化妆品中丙烯酸乙酯等40种原料的检测方法

Determination of ethyl acrylate and other 39 kinds of components in cosmetics

（征求意见稿）

1 范围

本方法规定了气相色谱-质谱方法测定化妆品中丙烯酸乙酯等40种香料组分的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、粉类、香水类、蜡基类化妆品中丙烯酸乙酯等40种香料组分含量的测定。

本方法所指的丙烯酸乙酯等40种香料组分包括丙烯酸乙酯、反式-2-丁烯酸甲基酯、5-甲基-2,3－己烷二酮、苧烯、反式-2-庚烯醛、烯丙基芥子油、芳樟醇、2-辛炔酸甲酯、柠檬醛、二甲基柠康酸酯、马来酸二乙酯、香茅醇、香叶醇、α-异甲基紫罗兰酮、苯甲醇、苄基氰、羟基香茅醛、肉桂醛、丁苯基甲基丙醛、4-苯基-3-丁烯-2-酮、丁香酚、戊基肉桂醛、茴香醇、肉桂醇、4-叔丁基苯酚、金合欢醇、异丁香酚、己基肉桂醛、对羟基苯甲醚、乙氧基苯酚、香豆素、新铃兰醛、戊基肉桂醇、葵子麝香、二苯胺、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯、7-甲氧基香豆素、肉桂酸苄酯、7-乙氧基-4-甲基香豆素。

2 方法提要

样品以乙酸乙酯为溶剂提取，采用气相色谱-质谱法测定，以选择离子监测模式进行测定，根据保留时间和特征离子的相对丰度比定性、定量离子峰面积定量，以内标法计算含量。

本方法对丙烯酸乙酯等40种香料组分的检出限、定量下限及取样量为0.5g时的检出浓度及最低定量浓度见表1。

表1 各原料的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **编号** | **原料名称** | **检出限**  **(ng)** | **定量下限**  **(ng)** | **检出浓度**  **(μg/g)** | **最低定量**  **浓度(μg/g)** |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 4 | 苧烯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 7 | 芳樟醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 9 | 柠檬醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 12 | 香茅醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 13 | 香叶醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 15 | 苯甲醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 16 | 苄基氰 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 17 | 羟基香茅醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 18 | 肉桂醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 21 | 丁香酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 23 | 茴香醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 24 | 肉桂醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 26 | 金合欢醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 27 | 异丁香酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 28 | 己基肉桂醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 31 | 香豆素 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 32 | 新铃兰醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 34 | 葵子麝香 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 35 | 二苯胺 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |

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。

3.1 乙酸乙酯，色谱纯。

3.2 无水硫酸钠，优级纯。

3.3 对照品储备溶液

分别称取丙烯酸乙酯等40种香料组分对照品100mg（精确到0.0001g）于 100mL 容量瓶中，以乙酸乙酯（3.1）溶解并定容至刻度，配成约1000μg/mL的对照品储备溶液。

3.4 内标溶液

分别称取1,4-二溴苯和4,4-二溴苯100mg（精确到0.0001g）于100mL容量瓶中，以乙酸乙酯（3.1）溶解并定容至刻度，配成约1000μg/mL的内标溶液。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱联用仪，配EI源。

4.2 分析天平。

4.3 超声波清洗器。

4.4 离心机。

4.5 涡旋混合仪。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液的制备

分别移取适量的对照品储备溶液（3.3）于10mL容量瓶，用乙酸乙酯（3.1）稀释至刻度，得到100μg/mL混合标准溶液。分别准确移取适量混合标准溶液，同时准确移取0.1mL浓度为1000μg/mL的内标溶液（3.4）至同一容量瓶，用乙酸乙酯（3.1）稀释，配制成浓度为0.50μg/mL、1.0μg/mL、2.0μg/mL、5.0μg/mL和10μg/mL的混合标准系列溶液。

5.2 样品处理

称取0.5g试样（蜡基类可减至0.25g），精确至0.001g，于10mL具塞比色管中，准确移取0.1mL浓度为1000μg/mL的内标溶液（3.4），用乙酸乙酯（3.1）定容至10mL，涡旋振荡2min，使试样与提取溶剂充分混匀，冰浴超声提取15min（工作频率20～43KHz，200W），摇匀，必要时以10000r/min离心15min。上清溶液加入2g无水硫酸钠（3.2）脱水，经0.45μm滤膜过滤，滤液作为待测溶液备用。

