

国家标准《口腔清洁护理用品 牙膏中丙烯酰胺的测定 高效液相色谱串联质谱法》征求意见稿编制说明

一、工作简况

1. 任务来源

本标准根据国标委发[2021]41号《国家标准化委员会关于下达2021年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》立项，项目名称《牙膏中丙烯酰胺的测定 高效液相色谱串联质谱法》，项目编号为20214624-T-607。主要起草单位：苏州世谱检测技术有限公司、苏州质量检测科学研究院、广州质量检测研究院等。项目周期24个月，计划应完成时间2023年12月31日。

2. 制定背景

口腔清洁护理用品产业蓬勃发展，牙膏等产品已成为人们每天使用的日用产品，其质量安全性问题的关注度日益提高。监控口腔清洁护理用品牙膏的质量安全具有重要意义。

丙烯酰胺是生产聚丙烯酰胺的单体原料，是世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物之一，可通过消化道、呼吸道、皮肤黏膜等多种途径进入体内。在牙膏产品中，经常使用聚丙烯酰胺为粘结剂，增大牙膏的粘度。由于生产工艺问题，聚丙烯酰胺中不可避免的会出现丙烯酰胺单体残留。针对丙烯酰胺的毒害性和在牙膏中客观存在性，我国 GB 22115-2008 《牙膏用原料规范》规定聚丙烯酰胺为限用物质，且丙烯酰胺单体残留量不得超过 0.5 mg/kg。但迄今为止，牙膏中未有丙烯酰胺的检测方法，尚处于空白阶段。因此，制订牙膏中丙烯酰胺的检测方法标准，有助于填补国内相关领域检测标准的空白，健全口腔清洁护理牙膏用品中禁限用原料检测标准体系，为政府部门对国内口腔清洁护理用品牙膏生产、销售市场的监管提供技术支撑，有效打击不法企业，规范市场良性竞争，提高我国口腔清洁护理用品质量水平，切实保障消费者的健康安全和权益。

目前对于牙膏中丙烯酰胺的测定还缺乏统一的国家检测方法标准，也无相关文献报道。因此研究相关的检测技术是十分有必要的。本标准采用高效液相色谱串联质谱技术，建立牙膏中丙烯酰胺含量的高效液相色谱串联质谱法，为生产企业提供质量监控方法，主管部门加强对口腔清洁护理用品的监管提供必要的技术支持。

3. 主要工作过程

起草阶段：2022年1月，根据国标委发[2021]41号下达的国家标准制修订计划任务的通知，项目承担单位组建了标准编制工作小组，查询、收集和认真研究国内外标准及相关资料，并结合实验室的条件、牙膏基质特性和方法技术特点，初步设计实验方案。进行实验研究工作，优化确定仪器检测条件，优化确定产品的提取、净化条件，考察和论证方法的灵敏度、准确性、线性范围和适用性，并组织单位进行方法验证；于2023年9月10日完成并提交标准征求意见稿和编制说明。

征求意见阶段：***。

4. 主要参加单位和工作组成员等

本标准由苏州世谱检测技术有限公司、苏州质量检测科学研究院、广州质量监督检测研究院等负责联合起草。

本标准主要起草人：***、***、***、***等。

二、标准编制原则和主要内容

2.1. 标准编制原则

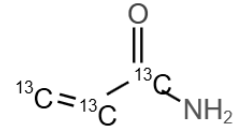
本标准的编制原则是既参考国外的最新方法技术，又考虑国内现有检测机构的检测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。遵循GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的编写规则，并参考了国家食品药品监督管理总局发布的《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》。

2.2. 标准物质信息

丙烯酰胺标准物质及其同位素内标信息可见表1。

表1 标准物质信息

序号	中文名称	英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
1	丙烯酰胺	Acrylamide	79-06-1	C ₃ H ₅ NO	71.08	

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	化学结构式
2	¹³ C ₃ -丙烯酸酰胺	¹³ C ₃ -Acrylamide	287399-26-2	¹³ C ₃ H ₅ NO	74.09	

2.3. 仪器参数的选择和优化

2.3.1 主要技术路线

称取 1 g (精确至 0.001 g) 试样, 置于 50 mL 具塞离心管中, 准确加入 0.2 mL 内标工作溶液 (1.0 μg/mL), 涡旋混合均匀。准确加入 10 mL 水, 具塞后涡旋混合混匀, 超声 5 min。然后加入 5 mL 正己烷, 涡旋 1 min, 于 4 000 r/min 离心 5 min。取下层水溶液, 经微孔滤膜过滤后待测。

2.3.2 仪器参数的选择与优化

本项目中的丙烯酸酰胺及其内标分子中含有氨基, 在酸性条件下容易加氢形成 [M+H]⁺ 分子离子峰, 更适合在 ESI 正模式下检测。实验中在 ESI⁺ 模式下优化了 MS/MS 采集参数。优化所用的标准溶液浓度为 1.0 mg/L, 进样泵流速 10 μL/min。首先得到丙烯酸酰胺及其内标的 [M+H]⁺ 分子离子峰分别为 m/z 71.9 和 m/z 74.9, 选取该分子离子峰为母离子进行二级质谱分析, 以响应值最大的碎片离子定为定量离子, 次级响应最大的碎片离子定为定性离子, 优化质谱参数。优化后的质谱参数如下:

- a) 离子源: 电喷雾离子源 (ESI);
- b) 扫描方式: 正离子扫描;
- c) 喷雾电压: 5500 V;
- d) 离子源温度: 400°C;
- e) 雾化气压力: 0.345 MPa;
- f) 辅助气压力: 0.414 MPa;
- g) 气帘气压力: 0.138 MPa;
- h) 检测方式: 多反应监测 (MRM);
- i) 去簇电压: 80 V; 碰撞室出口电压: 10 V;
- j) 化合物母离子、子离子及碰撞能量参见表 2。

表 2 丙烯酸酰胺及其内标的质谱参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)
丙烯酰胺	71.9	55.0 ^a , 44.1	16, 26
¹³ C ₃ -丙烯酰胺	74.9	58.0	16
^a 定量离子			

