МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO/TR 18818— 2020

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Аналитические методы. Обнаружение и количественное определение диэтаноламина методом ГХ/МС

[ISO/TR 18818:2017, Cosmetics — Analytical methods — Detection and quantitative determination of Diethanolamine (DEA) by GC-MS, IDT]

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии документа, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по результатам голосования в АИС МГС (протоколом от 30 января 2020 г. № 126-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2023 г. № 1684-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO/TR 18818—2020 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2025 г. с правом досрочного применения

5 Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO/TR 18818:2017 «Косметика. Аналитические методы. Обнаружение и количественное определение диэтаноламина (DEA) с помощью ГХ/МС» [«Cosmetics — Analytical methods — Detection and quantitative determination of Diethanolamine (DEA) by GC-MS», IDT].

Международный документ разработан техническим комитетом ISO/TC 217 «Косметика» Международной организации по стандартизации (ISO).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5—2001 (подраздел 3.6)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© ISO/TR, 2017
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Введение

Диэтаноламин (DEA) запрещен для использования в парфюмерно-косметической продукции и средствах личной гигиены в целом ряде стран по причине его потенциальной опасности для здоровья человека, так как остаточные количества DEA способны вступать в реакцию с некоторыми другими ингредиентами продукции, что приводит к образованию высококанцерогенного нитрозодиэтаноламина (NDELA).В этой связи важным представляется внедрение гармонизированного метода, который позволял бы осуществлять скрининговый контроль содержания DEA в сырье для производства парфюмерно-косметической продукции.

На сегодняшний день разработано и опубликовано значительное количество методов анализа следовых количеств алканоаминов, в том числе DEA, в матрицах различного типа [1]—[3]. Среди доступных методов анализа алканоаминов основное внимание привлекают к себе методы на основе газовой хроматографии (ГХ) или жидкостной хроматографии (ЖХ) с различными системами детектирования [4], [5]. Более современная методика, основанная на обнаружении методом масс-спектрометрии (МС) в комбинации с хроматографическим разделением, предназначена для определения содержания определяемого вещества в водных растворах с минимальными требованиями к экстрагированию и очистке [6], [7]. В отдельных случаях для улучшения хроматографического разделения и более надежного обнаружения применяется также дериватизация алканоаминов [8], [9].

В настоящем стандарте установлен быстрый и несложный метод, пригодный для качественного и количественного анализа парфюмерно-косметической продукции и сырья для ее изготовления с остаточным содержанием диэтаноламина (DEA), превышающим 0,1 %.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ

Аналитические методы. Обнаружение и количественное определение диэтаноламина методом ГХ/МС

Cosmetics. Analytical methods. Detection and quantitative determination of diethanolamine by GC-MS

Дата введения — 2025—01—01
с правом досрочного применения

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает скрининговый метод, служащий для оперативного отбора проб и обнаружения диэтаноламина (DEA) в парфюмерно-косметической продукции и сырье, используемом для ее производства, посредством газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Данный метод непригоден для обнаружения и/или количественного определения ингредиентов, которые являются родственными DEA. Если метод используется при анализе проб с матрицей неизученного состава, до начала анализа желательно убедиться, что описанные приемы эффективны и обладают достаточной гибкостью для работы с этой матрицей.

При условии соблюдения установленных требований данный метод обеспечивает надежное количественное определение содержания DEA на уровне порядка 1 000 мг/кг (0,1 %).

В то же время анализ проб, имеющих более низкие значения концентрации (<0,1 %) либо иного рода нетипичный состав или характеристики, может быть сопряжен с трудностями (такими как, например, образование размытых пиков), которые препятствуют непосредственному применению данного метода.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте нормативные ссылки отсутствуют.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте термины с соответствующими определениями отсутствуют.

В целях стандартизации ISO и IEC предоставляют терминологические базы данных по следующим ссылкам:

- онлайн-библиотека стандартов ISO: gost.e-ecolog.ru ;
- электропедия IEC: gost.e-ecolog.ru

4 Сущность метода

Извлечение определяемого вещества из матрицы пробы выполняют путем ультразвуковой экстракции безводным этиловым спиртом. После воздействия ультразвуком экстракт отделяют от нерастворимых соединений, помещая его в центрифугу, обрабатывают безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), а затем отфильтровывают. Подготовленный таким образом экстракт может быть использован для обнаружения и количественного определения методом ГХ/МС. Результаты качественного анализа базируются на времени удерживания и подтверждаются посредством масс-спектрометрии. Количе-

Издание официальное

ственный анализ при этом осуществляется на основе градуировочной кривой, полученной с использованием внешних стандартов.