5.3 参考色谱条件

5.3.1 参考色谱条件

色谱柱：聚乙二醇类毛细管柱（30m×0.32mm×0.50μm），或等效色谱柱；

程序升温：初始温度40℃，保持2min，以每分钟5℃升至240℃，保持18min；

载气：氦气，纯度≥99.999%；

流速：2.0 mL/min；

进样口温度：250℃；

进样方式：不分流进样；

进样量：1μL；

5.3.2 参考质谱条件

电离方式：电子轰击电离源（EI）；

电离能量：70 eV；

传输线温度：250℃；

离子源温度：230℃；

监测方式：选择离子监测（SIM）。

丙烯酸乙酯等40种香料组分的监测离子及相关参数设定见表2，可根据仪器实际情况选择监测离子。

表2 各原料的监测离子及相关参数设定表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **编号** | **原料名称** | **保留时间**  **（min）** | **特征离子**  **（m/z）** | | | **推荐使用**  **内标** |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 4.616 | 55 | 99 | 73 | 1 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 7.261 | 69 | 85 | 100 | 1 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 8.446 | 57 | 43 | 85 | 1 |
| 4 | 苧烯 | 9.554 | 93 | 121 | 136 | 1 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | 13.120 | 55 | 83 | 70 | 1 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | 14.273 | 99 | 72 | 100 | 1 |
| 7 | 芳樟醇 | 18.955 | 71 | 93 | 121 | 1 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | 21.500 | 95 | 123 | 111 | 1 |
| 9a | \*柠檬醛 | 22.222 | 69 | 94 | 109 | 1 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | 22.643 | 127 | 99 | 59 | 1 |
| 9b | 柠檬醛 | 23.394 | 69 | 84 | 137 | 1 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | 24.093 | 99 | 127 | 100 | 1 |
| 12 | 香茅醇 | 24.102 | 69 | 95 | 123 | 1 |
| 13 | 香叶醇 | 25.896 | 69 | 93 | 81 | 1 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | 25.935 | 135 | 107 | 150 | 1 |
| 15 | 苯甲醇 | 26.679 | 79 | 108 | 107 | 1 |
| 16 | 苄基氰 | 27.804 | 117 | 90 | 116 | 1 |
| 17 | 羟基香茅醛 | 27.943 | 59 | 71 | 96 | 1 |
| 18 | 肉桂醛 | 30.014 | 131 | 132 | 103 | 1 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | 30.023 | 189 | 147 | 204 | 1 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 31.502 | 131 | 145 | 146 | 1 |
| 21 | 丁香酚 | 32.457 | 164 | 131 | 103 | 1 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | 34.026 | 129 | 117 | 145 | 1 |
| 23 | 茴香醇 | 34.513 | 138 | 109 | 121 | 1 |
| 24 | 肉桂醇 | 34.599 | 92 | 134 | 115 | 1 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | 34.697 | 135 | 107 | 150 | 1 |
| 26a | \*金合欢醇 | 35.184 | 69 | 81 | 41 | 1 |
| 27 | 异丁香酚 | 35.730 | 164 | 131 | 137 | 1 |
| 26b | 金合欢醇 | 35.665 | 136 | 161 | 179 | 1 |
| 28 | 己基肉桂醛 | 35.812 | 129 | 117 | 216 | 1 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | 36.673 | 109 | 124 | 81 | 1 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | 37.148 | 110 | 138 | 109 | 2 |
| 31 | 香豆素 | 37.567 | 146 | 118 | 90 | 2 |
| 32 | 新铃兰醛 | 37.858 | 136 | 107 | 192 | 2 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | 38.815 | 133 | 115 | 148 | 2 |
| 34 | 葵子麝香 | 39.499 | 253 | 268 | 223 | 2 |
| 35 | 二苯胺 | 40.083 | 169 | 167 | 141 | 2 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | 40.419 | 105 | 194 | 212 | 2 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | 42.926 | 91 | 228 | 92 | 2 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | 46.017 | 176 | 133 | 148 | 2 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | 51.945 | 192 | 193 | 238 | 2 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 52.281 | 148 | 204 | 176 | 2 |
| 内标1 | 1,4-二溴苯（内标） | 23.318 | 236 | 234 | 155 | / |
| 内标2 | 4,4-二溴苯（内标） | 46.736 | 312 | 152 | 310 | / |

注：带“\*”的为同分异构体，之和即为其含量。

5.4 定性

在“5.3”分析条件下，取待测溶液（5.2）与标准溶液（5.1）在相同分析条件下测定，样品中如呈现特征离子的色谱峰，被测成分的特征离子峰保留时间与标准溶液对应的保留时间一致，且选择的特征离子的相对丰度比与相当浓度标准品溶液的特征离子的相对丰度比的最大偏差不超过表3的规定，则可以判定样品中存在对应的香料成分。

表3 定性测定时离子相对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

在“5.3”分析条件下，取混合标准系列溶液（5.1）依次测定，以待测原料的系列浓度为横坐标，待测原料与内标的峰面积比为纵坐标，进行线性回归，建立标准曲线，其线性相关系数应不小于 0.99。取“5.2”项下的待测溶液进样，测得定量离子色谱峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中各成分的浓度，按“6”计算样品中各原料的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

样品结果计算：

式中：*ω*——样品中原料的质量分数，μg/g；

*ρ*——从标准曲线得到待测原料的质量浓度，μg/mL；

*V*——样品定容体积，本方法为10mL；

*m*——样品取样量，g；

*D*——稀释倍数（如未稀释则为1）。

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

40种原料的回收率在 80.5%-119.5%之间，相对标准偏差小于10%（n=6）。



1. 标准溶液色谱图
2. 丙烯酸乙酯，2. 反式-2-丁烯酸甲基酯，3. 5-甲基-2,3－己烷二酮，4. 苧烯，5. 反式-2-庚烯醛，6. 烯丙基芥子油，7. 芳樟醇，8. 2-辛炔酸甲酯，9a. 柠檬醛峰1，10. 二甲基柠康酸酯，9b. 柠檬醛峰2，11. 马来酸二乙酯，12. 香茅醇，13. 香叶醇，14. α-异甲基紫罗兰酮，15. 苯甲醇，16. 苄基氰，17. 羟基香茅醛，18. 肉桂醛，19. 丁苯基甲基丙醛，20. 4-苯基-3-丁烯-2-酮，21. 丁香酚，22. 戊基肉桂醛，23. 茴香醇，24. 肉桂醇，25. 4-叔丁基苯酚，26a. 金合欢醇峰1，27. 异丁香酚，26b. 金合欢醇峰2，28. 己基肉桂醛，29. 对羟基苯甲醚，30. 乙氧基苯酚，31. 香豆素，32. 新铃兰醛，33. 戊基肉桂醇，34. 葵子麝香，35. 二苯胺，36. 苯甲酸苄酯，37. 水杨酸苄酯，38. 7-甲氧基香豆素，39. 肉桂酸苄酯，40. 7-乙氧基-4-甲基香豆素，ISTD1. 1,4-二溴苯，ISTD2. 4,4-二溴苯

