**团体标准《洗衣凝珠中活性物含量的检测方法》编制说明**

**（征求意见稿）**

1. **工作概况**
2. 任务来源

2023年12月中国洗涤用品工业协会下达了“关于团体标准《儿童及婴儿洗护用品安全评价标准》、《织物洗护产品长效留香性的能评价方法》、《洗衣凝珠活性物的检测方法》、《洗衣凝珠水溶膜的性能要求》、《清洁喷雾除臭性能评价方法》、《奶瓶清洗剂》、《小白鞋清洗剂》、《工业混合烷烃》等的立项计划”（中洗协【2023】101号），由广州立白企业集团有限公司等多家单位制定《洗衣凝珠活性物的检测方法》团体标准。

1. 主要工作过程

2024 年 4 月项目正式立项后，中国洗涤用品工业协会组织由广州立白企业集团有限公司牵头的标准制定工作组，启动标准起草工作。编制单位首先开展资料检索与信息收集，系统分析比较相关标准和文献方法，同步推进实验室验证。期间，工作组围绕实验数据与技术细节，多次与标准审核小组进行内部研讨、修改，形成初步讨论稿。后续又历经两轮审核调整，在反复打磨完善后，最终形成此征求意见稿。

1. **标准制定理由和编制原则**
2. 标准制定理由

市场需求：随着消费者对洗衣凝珠产品需求的不断增加，市场对产品质量的要求也越来越高。制定检测方法标准可以满足市场对产品质量监管的需求。

行业需求：当前国内外在洗衣凝珠活性物检测方面尚未形成统一的标准方法。直接套用GB/T 13173洗涤剂中总活性物含量的测定方法来检测洗衣凝珠活性物，但该方法主要是为传统洗涤剂设计的，并不能完全满足洗衣凝珠这一新兴产品的检测需求，容易造成检测结果偏高，既不能反映产品的真实情况，也不利于行业的良性发展。急需建立相关标准约束和规范行业发展。

1. 标准编制原则

本标准编制遵循科学性、合理性与可操作性原则，紧密契合产业发展需求。秉持先进性、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性理念推进标准制定工作，使其契合行业前沿趋势并在实际应用中切实可行，且与相关标准体系协调一致。

在本标准起草阶段，主要依据 GB/T 1.1－2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》以及 GB/T 1.2－2002《标准化工作导则 第 2 部分：标准中规范性技术要素内容的确定方法》编写，保障文件结构规范、内容严谨。同时，标准制定过程中重点参考了 GB/T 13173《表面活性剂 洗涤剂试验方法》。

1. **标准主要内容的确定**
2. 适用范围

本标准规定了洗衣凝珠中活性物含量的检测方法。该方法适用于洗衣凝珠产品中的液体腔内容物总活性物含量的测定，为产品质量控制、市场监督以及消费者选择提供科学依据

1. 主要技术路线

溶解洗衣凝珠产品的液体内容物→过滤分离→乙醇可溶物烘干称重→测定乙醇可溶物中氯化物和溶剂+测定试样的可溶于乙醇且加热不会挥发的溶剂→数据处理。

1. 原理

用乙醇萃取试样，过滤分离，定量乙醇溶解物、乙醇溶解物中氯化物，以及乙醇溶解物中残留溶剂，洗衣凝珠中活性物含量用乙醇溶解物含量减去乙醇溶解物中的氯化物（氯化钠计）和残留溶剂含量算得。

1. 检测方法的选择与优化

本方法通过减去非活性成分来计算活性物含量，有效避免了在活性物检测过程中，因溶剂存在而产生的显著干扰。尤其是在烘箱干燥环节，高沸点溶剂会残留在乙醇可溶物中，进而影响干燥效果，降低检测结果的准确性。

洗衣凝珠中的溶剂确实会对活性物检测造成影响。这是由于凝珠产品内部含有大量如丙二醇、甘油、山梨醇等溶剂，在测定过程中，这些溶剂可能会挥发，从而干扰真实的测试结果。例如，在采用烘箱干燥法进行水分测定时，溶剂的存在可能导致部分溶剂随水一同蒸发，进而对样品的固含量及其他相关指标的准确性产生影响。

为准确测定洗衣凝珠中活性物的含量，本方法参考 GB/T 13173《表面活性剂 洗涤剂试验方法》中的总活性物含量测定法 A 法。即从乙醇溶解物中进一步扣除残留的溶剂等非活性组分，最终得出活性成分的实际含量。本方法在国标方法的基础上，进一步扣除凝珠产品乙醇溶解物中的残留溶剂，有望有效提升活性物检测的准确性与可靠性。

