附件1

化妆品中二甘醇的检验方法（征求意见稿）

Determination of Diethylene Glycol in Cosmetics

1 范围

本方法规定了气相色谱-质谱联用法测定化妆品中二甘醇的含量。

本方法适用于膏霜乳液类、液体（水、油）类、凝胶类、粉剂类、蜡基类化妆品中二甘醇含量的测定。

2 方法提要

样品提取后，经气相色谱-质谱联用法测定，根据保留时间和特征离子的相对丰度比定性，定量离子对同位素内标法定量，以标准曲线法计算含量。

本方法二甘醇的检出限为0.3 ng，定量下限为1 ng。取样量为0.5 g时，检出浓度为3 μg/g，最低定量浓度为10 μg/g。

3试剂和材料

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 标准品：二甘醇、氘代二甘醇-D8,纯度大于97%，信息详见附录A。

3.2 甲醇，色谱纯。

3.3 无水硫酸钠。

3.4 二甘醇标准储备溶液：称取二甘醇~~标准品~~（3.1）10 mg（精确至0. 00001 g）于100 mL容量瓶中，用甲醇（3.2）溶解并定容至刻度，摇匀，配制成质量浓度为100µg /mL的二甘醇标准储备溶液，于-20℃保存1个月。

3.5 氘代二甘醇-D8内标储备溶液：称取氘代二甘醇-D8标准品（3.1）10 mg（精确至0.00001 g），置10 mL容量瓶中，用甲醇（3.2）溶解并定容至刻度，摇匀，配制成质量浓度为1 mg/mL的氘代二甘醇-D8内标储备溶液，于-20℃保存1个月。

3.6 微孔滤膜（0.22 µm）。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱联用仪，配有电子轰击电离源（EI）。

4.2 分析天平，感量为0.0001 g和0.00001 g。

4.3 超声波清洗仪。

4.4 涡旋混合仪。

4.5 离心机，转速可达8000 r/min。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

分别精密移取二甘醇标准中间溶液（3.5）0.1、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 mL，置于不同的10 mL容量瓶中，分别精密加入氘代二甘醇-D8内标储备溶液（3.6）100μL，用甲醇（3.2）稀释至刻度，摇匀，配制成二甘醇的质量浓度分别为1、5、10、20、40、60 µg/mL的标准系列溶液。标准系列溶液的浓度范围可根据实际情况进行调整。

5.2 样品处理

称取样品0.5 g（精确到0.001 g）于10 mL具塞比色管中，加入4 mL甲醇（3.2），涡旋混匀1 min，超声提取20 min，冷却至室温，然后精密加入氘代二甘醇-D8内标储备溶液（3.6）50 μL，用甲醇（3.2）定容至5 mL，涡旋混匀。加入1 g无水硫酸钠（3.3）涡旋振荡1 min，将样品溶液转入15 mL 离心管，8000 r/min离心10 min，取上清液经0.22μm滤膜过滤，滤液作为待测溶液。

5.3 仪器参考条件

5.3.1 色谱条件

色谱柱：键合6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷的毛细管柱DM-624ms （30 m×320 μm，1.8 μm），或等效色谱柱；

进样口温度：280℃；

检测器温度：280 ℃；

升温程序：初始温度80 ℃，保持3 min，以8 ℃/min升至180 ℃，保持2 min，再以20 ℃/min升至250 ℃，保持5 min；可根据实际情况适当调整升温程序；

载气：氦气，纯度≥99.999%；

流速：2.0 mL/min；

进样方式：分流进样，分流比10:1（分流比可根据实际情况调整）；

进样量：1 μL。

5.3.2 质谱条件

离子源：电子轰击电离源（EI）；

电离能量：70 eV；

四级杆温度：150 ℃；

离子源温度：230 ℃；

色谱-质谱传输线温度：280℃；

溶剂延迟：5min；

监测模式：选择离子监测（SIM）模式，监测离子及相关参数设定见表1。

表1 监测离子及相关参数设定表

| 编号 | 物质名称 | 特征离子（m/z） | 丰度比 |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 二甘醇 | 45.0\* | 100 |
| 75.0 | 44 |
| 76.0 | 22 |
| 2 | 氘代二甘醇-D8(内标) | 49.0\* | 100 |
| 81.0 | 43 |
| 82.0 | 21 |

注：表中带\*的为定量离子。特征离子及丰度比可根据仪器实际情况调整。

5.4 定性判定

用气相色谱-质谱联用法对样品进行定性判定，在相同试验条件下，样品色谱峰的保留时间应与标准品的色谱峰保留时间一致；并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的定性离子均出现，且样品中选择离子的相对丰度比与浓度相当的标准溶液相比，其允许偏差不超过表2规定范围。

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（k） | k>50% | 50%≥k> 20% | 20%≥k>10% | k≤10% |
| 允许的最大偏差 | ±20% | ±25% | ±30% | ±50% |

5.5 定量测定

在“5.3”项仪器参考条件下，取标准系列溶液（5.1）分别进样测定，以二甘醇的质量浓度为横坐标，二甘醇峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标，进行线性回归，绘制标准曲线，其线性相关系数应大于0.99。

取“5.2”项下处理得到的待测溶液进样测定，内标法计算待测液中二甘醇的质量浓度，按“6”项下公式，计算样品中二甘醇的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