附录 A（规范性附录）

表1 丙烯酸乙酯等40种原料信息

| **编号** | **原料名称** | **纯度要求** | **化学式** | **CAS号** | **相对分子量** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | ≥98% | C5H8O2 | 140-88-5 | 100.12 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | ≥98% | C5H8O2 | 623-43-8 | 100.12 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | ≥98% | C7H12O2 | 13706-86-0 | 128.17 |
| 4 | 苧烯 | ≥95% | C10H16 | 5989-27-5 | 136.24 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | ≥95% | C7H12O | 18829-55-5 | 112.17 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | ≥98% | C4H5NS | 57-06-7 | 99.15 |
| 7 | 芳樟醇 | ≥98% | C10H18O | 78-70-6 | 154.25 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | ≥98% | C9H14O2 | 111-12-6 | 154.21 |
| 9 | 柠檬醛 | ≥98% | C10H16O | 5392-40-5 | 152.24 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | ≥98% | C7H10O4 | 617-54-9 | 158.15 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | ≥95% | C8H12O4 | 141-05-9 | 172.18 |
| 12 | 香茅醇 | ≥95% | C10H20O | 106-22-9 | 156.27 |
| 13 | 香叶醇 | ≥98% | C10H18O | 106-24-1 | 154.25 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | ≥70% | C14H22O | 127-51-5 | 206.32 |
| 15 | 苯甲醇 | ≥98% | C7H8O | 100-51-6 | 108.14 |
| 16 | 苄基氰 | ≥98% | C8H7N | 140-29-4 | 117.15 |
| 17 | 羟基香茅醛 | ≥98% | C10H20O2 | 107-75-5 | 172.26 |
| 18 | 肉桂醛 | ≥98% | C9H8O | 104-55-2 | 132.16 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | ≥98% | C14H20O | 80-54-6 | 204.31 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | ≥98% | C10H10O | 122-57-6 | 146.19 |
| 21 | 丁香酚 | ≥98% | C10H12O2 | 97-53-0 | 164.20 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | ≥95% | C14H18O | 122-40-7 | 202.29 |
| 23 | 茴香醇 | ≥98% | C8H10O2 | 105-13-5 | 138.16 |
| 24 | 肉桂醇 | ≥98% | C9H10O | 104-54-1 | 134.18 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | ≥98% | C10H14O | 98-54-4 | 150.22 |
| 26 | 金合欢醇 | ≥95% | C15H26O | 4602-84-0 | 222.37 |
| 27 | 异丁香酚 | ≥98% | C10H12O2 | 97-54-1 | 164.20 |
| 28 | 己基肉桂醛 | ≥98% | C15H20O | 101-86-0 | 216.32 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | ≥98% | C7H8O2 | 150-76-5 | 124.14 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | ≥98% | C8H10O2 | 622-62-8 | 138.16 |
| 31 | 香豆素 | ≥98% | C9H6O2 | 91-64-5 | 146.14 |
| 32 | 新铃兰醛 | ≥95% | C13H22O2 | 31906-04-4 | 210.31 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | ≥95% | C14H20O | 101-85-9 | 204.31 |
| 34 | 葵子麝香 | ≥98% | C12H16N2O5 | 83-66-9 | 268.27 |
| 35 | 二苯胺 | ≥98% | C12H11N | 122-39-4 | 169.23 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | ≥98% | C14H12O2 | 120-51-4 | 212.24 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | ≥98% | C14H12O3 | 118-58-1 | 228.25 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | ≥98% | C10H8O3 | 531-59-9 | 176.17 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | ≥98% | C16H14O2 | 103-41-3 | 238.28 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | ≥98% | C12H12O3 | 87-05-8 | 204.23 |
| 内标1 | 1,4-二溴苯 | ≥98% | C6H4Br2 | 106-37-6 | 235.91 |
| 内标2 | 4,4-二溴苯 | ≥98% | C12H8Br2 | 92-86-4 | 312.00 |

附录B（资料性附录）

丙烯酸乙酯等40种原料的结果确证

如GC-MS方法中检出结果存在不确定因素，实验室可根据自身条件和需求采用GC-MS/MS方法进行确证。在相同的试验条件下，如样品中检出的色谱峰的保留时间与标准溶液中对应成分一致，所选择的监测离子对的相对丰度比与相当浓度标准溶液的离子对相对丰度比的偏差不超过表1规定范围，则可判断样品中存在对应的待测原料。

表1结果确证时相对离子丰度比的最大允许偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **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% |

