

GB/T XXXXX—XXXX

ICS 71. 100. 60

CCS Y41



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

日用香精中十三种限用香料的测定 气 相色谱-质谱法

Determination of 13 restricted fragrance ingredients in fragrance compounds(mixtures) by
gas chromatography-mass spectrometry method

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 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》的规则起草。

本文件由全国香料香精化妆品标准化技术委员会(SAC/TC 257)提出并归口。

本文件起草单位：上海香料研究所、福州海关技术中心

本文件主要起草人：

日用香精中十三种限用香料的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了日用香精中十三种限用香料的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于以一缩二丙二醇、十四酸异丙酯、三乙酸甘油酯为溶剂的日用香精中香茅醇、柠檬醛、香叶醇、肉桂醛、羟基香茅醛、肉桂醇、丁香酚、香豆素、异丁香酚、金合欢醇、 α -己基肉桂醛、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯的测定。

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 22731 日用香精。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

用特戊酸甲酯溶解试样，采用气相色谱-质谱联用仪检测，内标法定量。

5 试剂和材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 5.1 特戊酸甲酯（三甲基乙酸甲酯）：CAS号为598-98-1，纯度 $\geq 99\%$ 。
- 5.2 香茅醇：CAS号为106-22-9，纯度 $\geq 95\%$ 。（注：CAS号：1117-61-9和7540-51-4是香茅醇的光学活性3R（d-）和3S（l-）形式。本文件中未对其进行选择性分析。仅对外消旋形式CAS号：106-22-9进行定量。
- 5.3 柠檬醛：CAS号为5392-40-5，包含2个同分异构体，总纯度不小于96%，顺式-柠檬醛（橙花醛，CAS号：106-26-3）和反式-柠檬醛（香叶醛，CAS号：141-27-5）。
- 5.4 香叶醇：CAS号为106-24-1，纯度 $\geq 98\%$ 。
- 5.5 肉桂醛：CAS号为104-55-2，纯度 $\geq 95\%$ 。（注：有2种可能的异构体（E，Z），在本文件中仅对E异构体（CAS号：104-55-2）进行定量。
- 5.6 羟基香茅醛：CAS号为107-75-5，纯度 $\geq 95\%$ 。
- 5.7 肉桂醇：CAS号为104-54-1，纯度 $\geq 98\%$ 。（注：有2种可能的异构体（E，Z），在本文件中仅对E异构体（CAS号：104-54-1）进行定量。
- 5.8 丁香酚：CAS号为97-53-0，纯度 $\geq 98\%$ 。
- 5.9 香豆素：CAS号为91-64-5，纯度 $\geq 98\%$ 。
- 5.10 异丁香酚：CAS号为97-54-1，纯度 $\geq 98\%$ 。（注：有2种可能的异构体（E，Z））。
- 5.11 金合欢醇：CAS号为4602-84-0，纯度 $\geq 95\%$ 。（注：包含4种可能的异构体，其中（E，E）异构体为（CAS号：106-28-5），（Z，E）异构体为（CAS号：3790-71-4））。
- 5.12 α -己基肉桂醛：CAS号为101-86-0，纯度 $\geq 98\%$ 。

5.13 苯甲酸苄酯：CAS号为120-51-4，纯度 \geq 98%。

5.14 水杨酸苄酯：CAS号为118-58-1，纯度 \geq 98%。

5.15 标准储备液（10.0mg/mL）：各准确称取0.5g（精确至0.0001g）标准物质（5.2~5.14）于50mL的容量瓶中，用特戊酸甲酯（5.1）溶解稀释至刻度。标准储备溶液避光4℃保存，有效期为3个月。

5.16 标准工作液（1.0mg/mL）：移取10mL标准储备溶液（5.15）于100mL容量瓶中，用特戊酸甲酯（5.1）稀释至刻度。标准工作液于4℃保存，有效期为3个月。

