



中华人民共和国国家标准

GB/T 40844—2021

化妆品中人工合成麝香的测定 气相色谱-质谱法

Determination of synthetic musks in cosmetics—
GC-MS method

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)提出并归口。

本文件起草单位：上海市质量监督检验技术研究院、中检华纳(北京)质量技术中心有限公司、御家汇股份有限公司、华纳通标(北京)认证有限公司、中检联盟(北京)质检技术研究院有限公司。

本文件主要起草人：周静、胡守江、兰旭、徐红斌、林艳、冷桃花、何潇俊、翁史昱、周耀斌、葛宇、孟杰、戴跃锋、邹亚雄、郑存哲、陈冬阳。

化妆品中人工合成麝香的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了气相色谱-质谱法测定化妆品中人工合成麝香的原理、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算和精密度。

本文件适用于水剂、乳液、膏霜类化妆品及唇膏、粉质类化妆品中 11 种人工合成麝香的测定。11 种人工合成麝香分别为 5 种禁限用硝基麝香包括伞花麝香、葵子麝香、西藏麝香、酮麝香和二甲苯麝香和 6 种多环麝香包括佳乐麝香、吐纳麝香、开许梅陇、特拉斯、萨利麝香和粉檀麝香。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经有机溶剂超声提取，离心，基体分散固相萃取净化，浓缩后定容，经 0.45 μm 的有机滤膜过滤，用气相色谱-质谱仪检测，内标校正标准曲线法定量。

5 试剂和材料

除非另有规定，仅使用色谱纯试剂。

- 5.1 水：GB/T 6682，一级。
- 5.2 正己烷。
- 5.3 乙腈。
- 5.4 环己烷。
- 5.5 乙酸乙酯。
- 5.6 甲酸。
- 5.7 氯化钠，分析纯。
- 5.8 环己烷/乙酸乙酯溶液：按环己烷(5.4)+乙酸乙酯(5.5)=1+1(体积)混合配制成的溶液。
- 5.9 甲酸溶液，2.0%：移取 2.0 mL 甲酸(5.6)至 100 mL 容量瓶，用乙腈(5.3)稀释并定容至刻度，现用现配。
- 5.10 饱和氯化钠溶液：称取 20 g 氯化钠(5.7)置于烧杯中，加入 40 mL 水，振摇溶解，静置，现用现配。

5.11 合成麝香标准品:纯度大于或等于 99.0%,合成麝香标准物质信息见附录 A。

5.12 内标标准品: d_3 -吐纳麝香(d_3 -AHTN, $C_{18}H_{23}D_3O$, CAS 号:1396967-82-0), d_{15} -二甲苯麝香(d_{15} -MX, $C_{12}D_{15}N_3O_6$, CAS 号:877119-10-3), 纯度大于或等于 99.0%。

5.13 标准储备溶液, 100 mg/L:准确称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g)标准品(5.11)于 100 mL 的容量瓶中,用乙酸乙酯(5.5)溶解并定容至刻度。标准储备溶液避光 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 6 个月。

5.14 内标储备溶液, 100 mg/L:准确称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g)内标标准品(5.12)于 100 mL 的容量瓶中,用乙酸乙酯(5.5)溶解并定容至刻度。内标储备溶液避光 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 6 个月。

5.15 混合标准溶液, 1.0 mg/L:分别移取适量标准储备溶液(5.13)于 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(5.5)稀释并定容至刻度。混合标准溶液避光 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 1 个月。

5.16 混合内标溶液, 1.0 mg/L:分别移取适量内标储备溶液(5.14)于 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(5.5)稀释并定容至刻度。混合内标溶液避光 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 1 个月。

5.17 混合标准工作溶液:按逐级稀释的方法准确移取混合标准溶液(5.15)和混合内标溶液(5.16)用乙酸乙酯配制成标准系列工作溶液。浓度分别为 0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.25 mg/L、0.5 mg/L,内标浓度均为 0.1 mg/L。现用现配。