参考色谱条件

色谱柱：聚乙二醇类毛细管柱（30m×0.32mm×0.50μm），或等效色谱柱；

程序升温：初始温度40℃，保持2min，以每分钟5℃升至240℃，保持18min；

载气：氦气，纯度≥99.999%；

流速：2.0 mL/min；

进样口温度：250℃；进样方式：

不分流进样；

进样量：1μL；

参考质谱条件

电离方式：电子轰击电离源（EI）；

电离能量：70 eV；

传输线温度：250℃；

离子源温度：230℃；

监测方式：多反应监测（MRM）；

丙烯酸乙酯等40种香料组分的MRM参数对见表2，可根据仪器实际情况选择监测离子对。

表2各原料的MRM参数

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **编号** | **原料名称** | **特征离子对** | **碰撞能量/V** | **特征离子对** | **碰撞能量/V** | **特征离子对** | **碰撞能量/V** |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 99.00>53.10 | 19 | 99.00>71.10 | 16 | 99.00>81.10 | 16 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 69.00>66.90 | 40 | 85.00>53.00 | 16 | 69.00>67.00 | 40 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 85.00>57.10 | 16 | 57.00>55.00 | 16 | 85.00>55.00 | 22 |
| 4 | 苧烯 | 93.00>77.10 | 16 | 93.00>51.00 | 25 | 93.00>91.10 | 16 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | 83.00>55.10 | 16 | 70.00>55.00 | 19 | 83.00>53.00 | 16 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | 99.00>71.00 | 16 | 99.00>54.10 | 19 | 99.00>67.10 | 16 |
| 7 | 芳樟醇 | 93.00>77.10 | 16 | 93.00>51.00 | 25 | 93.00>91.10 | 16 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | 95.00>55.10 | 16 | 95.00>67.10 | 16 | 123.00>55.10 | 16 |
| 9' | \*柠檬醛 | 94.00>79.10 | 16 | 94.00>77.10 | 22 | 94.00>51.10 | 28 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | 127.00>59.00 | 16 | 127.00>99.10 | 16 | 127.00>69.00 | 16 |
| 9 | 柠檬醛 | 84.00>55.10 | 16 | 69.00>53.10 | 16 | 84.00>53.10 | 19 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | 99.00>71.00 | 16 | 127.00>99.00 | 16 | 127.00>71.10 | 16 |
| 12 | 香茅醇 | 95.00>55.10 | 16 | 95.00>67.10 | 16 | 95.00>53.10 | 19 |
| 13 | 香叶醇 | 93.00>77.10 | 16 | 93.00>51.00 | 25 | 93.00>91.10 | 16 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | 135.00>91.10 | 16 | 135.00>79.10 | 16 | 150.00>91.10 | 19 |
| 15 | 苯甲醇 | 108.00>79.10 | 16 | 79.00>77.10 | 16 | 79.00>51.10 | 19 |
| 16 | 苄基氰 | 117.00>90.10 | 16 | 90.00>63.00 | 22 | 117.00>64.10 | 25 |
| 17 | 羟基香茅醛 | 71.00>53.10 | 16 | 59.00>57.00 | 19 | 71.00>55.00 | 28 |
| 18 | 肉桂醛 | 131.00>77.00 | 25 | 131.00>103.10 | 16 | 132.00>103.10 | 19 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | 189.00>131.10 | 16 | 189.00>91.10 | 19 | 147.00>117.10 | 19 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 145.00>115.10 | 22 | 146.00>103.10 | 19 | 145.00>91.10 | 25 |
| 21 | 丁香酚 | 164.00>103.10 | 22 | 164.00>77.10 | 28 | 164.00>149.10 | 16 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | 117.00>91.10 | 19 | 117.00>115.10 | 16 | 129.00>127.10 | 19 |
| 23 | 茴香醇 | 109.00>77.00 | 16 | 138.00>109.10 | 16 | 109.00>94.10 | 16 |
| 24 | 肉桂醇 | 134.00>91.10 | 19 | 92.00>65.10 | 25 | 134.00>78.00 | 16 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | 135.00>107.10 | 16 | 107.00>77.00 | 16 | 135.00>77.10 | 25 |
| 26' | \*金合欢醇 | 81.00>79.10 | 16 | 81.00>53.10 | 16 | 81.00>77.10 | 19 |
| 27 | 异丁香酚 | 164.00>149.10 | 16 | 164.00>77.10 | 28 | 164.00>55.00 | 19 |
| 26 | 金合欢醇 | 136.00>93.10 | 16 | 136.00>121.10 | 16 | 136.00>77.00 | 25 |
| 28 | 己基肉桂醛 | 129.00>127.10 | 19 | 216.00>129.10 | 16 | 129.00>77.10 | 28 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | 124.00>109.00 | 16 | 109.00>81.10 | 16 | 124.00>81.10 | 19 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | 138.00>110.10 | 16 | 110.00>81.10 | 19 | 110.00>53.10 | 22 |
| 31 | 香豆素 | 146.00>118.10 | 16 | 118.00>89.10 | 19 | 146.00>90.10 | 22 |
| 32 | 新铃兰醛 | 136.00>79.10 | 16 | 136.00>77.10 | 25 | 136.00>105.10 | 16 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | 133.00>55.00 | 16 | 133.00>115.10 | 16 | 148.00>91.10 | 19 |
| 34 | 葵子麝香 | 253.00>91.10 | 25 | 253.00>106.10 | 16 | 253.00>79.10 | 19 |
| 35 | 二苯胺 | 169.00>167.10 | 22 | 169.00>66.10 | 22 | 167.00>139.10 | 25 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | 105.00>77.10 | 16 | 105.00>51.10 | 28 | 105.00>95.10 | 16 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | 91.00>65.10 | 19 | 91.00>63.00 | 22 | 91.00>51.00 | 25 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | 176.00>133.00 | 19 | 176.00>148.10 | 16 | 133.00>77.10 | 16 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | 193.00>115.10 | 16 | 193.00>178.10 | 16 | 192.00>189.10 | 31 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 204.00>148.10 | 16 | 148.00>91.10 | 25 | 148.00>119.10 | 19 |

注：带“\*”的为同分异构体，组分之和即为其含量。

化妆品中丙烯酸乙酯等40种原料的检测方法起草说明

为加强化妆品的监督管理，进一步提高化妆品使用安全性，中国食品药品检定研究院组织开展了化妆品中丙烯酸乙酯等40种原料的检测方法的起草工作。现就起草工作有关情况说明如下：

一、起草原则

本方法目的为化妆品中香料组分的筛查、鉴别和定量提供方法，该方法适用于化妆品中香料组分的种类鉴别和含量测定。本项目以40种香料组分为对象建立气相色谱-质谱方法。

通过液态水基类、膏霜乳液类、粉类、香水类、蜡基类五种常见基质检测和3家检测机构进行样品验证，符合《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》，最终形成了《化妆品中丙烯酸乙酯等40种原料的检验方法》报告。