表1 本方法与国标方法（A法）测定结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品 | 国标方法（A法） | 本方法 |
| 氯化物含量/% | 总活性物含量/% | 氯化物及残留溶剂含量/% | 总活性物含量/% |
| 市售产品1 | 0.41  | 72.92  | 12.47  | 60.86  |
| 市售产品2 | 0.09  | 75.53  | 9.39  | 66.22  |
| 市售产品3 | 1.08  | 66.00  | 6.32  | 60.76  |
| 市售产品4 | 0.46  | 72.32  | 9.42  | 63.36  |
| 市售产品5 | 0.07  | 79.91  | 33.41  | 46.57  |
| 市售产品6 | 0.41  | 71.07  | 14.06  | 57.42  |
| 市售产品7 | 0.86  | 70.28  | 7.51  | 63.63  |
| 市售产品8 | 0.06  | 67.98  | 4.10  | 63.94  |
| 市售产品9 | 0.12  | 70.71  | 45.15  | 25.67  |
| 市售产品10 | 0.07  | 65.45  | 2.88  | 62.64  |
| 市售产品11 | 0.27  | 51.37  | 7.15  | 44.49  |

1. 分析条件的选择与优化
2. 洗衣凝珠中活性物含量的检测方法

乙醇溶解物：称取试样约2g，置于150mL烧杯中，加人100mL无水乙醇，加热、溶解、静置，过滤（用吸滤瓶吸滤），转移至烧杯。将盛有乙醇萃取液的烧杯置于沸腾水浴中，使乙醇蒸发至尽，置于**105±2℃**烘箱内干燥**1h**，移入干燥器中，冷却称重。

乙醇溶解物中氯化物：已称重的烧杯中的乙醇萃取物用95%乙醇20 mL～30 mL加热溶解，冷却至室温，用95%乙醇转移入100 mL容量瓶中，吸取50.0 mL上述乙醇萃取物溶液至锥形瓶中，加入50 mL纯水，调节呈中性，用**硝酸银标准溶液滴定**。

乙醇溶解物中溶剂：丙二醇、乙二醇、二甘醇、甘油采用**气相色谱方法**。山梨醇采用**液相色谱方法**。

表2 本方法测定自配样品的回收率和相对标准偏差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 平行样 | 总活性物含量/% | 平均含量/% | 理论含量% | 回收率/% | RSD/% |
| 凝珠配方1 | 1 | 66.62  | 66.30  | 64.82  | 102.3 | 0.58 |
| 2 | 66.41  |
| 3 | 65.87  |
| 凝珠配方2 | 1 | 55.58  | 55.89  | 53.93  | 103.6 | 0.68 |
| 2 | 56.32  |
| 3 | 55.78  |

1. 丙二醇、乙二醇、二甘醇、甘油测定的气相色谱方法
2. 丙二醇、乙二醇、二甘醇和甘油测定的标准工作曲线

移取甘油、二甘醇、乙二醇和1，2-丙二醇混合标准贮备液适量，用95%乙醇(稀释，配制成系列混合标准工作溶液，供气相色谱测定。以测得峰面积为纵坐标，对应的标准工作溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线。求回归方程和相关系数。

表3丙二醇工作曲线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 浓度（mg/L) | 峰面积 | 平均值 |
| 186.6 | 116.0 | 118.1 | 117.1 |
| 559.8 | 354.4 | 361.4 | 357.9 |
| 933.1 | 583.2 | 591.2 | 587.2 |
| 1306.3 | 821.6 | 854.6 | 838.1 |
| 1866.2 | 1230.2 | 1239.2 | 1234.7 |

图1丙二醇工作曲线

表4乙二醇工作曲线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 浓度（mg/L) | 峰面积 | 平均值 |
| 200.8 | 93.5 | 94.9 | 94.2 |
| 602.4 | 285.3 | 291.2 | 288.3 |
| 1004.0 | 467.9 | 476.2 | 472.1 |
| 1405.6 | 663.1 | 689.9 | 676.5 |
| 2008.0 | 994.0 | 1002.1 | 998.1 |

图2乙二醇工作曲线

表5二甘醇工作曲线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 浓度（mg/L) | 峰面积 | 平均值 |
| 170.0 | 83.3 | 84.8 | 84.1 |
| 510.1 | 256.1 | 261.7 | 258.9 |
| 850.2 | 422.7 | 429.7 | 426.2 |
| 1190.2 | 602.6 | 626.3 | 614.5 |
| 1700.3 | 897.7 | 895.3 | 896.5 |

图3二甘醇工作曲线

表6甘油工作曲线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 浓度（mg/L) | 峰面积 | 平均值 |
| 170.0 | 83.3 | 84.8 | 84.1 |
| 510.1 | 256.1 | 261.7 | 258.9 |
| 850.2 | 422.7 | 429.7 | 426.2 |
| 1190.2 | 602.6 | 626.3 | 614.5 |
| 1700.3 | 897.7 | 895.3 | 896.5 |

