

ICS 71.100.70

分类号: Y42

备案号: 30242-2011

# QB

## 中华人民共和国轻工行业标准

QB/T 4078—2010

### 发用产品中吡硫翁锌(ZPT)的测定 自动滴定仪法

Determination of ZPT as antidandruff agent in hair cosmetics by autotitration

2010-11-22 发布



2011-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准的附录A和附录B为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国香料香精化妆品标准化技术委员会（SAC/TC 257）归口。

本标准负责起草单位：广州宝洁有限公司、上海市日用化学工业研究所、湖北丝宝日化有限公司和上海香料研究所。

本标准主要起草人：蒋燕、陈洪蕊、沈敏、康薇、皮峻岭、武晓剑。

本标准首次发布。

# 发用产品中吡硫翁锌(ZPT)的测定 自动滴定仪法

## 1 范围

本标准规定了测定发用产品中吡硫翁锌(ZPT)含量的自动滴定仪方法。  
本标准适用于洗发香波、护发素两类发用产品中吡硫翁锌(ZPT)的测定。  
本方法吡硫翁锌(ZPT)的检出浓度为0.001%，定量浓度为0.003%。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

## 3 原理

将样品稀释在酸化的6%正丁醇水溶液和己烷-异丙醇混合溶剂中，根据氧化还原反应的原理用碘标准溶液对吡硫翁锌滴定。

本方法采用滴定仪滴定法，应用氧化还原电极(如复合铂金电极)确定滴定终点。

## 4 试剂和材料

分析中使用的试剂均为分析纯，试验用水应为蒸馏水或纯度相当的水。

### 4.1 无水硫代硫酸钠：纯度大于99%。

使用前在105℃烘箱中干燥2h，然后置于干燥器中冷却并保存在干燥器中。

### 4.2 0.02mol/L 碘标准溶液：按如下方法配制并标定。

配制方法一：称取0.52g碘及1.4g碘化钾，溶于10mL水中，稀释至100mL，摇匀后保存于棕色具塞瓶中；或准确量取按GB/T 601配制的0.1mol/L碘标准溶液10mL，移入50mL容量瓶中，加水至刻度，摇匀后保存于棕色具塞瓶中。

配制方法二：购买市售的碘标准溶液，根据需要稀释后保存于棕色具塞瓶中。

标定方法一(滴定仪标定)：在一滴定仪烧杯中，准确称取预先烘干的硫代硫酸钠(4.1)0.050g，精确至1mg，加约50mL去离子水。调整好自动滴定仪并清除滴定管及管路内所有的气泡，立即以待标定的碘溶液滴定该硫代硫酸钠溶液。此项操作重复至少3次，取其结果的平均值，三次滴定结果的相对标准偏差应小于1%。每周需对碘溶液进行重新标定或需要时新鲜配制并标定(可参考以Mettler DL70自动滴定仪为例的参数设置，见附录A)。

标定方法二(滴定管标定)：按GB/T 601的方法标定。

### 4.3 盐酸(含量36%~38%)。

### 4.4 体积分数为6%正丁醇：将6份体积的正丁醇与94份体积的去离子水混合，搅拌至少0.5h。

### 4.5 体积分数为13%的盐酸正丁醇溶液：在1000mL容量瓶中加入大约600mL 6%正丁醇(4.4)，将容量瓶放在冰浴中，缓慢向容量瓶中加入130mL盐酸(4.3)，待冷却至室温，用6%正丁醇(4.4)稀释至刻度，并充分混合。

- 4.6 己烷。
- 4.7 异丙醇。
- 4.8 己烷-异丙醇(1:1)混合液：将等体积的己烷(4.6)和异丙醇(4.7)混合而成。

5 仪器

- 5.1 分析天平：精度 0.1mg。
- 5.2 电极：氧化还原电极（如复合铂金环氧化还原电极 Mettler DM140-SC）。
- 5.3 自动滴定仪：带有 10mL 滴定管系统，也可连接自动样品转换器进行全自动滴定分析。
- 5.4 滴定烧杯：100mL 聚丙烯材质或同类产品（烧杯的容量各异，取决于使用的自动滴定仪的类型）。
- 5.5 量筒：100mL，500mL。
- 5.6 容量瓶：1000mL。
- 5.7 磁性搅拌器和搅拌子。

6 测定步骤

6.1 样品制备

将样品充分摇匀后，在一清洁干燥的滴定杯(5.4)中加入按公式(1)估算的试样量，精确到0.0001g，实际称重与估算值相差应不超过0.05g，记录试样质量。平行测定时试样的称重质量应尽可能一致。如果使用其他体积的滴定管，可适当调整滴定剂的浓度，使滴定剂消耗量控制在滴定管总体积的10%~90%。在滴定杯中加入40 mL13%的盐酸正丁醇溶液(4.5)，并快速搅拌约10s，然后加入40mL的己烷-异丙醇混合液(4.8)，搅拌至少30s使之分散，准备滴定。

$$m_G = \frac{2}{ZPT_G \%} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$m_G$ ——估算的试样称量质量，单位为克(g)；