5.17 1,4-二溴苯（内标1）CAS号为106-37-6，纯度 \geq 98%。

5.18 4,4'-二溴联苯（内标2）CAS号为92-86-4，纯度 \geq 98%。

5.19 内标储备液（2.0mg/mL）：各准确称取0.1g（精确至0.0001g）内标物质（5.17、5.18）于50mL的容量瓶中，用特戊酸甲酯（5.1）溶解稀释至刻度。标准储备溶液避光4℃保存，有效期为3个月。

5.20 内标工作液（0.2mg/mL）：移取5mL标准储备溶液（5.19）于50mL容量瓶中，用特戊酸甲酯（5.1）稀释至刻度。标准工作液于4℃保存，有效期为3个月。

6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪：配电子轰击源（EI）。

6.2 分析天平：感量为0.0001g。

6.3 涡旋振荡器。

6.4 容量瓶：10mL、50mL。

7 分析步骤

7.1 待测样液

称取1.0g试样（精确至0.0001g）于10mL容量瓶中，加入1mL内标工作液（5.20），加入5mL特戊酸甲酯（5.1），旋涡振荡1min混合溶解，用特戊酸甲酯（5.1）定容，经0.45 μ m有机相滤膜过滤，待GC-MS测定。

7.2 标准曲线溶液的制备

分别移取0.1mL、0.2mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL和5.0mL标准工作液（5.16）于10mL容量瓶中，各加入1mL内标工作液（5.20），用特戊酸甲酯定容，配置得到浓度为0.01mg/mL、0.02mg/mL、0.05mg/mL、0.10mg/mL、0.20mg/mL和0.50mg/mL的标准曲线工作液。

7.3 气相色谱-质谱法测定参考条件

a) 色谱柱：石英毛细管柱（填料为5%苯基二甲基聚硅氧烷），规格：30 m \times 0.25 mm（内径） \times 0.25 μ m，或相当者。

b) 载气：氦气，纯度不小于99.999%，流速：1.0 mL/min。

c) 色谱柱升温程序：起始温度70℃保持4min，以10℃/min的速率升温至120℃，保持2min，以4℃/min的速率升温至150℃，保持5min；以10℃/min的速率升温至270℃，保持13min。

d) 传输线温度：250℃。

e) 进样口温度：280℃。

f) 进样方式：分流进样，分流比：20:1。

g) 进样量：1 μ L。

h) 电子轰击源：70 eV。

i) 离子源温度：230℃。

j) 四级杆温度：150℃。

k) 扫描方式：SIM（附录C），SCAN范围（50~500）amu。

l) 溶剂延迟时间：5min。

7.4 定性判定

待测样品中监测组分先以标准样品的保留时间进行比较定性，用特征选择离子再比较，其定性离子丰度与标准品相比应符合表1的规定，

表1 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	k>50 %	20 %<k≤50 %	10 %<k≤20 %	k≤10 %
允许的相对偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±50 %

7.5 定量测定

按照气相色谱-质谱法测定条件浓度由低到高进样测定，以峰面积比值为纵坐标-浓度比值为横坐标作图，得到标准曲线回归方程和相关系数。含十三种香料标准物色谱图参见附录A中的图A.1。以色谱峰面积定量，用内标法计算。待测样液中十三种香料的响应值应在标准曲线的线性范围内，超出线性范围则应稀释后再进样分析。特征选择离子见附录B。其中香茅醇、柠檬醛、香叶醇、肉桂醛、羟基香茅醛、肉桂醇、丁香酚、异丁香酚、香豆素用内标1（5.17）定量，金合欢醇、 α -己基肉桂醛、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯用内标2（5.18）定量。

7.6 空白试验

除不称取样品外，均按照上述测定条件和步骤进行。

8 结果计算

试样中待测香料物质量按标准曲线或公式（1）计算。

$$X_i = \frac{\rho \times V \times D \times 1000}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

X_i —— 试样中被测香料的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ —— 从标准曲线中得到的各组分的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V —— 定容体积，单位为毫升（mL）；