5.18 石墨化炭黑粉末:40 μm ~120 μm 。

5.19 聚酰胺粉末:40 μm ~60 μm 。

5.20 有机相滤膜:孔径 0.45 μm 。

6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱仪,配电子轰击源(EI)。

6.2 分析天平,感量为 0.000 1 g 和 0.001 g。

6.3 超声波清洗机。

6.4 离心机,转速大于或等于 10 000 r/min。

6.5 涡旋振荡器。

6.6 氮气浓缩装置。

7 试验步骤

7.1 提取

7.1.1 水剂、乳液、膏霜类化妆品

称取 0.25 g 试样(精确至 0.001 g)于 15 mL 具塞离心管中,加入 100 μL 混合内标溶液(5.16),加入 1 mL 饱和氯化钠溶液(5.10)和 2 mL 正己烷(5.2),涡旋混合,40 $^{\circ}\text{C}$ 以下超声提取 20 min,8 000 r/min 离心 3 min,取上清液,样品溶液用 2 mL 正己烷(5.2)再次提取,合并上清液,待净化。

7.1.2 唇膏、粉质类化妆品

称取 0.25 g 试样(精确到 0.001 g)于 15 mL 具塞离心管中,加入 100 μL 混合内标溶液(5.16),准确加入环己烷/乙酸乙酯溶液(5.8)10 mL,涡旋混合,40 $^{\circ}\text{C}$ 以下超声提取 20 min,8 000 r/min 离心 3 min,取上清液,待净化。

7.2 净化

7.2.1 水剂、乳液、膏霜类化妆品

向提取液(7.1.1)内加入 0.1 g 石墨化炭黑粉末(5.18),涡旋震荡 3 min,10 000 r/min 离心 5 min,

取上清液,氮气吹至近干,用 1.0 mL 正己烷(5.2)定容,经 0.45 μm 有机滤膜(5.20)过滤,待气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)检测。

7.2.2 唇膏、粉质类化妆品

向提取液(7.1.2)内加入 0.1 g 石墨化炭黑粉末(5.18),涡旋震荡 3 min,10 000 r/min 离心 5 min,取上清液,加入 2 mL 2.0% 甲酸溶液(5.9),加入 0.1 g 聚酰胺粉末(5.19),涡旋震荡 3 min,10 000 r/min 离心 5 min,取上清液,氮气吹至近干,用 1.0 mL 正己烷(5.2)定容,经 0.45 μm 有机滤膜(5.20)过滤,待 GC-MS 检测。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱分离条件

由于仪器设备的多样性,因此不可能给出气相色谱分离条件的普遍参数,采用下列测试条件已被证明对检测是合适的:

- a) 色谱柱:聚乙二醇石英毛细管柱,30 m $\times$ 250 μm (膜厚 0.25 μm),或相当者;
- b) 色谱柱升温程序:起始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$;以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升至 175 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 178 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。最后运行:260 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min;
- c) 载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速:1.0 mL/min;
- d) 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样量:1 μL ;
- f) 进样方式:无分流进样,0.75 min 后打开分流阀和隔垫吹扫。

7.3.2 质谱测定条件

由于仪器设备的多样性,因此不可能给出质谱测定条件的普遍参数,采用下列测试条件已被证明对检测是合适的:

- a) 电子轰击源:70 eV;
- b) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;
- d) GC-MS 接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 扫描方式:特征选择离子监测(SIM);
- f) 采集参数:参考表 B.1。

7.3.3 定性测定

按 7.3.1 和 7.3.2 的仪器条件进行样品(7.2)和标准品(5.17)测定。如果试样待测液和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其丰度比与标准品相比符合表 1 规定的相对偏差,则判断样品中存在对应的待测物。

表 1 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	允许的相对偏差
$>50\%$	$\pm 10\%$
$>20\%$ 且 $\leq 50\%$	$\pm 15\%$
$>10\%$ 且 $\leq 20\%$	$\pm 20\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$

7.3.4 定量测定

本文件采用内标校准曲线法定量测定。以各合成麝香物质的定量离子峰面积及其对应氘代同位素内标的峰面积比值为纵坐标,以系列标准溶液中各组分含量(mg/L)与对应氘代同位素内标含量(mg/L)比值为横坐标,依据 7.3.3 中标准工作溶液的测定结果绘制标准工作曲线。所测样品中各合成麝香的相对响应值均应在仪器的线性范围内。如超过线性范围,则应适当稀释后重新测定。

