，对产品质量安全有隐患，相关企业也投入了资源进行必要的检测。这些企业通过与科研机构合作，不断提升测定的准确性和效率，以满足市场对于表面活性剂质量把控的严格需求。

在推广应用论证方面，该测定技术更加环保，对测试人员友好，测试结果与原方法保持一致，

能够帮助企业及时调整生产工艺，降低有害物质含量，提升产品质量。

预期达到的经济效果十分可观。一方面，企业通过准确测定表面活性剂中 1, 4 - 二噁烷含量，避免了因产品质量不达标而引发的市场风险和法律纠纷，减少了潜在的经济损失。另一方面，高质量的产品能够获得更高的市场定价，为企业带来更丰厚的利润。同时，随着该测定技术的广泛应用，还将带动相关测定设备制造、技术服务等行业的发展，形成良好的产业协同效应，推动整个表面活性剂行业向更加绿色、安全、可持续的方向发展。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

本标准修改采用国际标准 ISO 17280。

本标准制定过程中未测试国外的样品。

本标准水平为国内先进水平。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与洗涤剂行业相关法律法规、规章协调一致，未发生冲突。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

九、标准性质的建议说明

标准性质是国家推荐性标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其它应予说明的事项

无。