

化妆品中防腐剂的检测方法

(征求意见稿)

第一法 高效液相色谱法

(一) 甲基异噻唑啉酮等 23 种组分

1 范围

本方法规定了采用高效液相色谱法测定化妆品中甲基异噻唑啉酮等 23 种组分的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、凝胶类、液态油基类、粉类化妆品中甲基异噻唑啉酮等 23 种组分含量的测定。

本方法所指的 23 种组分包括甲基异噻唑啉酮、2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇、4-羟基苯甲酸、甲基氯异噻唑啉酮、苯甲醇、苯氧乙醇、苯甲酸、4-羟基苯甲酸甲酯、氯苯甘醚、脱氢乙酸、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、4-羟基苯甲酸乙酯、4-羟基苯甲酸异丙酯、4-羟基苯甲酸丙酯、4-羟基苯甲酸苄酯、4-羟基苯甲酸异丁酯、4-羟基苯甲酸丁酯、4-羟基苯甲酸苄酯、苯甲酸乙酯、4-羟基苯甲酸戊酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丙酯和苯甲酸苯基酯。

2 方法提要

以甲醇为溶剂提取化妆品中 23 种组分，用高效液相色谱仪分离，二级管阵列检测器检测，采用保留时间和光谱扫描图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

本方法对 23 种组分的检出限、定量限和取样量为 1g 时的最低检出浓度，最低定量浓度见表 1。

表 1 23 种组分的检出限、定量限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 (ng)	定量限 (ng)	最低检出浓度 (%)	最低定量浓度 (%)
1	甲基异噻唑啉酮	0.08	0.25	0.000008	0.000025
2	2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇	5	15	0.0005	0.0015
3	4-羟基苯甲酸	0.67	2	0.000067	0.0002
4	甲基氯异噻唑啉酮	0.08	0.25	0.000008	0.000025
5	苯甲醇	10	30	0.0010	0.0030
6	苯氧乙醇	6.7	20	0.00067	0.0020

序号	组分名称	检出限 (ng)	定量限 (ng)	最低检出浓度 (%)	最低定量浓度 (%)
7	苯甲酸	1.7	5	0.00017	0.0005
8	4-羟基苯甲酸甲酯	0.4	1.25	0.00004	0.000125
9	氯苯甘醚	1	3	0.0001	0.0003
10	脱氢乙酸	1	3	0.0001	0.0003
11	5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	8.3	25	0.00083	0.0025
12	4-羟基苯甲酸乙酯	0.8	2.5	0.00008	0.00025
13	4-羟基苯甲酸异丙酯	0.8	2.5	0.00008	0.00025
14	4-羟基苯甲酸丙酯	0.8	2.5	0.00008	0.00025
15	4-羟基苯甲酸苯酯	1	3	0.0001	0.0003
16	4-羟基苯甲酸异丁酯	1	3	0.0001	0.0003
17	4-羟基苯甲酸丁酯	1	3	0.0001	0.0003
18	4-羟基苯甲酸苄酯	1	3	0.0001	0.0003
19	苯甲酸乙酯	2	6	0.0002	0.0006
20	4-羟基苯甲酸戊酯	2	6	0.0002	0.0006
21	苯甲酸异丙酯	2.3	7	0.00023	0.0007
22	苯甲酸丙酯	2.3	7	0.00023	0.0007
23	苯甲酸苯基酯	2.7	8	0.00027	0.0008

3 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 乙腈，色谱纯。

3.3 二甲亚砜，色谱纯。

3.4 磷酸(85%)，色谱纯。

3.5 0.1%磷酸溶液：量取磷酸(85%) (3.4) 1.18mL，加水至 1000 mL，混匀。

3.6 标准储备溶液 ($\rho=1$ g/L)：准确称取甲基异噻唑啉酮等 23 种组分的标准品适量，精确到 0.0001 g，置于同一容量瓶中，用乙腈（必要时，可先用适量二甲亚砜溶解，再用乙腈溶液定容至刻度）溶解并定容至刻度，摇匀，置于冰箱中冷藏保存。各组分浓度见表 2。

表 2 甲基异噻唑啉酮等 23 种组分混合标准储备溶液浓度

序号	组分名称	混合标准储备溶液浓度 (µg/mL)
1	甲基异噻唑啉酮	250
2	2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇	15000
3	4-羟基苯甲酸	2000
4	甲基氯异噻唑啉酮	250
5	苯甲醇	30000
6	苯氧乙醇	20000
7	苯甲酸	5000
8	4-羟基苯甲酸甲酯	1250
9	氯苯甘醚	3000
10	脱氢乙酸	3000
11	5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	25000
12	4-羟基苯甲酸乙酯	2500
13	4-羟基苯甲酸异丙酯	2500
14	4-羟基苯甲酸丙酯	2500
15	4-羟基苯甲酸苯酯	3000
16	4-羟基苯甲酸异丁酯	3000
17	4-羟基苯甲酸丁酯	3000
18	4-羟基苯甲酸苄酯	3000
19	苯甲酸乙酯	6000
20	4-羟基苯甲酸戊酯	6000
21	苯甲酸异丙酯	7000
22	苯甲酸丙酯	7000
23	苯甲酸苯基酯	8000

4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱仪，二极管阵列检测器。

4.2 超声波清洗器。

4.3 0.22 μm 滤膜。

4.4 离心机，10000 r/min。

4.5 涡旋振荡器。

4.6 天平。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液制备

取混合标准储备溶液（3.6）适量，用甲醇稀释得混合标准系列溶液，各组分标准系列溶液浓度见表 3。混合标准系列溶液应现用现配。

表 3 甲基异噻唑啉酮等 23 种组分标准系列溶液浓度

名称	混合标准系列溶液浓度 (μg/mL)					
甲基异噻唑啉酮	12.5	5	2.5	0.5	0.25	0.025
2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇	750	300	150	30	15	1.5
4-羟基苯甲酸	100	40	20	4	2	0.2
甲基氯异噻唑啉酮	12.5	5	2.5	0.5	0.25	0.025
苯甲醇	1500	600	300	60	30	3
苯氧乙醇	1000	400	200	40	20	2
苯甲酸	250	100	50	10	5	0.5
4-羟基苯甲酸甲酯	62.5	25	12.5	2.5	1.25	0.125
氯苯甘醚	150	60	30	6	3	0.3
脱氢乙酸	150	60	30	6	3	0.3
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	1250	500	250	50	25	2.5
4-羟基苯甲酸乙酯	125	50	25	5	2.5	0.25
4-羟基苯甲酸异丙酯	125	50	25	5	2.5	0.25
4-羟基苯甲酸丙酯	125	50	25	5	2.5	0.25
4-羟基苯甲酸苯酯	150	60	30	6	3	0.3
4-羟基苯甲酸异丁酯	150	60	30	6	3	0.3
4-羟基苯甲酸丁酯	150	60	30	6	3	0.3
4-羟基苯甲酸苄酯	150	60	30	6	3	0.3
苯甲酸乙酯	300	120	60	12	6	0.6

名称	混合标准系列溶液溶液浓度 (µg/mL)					
4-羟基苯甲酸戊酯	300	120	60	12	6	0.6
苯甲酸异丙酯	350	140	70	14	7	0.7
苯甲酸丙酯	350	140	70	14	7	0.7
苯甲酸苯基酯	400	160	80	16	8	0.8

5.2 样品处理

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入甲醇（3.1）8mL，涡旋振荡 30 s，使试样与提取溶剂充分混匀，超声提取 20 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用甲醇定容至 10mL，摇匀，以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 µm 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。必要时用适量甲醇稀释。

5.3 参考色谱条件

色谱柱： Agilent Zorbax SB-C₁₈ 柱（5µm，4.6×250mm），或等效色谱柱。

流动相：溶液 A： 0.1%磷酸溶液（3.5），溶液 B： 乙腈（3.2），梯度洗脱程序见表 4：

表 4 梯度洗脱

time (min)	A(%)	B(%)
0.00	90	10
5.00	90	10
29.0	50	50
41.0	65	35
52.0	35	65
57.0	5	95
62.0	90	10
67.0	90	10

流速： 1.0 mL/min；

柱温： 30 °C；

进样量： 10 µL；

检测波长： 甲基异噻唑啉酮、甲基氯异噻唑啉酮、苯甲酸的测定可采用 280nm，对羟基苯甲酸、苯甲醇、4-羟基苯甲酸甲酯、4-羟基苯甲酸乙酯、4-羟基苯甲酸异丙酯、4-羟基苯甲酸丙酯、4-羟基苯甲酸苯酯、4-羟基苯甲酸异丁酯、4-羟基苯甲酸丁酯、4-羟基苯甲酸苄酯、4-羟基苯甲酸戊酯的测定可采用 254nm，2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇、氯苯甘醚、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、苯甲酸乙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸苯基酯的测定可采用

230nm，苯氧乙醇的测定可采用 270nm，脱氢乙酸的测定可采用 310nm。

5.4 测定

在“5.3”色谱条件下，取混合标准系列溶液（5.1）分别进样，进行色谱分析，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

取“5.2”项下的待测溶液进样，进行色谱分析，根据保留时间和紫外光谱图定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中各测定组分的浓度，按“6”计算样品中各测定组分的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m}$$

式中： ω ——样品中甲基异噻唑啉酮等 23 种组分的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

ρ ——试样溶液中甲基异噻唑啉酮等 23 种组分的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——样品定容体积， mL ；

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

多家实验室验证在定量下限浓度附近回收率为 80.0%~115.0%，相对标准偏差小于 9.7%；其他浓度回收率为 79.89%~114.6%，相对标准偏差小于 10.5%。