图4甘油工作曲线

丙二醇、乙二醇、二甘醇和甘油标准工作曲线的重复性良好，R方均大于0.999。方法的检出限为6µg/mL，最低定量检出限为20µg/mL。

1. 丙二醇、乙二醇、二甘醇和甘油测定的精密度

表7丙二醇的相对标准偏差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 丙二醇含量/% | 平均含量/% | 理论含量% | 回收率/% | RSD/% |
| 凝珠配方1 | 4.37 | 4.35 | 4 | 108.8 | 1.89 |
| 4.26 |
| 4.43 |
| 凝珠配方2 | 6.19 | 6.26 | 6 | 104.4 | 1.04 |
| 6.28 |
| 6.32 |

表8乙二醇的相对标准偏差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 乙二醇含量/% | 平均含量/% | 理论含量% | 回收率/% | RSD/% |
| 凝珠配方1 | 4.06 | 4.08 | 4 | 101.9 | 2.04 |
| 4.00 |
| 4.16 |
| 凝珠配方2 | 5.95 | 6.02 | 6 | 100.4 | 1.10 |
| 6.04 |
| 6.08 |

表9二甘醇的相对标准偏差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 二甘醇含量/% | 平均含量/% | 理论含量% | 回收率/% | RSD/% |
| 凝珠配方1 | 3.77 | 3.79 | 4 | 94.8 | 2.42 |
| 3.71 |
| 3.89 |
| 凝珠配方2 | 5.65 | 5.74 | 6 | 95.7 | 1.44 |
| 5.75 |
| 5.82 |

表10甘油的相对标准偏差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 甘油含量/% | 平均含量/% | 理论含量% | 回收率/% | RSD/% |
| 凝珠配方2 | 5.87 | 5.98 | 6 | 99.7 | 1.56 |
| 6.04 |
| 6.02 |
| 凝珠配方4 | 8.17 | 8.19 | 8 | 102.4 | 0.20 |
| 8.20 |
| 8.20 |

丙二醇、乙二醇、二甘醇和甘油测定的相对标准偏差均小于2.42%。

1. 丙二醇、乙二醇、二甘醇和甘油测定的准确度

表11丙二醇的加标回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底含量(mg/L) | 加标量(mg/L) | 理论含量(mg/L) | 实测量(mg/L) | 回收率/% |
| 凝珠配方1 | 499 | 187 | 685 | 674 | 98.4  |
| 440 | 373 | 813 | 816 | 100.4  |
| 439 | 560 | 999 | 997 | 99.8  |
| 凝珠配方2 | 706 | 187 | 893 | 903 | 101.1  |
| 753 | 373 | 1126 | 1119 | 99.4  |
| 698 | 560 | 1258 | 1252 | 99.5  |

表12乙二醇的加标回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底含量(mg/L) | 加标量(mg/L) | 理论含量(mg/L) | 实测量(mg/L) | 回收率/% |
| 凝珠配方1 | 467 | 201 | 668 | 659 | 98.7  |
| 412 | 402 | 814 | 818 | 100.5  |
| 412 | 602 | 1014 | 1011 | 99.7  |
| 凝珠配方2 | 680 | 201 | 880 | 889 | 100.9  |
| 724 | 402 | 1126 | 1120 | 99.5  |
| 672 | 602 | 1274 | 1267 | 99.4  |

表13二甘醇的加标回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底含量(mg/L) | 加标量(mg/L) | 理论含量(mg/L) | 实测量(mg/L) | 回收率/% |
| 凝珠配方1 | 434 | 170 | 604 | 600 | 99.2  |
| 383 | 340 | 723 | 730 | 100.9  |
| 383 | 510 | 893 | 886 | 99.3  |
| 凝珠配方2 | 647 | 170 | 818 | 815 | 99.7  |
| 690 | 340 | 1030 | 1011 | 98.1  |
| 640 | 510 | 1150 | 1130 | 98.2  |

表14甘油的加标回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底含量(mg/L) | 加标量(mg/L) | 理论含量(mg/L) | 实测量(mg/L) | 回收率/% |
| 凝珠配方2 | 672 | 200 | 871 | 880 | 101.0 |
| 690 | 399 | 1089 | 1109 | 101.8 |
| 669 | 599 | 1267 | 1306 | 103.0 |
| 凝珠配方4 | 653 | 200 | 1143 | 1116 | 97.6 |
| 696 | 399 | 1277 | 1219 | 95.4 |
| 646 | 599 | 1477 | 1432 | 97.0 |