5 Процедура

5.1 Приготовление градуировочных растворов

5.1.1 Основной раствор

Для приготовления основного раствора DEA (5 000 мкг/см^3) взвешивают около 0,5 г DEA в мерной колбе вместимостью 100 см^3, растворяют его в этаноле и доводят раствор до метки. Переливают основной стандартный раствор в бутыль с герметичной завинчивающейся крышкой из политетрафторэтилена (PTFE) и хранят в темном месте при температуре около 4 °С.

Альтернативой самостоятельному приготовлению такого раствора может быть приобретение готового раствора DEA, сопровождаемого сертификатом.

5.1.2 Стандартный раствор

Приготавливают один промежуточный стандартный раствор с концентрацией 1 000 мкг/см^3, отмеривая и перенося пипеткой 20 см^3 основного раствора (см. 5.1.1) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляя его до метки этанолом. Переливают стандартный раствор в бутыль с герметично завинчивающейся крышкой из политетрафторэтилена (PTFE) и хранят в темном месте при температуре около 4 °С.

Несмотря на то что стандартные растворы сохраняют стабильность в течение двух недель, следует с регулярной периодичностью, а также каждый раз перед приготовлением из них градуировочных растворов проверять их на отсутствие признаков изменения качественных характеристик или испарения.

5.1.3 Градуировочные растворы

Приготавливают градуировочные растворы путем последовательных разбавлений промежуточного стандартного раствора (см. 5.1.2), как показано в таблице 1. Помещают 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 или 0,5 см^3 промежуточного стандартного раствора в мерные колбы вместимостью 10 см^3 и доводят объем содержимого до контрольного уровня, доливая этанол. Такие растворы содержат соответственно 500, 400, 300, 200, 100 или 50 мкг/см^3 DEA в этаноле. Переливают градуировочные растворы в бутылочки с герметично завинчивающейся крышкой из политетрафторэтилена (PTFE) и хранят в темном месте при температуре около 4 °С.

Таблица 1 — Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Объем добавляемого промежуточного стандартного раствора/см^3	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Конечный объем/см^3	10	10	10	10	10	10	10
Приблизительная концентрация DEA [a]/(мкг/см^3)	0	50	100	200	300	400	500

Примечание — Градуировочные растворы сохраняют стабильность в течение 1 нед.

[a] Точное значение концентрации определяется путем вычисления исходя из массы использованного DEA.

5.2 Подготовка проб

Взвешивают около 1,0 г пробы в мерной колбе вместимостью 10 см^3. Добавляют 5,0 см^3 этанола и экстрагируют в течение приблизительно 15 мин, воздействуя на пробу ультразвуком. После этого доводят общий объем до 10 см^3, добавляя этанол, и обрабатывают смесь в центрифуге при скорости вращения 6 000 об/мин в течение 10 мин. Отбирают надосадочную жидкость в новую пробирку, добавляют 1,5 г безводного сульфата натрия и фильтруют полученный раствор через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм в виалу для анализа.

5.3 Анализ

5.3.1 Общие положения

Анализ проб, включая пробы для контроля качества, осуществляют методом ГХ/МС.

5.3.2 Пример параметров оборудования

Объем вводимой пробы — 1 мм^3, ввод с делением потока, коэффициент деления потока — 30 : 1.

Колонка с неподвижной фазой, содержащей 6 % цианопропилфенила, такая как Agilent J&W DB-624[1)] (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, толщина пленки 1,40 мкм), RESTEK (Rx®-5 ms, длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, размер частиц — 0,25 мкм)[2)] или другого подходящего типа.

Температура колонки — 30 °С/мин до 200 °С (выдержать 5 мин) от 80 °С (выдержать 5 мин), 50 °С/мин до 260 °С (выдержать 2 мин).

Инжектор — 250 °С.

Газ-носитель — гелий, объемная скорость потока около 1 мл/мин.

Температура источника — 180 °С.

Переходная линия — 250 °С.

Энергия электронов — 70 эВ.

Режим сканирования ЭИ-МС — от 28 а. е. м. до 300 а. е. м.

Параметры контролируемых ионов (масса/заряд) приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Ионы DEA, выбранные для контроля

Обнаружение ионов, *m*/*z*	Относительная интенсивность, % от основного пика
74	100
56	50
45	15
30	25

Примеры см. в приложении А.

5.3.3 Степень обнаружения

При использовании шести (6) градуировочных растворов (см. 5.1.3) и раствора пробы с добавкой анализируемого вещества в количестве от 100 до 500 мкг степень обнаружения DEA должна быть не менее 90 %.