二、起草过程

为进一步完善化妆品中禁限用物质检测方法标准体系，加强化妆品中禁限用物质的监督管理，中国食品药品检定研究院委托广东省药品检验所承担《化妆品安全技术规范》的“化妆品中香精致敏原的检测方法研究”（即《化妆品中丙烯酸乙酯等40种原料的检验方法》）项目。按委托协议，广东所建立化妆品中香料组分的检测方法，方法可检测的香料组分不少于40种，并经3家实验室验证通过，最终形成了《化妆品中丙烯酸乙酯等40种原料的检验方法》。

三、国内相关标准情况

我国根据国食药监许[2010]258号《关于化妆品配方中香精原料申报有关问题的通知》，在申报化妆品配方时，如配方中使用了香精原料，应当申报香精在配方中的用量，不须申报香精中具体香料组分的种类和含量，原料名称统以“香精”命名。

我国在香料领域的研究和标准制定方面，包括《GB/T 24800.9-2009 化妆品中柠檬醛、肉桂醇、茴香醇、肉桂醛和香豆素的测定气相色谱法》和《GB/T 24800.10-2009 化妆品中十九种香料的测定气相色谱-质谱法》，对目标分析物的检测方法往往不能满足实际检验需求，亟需建立我国化妆品中致敏香料的检测标准并对我国生产和销售使用的化妆品中添加香精香料致敏物质的种类、数量和含量进行风险监测和风险评估，并依据风险评估结果制定相应的风险管理和监管措施。

四、国际相关标准情况

欧盟委员会在化妆品规程(Council Directive 76/768/EEC)第七次修正案中提出了26种致敏原在化妆品中的最高限量, 要求在驻留类化妆品中其含量高于0.001%，非驻留类化妆品中含量于0.01% , 并要在化妆品的成分表中注明。国标《GB/T 22731-2017 日用香精》附录A（规范性附录）中列出应用日用香精的十一类产品，附录B（规范性附录）列出日用香精中先用的香料及其在十一类加香产品中的最高限量（指实际使用时的最高浓度）。此外，欧盟委员会还依据欧盟消费者安全科学委员会(SCCS)对日用香料致敏剂的评价意见(SCCS/1459/11)，针对用于化妆品中使用的日用香料提出管理建议，并提出对欧盟化妆品法规(Regulation (EC) No1223/2009)附录的修订意见。

2012年9月初，欧洲标准化委员会发布了关于《致敏剂分析方法——消费品中致敏性香料的定量分析：气相色谱法》(CEN Standard 16274:2012)的新标准。标准采用气相色谱——质谱联机(GC-MS)，利用两个极性不同的色谱柱结合特定定量和数据处理方法进行分析，该方法适用于对化妆品原料或产品中24种日用香料（除橡苔提取物和树苔提取物）的分离和定量分析。

五、实验室验证情况

本实验室内部验证，高、低浓度标准溶液日内精密度RSD为1.2%-6.0%，日间精密度RSD为1.4-%10.6%；高、低浓度标准溶液的日内稳定性范围在1.7%-7.7%之间、日间稳定性在1.1%-14.9%之间；选择5种基质的化妆品空白样品，40种香料组分在低、高浓度水平下的提取回收率均在89.2%—110.7%之间，RSD均在0.4%—7.1%之间。收集10批样品，分别采用本课题新建的气相色谱-质谱法（40种）、欧盟标准BS EN 16274-2012的气相色谱-质谱法（24种）和国标GB\_T 24800.10-2009的气相色谱-质谱法（19种）进行检测，以比较三个方法对样品检测结果的一致性，检测结果的相对平均偏差范围为1.1%-7.0%

经外部验证，高、低浓度标准溶液日内精密度RSD为0.2%-7.7%，日间精密度RSD为0.2-%10.6%；高、低浓度标准溶液的日内稳定性范围在0.1%-7.7%之间、日间稳定性在0.4%-14.9%之间；选择5种基质的化妆品空白样品，40种香料组分在低、高浓度水平下的提取回收率均在80.5%—119.5%之间，RSD均在0.4%—7.1%之间。另外，收集3批不同基质样品，实验室内部与外部的检测结果平均偏差范围在0.7%和7.0%之间。

六、其他需说明的问题

（一）关于体例。

本检测方法的体例主要参照《化妆品安全技术规范》的理化检验方法的体例要求，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。

（二）关于化妆品基质的选择。

加香化妆品的种类繁多，结合国标《GB/T18670-2017》化妆品分类和国标《GB/T 22731-2017 日用香精》附录B日用香精中限用的香料及其在十一类加香产品中的最高限量，根据常见化妆品和投放香料量较多化妆品的两点原则，筛选出液态水基类、膏霜乳液类、粉类、香水类、蜡基类五种常见基质进行考察。

（三）关于新增香料组分的选择。

《欧盟化妆品法规》规定的化妆品香料中26种致敏原物质需在化妆品标签上予以标注，除24种合成香料，其余的橡苔提取物和树苔提取物为天然香料，然而天然香料为混合物，成分复杂，且其不同产地与产期中成分与含量有所差异，在检测上，尤其与其他多种化合物同时检测时，存在定性定量方面的困难，不建议收录在定量检验标准中。为快速高效定性定量分析，在欧标24种致敏香料基础上，新增的16种原料为《化妆品安全技术规范》和国标《GB/T 22731-2017 日用香精》禁用的香料，更具监管意义。这些原料在《欧盟化妆品法规》和《欧盟玩具指令》中也给出“致敏”和“禁用”依据，同时也都被收录在国标《GB/T 38424-2019玩具中致敏性芳香剂含量的测定》中，见表1。