多环麝香以 d_3 -吐纳麝香(d_3 -AHTN)为内标;硝基麝香以 d_{15} -二甲苯麝香(d_{15} -MX)为内标。

合成麝香标准品选择离子扫描色谱图参考附录 C 中的图 C.1。

7.4 平行试验

按照 7.1~7.3 步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.5 空白试验

除不称取试样外,按照 7.1~7.3 的步骤进行空白操作。

7.6 检出限和定量限

当取样量为 0.25 g 时,开许梅陇、萨利麝香、粉檀麝香、特拉斯和吐纳麝香的方法检出限为 0.015 mg/kg,定量限为 0.05 mg/kg;伞花麝香、葵子麝香、西藏麝香、酮麝香、二甲苯麝香和佳乐麝香的方法检出限为 0.03 mg/kg,定量限为 0.10 mg/kg。

8 结果计算

试样中各合成麝香含量的计算按公式(1)进行:

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho) \times V \times 1\,000 \times f}{m \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——试样中被测组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_i ——从标准工作曲线得到的试样溶液中被测组分的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ ——从标准工作曲线得到的空白溶液中被测组分的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品称样量,单位为克(g);

f ——稀释倍数;

1 000——换算系数。

计算结果大于或等于 1.0 mg/kg 时,保留三位有效数字;结果小于 1.0 mg/kg 时,保留两位有效数字。

注:佳乐麝香以两个同分异构体之和计。

9 精密度

在重复性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 15%。

附 录 A
(资料性)
合成麝香标准物质信息表

11 种合成麝香标准物质的信息表见表 A.1。

表 A.1 11 种合成麝香的标准物质信息表

序号	中文名称	英文名称	名称缩略语	CAS 号
1	开许梅陇	Cashmeran	DPMI	33704-61-9
2	萨利麝香	Celestolide	ADBI	13171-00-1
3	粉檀麝香	Phantolide	AHMI	15323-35-0
4	特拉斯	Traseolide	ATHI	68140-48-7
5	佳乐麝香	Galaxolide	HHCB	1222-05-5
6	吐纳麝香	Tonalide	AHTN	21145-77-7
7	酮麝香	Musk ketone	MK	81-14-1
8	二甲苯麝香	Musk xylene	MX	81-15-2
9	伞花麝香	Musk moskene	MM	116-66-5
10	葵子麝香	Musk ambrette	MA	83-66-9
11	西藏麝香	Musk tibetene	MT	145-39-1