D —— 稀释倍数；

m —— 试样质量，单位为克（g）。

计算结果保留两位小数，计算结果需扣除空白值。

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%。

10 方法检出限和定量限

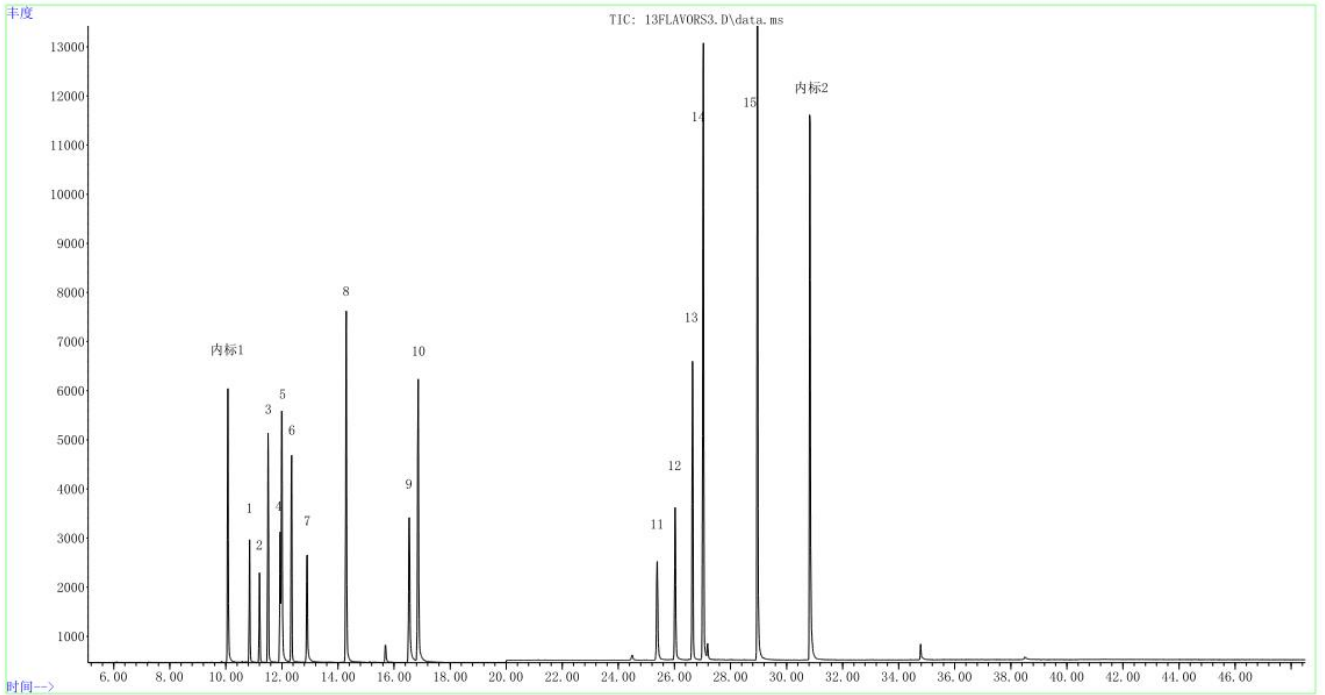
本标准的方法检出限和定量限：十三种香料的检出限为3mg/kg，定量限为10mg/kg。

附录 A

(资料性)

测定十三种限用香料标准物质典型色谱图

气相色谱-质谱法测定含十三种限用香料的选择离子色谱图见图A.1。



标引序号说明

- | | |
|-----------|----------------------|
| 1 — 香茅醇 | 10 — 异丁香酚 |
| 2 — 橙花醛 | 11 — 反式-金合欢醇 |
| 3 — 香叶醇 | 12 — 顺式-金合欢醇 |
| 4 — 香叶醛 | 13 — α -己基肉桂醛 |
| 5 — 肉桂醛 | 14 — 苯甲酸苄酯 |
| 6 — 羟基香茅醛 | 15 — 水杨酸苄酯 |
| 7 — 肉桂醇 | 内标1 — 1,4-二溴苯 (内标) |
| 8 — 丁香酚 | 内标2 — 4,4'-二溴联苯 (内标) |
| 9 — 香豆素 | |

注：1[#]至10[#]峰量用内标1定量，11[#]至15[#]峰量用内标2定量。

图A.1：非极性柱HP-5MS，标准物质总离子流色谱图。

附录 B

(资料性)