2.3.2 色谱柱的选择

鉴于C₁₈色谱柱通用性好，价格较低，用户容易获得。实验首先考察了Waters 超高效C₁₈色谱柱（1.7 μm，100 mm×2.1 mm）对丙烯酰胺的分离情况。结果发现丙烯酰胺在超高效色谱柱上存在一定的保留（保留时间1.6 min），且峰形尖锐，满足丙烯酰胺检测需求。使用其他品牌（如安捷伦、迪马、Shim-pack等）的C₁₈色谱柱，同样能达到分离要求。

2.3.3 流动相的选择

流动相是影响分离效果的一个重要因素。在实验中，流动相的选择和优化是确定色谱分析的主要工作。所选用的流动相应具有以下特点：

- 1) 纯度高、化学稳定性好，不与固定相和样品组分发生化学反应；
- 2) 粘度要小，防止柱压过高；
- 3) 对待测样品具有合适的极性和选择性。

本标准中的丙烯酰胺种含有酰胺基，在常规反向色谱柱上存在保留，因此选择反相高效液相色谱中经常使用的流动相体系（乙腈/水、甲醇/水体系）进行分离。为增加ESI正模式下化合物响应，水相流动相中加入0.1%甲酸。实验中比较了上述两种流动相组合（甲醇-0.1%甲酸水、乙腈-0.1%甲酸水）对丙烯酰胺的峰形和响应值的影响。图1和图2的结果表明，两种流动相下，丙烯酰胺均存在一定的保留，但使用甲醇为有机相时，半峰宽较宽，且基线较高；使用乙腈为有机相流动相时，保留时间比甲醇为流动相时略有提前，但色谱峰峰形尖锐，更能满足检测要求。进一步结合乙腈/水体系的粘度较甲醇/水低，实验最终选择乙腈和0.1%甲酸水体系作为流动相。