$ZPT_G\%$ ——估计样品中ZPT的质量分数，%。

6.2 仪器准备

参照操作手册调整自动滴定仪，将试剂溶液与相应的加样系统正确连接，并清除滴定管及连接管内的气泡。设定适当的参数和指令，并生成相应的方法名称或方法号码，存储在滴定仪的系统里。可参考附录B中的仪器和程序的参数设定。

6.2.1 主要参数

在滴定仪中设置电位法测定ZPT百分含量的具体参数，建立方法后并存储。方法设定中采用等当点滴定模式和动态滴定剂添加模式进行滴定。方法中的主要常数包括：

- 158.11——标定碘溶液(4.2)时所用的常数，为硫代硫酸钠的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。
- 317.7——滴定吡硫翁锌时所用的常数，为吡硫翁锌的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

6.2.2 其他主要参数(以Mettler DL70自动滴定仪为例)

Titration Mode (滴定模式)	EQP (等当点滴定)
Titrant Addition (滴定剂添加)	DYN (动态模式)
Measure Mode (测量模式)	EQU (平衡控制模式)
$\Delta E[mV]$ [电压(毫伏)]	0.5
$\Delta t[s]$	1.0
$t(\min)[s]$ [时间(最小)秒]	3.0
$t(\max)[s]$ [时间(最大)秒]	30.0

Threshold (阈值)	50.0
Maximum vol. [mL] [最大体积 (毫升)]	5.0
Evaluation procedure (测定步骤)	Standard
Steepest jump only (最陡处跳转)	Yes
Burette size (滴定管容量)	10

### 6.3 仪器操作

#### 6.3.1 半自动程序 (适用于未装配自动样品转换器的滴定仪)

调整好自动滴定仪并清除滴定管内所有的气泡,将盛有样品及40mL13%的盐酸正丁醇(4.5)溶液的滴定杯放置在自动滴定仪上,剧烈搅拌10s使样品大致被溶解。随即人工或滴定仪的加样系统自动加入40mL己烷-异丙醇混合液(4.8),剧烈搅拌至少30s,使样品在滴定前充分混合,以标定过的0.02mol/L碘溶液(4.2)进行滴定(可参考以Mettler DL70自动滴定仪为例的参数设置,见附录B.1)。

#### 6.3.2 全自动程序 (适用于装配自动样品转换器的滴定仪)

调整好自动滴定仪并清除滴定管内所有的气泡,将盛有样品的滴定杯放置于自动滴定仪上。启动程序后,自动滴定仪将会自动加入40mL 13%的盐酸丁醇溶液(4.5)及40mL己烷-异丙醇混合液(4.8),并继续以标定过的0.02mol/L碘溶液(4.2)进行滴定。每一次滴定结束后结果将会自动打印,并由样品转换器自动将下一滴定杯移至适当位置进行滴定,直至全部样品滴定完成(可参考以Mettler DL70自动滴定仪为例的参数设置,见附录B.2)。

#### 6.3.3 电极的维护

每次使用含有己烷-异丙醇混合溶液后应当清洗电极。参见电极使用手册。

#### 6.3.4 结果计算

##### 6.3.4.1 碘溶液的标定

碘溶液浓度以碘的物质的量浓度*c*计,以摩尔每升(mol/L)表示,按公式(2)计算:

$$c = \frac{m_1 \times 1000}{V_1 \times M_1 \times 2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $m_1$ ——无水硫代硫酸钠的质量,单位为克(g);
- $V_1$ ——消耗碘溶液(4.2)的体积,单位为毫升(mL);
- $M_1$ ——无水硫代硫酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) ( $M_1=158.11$ )。

##### 6.3.4.2 吡硫翁锌百分含量

吡硫翁锌(ZPT)的含量以质量分数ZPT%计,以%表示,按公式(3)计算:

$$ZPT\% = \frac{V \times c \times M \times 100}{W \times 1000} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $c$ ——碘溶液(4.2)的物质的量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- $m$ ——试样质量,单位为克(g);
- $V$ ——消耗碘溶液(4.2)的体积,单位为毫升(mL);
- $M$ ——吡硫翁锌(ZPT)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol) ( $M=317.7$ )。

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的5%。

### 6.4 结果报告

按照产品规格限度中列出的有效数字报告测定结果。

## 7 质量保证和控制

在测试实际样品前，应当测试已知吡硫翁锌含量的控制样品，以确保整个实验系统的正常运行。

## 8 精密度和回收率

在0.4%~1.2%的ZPT添加浓度范围内，回收率在98.1%~100.8%之间，6次平行测定样结果的相对标准偏差为0.20%~0.27%。

## 附录 A

(资料性附录)