7 谱图

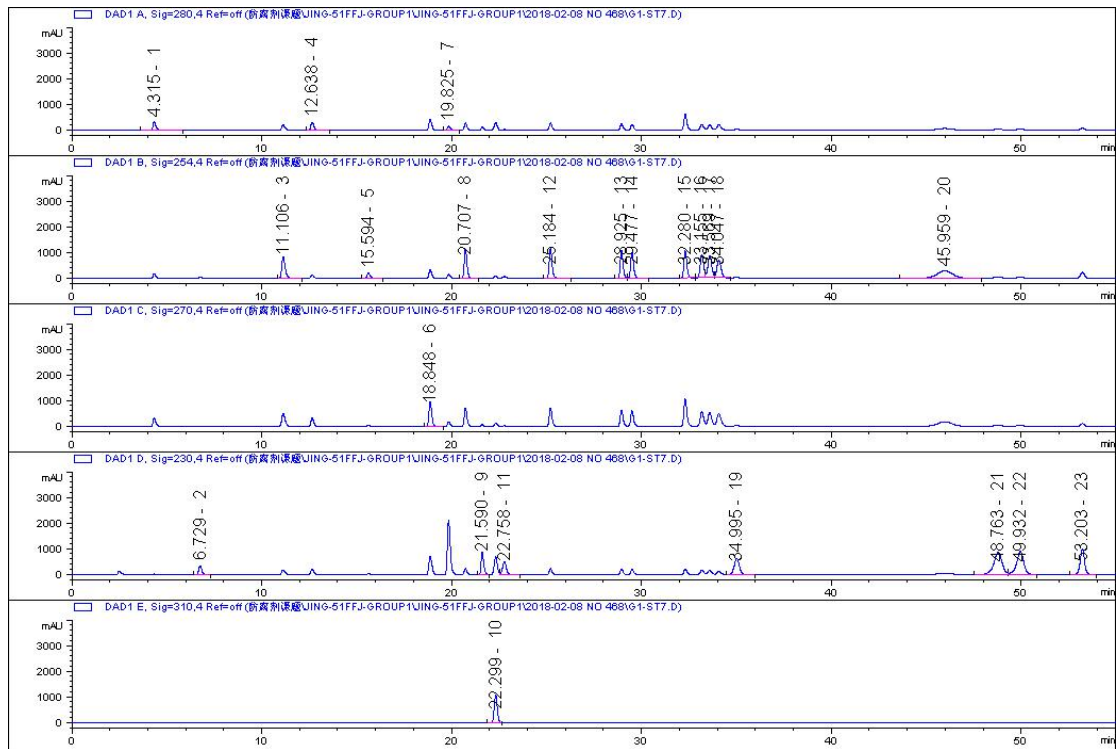


图1 标准溶液 HPLC 参考色谱图

- (1. 甲基异噻唑啉酮, 2. 2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇, 3. 4-羟基苯甲酸, 4. 甲基氯异噻唑啉酮, 5. 苯甲醇, 6. 苯氧乙醇, 7. 苯甲酸, 8. 4-羟基苯甲酸甲酯, 9. 氯苯甘醚, 10. 脱氢乙酸, 11. 5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷, 12. 4-羟基苯甲酸乙酯, 13. 4-羟基苯甲酸异丙酯, 14. 4-羟基苯甲酸丙酯, 15. 4-羟基苯甲酸苯酯, 16. 4-羟基苯甲酸异丁酯, 17. 4-羟基苯甲酸丁酯, 18. 4-羟基苯甲酸苄酯, 19. 苯甲酸乙酯, 20. 4-羟基苯甲酸戊酯, 21. 苯甲酸异丙酯, 22. 苯甲酸丙酯, 23. 苯甲酸苯基酯)

附录 A

表 A 标准品信息表

标准品	分子量	纯度	CAS No	分子式
甲基异噻唑啉酮	115.06	95%	2682-20-4	C ₄ H ₅ NOS
2-溴-2-硝基丙烷-1,3 二醇	199.98	98%	52-51-7	C ₃ H ₆ BrNO ₄
4-羟基苯甲酸	138.12	99%	99-96-7	C ₇ H ₆ O ₃
甲基氯异噻唑啉酮	149.56	99%	26172-55-4	C ₄ H ₄ ClNOS
苯甲醇	108.13	100%	100-51-6	C ₇ H ₈ O
苯氧乙醇	138.16	99%	122-99-6	C ₈ H ₁₀ O ₂
苯甲酸	122.1	100%	65-85-0	C ₆ H ₅ COOH
4-羟基苯甲酸甲酯	152.15	99%	99-76-3	C ₈ H ₈ O ₃
氯苯甘醚	202.63	98%	104-29-0	C ₉ H ₁₁ ClO ₃
脱氢乙酸	168.15	98%	520-45-6	C ₈ H ₈ O ₄
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷	212	98%	30007-47-7	C ₄ H ₆ BrNO ₄
4-羟基苯甲酸乙酯	166.2	99%	120-47-8	C ₉ H ₁₀ O ₃
4-羟基苯甲酸异丙酯	180.2	99%	4191-73-5	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
4-羟基苯甲酸丙酯	180.2	100%	94-13-3	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
4-羟基苯甲酸苯酯	214.2	99%	17696-62-7	C ₁₃ H ₁₀ O ₃
4-羟基苯甲酸异丁酯	194.2	99%	4247-02-3	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
4-羟基苯甲酸丁酯	194.2	99%	94-26-8	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
4-羟基苯甲酸苄酯	228.25	98%	94-18-8	C ₁₄ H ₁₂ O ₃
苯甲酸乙酯	150.17	100%	93-89-0	C ₉ H ₁₀ O ₂
4-羟基苯甲酸戊酯	203.25	97%	6521-29-5	C ₁₂ H ₁₆ O ₃
苯甲酸异丙酯	164.2	99%	939-48-0	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
苯甲酸丙酯	164.2	99%	2315-68-6	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
苯甲酸苯基酯	198.22	99%	93-99-2	C ₁₃ H ₁₀ O ₂

(二) 水杨酸等 18 种组分

1 范围

本方法规定了高效液相色谱法测定化妆品中水杨酸等 18 种组分的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、凝胶类、液态油基类、粉类化妆品中水杨酸等 18 种组分含量的测定。

本方法所指的 18 种组分包括水杨酸、山梨酸、苯氧异丙醇、2,6-二氯苯甲醇、苯甲酸甲酯、碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、对氯间甲酚、2,4-二氯苯甲醇、邻苯基苯酚、邻伞花烃-5-醇、氯二甲酚、氯咪巴唑、苄氯酚、吡罗克酮乙醇胺盐、三氯卡班、三氯生、溴氯芬、硫柳汞钠。

2 方法提要

样品经甲醇提取后，经高效液相色谱仪分离，二级管阵列检测器检测，采用保留时间和光谱扫描图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

本方法对 18 种组分的检出限、定量限和取样量为 1g 时的最低检出浓度，最低定量浓度见表 1。

表 1 18 种组分的检出限、定量限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 (ng)	定量限 (ng)	最低检出浓度 (%)	最低定量浓度 (%)
1	水杨酸	3	10	0.0003	0.0010
2	山梨酸	1	2	0.0001	0.0002
3	苯氧异丙醇	1	2	0.0001	0.0002
4	2,6-二氯苯甲醇	7	20	0.0007	0.0020
5	苯甲酸甲酯	1	4	0.0001	0.0004
6	碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	20	60	0.0020	0.0060
7	对氯间甲酚	2	5	0.0002	0.0005
8	2,4-二氯苯甲醇	7	20	0.0007	0.0020
9	邻苯基苯酚	2	6	0.0001	0.0003
10	邻伞花烃-5-醇	2	6	0.0002	0.0006
11	氯二甲酚	7	20	0.0007	0.0020
12	氯咪巴唑	7	20	0.0007	0.0020

序号	组分名称	检出限 (ng)	定量限 (ng)	最低检出浓度 (%)	最低定量浓度 (%)
13	苯氯酚	2	6	0.0002	0.0006
14	吡罗克酮乙醇胺盐	16.7	50	0.00167	0.0050
15	三氯卡班	1	2	0.0001	0.0002
16	三氯生	2	6	0.0002	0.0006
17	溴氯芬	2	6	0.0002	0.0006
18	硫柳汞钠	4	12	0.0001	0.0003

3 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)：试剂纯。

3.3 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)：试剂纯，分子量 336.21。

3.4 磷酸 (85%)：色谱纯。

3.5 磷酸水溶液 (10%)：准确量取磷酸 (3.4) 14.16mL，用水定容至 100mL，摇匀。

3.6 磷酸二氢钠溶液 (0.025mol/L, pH=3.80, 0.02mmol/L EDTA-2Na)：称取磷酸二氢钠 (3.2) 3.9g，精确至 0.001g，乙二胺四乙酸二钠 (3.3) 0.0067g，精确至 0.0001g，于 50mL 烧杯中，加水溶解，移至 1000mL 容量瓶中，用水定容至刻度，混匀，即得 0.025mol/L 磷酸二氢钠溶液 (含 0.02mmol/L EDTA-2Na)。用 10%磷酸水溶液调节 pH 至 3.80。

3.7 单标标准储备溶液：精密称取硫柳汞钠标准品 500mg (精确到 0.0001 g)，置于 20mL 容量瓶中，用甲醇溶解并定容至刻度，摇匀，制得硫柳汞钠为 25mg/mL 的单标标准储备溶液。精密吸取硫柳汞钠标准储备溶液适量，用甲醇溶液稀释得硫柳汞钠为 3000 ug/mL 的单标标准储备溶液。

3.8 混合标准储备溶液：除硫柳汞钠以外，精密称取 17 种组分标准品适量 (精确到 0.0001 g)，置于同一容量瓶中，用甲醇溶解并定容至刻度，摇匀，得 17 种组分的混合标准储备溶液。各组分浓度见表 2。

表2 水杨酸等 18 种组分混合标准储备溶液浓度

序号	中文名	储备液浓度 (ug/mL)
1	水杨酸	2500
2	山梨酸	500
3	苯氧异丙醇	500
4	2,6-二氯苯甲醇	5000
5	苯甲酸甲酯	1000
6	碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	15000
7	对氯间甲酚	1250
8	2,4-二氯苯甲醇	5000
9	邻苯基苯酚	1500
10	邻伞花烃-5-醇	1500
11	氯二甲酚	5000
12	氯咪巴唑	5000
13	苯氯酚	1500
14	吡罗克酮乙醇胺盐	12500
15	三氯卡班	500
16	三氯生	1500
17	溴氯芬	1500
18	硫柳汞钠	3000