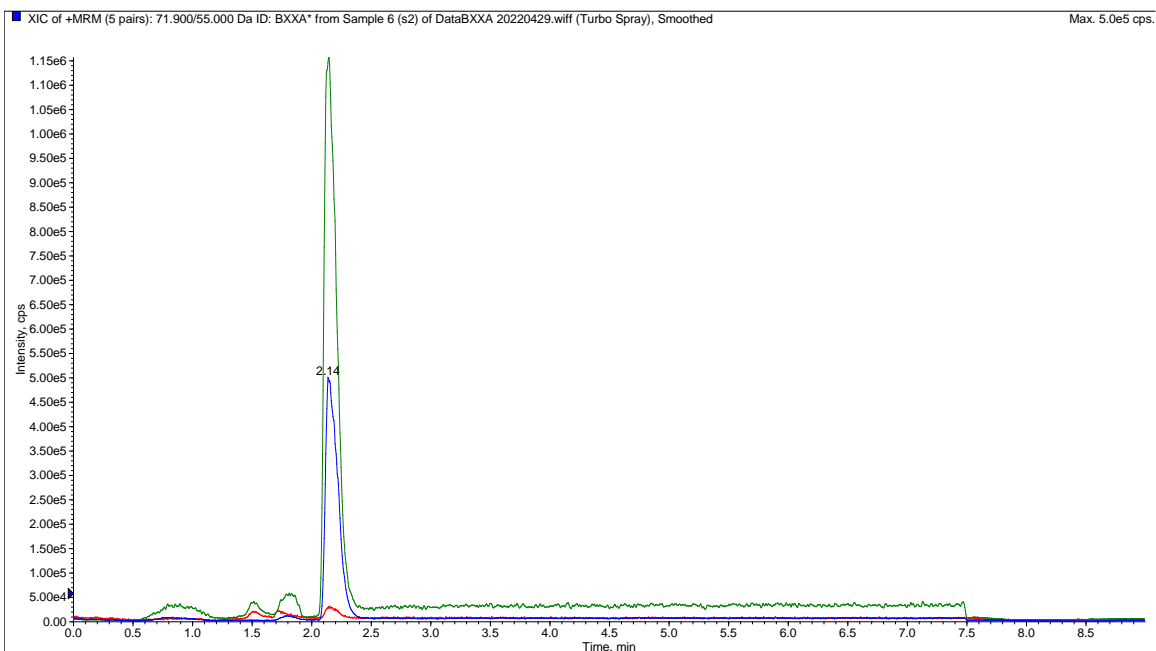


图 1 甲醇-0.1%甲酸水为流动相时色谱图

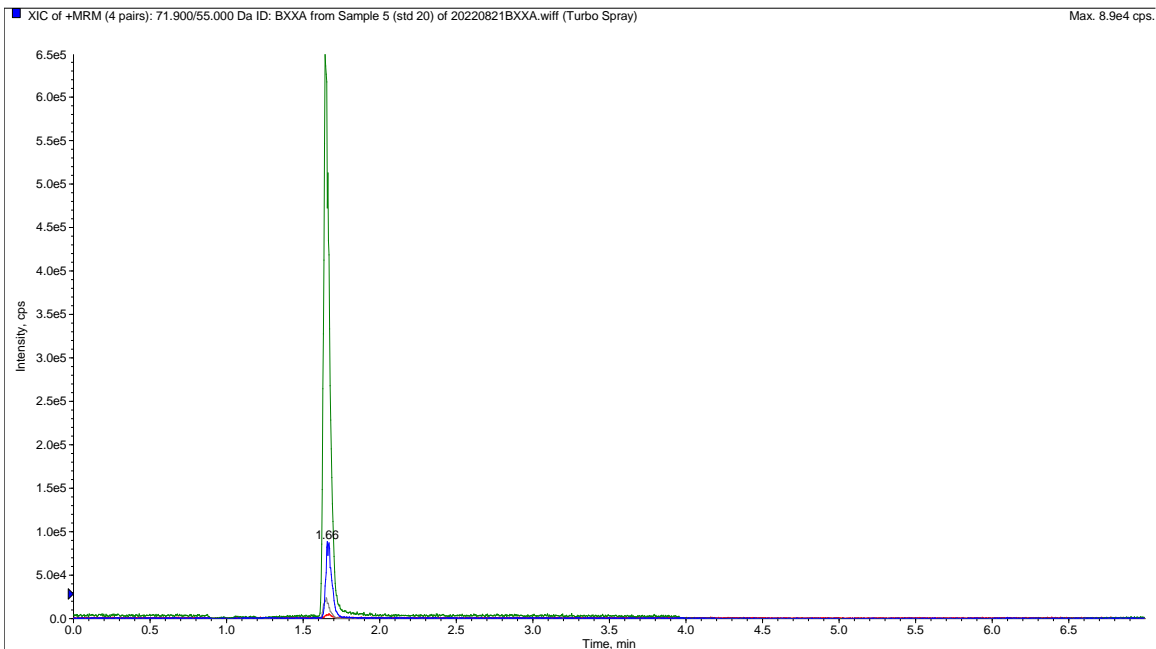


图 2 乙腈-0.1%甲酸水为流动相时色谱图

综上，最终确定的高效液相色谱参数如下，在优化的仪器条件下，丙烯酰胺及其内标的提取离子色谱图如图 3 所示。

- a) 色谱柱：C18 色谱柱，1.7 μm ，100 mm \times 2.1 mm，或性能相当者；
- b) 流动相：乙腈和 0.1% 甲酸溶液，梯度洗脱程序见表 2；

- c) 流动相流速：0.3 mL/min;
- d) 柱温：30°C;
- e) 进样量：5 μ L。

表 2 流动相梯度洗脱条件

时间 (min)	乙腈 (%)	0.1%甲酸溶液 (%)
0	5	95
2.0	5	95
3.0	80	20
5.0	80	20
5.1	5	95
7.0	5	95

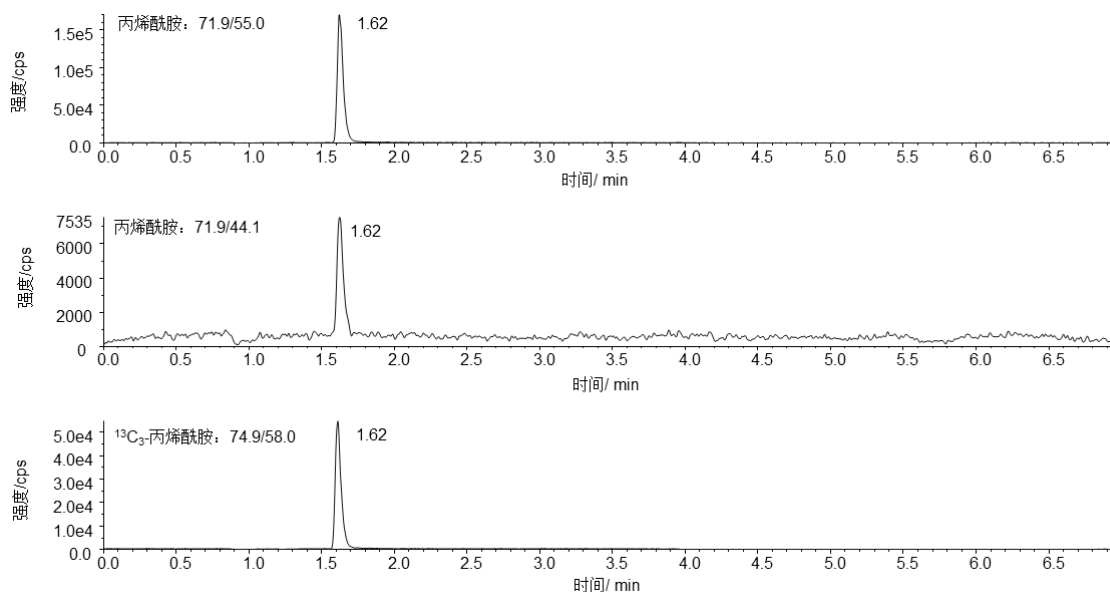


图 3 丙烯酰胺及其内标的提取离子色谱图

2.3.3 前处理条件的选择与优化

2.3.3.1 前处理条件

由于口腔清洁护理用品牙膏多以膏状存在，且原料复杂包括摩擦剂、洁净剂、润湿剂、胶粘剂、防腐剂、芳香剂、甜味剂、着色剂等，为尽量减少操作步骤和获得尽可能高的提取效率，实验首先选取牙膏采用混合有机溶剂直接超声提取。由于丙烯酰胺在乙腈、甲醇等有机溶剂中溶解性良好，在水中溶解度也很好，实验对比了水和不同比例的混合溶剂的提取效果。选取 3 个空白牙膏基质加标，均加入 0.2

mg/kg 的丙烯酰胺，制得加标样品，然后使用不同溶剂进行提取，提取效果和回收率结果见图 4 和表 3。单从回收率来看，不同比例的溶剂均可以良好的提取，样品加标回收率在 80% 以上，均满足方法提取回收率要求；但从样品提取时的分散性上来看，纯乙腈提取时，样品容易团缩，不能很好地分散，随着水的比例增加，乙腈水溶液逐渐实现良好的分散，纯水、纯甲醇和不同比例的甲醇水溶液均可对样品进行很好的分散。考虑到检测成本，本方法中选择水进行提取。

表 3 不同比例混合溶剂对牙膏中丙烯酰胺的提取效果

样品	丙烯酰胺平均提取率 (%)								
	水	25% 乙腈	25% 甲醇	50% 乙腈	50% 甲醇	75% 乙腈	75% 甲醇	乙腈	甲醇
样品 1	88.3	87.8	92.7	91.4	94.9	89.1	89.1	90.9	86.1
样品 2	94.1	88.6	89.5	86.0	91.4	92.6	89.4	90.0	91.9
样品 3	91.5	89.0	86.7	89.6	84.0	86.0	95.5	88.3	88.1

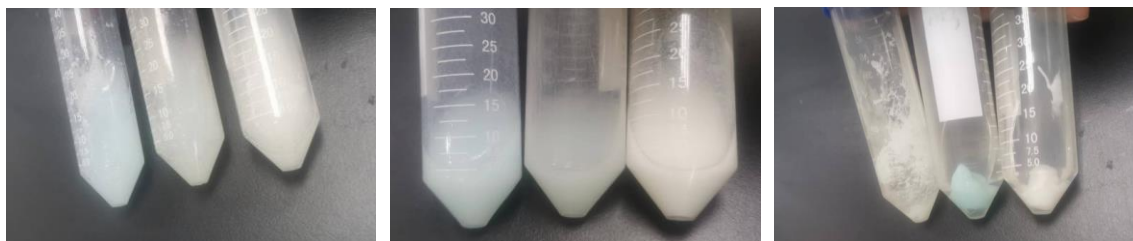


图 4 不同溶剂提取时，样品分散图片（左：水，中：甲醇，右：乙腈）

2.3.3.2 超声提取时间的设置

本实验考察了超声时间对提取率的影响，通过加标浓度为 0.2 mg/kg 的牙膏样品，分别考察超声功率为 250 W，超声 0、5、10、15 和 20 min 对提取率的影响，平行测定 2 次，计算平均提取效率。试验结果如表 4 所示，超声 5 min 之后，回收率未有明显变化，表明超声 5 min 已提取充分，因此，本实验选择超声 5 min。

表 4 不同超声时间对牙膏中的丙烯酰胺的提取效果

样品	平均提取率 (%)				
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min
样品 1	75.4	89.5	93.5	91.4	92.5
样品 2	80.3	84.6	92.2	96.0	86.8
样品 3	69.7	87.2	95.5	91.8	84.1

2.3.3.3 净化条件选择

丙烯酰胺分子量小，在牙膏样品中残留限量不超过0.5 mg/kg，由于牙膏中同时含有许多表面活性剂、防腐剂、甜味剂等成分，基质复杂，若提取后直接上机，会对目标化合物的检测产生严重干扰，因此需要对提取液净化后再上机分析。目前牙膏常用净化方法有正己烷去除脂溶性杂质及固相萃取小柱净化等。实验考察了这两种净化方式，结果表明，选取固相萃取小柱净化，目标化合物回收率虽然在70% ~ 90%之间（经内标校正后），但是由于提取液中存在表面活性剂和发泡剂，导致固相萃取柱经常堵塞，操作十分不便；采用正己烷净化时，直接利用正己烷与水不互溶的性质，丙烯酰胺回收率可达到80%以上（经内标校正后），满足检测需求。从节约成本和操作方便的角度考虑，本方法选择正己烷液液萃取净化。

2.3.4 最终确定的样品前处理条件

称取1 g（精确至 0.001 g）试样，置于50 mL 具塞离心管中，准确加入0.2 mL 内标工作溶液（1.0 μg/mL），涡旋混合均匀。准确加入10 mL水，具塞后涡旋混合均匀，超声5 min。然后加入5 mL正己烷，涡旋1 min，于4 000 r/min离心5 min。取下层水溶液，经微孔滤膜过滤后待测。

2.3.5 标准溶液稳定性

将配置好的 1000 μg/mL 的丙烯酰胺标准贮备液和 500 μg/mL 的 ¹³C₃-丙烯酰胺内标储备液，在 2 °C ~ 8 °C 条件下放置 12 个月，每隔 2 个月取出标液，分别稀释为 50.0 mg/L 的工作液，将工作液直接进行液相色谱测定，观察出峰峰面积变化，以此评价标准溶液稳定性，测试结果见表 5。液相色谱条件参考 GB/T 29659-2013 中以高效液相色谱检测条件。结果表明在 12 个月内，丙烯酰胺和其内标的峰面积变化的相对标准偏差为 1.4%-2.0%，相对极差为 3.4%-4.8%，说明丙烯酰胺和其内标的储备液在 12 个月内是稳定的。

表 5 丙烯酰胺及其内标放置不同时间的峰面积

化合物 (50 mg/L)	峰面积							相对标准 偏差 (%)	相对极差 (%)
	0月	2月	4月	6月	8月	10月	12月		
丙烯酰胺	86086	85271	87875	89211	88104	89299	85088	2.0	4.8
¹³ C ₃ -丙烯酰胺	83723	84304	83336	86072	86207	84229	83751	1.4	3.4

化合物 (50 mg/L)	峰面积							相对标准 偏差 (%)	相对极差 (%)
	0月	2月	4月	6月	8月	10月	12月		
色谱条件: 色谱柱 AQ-C ₁₈ 柱, 5.0 μm, 150 mm × 4.6 mm; b) 流动相: 甲醇: 水=5: 95; c) 流速: 0.5 mL/min; d) 柱温: 40 °C; e) 进样量: 10 μL; f) 检测波长: 210 nm。									

2.3.6 基质效应考察

基质效应是指样品中除分析物以外的组分会对分析物的分析产生明显的干扰, 影响分析结果的准确性。牙膏的基质复杂, 含有摩擦剂、洁净剂、润湿剂、胶粘剂、防腐剂、芳香剂、甜味剂、着色剂等复杂成分, 仪器中共流出的基质会影响目标物的离子化效率, 产生基质效应。化合物分子越小, 基质效益表现越明显。

基质效应可以用基质标准曲线与纯溶剂标准曲线的斜率的比值进行评估, 计算方法见公式 (1), 用 MF 表示。

$$\text{Matrix factor (MF)} = K_b / K_a \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中, K_a — 纯溶剂标准曲线的斜率;

K_b — 基质校准曲线的斜率。

一般来说, 基质效应 $MF > 1$, 表明分析物存在基质增强效益; $MF < 1$, 表明分析物存在基质抑制效应。在质谱分析检测中, 当基质效应 MF 在 0.8-1.2 之间时, 普遍认为基质效应是在可接受范围内。

实验通过配置溶剂标准曲线和不同牙膏样品的基质标准曲线, 研究了不同牙膏样品中丙烯酰胺的基质效应。结果见表 6。丙烯酰胺在牙膏样品中的基质效应整体在 0.1 ~0.4 之间, 基质抑制效应较强, 这可能是由于丙烯酰胺分子较小, 其电离过程易受样品中的杂质干扰。即为了保证定性定量分析的准确性, 本方法不能采取溶剂标准曲线进行定量, 需采用同位素内标法对基质效应进行校正后进行定量检测。由于 ¹³C 同位素内标的稳定性较好, 本标准采用 ¹³C₃-丙烯酰胺为同位素内标。

表 6 不同牙膏中丙烯酰胺的基质效应

化合物名称	MF					
	牙膏 1	牙膏 2	牙膏 3	牙膏 4	牙膏 5	牙膏 6
丙烯酰胺	0.24	0.36	0.21	0.19	0.25	0.17

2.3.7 线性关系、检出限和定量限

分别吸取适量标准中间液（5.9）0.015 mL、0.025 mL、0.050 mL、0.100 mL、0.250 mL 和 0.500 mL，以及 0.20 mL 内标中间液（5.11），用水稀释至 10 mL，得到系列标准工作溶液（现配现用）。其中，使用水配制丙烯酰胺的质量浓度分别为 0.003、0.005、0.010、0.020、0.050 和 0.100 $\mu\text{g/mL}$ ，内标浓度为 0.020 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准工作溶液，经 HPLC-MS/MS 测定，以目标物定量离子色谱峰的峰面积与内标离子峰面积比值为纵坐标，与其对应的溶液浓度比值为横坐标作图，绘制标准工作曲线。选择空白样品，定量添加混合标准工作溶液，按照试样前处理方法和仪器条件进行测定，以信噪比 $S/N=3$ 确定方法检出限，以信噪比 $S/N=10$ 确定方法定量限。最终方法检出限为 0.01 mg/kg，方法定量限为 0.03 mg/kg。标准曲线相关结果见表 7 和图 5 所示，检出限和定量限加标样品的色谱图见图 6~图 7。

表 7 丙烯酰胺的线性关系

化合物 ($\mu\text{g/mL}$)	峰面积						线性方程	相关系数 (R^2)
	0.003	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100		
丙烯酰胺	11200	17900	36600	70300	171000	336000	$y=48.7x+0.0513$	0.9992
$^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺	67400	69900	65400	68300	66400	68900		
比值	0.166	0.256	0.560	1.029	2.575	4.877		

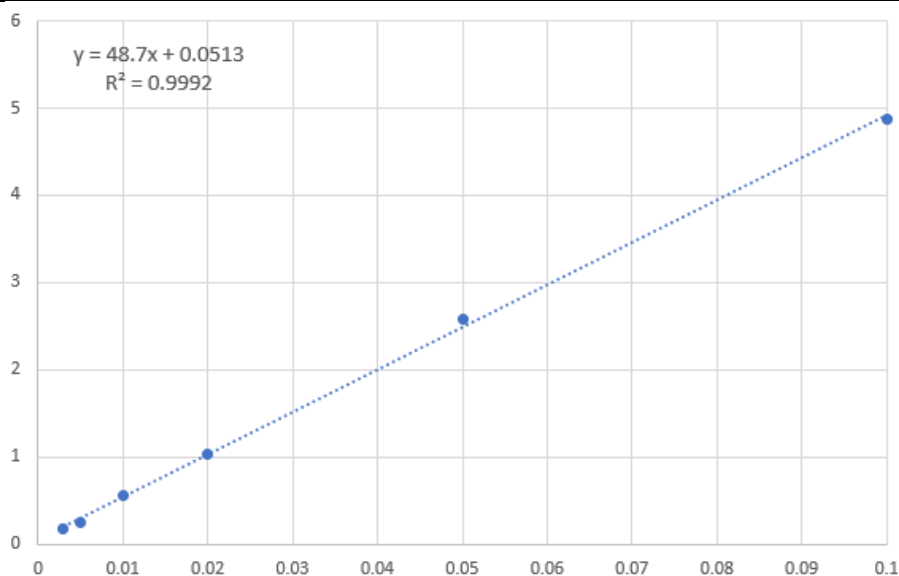


图 5 丙烯酰胺的标准曲线图

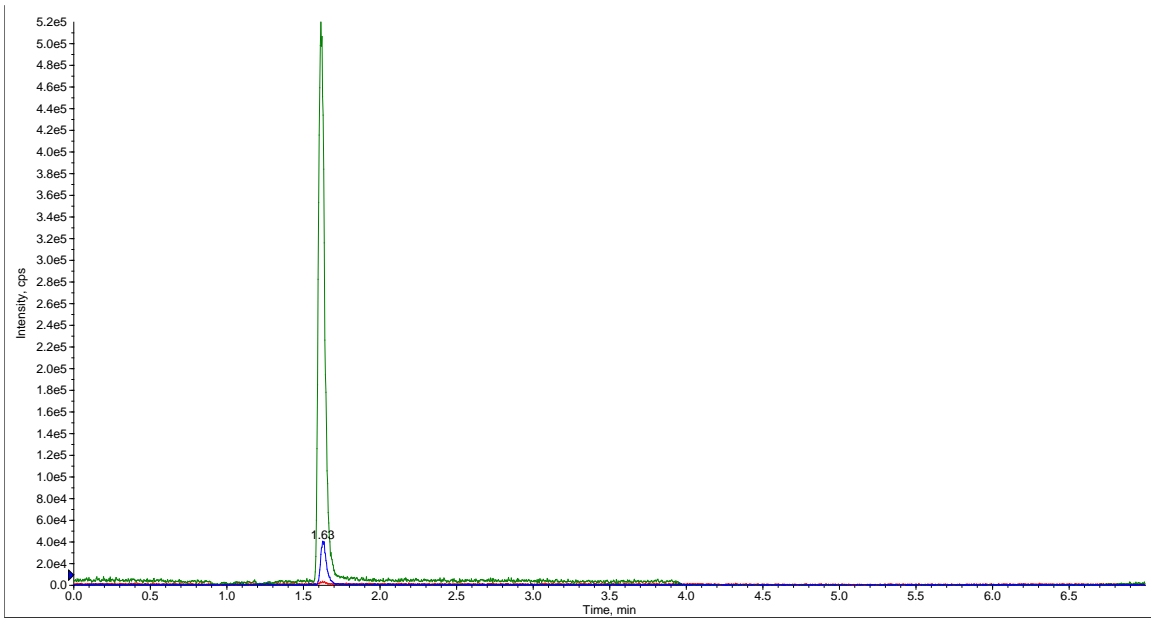


图 6 牙膏样品中检出限加标的色谱图

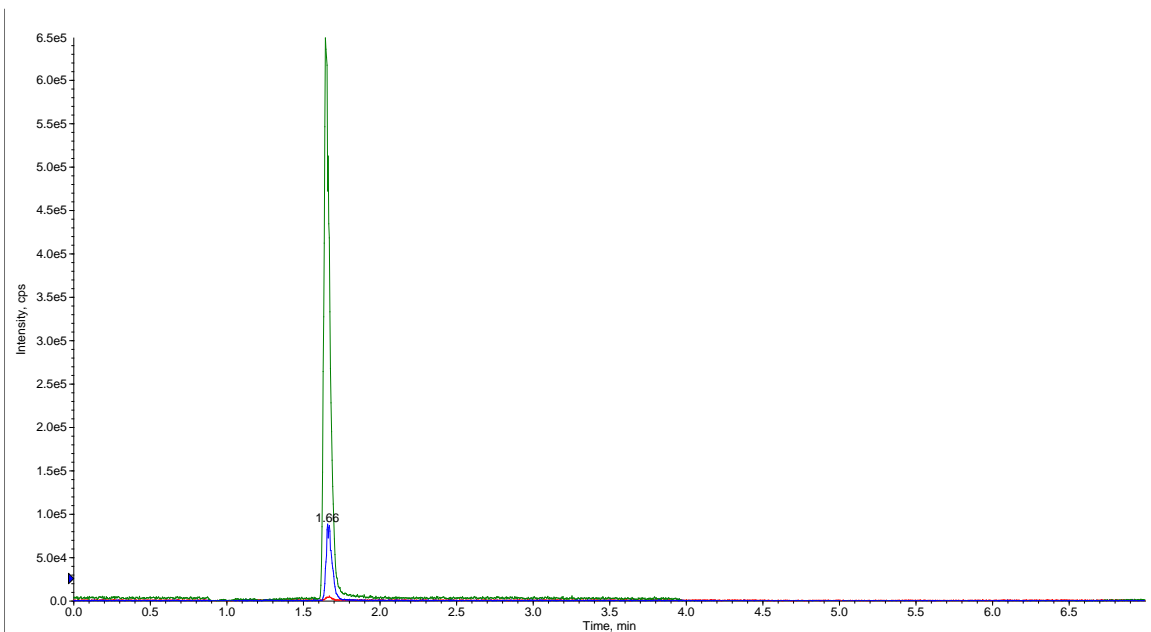


图 7 牙膏样品中定量限加标的色谱图

2.3.8 回收率与精密度

选取 3 个阴性的牙膏样本，按本方法分别进行 4 个添加水平（1 倍方法定量限、2 倍方法定量限、10 倍方法定量限和限量值，即 0.03 mg/kg、0.06 mg/kg、0.30 mg/kg 和 0.50 mg/kg）回收试验，平行测定 6 次，计算回收率和精密度。回收率和相对标准偏差（RSD， $n = 6$ ）见表 8。可见，在添加浓度范围内，丙烯酰胺的平均回收率

在 88.3% ~ 95.6%之间，相对标准偏差（RSD， $n = 6$ ）在 2.7% ~ 5.3%之间；具有良好的回收率和精密度，能够满足日常检测定量分析的要求。

表 8 丙烯酰胺的回收率和精密度 ($n=6$)

样品	添加量 (mg/kg)	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
样品 1	0.03	84.8	90.7	91.2	94.2	95.1	89.1	90.9	4.1
	0.06	98.7	88.3	93.5	93.3	87.9	99.6	93.6	5.3
	0.30	85.5	84.9	92.0	83.8	91.4	91.9	88.3	4.4
	0.50	92.9	86.4	97.4	87.7	97.4	94.6	92.7	5.1
样品 2	1.0	92.2	92.8	97.6	94.5	90.5	90.5	93.0	2.9
	2.0	98.8	88.4	89.4	92.7	97.8	87.9	92.5	5.2
	10.0	87.6	92.0	91.0	89.0	95.2	94.6	91.6	3.3
	30.0	98.6	95.3	94.4	92.2	94.3	98.7	95.6	2.7
样品 3	1.0	88.8	95.9	86.3	97.4	91.5	97.8	93.0	5.2
	2.0	84.0	94.5	84.9	93.3	90.0	85.7	88.7	5.1
	10.0	93.1	87.3	96.6	84.6	93.8	92.1	91.2	4.9
	30.0	87.8	89.7	85.6	90.9	93.6	93.5	90.2	3.5

2.3.9 方法稳定性

2.3.9.1 日内稳定性

选取 2 个阴性牙膏样品，分别添加 2 倍和 10 倍方法定量限水平进行加标回收实验，常温放置 24 h，选取 6 个时间段分别进行测定，计算加标回收率及其相对标准偏差（RSD），结果见表 9。由表 7 可知，在 24 h 之内，丙烯酰胺加标回收率的相对标准偏差在 3.9%~5.6%之间，日内稳定性良好。

表 9 日内稳定性试验结果

样品	加标量 (mg/kg)	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
		放置 0 h	放置 2 h	放置 4 h	放置 8 h	放置 12 h	放置 24 h		
样品 1	0.06	93.7	90.4	84.4	90.6	84.0	94.7	89.6	5.0
	0.30	88.0	98.3	98.4	95.4	95.8	91.6	94.6	4.3
样品 2	0.06	85.6	92.3	90.3	96.1	93.5	91.6	91.6	3.9

样品	加标量 (mg/kg)	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
		放置 0 h	放置 2 h	放置 4 h	放置 8 h	放置 12 h	放置 24 h		
	0.30	83.1	91.7	94.7	90.8	83.1	92.7	89.3	5.6

2.3.9.2 日间稳定性

选取 2 个阴性牙膏样品，分别添加 2 倍和 10 倍方法定量限水平进行加标回收实验，常温放置 3 天，每天分别进行测定，计算加标回收率和极差，结果见表 8。由表 10 可知，在 3 天之内，丙烯酰胺加标回收率的极差在 5.4%~9.1%之间，极差不超过平均值的 10%，日间稳定性良好。

表 10 日间稳定性试验结果

样品	加标量 (mg/kg)	回收率 (%)				平均值 (%)	极差 (%)
		放置 0 天	放置 1 天	放置 2 天	放置 3 天		
样品 1	0.06	94.7	88.2	89.5	96.1	92.1	8.5
	0.30	93.9	85.7	86.3	89.8	88.9	9.1
样品 2	0.06	96.6	91.9	91.1	88.7	92.1	8.6
	0.30	98.1	95.9	93.0	94.3	95.3	5.4

2.4 解决的主要问题

本研究通过优化目标化合物的色谱分析参数，以及对不同类型样品的前处理方法进行摸索，最终建立了一套标准性的检测方法，解决的主要问题包括：

- (1) 确立了高效液相色谱串联质谱仪的检测参数，包括色谱柱、液相色谱条件、流动相、的选择；
- (2) 确定了前处理方法，包括提取溶剂、提取条件的选择；
- (3) 完成了方法学的考察，包括标准溶液稳定性、线性范围、方法检出限和定量限、回收率和精密度、方法稳定性等；
- (4) 完成了方法的适用性试验，对市售的牙膏进行了检测。

2.5、修订标准时应列出与原标准的主要差异和水平对比

该标准属首次起草，无与原标准的主要差异和水平对比。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 验证情况

选取 2 个阴性牙膏样品邀请广东产品质量监督检验研究院、河北省食品检验研究院、南京市产品质量监督检验院、广东省疾病预防控制中心和深圳市计量质量检测研究院 5 家实验室对本标准方法的线性、检出限和定量限、方法回收率和精密度进行验证，方法添加 1 倍、2 倍、10 倍方法定量限和限量水平进行加标回收实验，验证结果见表 11。

表 11 验证结果汇总表

样品	添加值 (mg/kg)	平均回收率/% (n=5)					平均值 (%)	RSD (%)
		单位 1	单位 2	单位 3	单位 4	单位 5		
样品 1	0.03	86.7	90.9	94.9	91.6	84.0	89.6	4.8
	0.06	89.4	82.7	89.1	92.4	97.2	90.1	5.9
	0.30	98.2	88.9	96.1	88.5	97.8	93.9	5.1
	0.50	84.9	94.5	95.8	94.1	87.2	91.3	5.4
样品 2	0.03	99.7	88.3	84.2	83.8	94.5	90.1	7.6
	0.06	91.0	97.1	85.6	94.3	99.1	93.4	5.7
	0.30	86.4	91.3	95.4	84.5	86.9	88.9	5.0
	0.50	83.6	89.4	87.4	99.9	87.3	89.5	6.9

综述报告：5家验证结果表明，丙烯酰胺在0.003 ~ 0.100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性关系良好。目标化合物在方法给出的检出限浓度均可检出，方法给定的检出限合理。不同验证单位测得丙烯酰胺在四水平添加范围内平均回收率在88.9% ~ 93.9%之间，实验室间的精密度为4.8% ~ 7.6%，表明方法具有良好的回收率和精密度。

3.2 市售样品分析

随机抽取市售的 60 份牙膏样品，分别应用本项目建立的方法进行检测，以标准曲线法计算含量。结果发现样品均未检出丙烯酰胺，样品标签中也未显示添加聚丙烯酰胺。部分阴性样品见图 8~图 10。

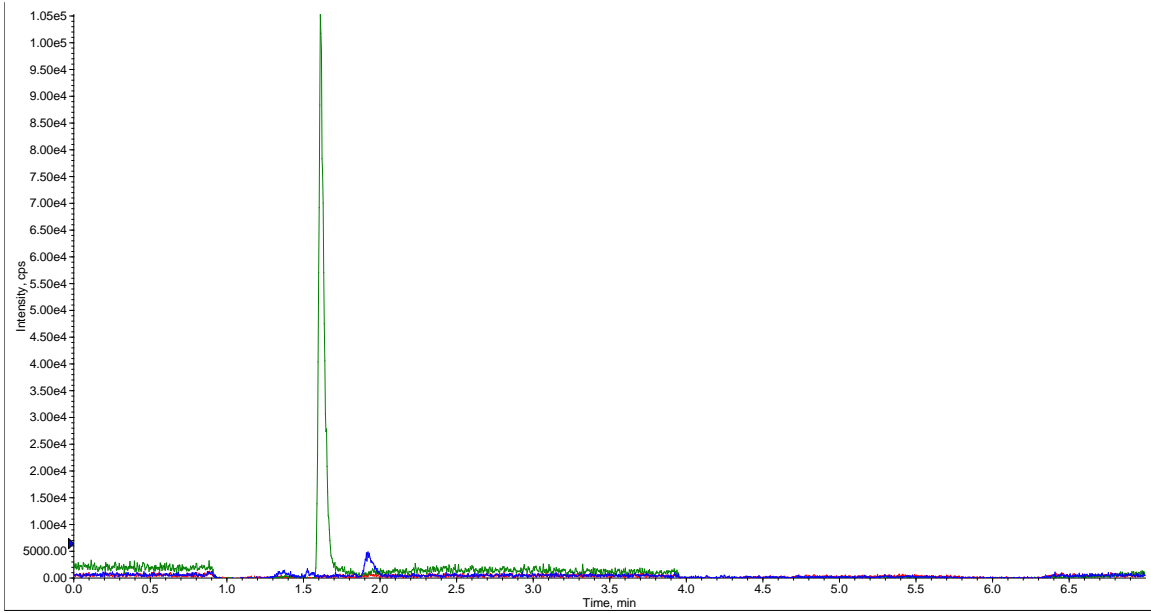


图 8 牙膏样品色谱图 1

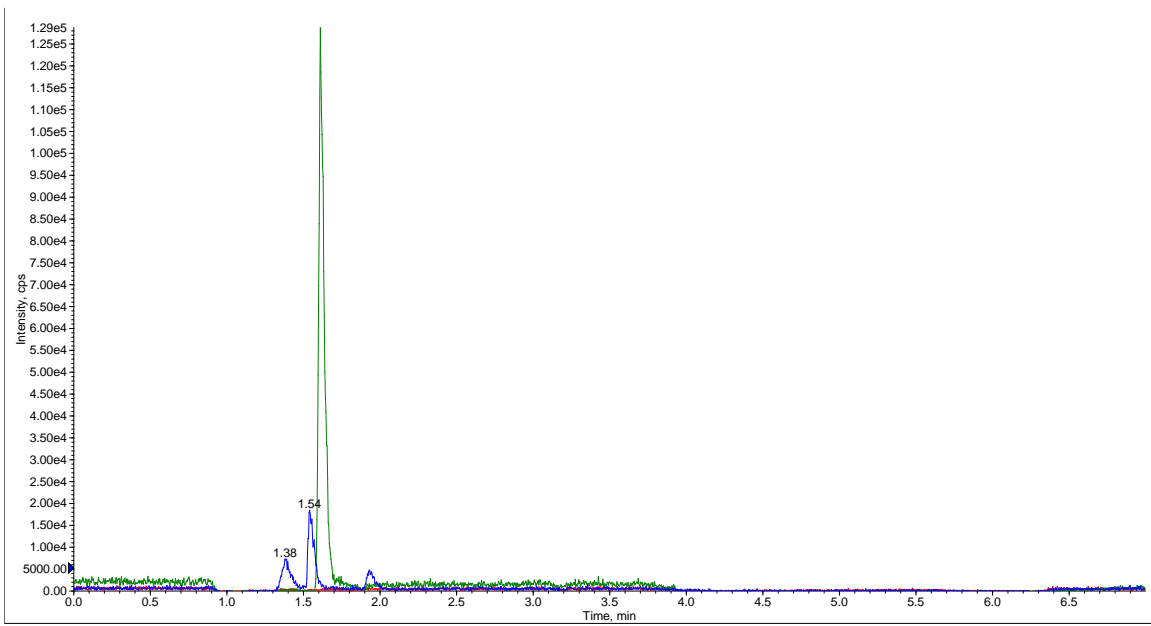


图 9 牙膏样品色谱图 2

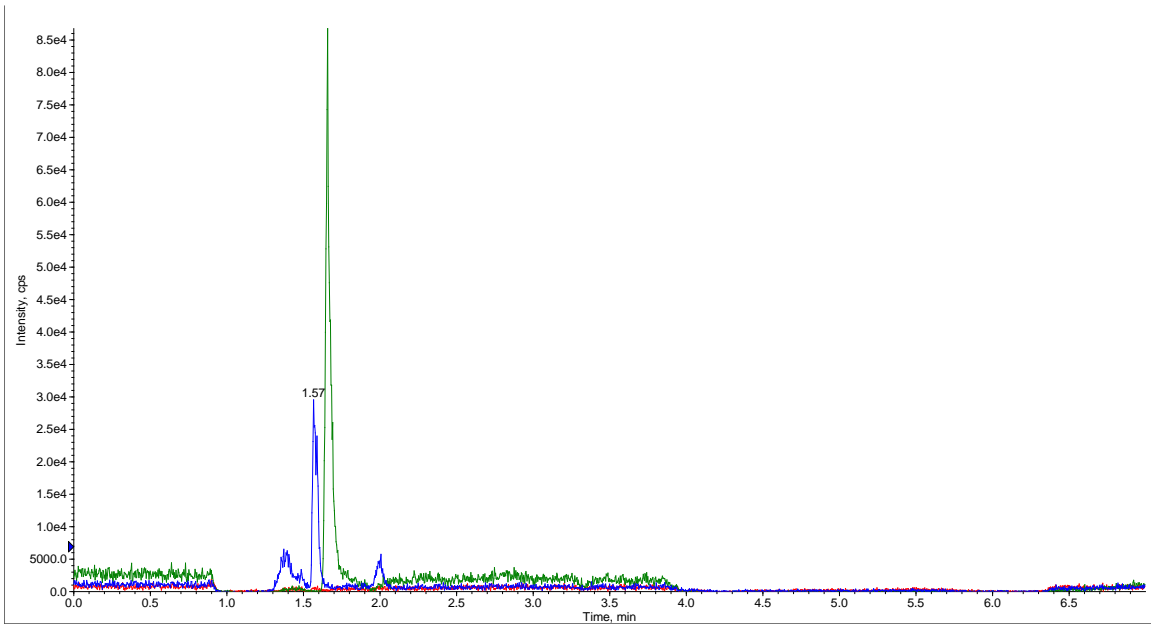


图 10 牙膏样品色谱图 3

3.3.技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

国家标准“牙膏中丙烯酰胺的测定 高效液相色谱串联质谱法”系统的建立了口腔清洁用品中丙烯酰胺的检测方法，补充了 GB 22115-2008《牙膏用料规范》，并协调一致。该标准的发布实施一方面可以提升行政监管部门监管口腔清洁用品质量安全的履职能力，有效的监测口腔清洁用品的安全性，极大的规范贸易市场，保障消费者的健康安全和权益；另一方面可增强检验机构的服务能力，为企业提供相关检测服务，保障相关口腔清洁用品生产企业健康有序发展，具有明显的社会效益，同时也可创造出一定的经济效益。

四、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况

据查证，目前尚无该产品国际标准或国外先进标准。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

据查证，目前尚无相关国际标准或国外先进标准。

六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准技术指标符合我国现行相关法律、法规、规章及相关标准要求。

七、重大分歧意见与处理经过与依据

本标准在制定时对制造商、供应商、市场的流通与销售以及消费者等各方面的权益均作出了分析和考虑。

八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

建议本标准以推荐性国家标准的形式发布。建议本标准于发布日期 6 个月后实施。全国口腔护理用品标准化技术委员会牙膏分技术委员会负责组织该项标准的宣传贯彻工作。该标准属首次起草，无废止现行相关标准的建议。

十、其他应予说明的事项

无。