滴定仪用于标定碘溶液的典型参数  
(以 Mettler DL 70 自动滴定仪为例)

## A.1 半自动程序 (适用于未装配自动样品转换器的滴定仪)

Method ID	S020
Title	Standardization - I
Sample	
Number samples	1
Titration Stand	Stand 1
Entry Type	Weight m
Lower limit [g]	0.0
Upper limit [g]	2.0
ID1	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Molar Mass M	158.11
Equivalent number z	1
Temperature sensor	Manual
Stir	
Speed [%]	70
Time [s]	30
Titration	
Titrant	I <sub>2</sub>
Concentration [mol/L]	0.02
Sensor	DM140-SC
Unit of meas	mV
Titration mode	EQP
Titrant addition	DYN
E (set) [mV]	8.0
Limits V	Absolute
V (min)[mL]	0.02
V(max)[mL]	0.2
Measure mode	EQU
E [mV]	0.5
t [s]	1.0
t (min) [s]	3.0
t (max) [s]	30.0
Threshold	50.0
Maximum volume [mL]	10.0
Evaluation procedure	Standard
Steepest jump only	Yes

Calculation

Result name	R1
Formula	$R1=VEQ$
Constant	
Result unit	mL
Decimal places	3

Calculation

Result name	Conc. of $I_2$
Formula	$R2 = W*1000/(M*VEQ *2)$
Result unit	mol/L
Decimal places	4

Record

Output unit	Printer
E -V Curve	Yes
$\Delta E/\Delta V$ - V curve	Yes

Statistics

Ri (i=index)	R2
Standard deviation s	Yes
Rel. standard deviation srel	Yes

Titer

Titrant	$I_2$
Concentration [mol/L]	0.02
Formula	$t = x$

A. 2 全自动程序 (适用于装配自动样品转换器的滴定仪)

Method ID	S020
Title	Standardization - I
Sample	
Number samples	1
Titration Stand	ST20 1
Entry Type	Weight m
Lower limit [g]	0.0
Upper limit [g]	2.0
ID1	$S_2O_3$
Molar Mass M	158.11
Equivalent number z	1
Temperature sensor	Manual
Pump	
Auxiliary reagent	$H_2O$
Volume [mL]	55.0
Stir	
Speed [%]	65
Time [s]	20



## Titration

Titrant	I <sub>2</sub>
Concentration [mol/L]	0.02
Sensor	DM140-SC
Unit of meas	mV
Titration mode	EQP
Predispensing 1	mL
Volume [mL]	5
Titrant addition	DYN
ΔE(set) [mV]	8.0
Limits ΔV	Absolute
ΔV (min)[mL]	0.02
ΔV(max)[mL]	0.2
Measure mode	EQU
ΔE [mV]	0.5
Δt [s]	1.0
t (min) [s]	3.0
t (max) [s]	30.0
Threshold	50.0
Maximum volume [mL]	10.0

Evaluation procedure	Standard
Steepest jump only	Yes

## Rinse

Auxiliary reagent	H <sub>2</sub> O
Volume [mL]	15.0

## Conditioning

Interval	1
Time [s]	40

## Calculation

Result name	R1
Formula	R1=VEQ
Constant	
Result unit	mL
Decimal places	3

## Calculation

Result name	Conc. of I <sub>2</sub>
Formula	R2 = m*1000/(M*VEQ *2)
Result unit	mol/L
Decimal places	4

## Record

Output unit	Printer
E -V Curve	Yes
ΔE/ΔV - V curve	Yes

Statistics	
Ri (i=index)	R2
Standard deviation s	Yes
Rel. standard deviation srel	Yes
Titer	
Titrant	I <sub>2</sub>
Concentration [mol/L]	0.02
Formula	t = x (average)
Conditioning	
Interval	1
Time [s]	10

## 附录 B

(资料性附录)

滴定仪用于测定产品中的吡硫翁锌含量时的典型参数

(以 Mettler DL70 自动滴定仪为例)

## B.1 半自动程序 (适用于未装配自动样品转换器的滴定仪)

Method ID	m002
Title	ZPT Analysis
Sample	
Number samples	1
Titration Stand	Stand 1
Entry Type	Weight m
Lower limit [g]	1.0
Upper limit [g]	5.0
ID1	Sample
Molar Mass M	317.7
Equivalent number z	2
Temperature sensor	Manual
Stir	
Speed [%]	70
Time [s]	10
Instruction	Add 40mL of Hexane/IPA
Stir	
Speed [%]	70
Time [s]	30
Titration	
Titrant	I2
Concentration [mol/L]	0.02
Sensor	DM140-SC
Unit of meas	mV
Titration mode	EQP
Titrant addition	DYN
E (set) [mV]	8.0
Limits V	Absolute
V (min) [mL]	0.02
V (max) [mL]	0.2
Measure mode	EQU
E [mV]	0.5
t [s]	1.0
t (min) [s]	3.0
t (max) [s]	30.0