4 仪器和设备

- 4.1 高效液相色谱仪，二级管阵列检测器。
- 4.2 超声波清洗器。
- 4.3 0.22 μm 滤膜。
- 4.4 离心机，12000r/min。
- 4.5 涡旋振荡器。
- 4.6 天平。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液的制备

取混合标准储备溶液（3.8），用甲醇稀释得混合标准系列溶液，各组分标准系列溶液浓度见表 3，混合标准系列溶液现用现配。

表 3 水杨酸等 18 种组分混合标准系列溶液浓度

名称	混合标准系列溶液浓度 (ug/mL)					
水杨酸	250	100	50	25	5	1
山梨酸	50	20	10	5	1	0.2
苯氧异丙醇	50	20	10	5	1	0.2
2,6-二氯苯甲醇	500	200	100	50	10	2
苯甲酸甲酯	100	40	20	10	2	0.4
碘丙炔醇丁基氨甲酸酯	1500	600	300	150	30	6
对氯间甲酚	125	50	25	12.5	2.5	0.5
2,4-二氯苯甲醇	500	200	100	50	10	2
邻苯基苯酚	150	60	30	15	3	0.6
邻伞花烃-5-醇	150	60	30	15	3	0.6
氯二甲酚	500	200	100	50	10	2
氯咪巴唑	500	200	100	50	10	2
苯氯酚	150	60	30	15	3	0.6
吡罗克酮乙醇胺盐	1250	500	250	125	25	5
三氯卡班	50	20	10	5	1	0.2
三氯生	150	60	30	15	3	0.6
溴氯芬	150	60	30	15	3	0.6
硫柳汞钠	300	120	60	30	6	1.2

注：硫柳汞钠因与水杨酸发生螯合作用，故硫柳汞钠单独配制标准系列溶液单独测定。硫柳汞钠需与 2,6-二氯苯甲醇、苯甲酸甲酯完全分离。

5.2 样品处理

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入甲醇 8mL，涡旋振荡 30 s，使试样与提取溶剂充分混匀，超声提取 20 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用甲醇定容至 10mL，摇匀，以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。

当样品中 18 种组分的含量超过标准曲线范围时，应对样品进行适当稀释并选择合适的标准曲线范围进行测定。

5.3 色谱参考条件

色谱柱： Kromasil C18 柱（5 μ m， 4.6 \times 250mm）， 或等效色谱柱。

流动相： 溶液 A： 磷酸二氢钠溶液(0.025mol/L， pH=3.80， 0.02mmol/L EDTA-2Na) (3.6)，

溶液 B： 甲醇（3.2）， 梯度洗脱程序见表 4：

表 4 梯度洗脱

time (min)	A(%)	B(%)
0.00	55	45
10.0	55	45
27.0	30	70
42.0	15	85
49.0	15	85
50.0	55	45
55.0	55	45

流速： 1.0 mL/min；

检测波长： 水杨酸、山梨酸、苯氧异丙醇、邻伞花烃-5-醇、氯二甲酚、三氯卡班、三氯生的测定可采用 280nm， 2,6-二氯苯甲醇、苯甲酸甲酯、碘丙炔醇丁基氨甲酸酯、对氯间甲酚、2,4-二氯苯甲醇、邻苯基苯酚、氯咪巴唑、苄氯酚、溴氯芬、硫柳汞钠的测定可采用 230nm， 吡罗克酮乙醇胺盐的测定可采用 300nm。

柱温： 30 $^{\circ}$ C；

进样量： 10 μ L；

5.4 测定

在“5.3”色谱条件下，取混合标准系列溶液（5.1）分别进样，进行色谱分析，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

取“5.2”项下的待测溶液进样，进行色谱分析，根据保留时间和紫外光谱图定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中各测定组分的浓度，按“6”计算样品中各测定组分的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m}$$

式中： ω ——样品中水杨酸等 18 种组分的含量， μ g/g；

ρ ——试样溶液中水杨酸等 18 种组分的浓度， μ g/mL；

V——样品定容体积，mL；

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

多家实验室验证在定量下限浓度附近回收率为80.1%~115.0%，相对标准偏差小于8.9%；其他浓度回收率为81.6%~114.6%，相对标准偏差小于6.4%。

7 图谱

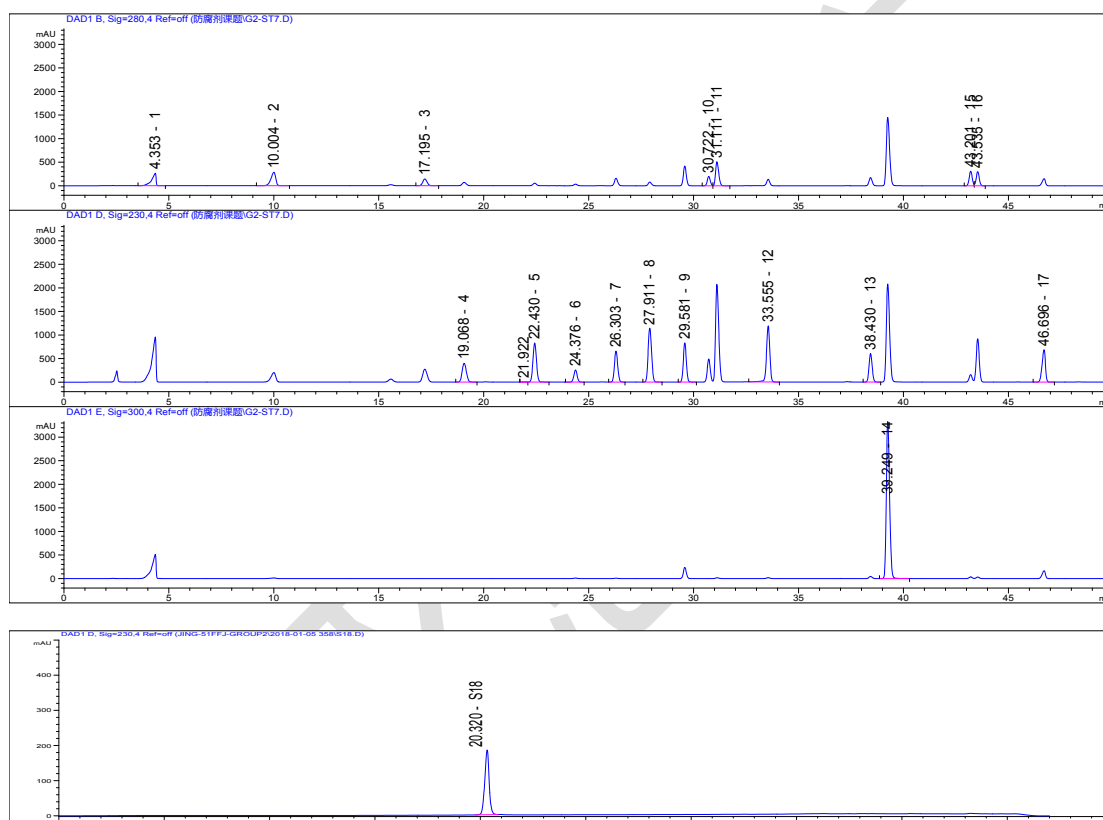


图1 标准溶液 HPLC 参考色谱图

1. 水杨酸, 2. 山梨酸, 3. 苯氧异丙醇, 4. 2,6-二氯苯甲醇, 5. 苯甲酸甲酯, 6. 碘丙炔醇丁基氨甲酸酯, 7. 对氯间甲酚, 8. 2,4-二氯苯甲醇, 9. 邻苯基苯酚, 10. 邻伞花烃-5-醇, 11. 氯二甲酚, 12. 氯咪巴唑, 13. 苄氯酚, 14. 吡罗克酮乙醇胺盐, 15. 三氯卡班, 16. 三氯生, 17. 溴氯芬, 18. 硫柳汞钠)

附录 B 标准品信息表

序号	标准品	分子量(Mw)	纯度	CAS No	分子式
1	水杨酸	138.12	99%	69-72-7	C ₇ H ₆ O ₃
2	山梨酸	112.13	99.5%	110-44-1	C ₆ H ₈ O ₂
3	苯氧异丙醇	152.19	98%	770-35-4	C ₉ H ₁₂ O ₂
4	2,6-二氯苯甲醇	177.03	99%	15258-73-8	C ₇ H ₆ OCl ₂
5	苯甲酸甲酯	136.15	99.5%	93-58-3	C ₈ H ₈ O ₂
6	碘丙炔醇丁基氨 甲酸酯	281.09	97%	55406-53-6	C ₈ H ₁₂ INO ₂
7	对氯间甲酚	142.58	99%	59-50-7	C ₇ H ₇ ClO
8	2,4-二氯苯甲醇	177.03	99%	1777-82-8	C ₇ H ₆ OCl ₂
9	邻苯基苯酚	170.21	98%	90-43-7	C ₁₂ H ₁₀ O
10	邻伞花烃-5-醇	150.22	99%	39660-61-2	C ₁₀ H ₁₄ O
11	氯二甲酚	156.61	99%	88-04-0	C ₈ H ₉ ClO
12	氯咪巴唑	292.76	98%	38083-17-9	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₂
13	苯氯酚	218.68	95%	120-32-1	C ₇ H ₇ Cl
14	吡罗克酮乙醇胺 盐	298.42	97%	68890-66-4	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₃
15	三氯卡班	315.58	98%	101-20-2	C ₁₃ H ₉ C ₁₃ N ₂ O
16	三氯生	289.54	97%	3380-34-5	C ₁₂ H ₇ C ₁₃ O ₂
17	溴氯芬	426.92	95%	15435-29-7	C ₁₃ H ₈ Br ₂ Cl ₂ O ₂
18	硫柳汞钠	404.81	97%	54-64-8	C ₉ H ₉ HgNaO ₂ S

(三) 吡硫鎳鋅等 8 种组分

1 范围

本方法规定了高效液相色谱法测定化妆品中吡硫鎳鋅等 8 种组分的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、凝胶类、液态油基类、粉类化妆品中吡硫鎳鋅等 8 种组分含量的测定。

本方法所指的 8 种组分包括吡硫鎳鋅、二羟乙磺酸己脒定、氯己定、烷基（C12-C22）三甲基溴化铵（十二烷基三甲基溴化铵）、十二烷基二甲基苄基铵、苜索氯铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵。