表1 新增香料组分

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **新增原料名称** | **CAS号** | **GB/T 22731-2017**  **日用香精** | **《化妆品安全技术规范》**  **2015年版** | **欧盟化妆品法规Regulation (EC) No1223/2009** | **GB/T 38424-2019**  **玩具中致敏性芳香剂含量的测定** |
| 烯丙基芥子油 | 57-06-7 | 禁用 | 禁用（292） | 致敏 | 致敏 |
| 葵子麝香 | 83-66-9 | 禁用 | 禁用（219） | 致敏 | 致敏 |
| 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 623-43-8 | 禁用 | 禁用（917） | 致敏 | 致敏 |
| 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 87-05-8 | 禁用 | 禁用（251） | 致敏 | 致敏 |
| 7-甲氧基香豆素 | 531-59-9 | 禁用 | 禁用（252） | 致敏 | 致敏 |
| 马来酸二乙酯 | 141-05-9 | 禁用 | 禁用（476） | 致敏 | 致敏 |
| 二苯胺 | 122-39-4 | 禁用 | 禁用（500） | 致敏 | 致敏 |
| 二甲基柠康酸酯 | 617-54-9 | 禁用 | 禁用（483） | 致敏 | 致敏 |
| 反式-2-庚烯醛 | 18829-55-5 | 禁用 | 禁用（1248） | 致敏 | 致敏 |
| 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 122-57-6 | 禁用 | 禁用（218） | 致敏 | 致敏 |
| 乙氧基苯酚 | 622-62-8 | 禁用 | 禁用（203） | 致敏 | 致敏 |
| 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 13706-86-0 | 禁用 | 禁用（233） | 致敏 | 致敏 |
| 对羟基苯甲醚 | 150-76-5 | 禁用 | 无 | 致敏 | 致敏 |
| 苄基氰 | 140-29-4 | 禁用 | 禁用（348） | 致敏 | 致敏 |
| 丙烯酸乙酯 | 140-88-5 | 禁用 | 禁用（610） | 致敏 | 致敏 |
| 4-叔丁基苯酚 | 98-54-4 | 禁用 | 禁用（2200 | 致敏 | 致敏 |

（四）关于检测方法的选择。

欧盟标准《致敏剂分析方法-消费品中致敏性香料的定量分析：气相色谱法》(CEN Standard 16274:2012)采用气相色谱-质谱法(GC-MS)，利用两个极性不同的色谱柱结合特定定量和数据处理方法进行分析，然而，双柱操作步骤繁琐；国标《GB/T 24800.9-2009 化妆品中柠檬醛、肉桂醇、茴香醇、肉桂醛和香豆素的测定气相色谱法》和《GB/T 24800.10-2009 化妆品中十九种香料的测定气相色谱-质谱法》，方法相对陈旧，单一方法组分不完整。由于香料组分极性相差较大，物质挥发性高组分容易流失，应尽量减少过多的前处理步骤，香料组分的碎片离子质量往往比较小，容易受到基质或其他组分的干扰，GC-MS/MS有助于排除假阳性的实验结果。本方法采用单柱气相色谱-质谱法(GC-MS)定量及气相色谱-三重四级杆串联质谱法(GC-MS/MS)确证。

（五）关于内标的选择。

本实验保留双内标，与(CEN Standard 16274:2012)一致，分别选取其中一个内标（1,4-二溴苯或4,4-二溴苯）并将其峰面积代入公式计算，从计算结果发现，40种香料组分分别在五种基质的回收率在85%-115%的范围，故1,4-二溴苯和4,4-二溴苯是良好的内标物。考虑到各组分的保留时间，1-29号化合物推荐使用内标1（1,4-二溴苯），30-40号化合物推荐使用内标2（4,4-二溴苯）。

（六）关于检出限和检出浓度的设定依据。

**1、本实验室不同基质加标后的检出限与信噪比**

40种香料成分的SIM响应不完全一致，标准的检出限设定以40种原料在五种基质里的信噪比作为依据，以能满足所有基质加标溶液的信噪比大于3时对应的浓度作为检出限，表2 中显示了对照品溶液和原料在五种基质里的检出限。

表2 对照品溶液和原料在五种基质里的检出限

| **编号** | **化合物名称** | **对照品溶液**  **（ng）** | **液态水基类**  **（ng）** | **膏霜乳液类**  **（ng）** | **粉类**  **（ng）** | **香水类**  **（ng）** | **蜡基类**  **（ng）** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 4 | 苧烯 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.015 | 0.01 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 7 | 芳樟醇 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.05 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | 0.01 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.02 | 0.1 |
| 9 | 柠檬醛 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.05 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 12 | 香茅醇 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 |
| 13 | 香叶醇 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.05 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | 0.01 | 0.015 | 0.01 | 0.015 | 0.02 | 0.05 |
| 15 | 苯甲醇 | 0.01 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.01 | 0.01 |
| 16 | 苄基氰 | 0.01 | 0.015 | 0.01 | 0.015 | 0.015 | 0.01 |
| 17 | 羟基香茅醛 | 0.05 | 0.05 | 0.15 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 18 | 肉桂醛 | 0.015 | 0.02 | 0.02 | 0.015 | 0.015 | 0.05 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | 0.01 | 0.01 | 0.015 | 0.01 | 0.01 | 0.1 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.015 | 0.01 | 0.015 |
| 21 | 丁香酚 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.15 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.15 |
| 23 | 茴香醇 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.015 | 0.02 | 0.15 |
| 24 | 肉桂醇 | 0.02 | 0.02 | 0.1 | 0.02 | 0.02 | 0.1 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | 0.01 | 0.01 | 0.015 | 0.02 | 0.01 | 0.1 |
| 26 | 金合欢醇 | 0.1 | 0.15 | 0.1 | 0.15 | 0.1 | 0.15 |
| 27 | 异丁香酚 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.1 |
| 28 | 己基肉桂醛 | 0.02 | 0.02 | 0.015 | 0.03 | 0.03 | 0.05 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.15 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | 0.01 | 0.01 | 0.015 | 0.01 | 0.015 | 0.1 |
| 31 | 香豆素 | 0.015 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.05 |
| 32 | 新铃兰醛 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.15 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | 0.05 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.15 |
| 34 | 葵子麝香 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 35 | 二苯胺 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.01 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | 0.01 | 0.02 | 0.015 | 0.01 | 0.015 | 0.15 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.05 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | 0.05 | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 0.05 | 0.05 | 0.15 | 0.05 | 0.1 | 0.05 |