附 录 B
(资料性)
合成麝香标准物质质谱采集参数

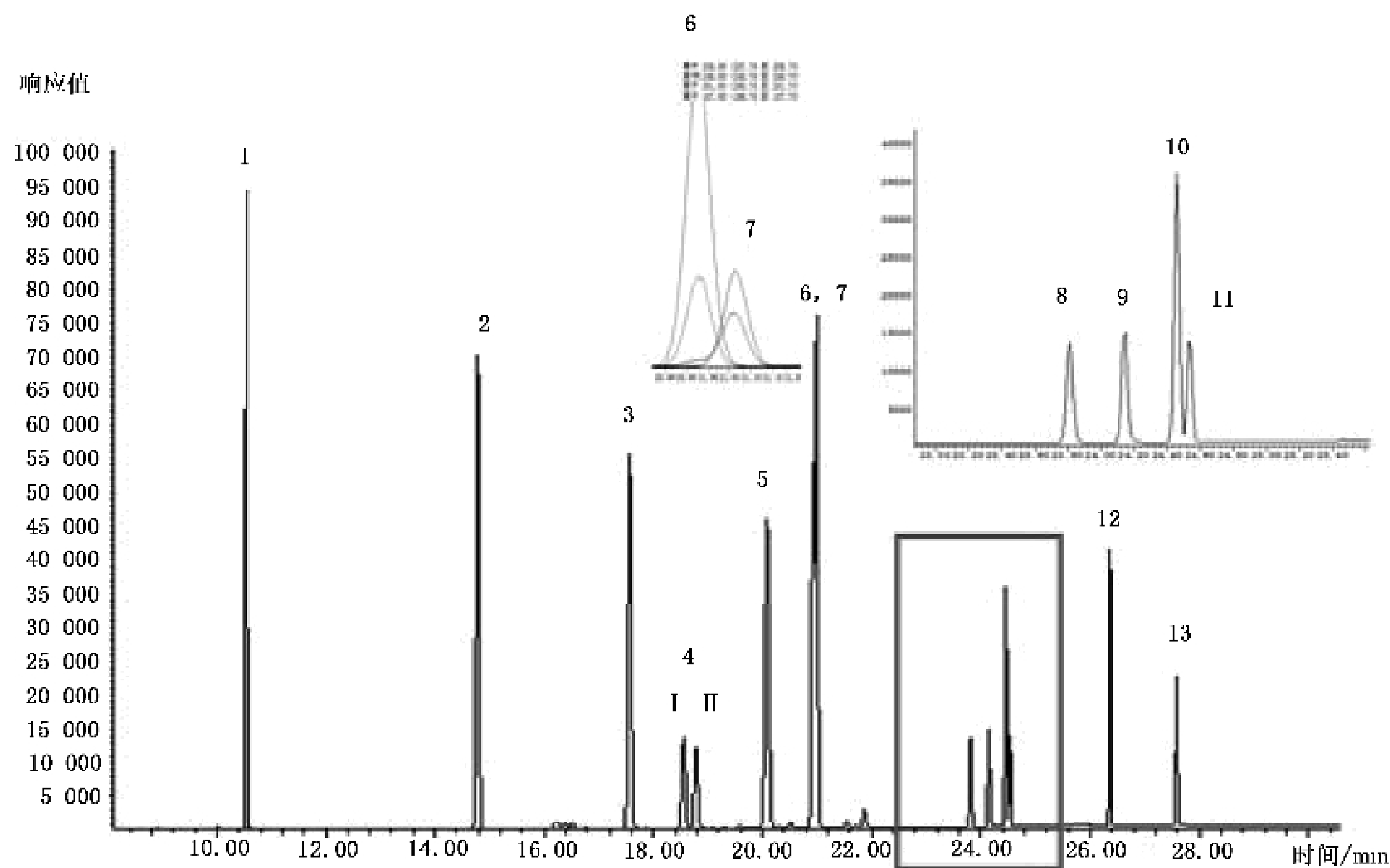
11 种合成麝香及其氘代内标的质谱监测离子见表 B.1。

表 B.1 11 种合成麝香及其氘代标准物质参考保留时间、定量离子、定性离子和离子丰度

化合物	参考保留时间/ min	定量离子 m/z	定性离子 1 m/z	定性离子 2 m/z
内标:氘代吐纳麝香(d_3 -AHTN)	20.92	246(100)	261(36)	—
开许梅陇(DPMI)	10.54	191(100)	206(52)	163(39)
萨利麝香(ADBI)	14.78	229(100)	244(38)	173(23)
粉檀麝香(AHMI)	17.57	229(100)	244(23)	187(13)
佳乐麝香 I (HHCB I)	18.55	243(100)	258(23)	213(34)
佳乐麝香 II (HHCB II)	18.79			
特拉斯(ATID)	20.08	215(100)	258(6)	173(20)
吐纳麝香(AHTN)	20.99	258(100)	243(370)	187(65)
内标:氘代二甲苯麝香(d_{15} -MX)	23.81	294(100)	312(10)	—
二甲苯麝香(MX)	24.15	282(100)	297(14)	283(25)
伞花麝香(MM)	24.46	263(100)	278(11)	264(18)
葵子麝香(MA)	24.54	253(100)	268(43)	238(18)
西藏麝香(MT)	26.36	251(100)	266(30)	252(23)
酮麝香(MK)	27.58	279(100)	294(31)	280(15)

附录 C
(资料性)
合成麝香标准物质色谱图

合成麝香标准品气相色谱-质谱法选择离子扫描(SIM)色谱图见图 C.1。



- 标引序号说明：
- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1——开许梅陇(DPMD)； | 8 ——氘代二甲苯麝香(d ₁₅ -MX)； |
| 2——萨利麝香(ADBI)； | 9 ——二甲苯麝香(MX)； |
| 3——粉檀麝香(AHMI)； | 10——伞花麝香(MM)； |
| 4——佳乐麝香(HHCB)，I 和 II 为同分异构体的两个峰； | 11——葵子麝香(MA)； |
| 5——特拉斯(ATII)； | 12——西藏麝香(MT)； |
| 6——氘代吐纳麝香(d ₃ -AHTN)； | 13——酮麝香(MK)。 |
| 7——吐纳麝香(AHTN)； | |

图 C.1 合成麝香标准品气相色谱-质谱法选择离子扫描(SIM)色谱图