2 方法提要

样品经提取溶剂提取后，经高效液相色谱仪分离，二级管阵列检测器检测，采用保留时间和光谱扫描图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

本方法对 8 种组分的检出限、定量限和取样量为 1g 时的最低检出浓度，最低定量浓度见表 1。

表 1 8 种组分的检出限、定量限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 (ng)	定量限 (ng)	最低检出浓度 (%)	最低定量浓度 (%)
1	吡硫鎳鋅	10	40	0.0010	0.0040
2	二羟乙磺酸己脒定 (以己脒定计)	10	20	0.0010	0.0020
3	氯己定	10	30	0.0010	0.0030
4	烷基（C12-C22）三甲基溴化铵 (以十二烷基三甲基溴化铵计)	150	400	0.0150	0.0400
5	十二烷基二甲基苄基氯化铵	40	100	0.0040	0.0100
6	苜索氯铵	40	100	0.0040	0.0100
7	十四烷基二甲基苄基氯化铵	40	100	0.0040	0.0100
8	十六烷基二甲基苄基氯化铵	40	100	0.0040	0.0100

3 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 乙腈，色谱纯。

- 3.3 甲酸：色谱纯。
- 3.4 三氟乙酸（CF₃COOH）：色谱纯。
- 3.5 乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na）：试剂纯，分子量 336.21。
- 3.6 正己烷：色谱纯。
- 3.7 二甲亚砷：色谱纯
- 3.8 三氟乙酸溶液（0.1%）：准确量取三氟乙酸（3.4）1mL，准确称取乙二胺四乙酸二钠（3.5）0.0067g（精确到 0.0001g），用水稀释并定容至 1000mL,摇匀。
- 3.9 二甲亚砷乙腈溶液：准确量取二甲亚砷（3.7）20mL，加乙腈定容至 100mL，摇匀即得。
- 3.10 甲酸溶液（1%）：准确量取甲酸（3.3）10mL，用水定容至 1000mL,摇匀。
- 3.11 提取溶剂：准确量取 1%甲酸溶液（3.10）500mL，准确加入 500mL 甲醇（3.1），摇匀，即得。
- 3.12 单标标准储备溶液：精密称取吡硫鎓锌 40mg，置于 20 mL 容量瓶中，加二甲亚砷乙腈溶液（3.9）溶解并定容至刻度，摇匀，制得吡硫鎓锌 2mg/mL 标准储备溶液。精密称取另 7 种组分标准品各 500 mg（精确到 0.0001 g），分别置于 20 mL 容量瓶中，用甲醇溶解并定容至刻度，摇匀，制得浓度均为 25mg/mL 的单标标准储备溶液。
- 3.13 混合标准储备溶液：精密吸取 8 种组分标准储备溶液适量，用甲醇稀释得混合标准储备溶液，各组分浓度见表 2。

表 2 吡硫鎓锌等 8 种组分混合标准储备溶液浓度

序号	中文名	混合储备液浓度 (ug/mL)
1	吡硫鎓锌	640.0
2	二羟乙磺酸己脒定（以己脒定计）	467.4
3	氯己定	500
4	烷基（C12-C22）三甲基溴化铵 （以十二烷基三甲基溴化铵计）	7000
5	十二烷基二甲基苄基氯化铵	2000
6	苜索氯铵	2000
7	十四烷基二甲基苄基氯化铵	2000
8	十六烷基二甲基苄基氯化铵	2000

4 仪器和设备

- 4.1 高效液相色谱仪，二级管阵列检测器。
- 4.2 超声波清洗器。

4.3 0.22 μm 滤膜。

4.4 离心机，12000r/min。

4.5 涡旋振荡器。

4.6 天平。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液的制备

取混合标准储备溶液（3.13），用提取溶剂（3.11）稀释得混合标准系列溶液。混合标准系列溶液现用现配。

表 3 吡硫鎓锌等 8 种组分混合标准系列溶液浓度

名称	混合标准系列溶液浓度 (ug/mL)					
吡硫鎓锌	128	64	32	16	8	4
二羟乙磺酸己脒定 (以己脒定计)	93.5	46.7	23.4	11.7	5.8	2.9
氯己定	100	50	25	12.5	6.3	3.1
烷基 (C12-C22) 三甲基溴化铵 (以十二烷基三甲基溴化铵计)	1400	700	350	175	87.5	43.8
十二烷基二甲基苄基氯化铵	400	200	100	50	25	12.5
苜索氯铵	400	200	100	50	25	12.5
十四烷基二甲基苄基氯化铵	400	200	100	50	25	12.5
十六烷基二甲基苄基氯化铵	400	200	100	50	25	12.5

5.2 样品处理

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入提取溶剂（3.11）8mL，涡旋振荡 30 s，使试样与提取溶剂充分混匀，超声提取 30 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用提取溶剂（3.11）定容至 10mL，摇匀，再加入正己烷（3.6）2mL，涡旋振荡 60 s，以 10000 r/min 离心 5 min。弃去上层正己烷层，取下层溶液经 0.22 μm 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。

当样品中 8 种组分的含量超过标准曲线范围时，应对样品进行适当稀释并选择合适的标准曲线范围进行测定。

5.3 色谱参考条件

色谱柱： Dr.Maisch GmbH Exsil Avanti BDS Quattro 柱（5μm，4.6×250mm），或等效色谱柱。

流动相：溶液 A：三氟乙酸溶液（3.8），溶液 B：乙腈（3.2），梯度洗脱程序见表 4：

表 4 梯度洗脱

time (min)	A(%)	B(%)
0.00	90	10
40.0	10	90
43.0	10	90
43.1	90	10
48.0	90	10

流速：1.0 mL/min；

检测波长：吡硫鎓锌、二羟乙磺酸己脒定、氯己定的测定可采用 270nm，其余化合物的测定可采用 210nm，

柱温：30 ℃；

进样量：10 μL；

5.4 测定

在“5.3”色谱条件下，取混合标准系列溶液（5.1）分别进样，进行色谱分析，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

取“5.2”项下的待测溶液进样，进行色谱分析，根据保留时间和紫外光谱图定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中各测定组分的浓度，按“6”计算样品中各测定组分的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m}$$

式中：ω——样品中吡硫鎓锌等 8 种组分的含量，μg/g；

ρ——试样溶液中吡硫鎓锌等 8 种组分的浓度，μg/mL；

V——样品定容体积，mL；

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

多家实验室验证在定量下限浓度附近回收率为 84.7%~128.2%，相对标准偏差小于 5.4%；其他浓度回收率为 83.3%~115%，相对标准偏差小于 5.3%。

7 图谱

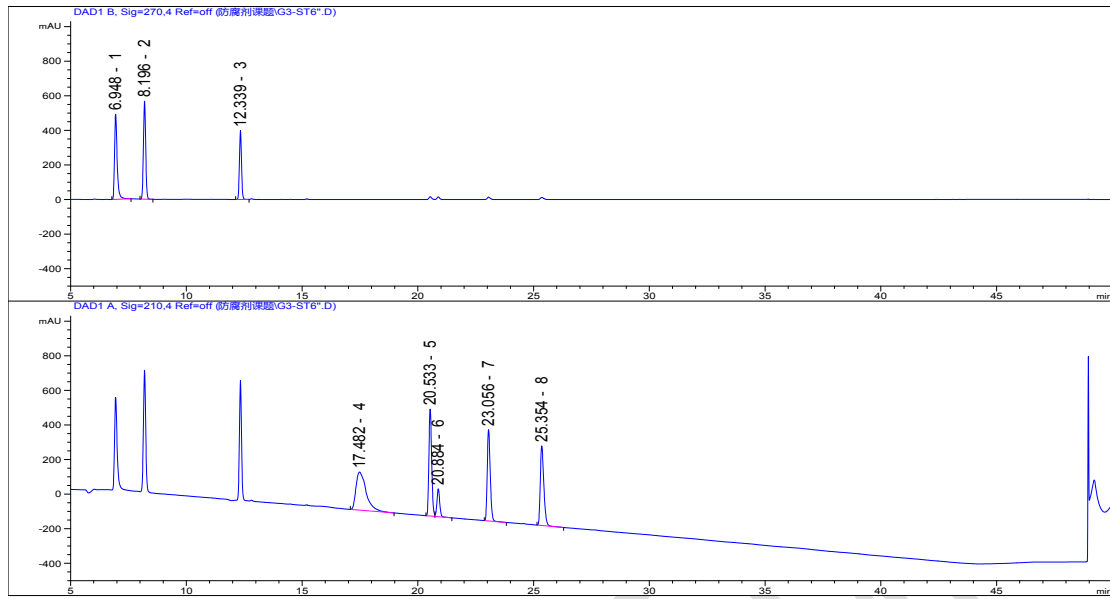


图 1 标准溶液 HPLC 参考色谱图

(1.吡硫鎓锌, 2.二羟乙磺酸己脒定, 3. 氯己定, 4. 十二烷基三甲基溴化铵, 5. 十二烷基二甲基苄基氯化铵, 6. 苜索氯铵, 7. 十四烷基二甲基苄基氯化铵, 8. 十六烷基二甲基苄基氯化铵)

附录 C 标准品信息表

序号	标准品	分子量 (Mw)	标准品纯度	CAS No	分子式
1	吡硫鎓锌	317.7	96%	13463-41-7	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ Zn
2	二羟乙磺酸己脒定 (以己脒定计)	606.71	95%	659-40-5 (3811-75-4)	C ₂₂ H ₃₂ N ₄ O ₆ S (C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂)
3	氯己定	505.45	98%	55-56-1	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₁₀
4	十二烷基三甲基溴 化铵	308.34	95%	1119-94-4	C ₁₅ H ₃₄ N·Br
5	十二烷基二甲基苄 基氯化铵	339.99	95%	139-07-1	C ₂₁ H ₃₈ N·Cl
6	苯索氯铵	448.08	97%	121-54-0	C ₂₇ H ₄₂ ClNO ₂
7	十四烷基二甲基苄 基氯化铵	368.04	95%	139-08-2	C ₂₃ H ₄₂ N·Cl
8	十六烷基二甲基苄 基氯化铵	396.09	95%	122-18-9	C ₂₅ H ₄₆ N·Cl