Threshold	50.0
Maximum volume [mL]	4.0
Evaluation procedure	Standard
Steepest jump only	Yes
Calculation	
Result name	End point
Formula	$R1 = VEQ$
Constant	
Result unit	ml
Decimal places	2
Calculation	
Result name	% ZPT
Formula	$R = (VEQ * c * M) / (m * 10)$
Result unit	%w/w
Decimal places	4
Record	
Output unit	Printer
Results last sample	Yes
E - V curve	Yes
$\Delta E / \Delta V$ - V curve	Yes

### B.2 全自动程序（适用于装配自动样品转换器的滴定仪）

当使用样品转换器时（如ST20），在转台上每隔3个样品杯以及最后一个样品的后面放置一个盛有约80ml己烷-异丙醇混合溶液（4.8）的烧杯。按下面所列的参数设置，自动滴定仪在滴定一个样品后，会自动将电极在己烷-异丙醇溶液（4.8）中浸润40s。在最后的位置放置一个盛水的滴定杯，以便分析结束后将电极浸泡在水中。本参数的设置是将13%的盐酸正丁醇溶液（4.5）与ST20 样品换样器中的DOSE相连，将己烷-异丙醇混合溶液（4.8）与滴定管驱动3相连（使用20mL的滴定管能缩短分析时间），并连接去离子水用来进行润洗。

Method ID	m021
Title	ZPT Auto organic
Sample	
Number samples	1
Titration Stand	ST20 1
Entry Type	Weight m
Lower limit [g]	0.0
Upper limit [g]	8.0
ID1	Sample
Molar Mass M	317.7
Equivalent number z	2
Temperature sensor	Manual
Pump	
Auxiliary reagent	butaHCl aq
Volume [mL]	40.0

Stir	Speed [%]	70
	Time [s]	10
Dispense	Hexane/IPA	
	Volume [mL]	40.0
Stir	Speed [%]	70
	Time [s]	30 (此处搅拌时间至少 30s, 可视具体情况延长)
Titration	Titrant	I <sub>2</sub>
	Concentration [mol/L]	0.02
	Sensor	DM140-SC
	Unit of meas	mV
	Titration mode	EQP
	Predispensing 1	mL
	Volume[mL]	0.3
	Titrant addition	DYN
	ΔE(set) [mV]	8.0
	Limits ΔV	Absolute
	ΔV (min)[mL]	0.02
	ΔV(max)[mL]	0.2
	Measure mode	EQU
	ΔE [mV]	0.5
	Δt [s]	3.0
	t (min) [s]	3.0
	t (max) [s]	30.0
	Threshold	50.0
	Maximum volume [mL]	4.0
	Evaluation procedure	Standard
	Steepest jump only	Yes
Rinse	Auxiliary reagent	H <sub>2</sub> O
	Volume [mL]	15.0
Conditioning	Interval	1
	Time [s]	40
Calculation	Result name	%zpt
	Formula	$R = (VEQ * c * M) / (m * 10)$
	Constant	
	Result unit	%
	Decimal places	4
Calculation		

QB/T 4078—2010

Result name	
Formula	R2 = VEQ
Constant	
Result unit	mL
Decimal places	3
Record	
Output unit	Printer
Results last sample	Yes
E - V curve	Yes
$\Delta E/\Delta V$ - V curve	Yes
Statistics	
Ri (i=index)	R1
Standard deviation s	Yes
Rel.standard deviation srel	Yes
Record	
Output unit	Computer+Printer
All Results	Yes
Conditioning	
Interval	1
Time [s]	40

---

中 华 人 民 共 和 国  
轻 工 行 业 标 准  
发 用 产 品 中 吡 硫 翁 锌 (ZPT) 的 测 定  
自 动 滴 定 仪 法  
QB/T 4078—2010

\*

中国轻工业出版社出版发行  
地址：北京东长安街6号  
邮政编码：100740  
发行电话：(010)65241695  
网址：<http://www.chlip.com.cn>  
Email：[club@chlip.com.cn](mailto:club@chlip.com.cn)

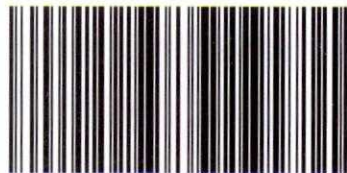
轻工业标准化编辑出版委员会编辑  
地址：北京西城区月坛北小街6号  
邮政编码：100037  
电话：(010)68049923

\*

版权所有 侵权必究

书号：155019·3426

印数：1—200册 定价：20.00元



QB/T 4078—2010