测量结果通过以下公式计算：

|  |  |
| --- | --- |
| *ω*（待测组分）= | *ρ* ×V×D |
| *m* |

式中：*ω* —— 样品中二甘醇的含量，μg/g；

*ρ* —— 样品溶液中二甘醇按照内标法在标准曲线中对应的浓度，μg/mL；

V —— 样品定容体积，mL；

*m* —— 样品称取量，g；

D —— 稀释体积。

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

6.2 回收率和精密度

多家实验室的回收率为86.6 ~118.4%，相对标准偏差小于10%（n=6）。

**7** 图谱

**1**

**2**



1：二甘醇；2：氘代二甘醇-D8（内标）

图1 标准溶液GC-MS总离子流和定量离子提取离子流色谱图（选择离子监测模式）

附录 A

（资料性附录）

表A.1 二甘醇及氘代二甘醇-D8标准品信息表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 中文名称 | CAS号 | 分子式 | 相对分子质量 |
| 1 | 二甘醇 | 111-46-6 | C4H10O3 | 106.12 |
| 2 | 氘代二甘醇-D8 | 102867-56-1 | C4H2D8O3 | 114.17 |



图A.1 二甘醇的质谱图（全扫描模式）



图A.2氘代二甘醇-D8的质谱图（全扫描模式）

化妆品中二甘醇的检验方法（征求意见稿）

起草说明

为加强化妆品的监督管理，进一步提高化妆品使用安全性，国家药监局化妆品标准化技术委员会组织开展了化妆品中二甘醇的检验方法的研究制定工作。现就工作有关情况说明如下：

# 一、起草原则

本方法的起草本着科学合理、简单易行的原则。采用目前一般检验实验室普遍具备的分析技术，选择适宜、可行、便于实际操作的分析条件，保证检验方法的精确性和重现性。

# 二、起草过程

对二甘醇现有检验技术进行对比和研究的基础上，建立了化妆品中二甘醇的检验方法并优化实验条件，对检验方法进行实验室内和实验室间验证，征求专家意见，修改完善方法和完成草案稿修改。2025年3月12日，检验检测分技委召开初审会议，专家评审结论为修改后通过。

# 三、与我国已有相关标准的关系

二甘醇又称二乙二醇，为无色无臭、透明、吸湿性强的黏稠液体，由于有较好的溶解性和保湿性，在工业上有广泛的用途。二甘醇对动物有毒性，人体对之更敏感，经口摄入可直接危及生命，长期少量接触可致慢性损害。我国牙膏生产企业曾使用二甘醇和甘油的混合体作为牙膏保湿剂。随着研究发现，虽然二甘醇属于低毒类化学物质，但大剂量摄入仍会损害肾脏，美国、日本、加拿大等国先后禁止含二甘醇成分牙膏销售。鉴于二甘醇的潜在毒性，2007年7月原国家质量监督检验检疫总局宣布全面禁止在牙膏中使用二甘醇。欧盟消费品科学委员会（SCCP）在2008年6月对二甘醇进行了评估，评估报告的结论是二甘醇在化妆品成品中作为甘油和聚乙二醇等的杂质，浓度最大值0.1%可以被认为是安全的。欧盟委员会发布的条例Commission Regulation (EU) No.344/2013中，二甘醇被收录在禁用物质清单，同时可以作为微量成分出现于化妆品中，限量为0.1%。我国GB 22115-2008《牙膏用原料规范》规定禁止二甘醇作为牙膏原料，随原料带入的乙二醇和二甘醇之和应为≤0.1%。《化妆品安全技术规范》(2015年版)将二甘醇列为禁用物质。目前，我国已有的标准检验方法有：GB/T 21842-2008《牙膏中二甘醇的测定》，GB/T 32115-2015《口腔护理产品中乙二醇与二甘醇的测定方法》、QB/T 5411-2019 《化妆品中禁用物质二甘醇的测定 气相色谱法》、SN/T 4505-2016 《化妆品中二甘醇残留量的测定 气质联用法》。上述检验方法采用气相色谱法或气相色谱—质谱法测定，均未采用同位素内标法作为定量方法。

# 四、与《规范》中原方法的对比情况

现有《规范》中并未收录关于化妆品中二甘醇的检验方法，仅收录了化妆品原料中二甘醇含量的检验方法，采用的是气相色谱法测定。

# 五、国际相关标准情况

国际上现在暂无关于化妆品中二甘醇的标准方法。

# 六、实验室验证情况

首先在实验室内部，通过系统地考察和优化，确定了气相色谱法-质谱联用法测定多种基质类型化妆品中二甘醇的前处理条件、气相色谱条件和质谱条件，并进行了实验室内部的方法学考察。此后邀请3家省级以上药品检验机构对方法进行了验证，形成了验证报告。方法学验证依据为《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》（国食药监许〔2010〕455号），验证参数包括线性及线性范围、检出限和定量下限、检出浓度和最低定量浓度、日内精密度和日间精密度、回收率、日内稳定性和日间稳定性、阳性样品检测等，验证基质包括水剂类、油基类、凝胶类、膏霜乳液类、粉类、蜡基类等6类化妆品基质。经本实验室内部和3家外部实验室验证，结果满足检验要求。

# 七、其他需说明的问题

本方法的体例主要参照《化妆品安全技术规范》（2015年版）的理化检验方法的体例，以规范和统一书写，方便化妆品检验领域相关检验人员的阅读和使用。