5.3.4 Градуировочная кривая

Получают градуировочную кривую путем построения графика зависимости концентрации DEA (ось X) и площади пиков (ось Y) для характеристического иона (*m*/*z* 74) в режиме мониторинга выделенных ионов (SIM) (см. рисунок 1), при значениях концентрации раствора пробы, находящихся в линейном диапазоне, с коэффициентом корреляции $R^2 > 0{,}990$. Допускается дополнительное разбавление этанолом в случаях, когда концентрация пробы выходит за пределы диапазона градуировки.

5.4 Определение

Концентрация DEA в микрограммах на сантиметр кубический в дальнейшем может быть учтена при вычислениях. Массовую долю *W*, %, вычисляют по формуле (1):

$$W = \frac{c \times V \times D_f}{m \times 10^6} \times 100, \quad (1)$$

[1)] Agilent J&W DB-624 — это торговая марка Agilent Technologies Inc. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не дает оснований рассматривать указанную продукцию в качестве рекомендованной ISO. Использование аналогичной продукции допускается, если может быть доказано, что она обеспечивает получение тех же результатов.

[2)] Rx® column — это торговая марка Restek. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не дает оснований рассматривать указанную продукцию в качестве рекомендованной ISO. Использование аналогичной продукции допускается, если может быть доказано, что она обеспечивает получение тех же результатов.

где W — содержание DEA (массовая доля), %;

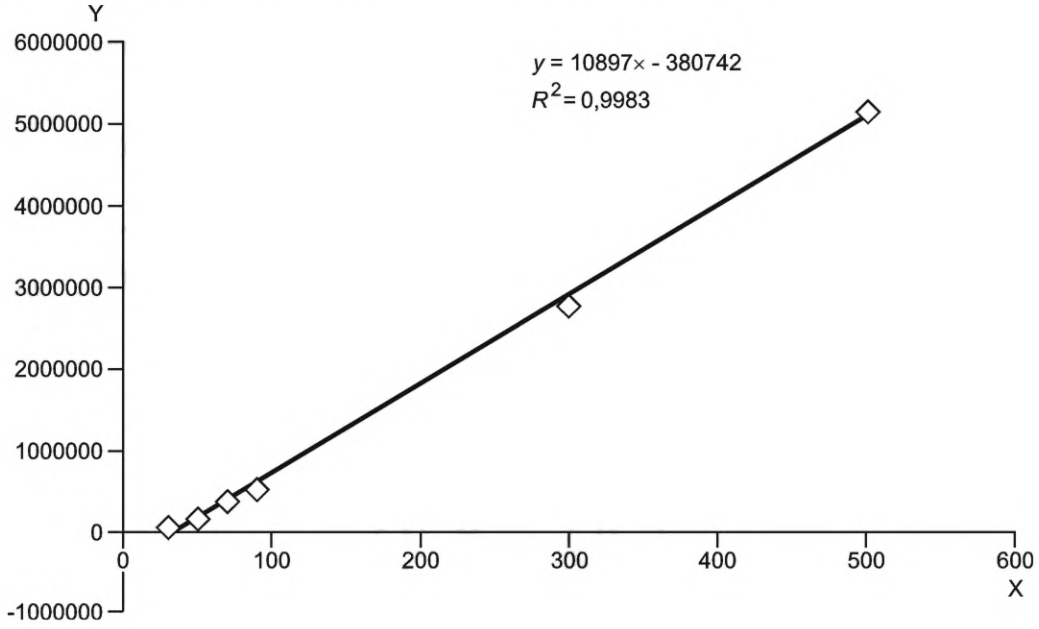
c — концентрация DEA, определенная по градуировочной кривой, мкг/см^3;

V — конечный объем раствора пробы, см^3;

m — масса пробы, г;

D_f — коэффициент разбавления, если оно имело место (если поэтапное разбавление не используется, $D_f = 1$).

Результаты указывают с двумя десятичными знаками после запятой.