**2、实验室间两种模式下的检出限对比**

通过表3 对比了实验室间40种原料两种模式下的检出限，最终获得本法的检出限数据在0.03ng与0.15ng之间。统一后的检出限为0.05ng或0.15ng，见表4。

表3 各原料在SIM模式和MRM模式的检出限

| **编号** | **原料名称** | **SIM** | | | | **MRM** | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **单位一** | **单位二** | **单位三** | **单位四** | **单位一** | **单位二** | **单位三** | **单位四** |
| **检出限(ng)** | **检出限(ng)** | **检出限(ng)** | **检出限(ng)** | **检出限(ng)** | **检出限(ng)** | **检出限(ng)** | **检出限(ng)** |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.02 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.01 | 0.03 | 0.1 | 0.05 | 0.02 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 0.12 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.07 | 0.02 | 0.05 | 0.02 |
| 4 | 苧烯 | 0.12 | 0.1 | 0.1 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | 0.12 | 0.1 | 0.1 | 0.03 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.05 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| 7 | 芳樟醇 | 0.1 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | 0.15 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 9 | 柠檬醛 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.05 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 12 | 香茅醇 | 0.1 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.05 |
| 13 | 香叶醇 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | 0.12 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| 15 | 苯甲醇 | 0.12 | 0.1 | 0.1 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 16 | 苄基氰 | 0.03 | 0.1 | 0.1 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 17 | 羟基香茅醛 | 0.1 | 0.02 | 0.02 | 0.15 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.05 |
| 18 | 肉桂醛 | 0.12 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 21 | 丁香酚 | 0.1 | 0.02 | 0.02 | 0.15 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 23 | 茴香醇 | 0.08 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| 24 | 肉桂醇 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| 26 | 金合欢醇 | 0.1 | 0.02 | 0.02 | 0.15 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.1 |
| 27 | 异丁香酚 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.03 | 0.1 | 0.1 | 0.02 |
| 28 | 己基肉桂醛 | 0.15 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.08 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | 0.04 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 31 | 香豆素 | 0.08 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 32 | 新铃兰醛 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.05 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | 0.15 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.08 | 0.05 | 0.05 | 0.01 |
| 34 | 葵子麝香 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 35 | 二苯胺 | 0.03 | 0.1 | 0.1 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.15 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | 0.15 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 0.15 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 0.08 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |

表4 各原料的检出限

| **编号** | **原料名称** | **实际检出限(ng)** | **统一后检出限(ng)** |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 0.05 | 0.05 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 0.1 | 0.15 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 0.12 | 0.15 |
| 4 | 苧烯 | 0.12 | 0.15 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | 0.12 | 0.15 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | 0.05 | 0.05 |
| 7 | 芳樟醇 | 0.1 | 0.15 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | 0.15 | 0.15 |
| 9 | 柠檬醛 | 0.1 | 0.15 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | 0.1 | 0.15 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | 0.03 | 0.05 |
| 12 | 香茅醇 | 0.1 | 0.15 |
| 13 | 香叶醇 | 0.1 | 0.15 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | 0.12 | 0.15 |
| 15 | 苯甲醇 | 0.12 | 0.15 |
| 16 | 苄基氰 | 0.1 | 0.15 |
| 17 | 羟基香茅醛 | 0.15 | 0.15 |
| 18 | 肉桂醛 | 0.12 | 0.15 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | 0.1 | 0.15 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 0.04 | 0.05 |
| 21 | 丁香酚 | 0.15 | 0.15 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | 0.15 | 0.15 |
| 23 | 茴香醇 | 0.15 | 0.15 |
| 24 | 肉桂醇 | 0.1 | 0.15 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | 0.1 | 0.15 |
| 26 | 金合欢醇 | 0.15 | 0.15 |
| 27 | 异丁香酚 | 0.1 | 0.15 |
| 28 | 己基肉桂醛 | 0.15 | 0.15 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | 0.15 | 0.15 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | 0.1 | 0.15 |
| 31 | 香豆素 | 0.08 | 0.15 |
| 32 | 新铃兰醛 | 0.15 | 0.15 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | 0.15 | 0.15 |
| 34 | 葵子麝香 | 0.1 | 0.15 |
| 35 | 二苯胺 | 0.1 | 0.15 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | 0.05 | 0.05 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | 0.15 | 0.15 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | 0.15 | 0.15 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | 0.1 | 0.15 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 0.15 | 0.15 |

以样品称样量0.5g，稀释10倍计算本方法的检出浓度与最低定量浓度。检出限、定量下限、方法检出浓度、最低定量浓度的结果见表5。

表5 各原料的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

| **编号** | **原料名称** | **检出限**  **(ng)** | **定量下限**  **(ng)** | **检出浓度**  **(μg/g)** | **最低定量**  **浓度(μg/g)** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 2 | 反式-2-丁烯酸甲基酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 3 | 5-甲基-2,3－己烷二酮 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 4 | 苧烯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 5 | 反式-2-庚烯醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 6 | 烯丙基芥子油 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 7 | 芳樟醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 8 | 2-辛炔酸甲酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 9 | 柠檬醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 10 | 二甲基柠康酸酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 11 | 马来酸二乙酯 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 12 | 香茅醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 13 | 香叶醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 14 | α-异甲基紫罗兰酮 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 15 | 苯甲醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 16 | 苄基氰 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 17 | 羟基香茅醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 18 | 肉桂醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 19 | 丁苯基甲基丙醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 20 | 4-苯基-3-丁烯-2-酮 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 21 | 丁香酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 22 | 戊基肉桂醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 23 | 茴香醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 24 | 肉桂醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 25 | 4-叔丁基苯酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 26 | 金合欢醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 27 | 异丁香酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 28 | 己基肉桂醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 29 | 对羟基苯甲醚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 30 | 乙氧基苯酚 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 31 | 香豆素 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 32 | 新铃兰醛 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 33 | 戊基肉桂醇 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 34 | 葵子麝香 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 35 | 二苯胺 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 36 | 苯甲酸苄酯 | 0.05 | 0.15 | 1.0 | 3.3 |
| 37 | 水杨酸苄酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 38 | 7-甲氧基香豆素 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 39 | 肉桂酸苄酯 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |
| 40 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 0.15 | 0.45 | 3.0 | 10 |