丙二醇、乙二醇、二甘醇和甘油测定的加标回收率在95.4%-103.0%之间。该方法有较好的准确度。

1. 山梨醇液测定的液相色谱方法
2. 山梨醇测定的标准工作曲线

称取山梨醇标准品（4.2.10）0.6g（精确至0.0001g）于50 mL容量瓶中，用超纯水定容，摇匀，作为山梨醇标准溶液的储备液，浓度为12g/L。

分别移取该标准储备液1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL、10.0 mL于10 mL容量瓶中，用超纯水定容，摇匀，配制成浓度为1.2g/L、3.6 g/L、6 g/L、8.4 g/L、12g/L系列标准溶液备用。(注：可以根据试样中山梨醇含量调整标准贮备液中标准品的浓度)。

以测得峰面积为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线。求回归方程和相关系数。

表15山梨醇工作曲线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 浓度（mg/L) | 峰面积 | 平均值 |
| 2442.9 | 108538.5 | 112728.9 | 110633.7 |
| 4885.8 | 224093.9 | 233526.5 | 228810.2 |
| 7328.8 | 327844.3 | 330344.1 | 329094.2 |
| 9771.7 | 446556.5 | 439113.1 | 442834.8 |
| 12214.6 | 552563.2 | 548526.1 | 550544.7 |

图5山梨醇工作曲线

山梨醇标准工作曲线的重复性良好，R方大于0.999。方法的检出限为180µg/mL，最低定量检出限为600µg/mL。

1. 山梨醇测定的精密度

表16山梨醇的相对标准偏差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 山梨醇含量/% | 平均含量/% | 理论含量% | 回收率/% | RSD/% |
| 凝珠配方5 | 5.25  | 5.33 | 5.40 | 96.83 | 1.71 |
| 5.43  |
| 5.31  |

山梨醇测定的相对标准偏差为1.71%。

1. 山梨醇测定的精密度

表17山梨醇的加标回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底含量(mg/L) | 加标量(mg/L) | 理论含量(mg/L) | 实测量(mg/L) | 回收率/% |
| 凝珠配方6 | 2480  | 1157 | 3637  | 3605  | 100.9  |
| 2487  | 2314  | 4800  | 4855  | 98.9  |
| 2508  | 3470  | 5978  | 5949  | 100.5  |

山梨醇测定的加标回收率在98.9%-101%之间。

1. 烘干对洗衣凝珠山梨醇检测的影响

表18山梨醇的相对标准偏差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 不烘干 | 105℃烘4小时 | 相对偏差% |
| 平行样% | 平均值% | 平行样% | 平均值% |
| 凝珠配方5 | 5.25  | 5.33 | 5.27  | 5.35 | 0.41% |
| 5.43  | 5.43  |
| 5.31  | 5.35  |

对山梨醇做了烘干实验，结果显示，烘干前后山梨醇测试数据的相对偏差只有 0.41%。证明在烘干所涉及的加热条件下，它能维持自身性质稳定，具备良好的热稳定性。

1. 部分样品色谱图

图6丙二醇、乙二醇、二甘醇、甘油标准品气相色谱图



图7凝珠样品气相色谱图



图8山梨醇标准品液相色谱图



图9凝珠样品液相色谱图



1. **标准中涉及专利的情况**

本标准中不涉及专利问题。

1. **预期达到的社会效益等情况、对产业发展的作用等情况**

洗衣凝珠作为一种新型的洗涤产品，其在高含量活性物的情况下容易出现凝胶现象和分层情况。为了解决这些问题，洗衣凝珠会采用有机溶剂。常用的溶剂包括乙二醇、丙二醇、甘油、二甘醇、山梨醇、聚乙二醇等。这些溶剂的添加量一般控制在15%～25%，以确保洗衣凝珠的稳定性和性能。

由于缺乏统一的检测标准，消费者在选购洗衣凝珠时可能会面临一定的困扰。因此，制定专门针对洗衣凝珠活性物的检测方法标准显得尤为重要。这将有助于推动我国洗衣凝珠产业的健康发展，提高产品质量，保障消费者权益。

1. **采用国际标准和国外先进标准情况**

国际情况：目前，国外在洗衣凝珠活性物检测方面尚未形成统一的标准方法。虽然一些国家和地区可能有自己的检测方法和标准，但缺乏国际公认的统一标准。这在一定程度上制约了洗衣凝珠产业的国际交流和贸易发展。

1. **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**

国内情况：目前，国内尚未形成针对洗衣凝珠活性物的统一检测方法标准，这导致了市场上洗衣凝珠产品质量的不一致性。虽然国内常使用GB/T 13173洗涤剂中总活性物含量的测定方法来检测洗衣凝珠活性物，但该方法主要是为传统洗涤剂设计的，并不能完全满足洗衣凝珠这一新兴产品的检测需求，洗衣凝珠中的溶剂会对活性物检测造成影响。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

1. **标准性质的建议说明**

推荐性团体标准。

1. **贯彻标准的要求和措施建议**

建议本标准批准发布3个月后实施。

1. **其它应予说明的事项**

无。