Y — площадь пика (характеристический ион для количественного определения: m/z 74); X — концентрация, мкг/см^3

Рисунок 1 — Градуировочная кривая для количественного определения DEA по характеристическому иону (m/z 74) в режиме SIM

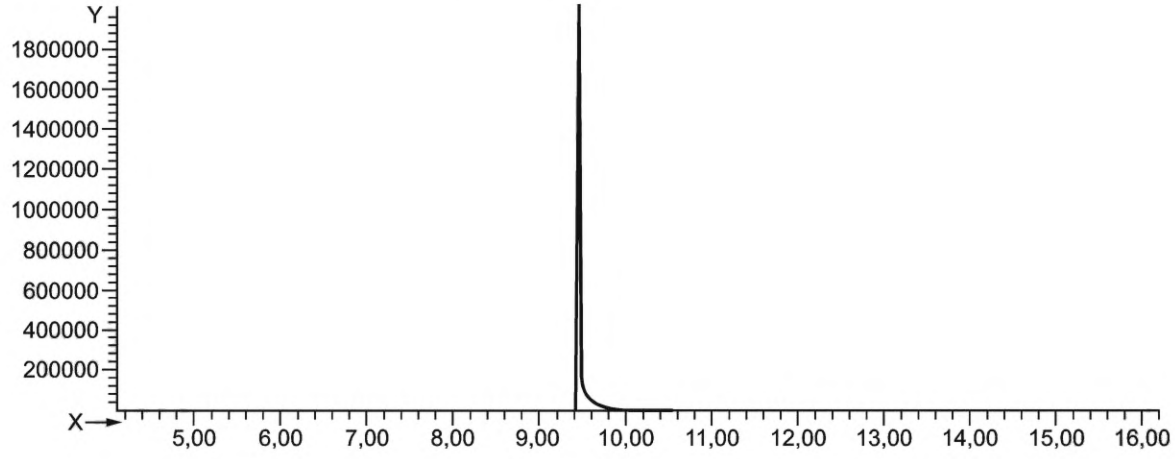
В приложении А в качестве примера приведены хроматограммы выбранного иона-мишени (m/z 74) и полного ионного тока для DEA.

6 Предел количественного определения

Предел количественного определения (LoQ) для данного метода установлен равным 1000 мг/кг (0,1 %). Определяемые экспериментально пределы обнаружения могут отличаться для различных проб, зависеть от происхождения мешающих воздействий в матрице пробы и характеристик конкретного применяемого оборудования.

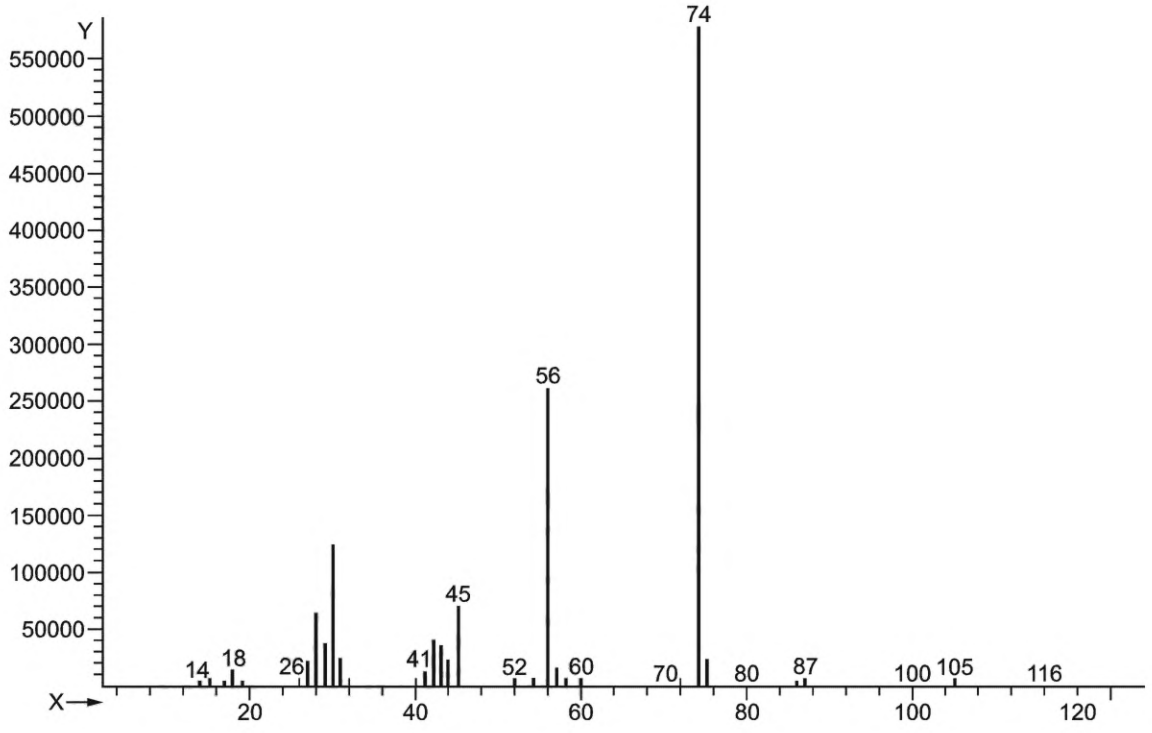
Приложение А
(справочное)