**3、特异性图谱**

表6至表10中分别为基质空白和基质加标检出浓度的色谱对比。

表6 液态水基类空白和基质加标检出浓度的色谱对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 |
| 1 |  |  | 15 |  |  | 29 |  |  |
| 2 |  |  | 16 |  |  | 30 |  |  |
| 3 |  |  | 17 |  |  | 31 |  |  |
| 4 |  |  | 18 |  |  | 32 |  |  |
| 5 |  |  | 19 |  |  | 33 |  |  |
| 6 |  |  | 20 |  |  | 34 |  |  |
| 7 |  |  | 21 |  |  | 35 |  |  |
| 8 |  |  | 22 |  |  | 36 |  |  |
| 9 |  |  | 23 |  |  | 37 |  |  |
| 10 |  |  | 24 |  |  | 38 |  |  |
| 11 |  |  | 25 |  |  | 39 |  |  |
| 12 |  |  | 26 |  |  | 40 |  |  |
| 13 |  |  | 27 |  |  |  |  |  |
| 14 |  |  | 28 |  |  |  |  |  |

表7 膏霜乳液类空白和基质加标检出浓度的色谱对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 |
| 1 |  |  | 15 |  |  | 29 |  |  |
| 2 |  |  | 16 |  |  | 30 |  |  |
| 3 |  |  | 17 |  |  | 31 |  |  |
| 4 |  |  | 18 |  |  | 32 |  |  |
| 5 |  |  | 19 |  |  | 33 |  |  |
| 6 |  |  | 20 |  |  | 34 |  |  |
| 7 |  |  | 21 |  |  | 35 |  |  |
| 8 |  |  | 22 |  |  | 36 |  |  |
| 9 |  |  | 23 |  |  | 37 |  |  |
| 10 |  |  | 24 |  |  | 38 |  |  |
| 11 |  |  | 25 |  |  | 39 |  |  |
| 12 |  |  | 26 |  |  | 40 |  |  |
| 13 |  |  | 27 |  |  |  |  |  |
| 14 |  |  | 28 |  |  |  |  |  |

表8 粉类空白和基质加标检出浓度的色谱对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 |
| 1 |  |  | 15 |  |  | 29 |  |  |
| 2 |  |  | 16 |  |  | 30 |  |  |
| 3 |  |  | 17 |  |  | 31 |  |  |
| 4 |  |  | 18 |  |  | 32 |  |  |
| 5 |  |  | 19 |  |  | 33 |  |  |
| 6 |  |  | 20 |  |  | 34 |  |  |
| 7 |  |  | 21 |  |  | 35 |  |  |
| 8 |  |  | 22 |  |  | 36 |  |  |
| 9 |  |  | 23 |  |  | 37 |  |  |
| 10 |  |  | 24 |  |  | 38 |  |  |
| 11 |  |  | 25 |  |  | 39 |  |  |
| 12 |  |  | 26 |  |  | 40 |  |  |
| 13 |  |  | 27 |  |  |  |  |  |
| 14 |  |  | 28 |  |  |  |  |  |

表9香水类空白和基质加标检出浓度的色谱对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 |
| 1 |  |  | 15 |  |  | 29 |  |  |
| 2 |  |  | 16 |  |  | 30 |  |  |
| 3 |  |  | 17 |  |  | 31 |  |  |
| 4 |  |  | 18 |  |  | 32 |  |  |
| 5 |  |  | 19 |  |  | 33 |  |  |
| 6 |  |  | 20 |  |  | 34 |  |  |
| 7 |  |  | 21 |  |  | 35 |  |  |
| 8 |  |  | 22 |  |  | 36 |  |  |
| 9 |  |  | 23 |  |  | 37 |  |  |
| 10 |  |  | 24 |  |  | 38 |  |  |
| 11 |  |  | 25 |  |  | 39 |  |  |
| 12 |  |  | 26 |  |  | 40 |  |  |
| 13 |  |  | 27 |  |  |  |  |  |
| 14 |  |  | 28 |  |  |  |  |  |

表10 蜡基类空白和基质加标检出浓度的色谱对比

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 | 0 | 编号 | 空白 | 加标 |
| 1 |  |  | 15 |  |  | 29 |  |  |
| 2 |  |  | 16 |  |  | 30 |  |  |
| 3 |  |  | 17 |  |  | 31 |  |  |
| 4 |  |  | 18 |  |  | 32 |  |  |
| 5 |  |  | 19 |  |  | 33 |  |  |
| 6 |  |  | 20 |  |  | 34 |  |  |
| 7 |  |  | 21 |  |  | 35 |  |  |
| 8 |  |  | 22 |  |  | 36 |  |  |
| 9 |  |  | 23 |  |  | 37 |  |  |
| 10 |  |  | 24 |  |  | 38 |  |  |
| 11 |  |  | 25 |  |  | 39 |  |  |
| 12 |  |  | 26 |  |  | 40 |  |  |
| 13 |  |  | 27 |  |  |  |  |  |
| 14 |  |  | 28 |  |  |  |  |  |