(四) 聚氨丙基双胍

1 范围

本方法规定了采用高效液相色谱法测定化妆品中聚氨丙基双胍的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、凝胶类、液态油基类、粉类化妆品中聚氨丙基双胍含量的测定。

2 方法提要

以混合溶剂提取化妆品中聚氨丙基双胍，用高效液相色谱仪分离，二级阵列管检测器检测，采用保留时间和光谱扫描图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

本方法对聚氨丙基双胍的检出限为 30ng，定量限为 100ng，如以取样 1g 计，最低检出浓度为 0.00167%，最低定量浓度为 0.0050%。

3 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 乙腈，色谱纯。

3.3 冰乙酸，色谱纯。

3.4 磷酸（85%），色谱纯。

3.5 乙酸铵，色谱纯， $M=77.083\text{g/mol}$ 。

3.6 磷酸二氢铵，分析纯， $M=115.03\text{g/mol}$ 。

3.7 正己烷，分析纯。

3.8 0.02mol/L 乙酸铵（pH=4.8）：准确称取乙酸铵（3.4）1.54g，加水至 1000mL，充分混匀，用冰乙酸调 pH=4.8。

3.9 0.1mol/L 磷酸二氢铵水溶液（pH=2.45）：准确称取磷酸二氢铵（3.5）11.5g，加水至 1000 mL，用磷酸（3.4）调 pH 至 2.45，混匀。

3.10 提取溶剂：准确量取 0.1mol/L 磷酸二氢铵水溶液（pH=2.45）（3.9）900mL，再加入 100mL 乙腈（3.2），混匀。

3.11 标准品，聚氨丙基双胍，纯度 $\geq 95\%$ 。

3.12 标准储备溶液（ $\rho=25\text{g/L}$ ）：准确称取聚氨丙基双胍的标准品 500 mg，精确到 0.0001 g，分别置于 20 mL 容量瓶中，用提取溶剂（3.10）溶解并定容至刻度，摇匀。

4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱仪。

4.2 超声波清洗器。

4.3 0.22 μm 滤膜。

4.4 离心机，10000 r/min。

4.5 涡旋振荡器。

4.6 天平。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液制备

取混合标准储备溶液(3.12)适量,用提取溶剂(3.10)稀释得 5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、1000 $\mu\text{g/mL}$ 系列浓度标准溶液。标准溶液现用现配。

5.2 样品处理

准确称取样品 1.0g,精确至 0.001g,置于具塞比色管中,加入提取溶剂(3.10) 8mL(涡旋振荡 30 s,使试样与提取溶剂(3.10)充分混匀,超声提取 20 min(工作频率 20~43KHz,200 W),用提取溶剂(3.10)定容至 10mL,摇匀,再加入 2mL 正己烷(3.7),涡旋 30s,以 10000 r/min 离心 5 min,弃去正己烷层,取下层溶液经 0.22 μm 滤膜过滤,滤液作为试样溶液备用。必要时用适量提取溶剂(3.10)稀释。

5.3 参考色谱条件

色谱柱: Agilent Zorbax SB-C₁₈ 柱(5 μm , 4.6 \times 250mm),或等效色谱柱。

流动相: 溶液 A: 0.02mol/L 乙酸铵(pH=4.8)(3.8), 溶液 B: 乙腈溶液(3.2), 等度洗脱(A+B=60+40)。

检测波长: 236nm

流速: 1.0 mL/min;

柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$;

进样量: 20 μL ;

5.4 测定

在“5.3”色谱条件下,取混合标准系列溶液(5.1)分别进样,进行色谱分析,以标准系列溶液浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

取“5.2”项下的待测溶液进样,进行色谱分析,根据保留时间和紫外光谱图定性,测得

峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中聚氨基双胍的浓度，按“6”计算样品中聚氨基双胍的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m}$$

式中： ω ——样品中聚氨基双胍的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

ρ ——试样溶液中聚氨基双胍的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——样品定容体积， mL ；

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

多家实验室验证在定量下限浓度附近回收率为85.8%~112.8%，相对标准偏差小于4.4%；其他浓度回收率为90%~112.1%，相对标准偏差小于3.6%。

7 谱图

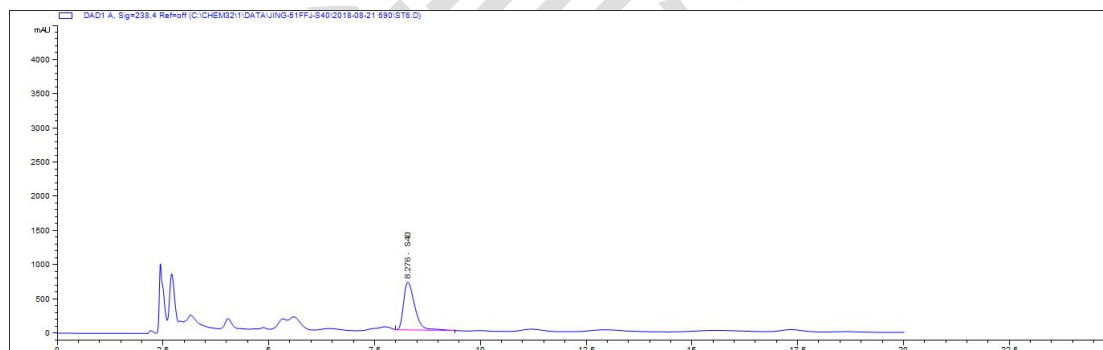


图1 聚氨基双胍标准溶液 HPLC 参考色谱图

附录 D

标准品信息表

标准品	分子量	纯度	CAS No	分子式
聚氨基双胍	115.06	95%	133029-32-0	(C ₅ H ₁₄ N ₆) _n

征求意见稿

（五）海克替啶

1 范围

本方法规定了采用高效液相色谱法测定化妆品中海克替啶的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、凝胶类、液态油基类、粉类化妆品中海克替啶含量的测定。

2 方法提要

以混合溶剂提取化妆品中海克替啶，用高效液相色谱仪分离，二级阵列管检测器检测，采用保留时间和光谱扫描图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

本方法对海克替啶的检出限为 30ng，定量限为 100ng，如以取样 1g 计，最低检出浓度为 0.0030%，最低定量浓度为 0.0100%。

3 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 乙腈，色谱纯。

3.3 磷酸（85%），色谱纯。

3.4 磷酸氢二铵，色谱纯， $M=132.06\text{ g/mol}$ 。

3.5 0.02mol/L 磷酸氢二铵（ $\text{pH}=7.0$ ）：准确称取磷酸氢二铵 2.64g，加水至 1000mL，充分混匀，用磷酸调 $\text{pH}=7.0$ 。

3.6 标准品，海克替啶，纯度 $\geq 95\%$ 。

3.7 标准储备溶液（ $\rho=25\text{ g/L}$ ）：准确称取海克替啶的标准品 500 mg，精确到 0.0001 g，置于 20 mL 容量瓶中，用甲醇溶解并定容至刻度，摇匀。

4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱仪。

4.2 超声波清洗器。

4.3 0.22 μm 滤膜。

4.4 离心机，10000 r/min。

4.5 涡旋振荡器。

4.6 天平。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液制备

取标准储备溶液（3.7）适量，用甲醇（3.1）稀释得 10 μ g/mL、50 μ g/mL、100 μ g/mL、500 μ g/mL、1000 μ g/mL 系列浓度标准溶液。标准溶液现用现配。

5.2 样品处理

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入甲醇（3.1）8mL（涡旋振荡 30 s，使试样与甲醇（3.1）充分混匀，超声提取 20 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用甲醇（3.1）定容至 10mL，摇匀，以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 μ m 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。必要时用适量甲醇（3.1）稀释。

5.3 参考色谱条件

色谱柱：Acchrom Xaqua CN（氰基）柱（5 μ m，4.6 \times 250mm），或等效色谱柱。

流动相：溶液 A：0.02mol/L 磷酸氢二铵（pH=7.0）（3.5），溶液 B：乙腈溶液（3.2），等度洗脱（A+B=30+70）。

检测波长：215nm

流速：1.0 mL/min；

柱温：30 $^{\circ}$ C；

进样量：10 μ L；

5.4 测定

在“5.3”色谱条件下，取混合标准系列溶液（5.1）分别进样，进行色谱分析，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

取“5.2”项下的待测溶液进样，进行色谱分析，根据保留时间和紫外光谱图定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中海克替啶的浓度，按“6”计算样品中海克替啶的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m}$$

式中： ω ——样品中海克替啶的含量， μ g/g；

ρ ——试样溶液中海克替啶的浓度， μ g/mL；

V——样品定容体积，mL；

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

多家实验室验证在定量下限浓度附近回收率为88.8%~113.0%，相对标准偏差小于3.6%；其他浓度回收率为76.0%~103.0%，相对标准偏差小于3.5%。

7 谱图

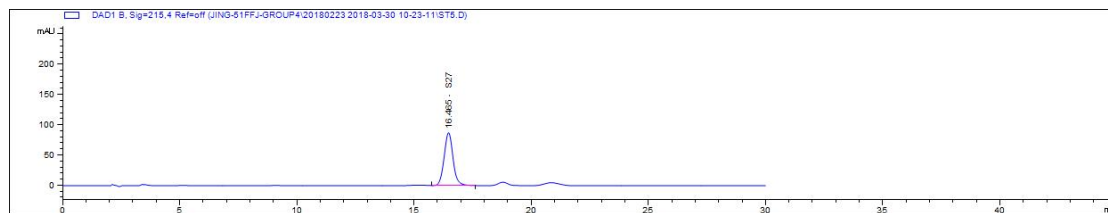


图1 海克替啶标准溶液 HPLC 参考色谱图

附录 E

标准品信息表

标准品	分子量	纯度	CAS No	分子式
海克替啶	115.06	95%	133029-32-0	(C ₅ H ₁₄ N ₆) _n

征求意见稿

(六) 硼酸苯汞

1 范围

本方法规定了采用高效液相色谱法测定化妆品中硼酸苯汞的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、凝胶类、液态油基类、粉类化妆品中硼酸苯汞含量的测定。

2 方法提要

以混合溶剂提取化妆品中硼酸苯汞，用高效液相色谱仪分离，二级阵列管检测器检测，采用保留时间和光谱扫描图定性，峰面积定量，以标准曲线法计算含量。

本方法对硼酸苯汞的检出限为 1.67ng，定量限为 5ng，如以取样 1g 计，最低检出浓度为 0.0003%，最低定量浓度为 0.0010%。

3 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 乙腈，色谱纯。

3.3 冰乙酸，色谱纯。

3.4 标准品，硼酸苯汞，纯度 $\geq 95\%$ 。

3.5 标准储备溶液 ($\rho=1 \text{ g/L}$)：准确称取硼酸苯汞的标准品 500 mg，精确到 0.0001 g，分别置于 20 mL 容量瓶中，用提取溶剂 (3.9) 溶解并定容至刻度，摇匀。

4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱仪。

4.2 超声波清洗器。

4.3 0.22 μm 滤膜。

4.4 离心机，10000 r/min。

4.5 涡旋振荡器。

4.6 天平。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液制备

取混合标准储备溶液 (3.5) 适量，用甲醇 (3.1) 稀释得 1 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、250 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 系列浓度标准溶液。标准溶液现用现配。

5.2 样品处理

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入甲醇（3.1）8mL（涡旋振荡 30 s，使试样与提取溶剂（3.9）充分混匀，超声提取 20 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用甲醇（3.1）定容至 10mL，摇匀，以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。必要时用适量甲醇（3.1）稀释。

5.3 参考色谱条件

色谱柱：Merk HILIC 色谱柱（5μm，4.6×100mm）或等效色谱柱。

流动相：溶液 A：水，溶液 B：乙腈（3.2），等度洗脱（A+B=15+85）。

检测波长：220nm

流速：1.0 mL/min；

柱温：30 °C；

进样量：5 μL；

5.4 测定

在“5.3”色谱条件下，取混合标准系列溶液（5.1）分别进样，进行色谱分析，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

取“5.2”项下的待测溶液进样，进行色谱分析，根据保留时间和紫外光谱图定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中硼酸苯汞的浓度，按“6”计算样品中硼酸苯汞的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m}$$

式中：ω——样品中硼酸苯汞的含量，μg/g；

ρ——试样溶液中硼酸苯汞的浓度，μg/mL；

V——样品定容体积，mL；

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

多家实验室验证在定量下限浓度附近回收率为 85.2%~114.8%，相对标准偏差小于 4.9%；其他浓度回收率为 85.9%~111.2%，相对标准偏差小于 4.1%。

7 谱图

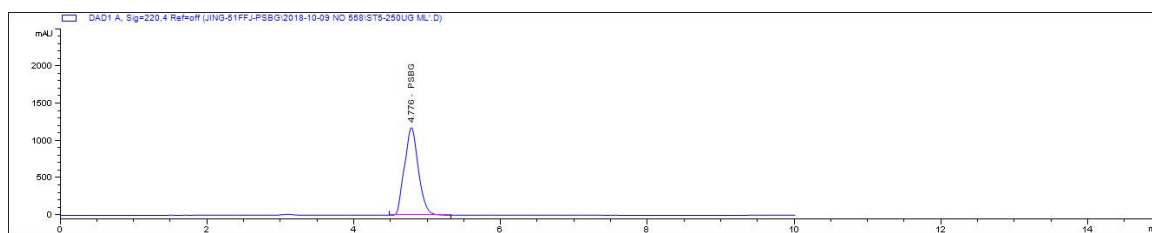


图1 硼酸苯汞标准溶液 HPLC 参考色谱图

征求意见稿

附录 F

标准品信息表

标准品	分子量	纯度	CAS No	分子式
硼酸苯汞	434.58	95%	102-98-7	C ₆ H ₇ BHgO ₃

征求意见稿

第二法 气相色谱法

1 范围

本方法规定了采用气相色谱法测定化妆品中甲酸等 31 种组分的含量。

本方法适用于液态水基类、膏霜乳液类、凝胶类、液态油基类化妆品中甲酸等 31 种组分含量的测定。

本方法所指的 31 种组分为：甲酸及其盐、氯己定、丙酸及其盐、三氯叔丁醇、苯甲酸甲酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸异丁酯、苯甲酸丁酯、苯甲醇、甲基异噻唑啉酮、苯氧异丙醇、山梨酸、甲基氯异噻唑啉酮、脱氢乙酸、邻伞花烃-5-醇、十一烯酸及其盐、对氯间甲酚、氯二甲酚、邻苯基苯酚、4-羟基苯甲酸异丙酯、4-羟基苯甲酸甲酯、4-羟基苯甲酸乙酯、4-羟基苯甲酸丙酯、4-羟基苯甲酸异丁酯、4-羟基苯甲酸丁酯、4-羟基苯甲酸戊酯、7-乙基双环噁唑啉、二甲基噁唑烷、戊二醛。

2 方法提要

以甲醇或丙酮为溶剂提取化妆品中 31 种组分，用气相色谱仪分离，氢火焰离子化检测器检测，根据保留时间定性，峰面积定量，以标准曲线计算含量。

本方法对 31 种组分的检出限、定量限和取样量为 1g 时的检出浓度，最低定量浓度见表 1。

表 1 31 种组分的检出限、定量限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 (μg)	定量限 (μg)	检出浓度 (%)	最低定量浓度 (%)
1	甲酸	40	120	0.004	0.012
2	氯己定	10	30	0.001	0.003
3	丙酸	20	60	0.002	0.006
4	三氯叔丁醇	20	60	0.002	0.006
5	苯甲酸甲酯	20	60	0.002	0.006
6	苯甲酸异丙酯	20	60	0.002	0.006
7	苯甲酸乙酯	20	60	0.002	0.006
8	苯甲酸丙酯	20	60	0.002	0.006
9	苯甲酸异丁酯	20	60	0.002	0.006
10	苯甲酸丁酯	10	30	0.001	0.003
11	苯甲醇	10	30	0.001	0.003
12	甲基氯异噻唑啉酮	20	60	0.002	0.006
13	苯氧异丙醇	10	30	0.001	0.003
14	山梨酸	20	60	0.002	0.006
15	甲基异噻唑啉酮	40	120	0.004	0.012
16	脱氢乙酸	40	120	0.004	0.012

序号	组分名称	检出限 (μg)	定量限 (μg)	检出浓度 (%)	最低定量浓度 (%)
17	邻伞花烃-5-醇	10	30	0.001	0.003
18	十一烯酸	20	60	0.002	0.006
19	对氯间甲酚	10	30	0.001	0.003
20	氯二甲酚	10	30	0.001	0.003
21	邻苯基苯酚	10	30	0.001	0.003
22	4-羟基苯甲酸异丙酯	20	60	0.002	0.006
23	4-羟基苯甲酸甲酯	20	60	0.002	0.006
24	4-羟基苯甲酸乙酯	20	60	0.002	0.006
25	4-羟基苯甲酸丙酯	20	60	0.002	0.006
26	4-羟基苯甲酸异丁酯	20	60	0.002	0.006
27	4-羟基苯甲酸丁酯	20	60	0.002	0.006
28	4-羟基苯甲酸戊酯	20	60	0.002	0.006
29	7-乙基双环噁唑啉	20	60	0.002	0.006
30	二甲基噁唑烷	50	150	0.005	0.015
31	戊二醛	50	150	0.005	0.015

3 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的一级水。

3.1 甲醇，色谱纯。

3.2 丙酮，色谱纯。

3.3 三氯乙酸，试剂纯。

3.4 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)：试剂纯，分子量 336.21。

3.5 三氯乙酸混合液：准确称取 37.50g (精确至 0.01g) 三氯乙酸 (3.3) 及 0.50g (精确至 0.01g) 乙二胺四乙酸二钠 (3.4)，用水溶解，稀释至 500mL。

3.6 甲醇-三氯乙酸混合液：取甲醇 (3.1) 20mL，用三氯乙酸混合溶液 (3.5) 稀释至 100mL。

3.7 单标标准储备溶液 ($\rho=25 \text{ g/L}$)：精密称取 31 种组分标准物质各 500 mg，精确到 0.0001 g，分别置 20mL 容量瓶中，用甲醇 (3.1) 溶解并定容至刻度，配制成 31 种单标标准储备溶液。

3.8 混合标准溶液

3.8.1 甲酸等 28 种组分混合标准溶液：分别移取除 7-乙基双环噁唑啉、二甲基噁唑烷、戊二醛外的 28 种组分标准储备液适量，于 10mL 容量瓶中，用甲醇（3.1）稀释定容，配制成 28 种组分混合标准溶液，各组分浓度见表 2。

3.8.2 7-乙基双环噁唑啉标准溶液：精密移取 7-乙基双环噁唑啉标准储备液适量，于 10mL 容量瓶中，用丙酮（3.2）稀释定容，配制成 7-乙基双环噁唑啉标准溶液，浓度见表 2。

3.8.3 二甲基噁唑烷标准溶液：精密移取二甲基噁唑烷标准储备液适量，置于 10mL 容量瓶中，用甲醇（3.1）稀释定容，配制成二甲基噁唑烷标准溶液，浓度见表 2。

3.8.4 戊二醛标准溶液：精密移取戊二醛标准储备液适量，置于 10mL 容量瓶中，用甲醇-三氯乙酸混合液（3.6）稀释定容，配制成戊二醛标准溶液，浓度见表 2。

表 2 31 种组分标准溶液浓度

序号	组分名称	标准溶液浓度 ($\mu\text{g/mL}$)
1	甲酸	4000
2	氯己定	1000
3	丙酸	2000
4	三氯叔丁醇	2000
5	苯甲酸甲酯	2000
6	苯甲酸异丙酯	2000
7	苯甲酸乙酯	2000
8	苯甲酸丙酯	2000
9	苯甲酸异丁酯	2000
10	苯甲酸丁酯	1000
11	苯甲醇	1000
12	甲基氯异噁唑啉酮	2000
13	苯氧异丙醇	1000
14	山梨酸	2000
15	甲基异噁唑啉酮	4000
16	脱氢乙酸	4000
17	邻伞花烃-5-醇	1000
18	十一烯酸	2000
19	对氯间甲酚	1000
20	氯二甲酚	1000
21	邻苯基苯酚	1000
22	4-羟基苯甲酸异丙酯	2000
23	4-羟基苯甲酸甲酯	2000
24	4-羟基苯甲酸乙酯	2000
25	4-羟基苯甲酸丙酯	2000
26	4-羟基苯甲酸异丁酯	2000
27	4-羟基苯甲酸丁酯	2000

序号	组分名称	标准溶液浓度
28	4-羟基苯甲酸戊酯	2000
29	7-乙基双环噁唑啉	2000
30	二甲基噁唑烷	5000
31	戊二醛	5000

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪：氢火焰离子化检测器（FID）。

4.2 超声波清洗器。

4.3 0.22 μm 滤膜。

4.4 离心机，10000 r/min。

4.5 涡旋振荡器。

4.6 天平。

5 分析步骤

5.1 混合标准系列溶液制备

5.1.1 甲酸等 28 种组分混合标准系列溶液的制备

取混合标准溶液（3.8.1）适量，用甲醇（3.1）稀释制得混合标准系列溶液，各组分标准系列溶液浓度见表 3。混合标准系列溶液应现用现配。

5.1.2 7-乙基双环噁唑啉标准系列溶液的制备

取 7-乙基双环噁唑啉标准储备溶液（3.8.2）适量，用丙酮（3.2）稀释制得 7-乙基双环噁唑啉标准系列溶液，标准系列溶液浓度见表 3。标准系列溶液应现用现配。

5.1.3 二甲基噁唑烷标准系列溶液的制备

取二甲基噁唑烷标准储备溶液（3.8.3）适量，用甲醇（3.1）稀释制得二甲基噁唑烷标准系列溶液，标准系列溶液浓度见表 3。标准系列溶液应现用现配。

5.1.4 戊二醛标准系列溶液的制备

取戊二醛标准储备溶液（3.8.4）适量，用甲醇-三氯乙酸混合液（3.6）稀释制得戊二醛标准系列溶液，标准系列溶液浓度见表 3。标准系列溶液应现用现配。

表 3 甲酸等 31 种组分系列浓度标准溶液

名称	混合标准系列溶液浓度（μg/mL）				
甲酸	400	200	100	20	12
氯己定	100	50	25	5	3

名称	混合标准系列溶液浓度 (μg/mL)				
丙酸	200	100	50	10	6
三氯叔丁醇	200	100	50	10	6
苯甲酸甲酯	200	100	50	10	6
苯甲酸异丙酯	200	100	50	10	6
苯甲酸乙酯	200	100	50	10	6
苯甲酸丙酯	200	100	50	10	6
苯甲酸异丁酯	200	100	50	10	6
苯甲酸丁酯	100	50	25	5	3
苯甲醇	100	50	25	5	3
甲基氯异噻唑啉酮	200	100	50	10	6
苯氧异丙醇	100	50	25	5	3
山梨酸	200	100	50	10	6
甲基异噻唑啉酮	400	200	100	20	12
脱氢乙酸	400	200	100	20	12
邻伞花烃-5-醇	100	50	25	5	3
十一烯酸	200	100	50	10	6
对氯间甲酚	100	50	25	5	3
氯二甲酚	100	50	25	5	3
邻苯基苯酚	100	50	25	5	3
4-羟基苯甲酸异丙酯	200	100	50	10	6
4-羟基苯甲酸甲酯	200	100	50	10	6
4-羟基苯甲酸乙酯	200	100	50	10	6
4-羟基苯甲酸丙酯	200	100	50	10	6
4-羟基苯甲酸异丁酯	200	100	50	10	6
4-羟基苯甲酸丁酯	200	100	50	10	6
4-羟基苯甲酸戊酯	200	100	50	10	6
7-乙基双环噁唑啉	200	100	50	10	6
二甲基噁唑烷	500	250	125	25	15
戊二醛	500	250	125	25	15

5.2 样品处理

5.2.1 用于测定除 7-乙基双环噁唑啉、戊二醛外的 29 种组分

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入甲醇（3.1）8mL，涡旋振荡 30 s，使试样与提取溶剂充分混匀，超声提取 20 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用甲醇（3.1）定容至 10mL，摇匀，以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。必要时用适量甲醇（3.1）稀释。

备注：二甲基噁唑烷仅测定液态油基类化妆品。

5.2.2 仅用于测定 7-乙基双环噁唑啉

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入丙酮（3.2）8mL，涡旋振荡 30 s，使试样与提取溶剂充分混匀，超声提取 20 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用丙酮（3.2）定容至 10mL，摇匀，以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。必要时用适量丙酮（3.2）稀释。

5.2.3 仅用于测定戊二醛

准确称取样品 1.0g，精确至 0.001g，置于具塞比色管中，加入甲醇-三氯乙酸混合液（3.6）8mL，涡旋振荡 30 s，使试样与提取溶剂充分混匀，超声提取 20 min（工作频率 20~43KHz，200 W），用甲醇-三氯乙酸混合液（3.6）定容至 10mL，摇匀，以 10000 r/min 离心 5 min。取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤，滤液作为试样溶液备用。必要时用适量甲醇-三氯乙酸混合液（3.6）稀释。

5.3 参考色谱条件

色谱柱：HP-FFAP（30m \times 250 μm \times 0.25 μm ），或等效色谱柱。

柱温程序：初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1min 后，以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1min 后，再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3min 后，再以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 15min；

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$ ；

检测器温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；

载气：N₂，流速：1.0mL/min；

氢气流量：30mL/min；

空气流量：300mL/min；

尾吹气氮气流量：25mL/min；

进样方式：分流进样，分流比：5:1；

进样量：1 μL 。

5.4 测定

取 5.1 项下 31 种组分标准系列溶液，分别进样，记录色谱图，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制 31 种组分标准曲线。

取 5.2 项下样品处理的待测样品溶液进样，记录色谱图，以保留时间定性，测得峰面积，根据标准曲线得到待测溶液中各测定组分的浓度，按“6”计算样品中各测定组分的含量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m}$$

式中： ω ——样品中甲酸等 31 种组分的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

ρ ——试样溶液中甲酸等 31 种组分的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——样品定容体积， mL ；

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

多家实验室验证在定量下限浓度附近回收率为 82.0%~111.9%，相对标准偏差小于 8.7%；其他浓度回收率为 91.1%~114.6%，相对标准偏差小于 8.3%。

7 谱图

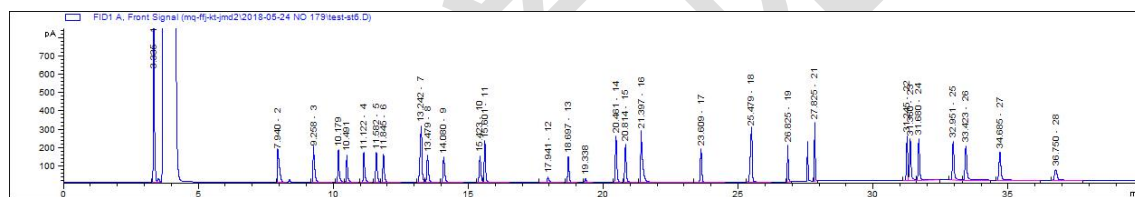


图 1 甲酸等 28 种组分标准溶液参考色谱图

(1. 甲酸, 2. 氯己定, 3. 丙酸, 4. 三氯叔丁醇, 5. 苯甲酸甲酯, 6. 苯甲酸异丙酯, 7. 苯甲酸乙酯, 8. 苯甲酸丙酯, 9. 苯甲酸异丁酯, 10. 苯甲酸丁酯, 11. 苯甲醇, 12. 甲基氯异噻唑啉酮, 13. 苯氧异丙醇, 14. 山梨酸, 15. 甲基异噻唑啉酮, 16. 脱氢乙酸, 17. 邻伞花烃-5-醇, 18. 十一烯酸, 19. 对氯间甲酚, 20. 氯二甲酚, 21. 邻苯基苯酚, 22. 4-羟基苯甲酸异丙酯, 23. 4-羟基苯甲酸甲酯, 24. 4-羟基苯甲酸乙酯, 25. 4-羟基苯甲酸丙酯, 26. 4-羟基苯甲酸异丁酯, 27. 4-羟基苯甲酸丁酯, 28. 4-羟基苯甲酸戊酯)

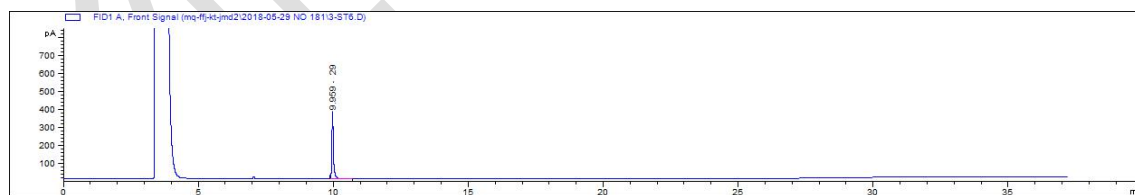


图 2 7-乙基双环噁唑啉标准溶液参考色谱图

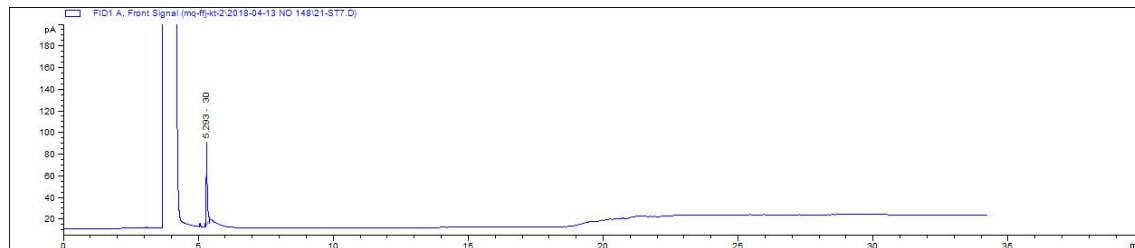


图 3 二甲基噁唑烷标准溶液参考色谱图

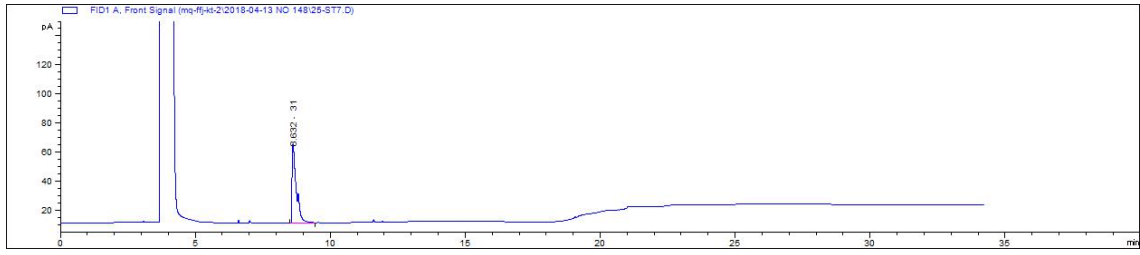


图 4 戊二醛标准溶液参考色谱图

征求意见稿

化妆品中防腐剂检测方法起草说明

为加强化妆品监督管理，进一步提高化妆品产品安全性，受国家药品监督管理局委托，中国食品药品检定研究院组织开展了“化妆品中防腐剂的检测方法”的修订和验证工作。现就起草工作有关情况说明如下：

一、起草的必要性

为了使化妆品在生产、使用和保存过程中免受致病性和非致病性微生物污染，从而延长保质期和货架期，化妆品生产企业会添加各类防腐剂。研究表明，防腐剂是导致化妆品过敏性和接触性皮炎的第二大原因，仅次于香料，故化妆品中的防腐剂用量必须以安全性为前提。因此尽快制定高效快速的化妆品中防腐剂的标准检验方法，尤其是建立常见防腐剂的高通量的检测方法，对于确保化妆品的质量，达到有效监管从而更好的维护消费者的权益具有重要的意义。

《化妆品安全技术规范》（2015年版）收录了51项限用防腐剂，11个检测标准，涵盖19项24种组分的测定。现有标准均为色谱法。近年来，标签标识比对工作已经成为我国化妆品日常监督的常规工作。在监管中发现我国化妆品中存在防腐剂实际检出成分与标示成分不符的问题。随着欧盟等国对防腐剂的要求日趋严格，现有色谱法的检出浓度难以满足定量的需求，比如，甲基异噻唑啉酮。综上，亟需完善化妆品中防腐剂的检测方法。

本课题将以2015年版《化妆品安全技术规范》中收录的所有防腐剂为研究对象，扩充检验范围，满足配方中标示成分实际检测的需求，可切实有效监督市售化妆品中防腐剂的实际情况。

二、起草原则

本检测方法兼具先进性与可行性，条理清晰，可操作性强的特点，尽量采用目前化妆品检测实验室普遍具备的先进的分析技术，选择准确、可行、便于实际操作的分析条件，保证检测方法的可操作性和重现性。

三、起草过程

起草过程以《化妆品安全技术规范》（2015年版）为基础，通过大量市售产品配方查阅以及以往的检验工作经验与实践，于2015年开展了化妆品中防腐剂的研究方法起草，于2017年至2018年建立了化妆品中防腐剂的检测方法，2018年7月向三家验证单位寄送了本方法的验证技术材料，验证所需的标准品及样品，于2018年8-10月陆续收到验证报告，并对验证报告进行了总结和分析，进一步完善了检测方法。2019年5月中国食品药品检定研

究院组织召开了专家评审论证会，会后根据专家意见对本方法进行了修订。

四、重点说明的问题

(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》(2015年版)的理化检验方法的体例，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。

(二) 关于检测方法的建立和验证。我国《化妆品安全技术规范》(2015年版)规定了51项可用于化妆品中的防腐剂，刊载检验方法11项，检测化合物的范围不能满足化妆品成分分析和监督的需要。本课题以我国《化妆品安全技术规范》(2015年版)中51项限用防腐剂名单为基础，选用通用的高效液相色谱和气相色谱进行研究。对规范中51项防腐剂逐项进行色谱行为的研究，综合考虑不同化合物的结构性质差异、使用限量差异、响应、溶液稳定性和线性范围等因素，分别建立了高效液相法和气相色谱法，涵盖42项59种组分。经3家单位验证，建立的方法扩充了检测范围，灵敏度较好，满足化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范相关技术要求，适用于不同基质化妆品中常用防腐剂的定性定量测定。

五、起草依据及文献

- [1] 《化妆品安全技术规范》(2015年版)
- [2] 化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范
- [3] 赵同刚.化妆品法制化管理与研究[M].人民卫生出版社,2012
- [4]冯士清,赵华.从使用频率看化妆品防腐剂走势(待续)[J].日用化学品科学,2006,29(11):30-33
- [5]冯士清,赵华.从使用频率看化妆品防腐剂走势(续前)[J].日用化学品科学,2006,29(12):32-35
- [6]杨艳伟,刘思然,罗嵩.化妆品中防腐剂使用情况调查[J].环境卫生学杂志,2012,2(2):56-59
- [7]王友生,朱昱燕,董银卯.化妆品用防腐剂的研究现状及发展趋势[J].日用化学品科学,2007,30(12):15-18
- [8]庄晓梅,赵冬梅,韩淑琴.化妆品防腐剂及其检测技术研究进展[J].日用化学品科学,2011,11(34):38-42
- [9]朱姜,张鹏,周元元,张林.高效液相色谱法同时测定化妆品中防腐杀菌剂和防晒剂[J].日用化学工业,2017,47(3):178-180
- [10]李明,杨涛,张煌涛,靳智.高效液相色谱法同时测定化妆品中11种防腐剂[J].光谱实验室,2009,26(6):1633-1637.

- [11]冯靓,应英,谭莹.高效液相色谱法同时测定化妆品中 12 种防腐剂[J].中国卫生检验杂志,2010(9):2171-2173.
- [12]侯逸众,黄方取,严继东.高效液相色谱法测定化妆品中 7 种防腐剂[J].中国卫生检验杂志,2011(4):832-833.
- [13]符策奕,梁颖,许文佳,陈朝曼.液相色谱串联质谱法同时测定6 类不同剂型化妆品中10 种防腐剂[J].药物分析杂志,2016,36(8):1456-1464.
- [14]陈柯星,郑申西,刘桥等.气相色谱法同时测定调味品中 7 中防腐剂[J].中国卫生检验杂志,2008,18(7):1310-1312.
- [15]陈伟光,刘亚苓,韩青.化妆品中 7 种防腐剂同时测定的气相色谱法[J].环境与健康杂志,2006,23(2):171-173.
- [16]李英,刘志红.化妆品中11 种防腐剂的气相色谱-质谱法测定[J].香料香精化妆品,2003,2:19-20.
- [17]戴京晶,刘奋,梁伟,司徒潮满,张勇,丘汾.气相色谱法分析化妆品中的防腐剂[J].实用预防医学,2005,12(4):738-740.
- [18]田玉平,李杰,吴建军,顾玲玲.GC-MS/MS 分析化妆品中的防腐剂[J].化学世界,2013:279-281
- [19]金红利,林维宣,郭桂媛,徐伟.气相色谱-质谱法测定化妆品中3 种防腐剂[J].日用化学工业,201141:(4)307-309
- [20]李英,刘丽,刘志红.气相色谱-质谱法测定化妆品中多种防腐剂[J].色谱,2003,21(2):170-173
- [21]冷桃花,周瑶,段文锋,李清清.化妆品中防腐剂 7-乙基双环噁唑啉的气相色谱/质谱检测方法的研究[J].香料香精化妆品,2013(04):38-41.
- [22]祖卓红,陈玮.噁唑烷鞣剂的研究概况与展望[J].西部皮革,2014,36(16):31-34.
- [23]陆军.气相色谱法同时测定化妆品中 15 种防腐剂[A].中国香料香精化妆品工业协会.第九届中国化妆品学术研讨会论文集(下)[C].中国香料香精化妆品工业协会:中国香料香精化妆品工业协会,2012:6.
- [24]郭雪.噁唑烷的合成及在油田集输系统中的防腐应用[D].吉林大学,2016.
- [25]刘彦,程辉跃.气相色谱法测定复方托吡卡胺滴眼液中三氯叔丁醇的含量[J].中国处方药,2015,13(06):38-39.
- [26]高海军,范自营,张红云,高敬铭,郭静.气相色谱法同时快速测定食品中丙酸、山梨酸、苯甲

酸及脱氢乙酸[J].粮油食品科技,2017,25(05):47-51.

[27] 田玉平,李杰,吴建军,顾玲玲.GC-MS/MS 分析化妆品中的防腐剂[J].化学世界,2013,54(05):279-281+310+314.

[28] 迪丽努尔·马立克,龙萍,李琛琛,刘虎威.毛细管气相色谱法快速测定化妆品中 4 种对羟基苯甲酸酯防腐剂[J].干旱环境监测,2004(03):129-131+158.

[29] 王长德,姚楚水,袁庆霞,帖金凤,张文福.若干因素对戊二醛含量测定及稳定性影响的试验研究[J].中国消毒学杂志,2006(05):387-389.

[30] 陈幸莺.食品中 12 种防腐剂多通量测定方法的研究[J].食品与机械,2015,31(02):134-139+215.

[31] 尹洪雷,毛树禄,戴金兰,连小彬.气相色谱法测定皮革中的戊二醛含量[J].皮革科学与工程,2012,22(01):56-60.

[32] 赖红梅.气相色谱法同时测定化妆品中苯甲醇、苯甲酸及其盐[J].中国卫生检验杂志,2011,21(08):1894-1897.

[33] 杨艳伟,朱英.戊二醛消毒剂及其分析方法研究进展[J].中国消毒学杂志,2011,28(05):615-617.

[34] 李临生.戊二醛的物理性质及其在水溶液中的存在形式[J].中国皮革,1997(01):30-32.

[35] 李英,刘丽,刘志红.气相色谱-质谱法测定化妆品中多种防腐剂[J].色谱,2003(02):170-173.