标准物质特征选择离子

序号	香料名称	分子式	CAS	特征选择离子
1	香茅醇(Citronellol)	C ₁₀ H ₂₀ O	106-22-9	69*、81、95
2	柠檬(橙花)醛(cis-citral)	C ₁₀ H ₁₆ O	106-26-3	69*、119、84
3	香叶醇(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	69*、93、123
4	柠檬(香叶)醛(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₆ O	141-27-5	69*、84、152
5	肉桂醛(Cinnamaldehyde)	C ₉ H ₈ O	104-55-2	131*、103、132
6	羟基香茅醛 (Hydroxycitronellal)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	107-75-5	59*、71、95
7	肉桂醇(Cinnamyl alcohol)	C ₉ H ₁₀ O	104-54-1	92*、115、78
8	丁香酚(Eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	164*、149、103
9	香豆素(Coumarin)	C ₉ H ₆ O ₂	91-64-5	118*、146、89
10	异丁香酚(Isoeugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-54-1	164*、149、131
11	反式-金合欢醇((E,E)- Farnesol)	C ₁₅ H ₂₆ O	106-28-5	69*、81、93
12	顺式-金合欢醇((Z,E)- Farnesol)	C ₁₅ H ₂₆ O	3790-71-4	69*、81、93
13	α-己基肉桂醛(alpha- Hexylcinnamaldehyde)	C ₁₅ H ₂₀ O	101-86-0	129*、216、215
14	苯甲酸苄酯(Benzyl benzoate)	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	120-51-4	105*、212、194
15	水杨酸苄酯(Benzyl salicylate)	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	118-58-1	91*、228、65
16	1,4-二溴苯(内标1) (1,4-Dibromobenzene)	C ₆ H ₄ Br ₂	106-37-6	236*、234、155
17	4,4'-二溴联苯(内标) (4,4'-Dibromobiphenyl)	C ₁₂ H ₈ Br ₂	92-86-4	312*、310、314

注：* 为定量离子。

附录 C
(资料性)

标准物质扫描方式特征选择离子 (SIM)

序号	香料名称	分子式	CAS	t/min	选择特征离子
1	香茅醇(Citronellol)	C ₁₀ H ₂₀ O	106-22-9	10.98	5分钟 59、69、84、 92、93、103、 109、118、 131、164、 236*
2	柠檬(橙花)醛(cis-citral)	C ₁₀ H ₁₆ O	106-26-3	11.35	
3	香叶醇(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	11.65	
4	柠檬(香叶)醛(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₆ O	141-27-5	12.01	
5	肉桂醛(Cinnamaldehyde)	C ₉ H ₈ O	104-55-2	12.13	
6	羟基香茅醛(Hydroxycitronellal)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	107-75-5	12.48	
7	肉桂醇(Cinnamyl alcohol)	C ₉ H ₁₀ O	104-54-1	13.02	
8	丁香酚(Eugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	14.44	
9	香豆素(Coumarin)	C ₉ H ₆ O ₂	91-64-5	16.69	
10	异丁香酚(Isoeugenol)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-54-1	17.01	
11	反式-金合欢醇((E,E)-Farnesol)	C ₁₅ H ₂₆ O	106-28-5	25.57	20分钟 69、79、91、 93、105、 115、129、 136、212、 228、312*
12	顺式-金合欢醇((Z,E)-Farnesol)	C ₁₅ H ₂₆ O	3790-71-4	26.19	
13	α-己基肉桂醛(alpha-Hexylcinnamaldehyde)	C ₁₅ H ₂₀ O	101-86-0	26.80	
14	苯甲酸苄酯(Benzyl benzoate)	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	120-51-4	27.17	
15	水杨酸苄酯(Benzyl salicylate)	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	118-58-1	29.07	
16	1,4-二溴苯(内标1) (1,4-Dibromobenzene)	C ₆ H ₄ Br ₂	106-37-6	10.21	236*
17	4,4'-二溴联苯(内标) (4,4'-Dibromobiphenyl)	C ₁₂ H ₈ Br ₂	92-86-4	30.90	312*

注：* 为内标离子。