Примеры типичных ГХ-МС-хроматограмм для стандартного раствора DEA



Y — интенсивность; X — время

Рисунок А.1 — Скан (участок) хроматограммы DEA с концентрацией 250 мкг/см^3 с характеристическим ионом (*m*/*z* 74) (при использовании колонки DB-624)



Y — интенсивность; X — время

Рисунок А.2 — Масс-спектр DEA

Библиография

[1] Henriks-Eckerman M.I., Suuronen K., Jolanki R. et al. Determination of occupational exposure to alkanolamines in metal-working fluids. Ann. Occup. Hyg. 2007, 51 (2) pp. 153—160. DOI:10.1093/annhyg/mel079 (Определение профессиональной подверженности воздействию алканоаминов, содержащихся в технологических маслах)

[2] Peru K.M., Headley J.V., Doucette W.J. Determination of alkanolamines in cattails (Typha latifolia) utilizing electrospray ionization with selected reaction monitoring and ion-exchange chromatography. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004, 18 (14) pp. 1629—1634. DOI: 10.1002/rcm.1531 (Определение алканоаминов в рогозе широколистном (Typha latifolia) путем ионизации распыления в электрическом поле с использованием средств контроля селективных реакций и ионообменной хроматографии)

[3] Headley J.V., Fedorak P.M., Dickson L.C. A review of analytical methods for the determination of sulfolane and alkanolamines in environmental studies. J. AOAC Int. 2002, 85 (1) pp. 154—162. DOI: 10.1016/j.chroma. 2009.05.056 (Обзор аналитических методов для определения сульфолана и алканоаминов при изучении состояния окружающей среды)

[4] Li X., Shi J., Chen L. et al. Determination of diethanolamine in cosmetics based on micellar extraction in situ derivatization coupled with high performance liquid chromatography [J]. Anal. Methods. 2016, 8 pp. 2915—2922. DOI: 10.1039/c6ay00217j (Определение диэтаноламина в парфюмерно-косметической продукции на основе дериватизации с мицеллярной экстракцией in situ в сочетании с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии)

[5] Bord N., Crétier G., Rocca J.L. et al. Determination of diethanolamine or N-methyldiethanolamine in high ammonium concentration matrices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to the analysis of refinery process waters [J]. Anal. Bioanal. Chem. 2004, 380 (2) pp. 325—332. DOI: 10.1007/s00216-004-2754-3 (Определение диэтаноламина или N-метилдиэтаноламина в матрицах с высокой концентрацией аммония методом капиллярного электрофореза с косвенным УФ-обнаружением: применение для анализа технологических вод в процессе нефтепереработки)

[6] ASTM D7599-09:2012 Standard test method for determination of diethanolamine, triethanolamine, n-methyldiethanolamine and n-ethyldiethanolamine in water by single reaction monitoring liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) (Стандартный метод испытаний для определения диэтаноламина, триэталонамина и *n*-метилдиэтаноламина в воде методом направленного мониторинга выбранных реакций на основе жидкостной хроматографии/тандемной масс-спектрометрии (ЖХ/МС/МС))

[7] SN/T 2107-2008 Determination of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine in cosmetics for import and export (Определение моноэтаноламина, диэтаноламина и триэтаноламина в импортируемой и экспортируемой парфюмерно-косметической продукции)

[8] Zacharis C.K., Tzanavaras P.D. Liquid chromatography coupled to on-line post column derivatization for the determination of organic compounds: a review on instrumentation and chemistries. Anal. Chim. Acta. 2013, 798 (10) pp. 1—24. DOI: 10.1016/j.aca.2013.07.032 (Жидкостная хроматография в сочетании с постколоночной дериватизацией в режиме реального времени для органических соединений: обзор оборудования и реактивов)

[9] Whiteside I.R.C., Worsfold P.J., McKerrell E.H. Determination of alkylamines by high-performance liquid chromatography with post-column fluorescence derivatization. Anal. Chim. Acta. 1988, 212 (1—2) pp. 155—163. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)84137-9 (Определение алкиламинов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с постколоночной флуоресцентной дериватизацией)

УДК 665.5.014:543.42.062(083.74)(476) МКС 71.100.70 IDT

Ключевые слова: продукция парфюмерно-косметическая, диэтаноламин, газовая хроматография, масс-спектрометрия

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 09.01.2024. Подписано в печать 19.01.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,18.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru