

---

广东省分析测试协会团体标准

发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定  
高效液相色谱-串联质谱法（征求意见稿）  
编制说明

《发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定  
高效液相色谱-串联质谱法》编制组

2024 年 6 月

# 目 录

一、 本标准制定的背景、目的与意义 .....	1
二、 工作简况 .....	1
2.1 任务来源.....	1
2.2 主要工作过程.....	2
2.2.1 标准初稿的起草.....	2
2.2.2 标准计划立项 .....	2
2.2.3 征求意见稿的起草 .....	2
2.2.4 标准的征求意见.....	3
三、 本标准与国内外标准关系的说明 .....	3
四、 标准编制原则和主要内容 .....	4
4.1 标准编制原则.....	4
4.2 标准主要内容的依据.....	5
4.3 标准的技术路线和主要内容.....	5
4.3.1 主要技术路线 .....	5
4.3.2 主要内容 .....	5
4.4 解决的主要问题.....	24
4.5 修订标准时应列出与原标准的主要差异和水平对比 .....	24
五、 主要试验（或验证）情况分析、综述结论 .....	24
5.1 基本情况.....	24
5.2 机构 A 试验分析.....	24
5.2.1 专属性.....	24
5.2.2 基质效应 .....	27
5.2.3 检测限及定量限.....	27
5.2.4 线性及线性范围 .....	29
5.2.5 回收率和精密度 .....	32
5.2.6 实际样品测定 .....	36
5.3 机构 B 试验分析.....	38
5.3.1 检测限及定量限.....	38

---

5.3.2 线性及线性范围.....	39
5.3.3 回收率和精密度.....	43
5.4 机构 C 试验分析.....	47
5.4.1 检测限及定量限.....	48
5.4.2 线性及线性范围.....	49
5.4.3 回收率和精密度.....	53
5.5 机构 D 试验分析.....	57
5.5.1 检测限及定量限.....	57
5.5.2 线性及线性范围.....	59
5.5.3 回收率和精密度.....	62
六、标准中涉及专利的情况.....	67
七、预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况.....	67
八、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.....	67
九、重大分歧意见的处理经过和依据.....	67
十、标准性质的建议说明.....	67
十一、贯彻标准的要求和措施建议.....	67
十二、废止现行相关标准的建议.....	67
十三、其他应予说明的事项.....	68

---

## 一、本标准制定的背景、目的与意义

我国中草药资源丰富，中医药理论底蕴深厚而历史悠久，随着化妆品市场的不断完善，含药用植物提取物类原料的化妆品迎来了新的机遇和发展。植物提取物作为原料应用于发用化妆品也越来越广泛。植物提取物发挥作用的是其中的功效化学成分，然目前对植物提取物中功效化学成分的鉴定、检测以及质量标准研究相对较少，对化妆品成品中植物提取物的研究更少，缺乏相应的质控方法和标准。化妆品标签上标识的植物提取物多种多样，但实际是否有添加或者添加的量是多少，缺乏数据支撑；标准的缺失也使得政府部门无法监管，因此，开展发用化妆品中添加植物提取物的研究，建立发用化妆品植物提取物的鉴别及含量检测方法及标准势在必行。

该项目着力研究具有护发效果的植物提取物，并选择了 13 种代表性植物提取物，分别为姜提取物、何首乌提取物、侧柏叶提取物、当归提取物、甘草提取物、桑叶提取物、金银花提取物、芍药提取物、丹参提取物、人参提取物、三七提取物、墨旱莲提取物、苦参提取物。每种植物提取物选择具有代表性的 3 个以上特征标识组分作为定性指标，并选择其中一个组分作为定量指标。

本项目所建立的标准，采用高效液相色谱-串联质谱法测定发用化妆品中植物提取物特征标识组分，并建立植物提取物的鉴别及含量测定的方法，为发用化妆品质量控制提供可靠检测方法的同时也保障了化妆品的安全、稳定、有效，对推动化妆品产业高质量发展具有非常重要的意义。另外新政策下的化妆品功效评估，是未来化妆品上市前必备的内容，目前功效评估这项工作价格贵、周期长，企业需付出的成本高，为了避免浪费成本，首先控制好功效物质，再做相应的功效评价，可以保证评价试验通过率高，因此发用化妆品中植物提取物的鉴别及含量测定标准的建立，也将成为企业的需求，为企业节省成本，提高经济效益。

## 二、工作简况

### 2.1 任务来源

广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）承担制定的《发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定 高效液相色谱-串联质谱法》标准，是根据《广东省分析测试协会关于 2022 第一批团体标准立项的公告》（粤测协字〔2022〕16 号），项目批文号为：粤测协字发〔2022〕16 号，项目计划编号为：GAIA/JH20220103，任务书

---

起止时间为：2022 年 12 月至 2023 年 11 月。

## **2.2 主要工作过程**

### **2.2.1 标准初稿的起草**

2022 年 4 月至 2022 年 5 月，标准起草单位查阅了大类文献与资料，了解国内外相关分析方法的研究开展情况、相关质量标准，并在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准的适用范围，且本标准适用于我国大部分检测实验室和相关实验室的仪器设备、技术能力的要求。在上述工作的基础上，标准负责起草单位技术人员采用实际样品，经过研究试验，建立了发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定 高效液相色谱-串联质谱法，并起草了标准文本的初稿。2022 年 5 月，标准起草单位将完成的标准初稿和标准计划项目书提交至广东省分析测试协会。

### **2.2.2 标准计划立项**

在 2022 年 10 月由广东省分析测试协会组织召开的团体标准立项论证会上，该项目顺利通过专家质询，由广东省分析测试协会批准立项。根据《广东省分析测试协会关于 2022 第一批团体标准立项的公告》（粤测协字（2022）16 号），《发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定 高效液相色谱-串联质谱法》计划项目编号为 GAIA/JH20220103，计划完成时间为 2023 年 11 月。

### **2.2.3 征求意见稿的起草**

2022 年 12 月~2023 年 4 月，成立标准编制小组，并制定本标准研究的技术路线。针对具有护发用效果的植物提取物进行研究，并确定 13 种代表性植物提取物。每种植物提取物选定具有代表性的 3 个以上特征标识组分作为定性指标，并选择其中一个组分作为定量指标。

2023 年 5 月至 8 月对方法的技术参数进行了研制，包括前处理方法、色谱条件、质谱条件等参数进行优化，最终确定实验参数。

2023 年 9 月至 12 月确定了高效液相色谱-串联质谱法测定发用化妆品中植物提取物特征标识组分，并建立植物提取物的鉴别及含量测定的测定方法。期间开展了方法学验证，所得标准曲线的线性、精密度以及回收率等均满足定量要求；并组织 3 家有资质检测机构对方法进行验证。

---

2023 年 12 月按标准化工作导则编写标在检验方法和编制说明，并完成《发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定 高效液相色谱-串联质谱法》（征求意见稿）及编制说明。

2024 年 2 月至 6 月，广发征集高校、科研院所、企业单位等相关领域的专家意见，针对专家意见反馈的意见，对征求意见稿进行修改，完成《发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定 高效液相色谱-串联质谱法》（送审稿）及相应的编制说明，并于 2024 年 6 月向广东省分析测试协会提交送审申请。

2024 年 6 月，标准编制组根据广东省分析测试协会团标标准的要求对本标准送审稿进行了修改和完善，并完成团体标准送审稿后于 2024 年 6 月提交给广东省分析测试协会。

#### 2.2.4 标准的征求意见

2024 年 2 月至 6 月，标准编制组对《发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定 高效液相色谱-串联质谱法》团体标准征求意见稿及编制说明进行了意见征求。标准编制组向高校、科研院所、企业单位等相关领域的 16 名专家征求了意见，主要领域涉及分析检测、化妆品、日化等，征求单位包括广州海关技术中心、广州质量监督检测研究院、广州汇标检测技术中心、广东省标准化研究院、广东省药品检验所、广州市药品检验所、广东药科大学、广州市微生物研究所集团股份有限公司、广州科盈化妆品公司、迪爱品牌管理有限公司、丸美公司、中山完美公司、无限极公司、广东三好科技、省审评认证协会以及广州逸仙电子商务有限公司。截止到 2024 年 6 月，共征集意见 26 条，其中文本意见为 25 条，技术意见为 1 条。征求意见采纳 22 条，不采纳 0 条，部分采纳 3 条。根据回函处理情况，标准编制组对《发用化妆品中 13 种植物提取物的鉴别及含量测定 高效液相色谱-串联质谱法》征求意见稿及编制说明进行了修改。

2024 年 6 月向广东省分析测试协会提交标准送审稿。

### 三、本标准与国内外标准关系的说明

目前国内虽有部分针对化妆品用植物提取物原料的标准，但针对化妆品成品中植物提取物的鉴别及含量检测标准没有。化妆品中添加植物提取物的应用越来越广泛，因此急需建立可鉴别及测定化妆品中植物提取物的方法。

现有进出口商检标准如 SN/T 3958-2014 进出口植物提取物中总砷、铅、镉、铜含量的测定方法；外经贸标准如 WM/T.4-2004 当归提取物；这些标准都只是针对植物提取物原料的检测，没有针对化妆品成品的植物提取物多功效成分的标准。国内已有关于植物

---

提取物类化妆品的标准有：国家标准 GB/T 39665-2020 含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定，标准规定含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的液相色谱-串联质谱（20 种）和气相色谱-质谱（35 种）测定方法，适用于含植物提取物的化妆水、乳液、膏霜和面膜类化妆品。该标准针对的是安全指标的测定。

国内已有关于植物提取物团体标准：（1）北京日化协会关于发布《化妆品用中国特色植物资源原料目录》及《化妆品用中国特色植物原料研发指南》。本标准规定了化妆品用中国特色植物资源和相关原料的范围，适用于化妆品用中国特色植物资源的遴选，相关原料的研究、开发和应用。（2）中国医药保健品进出口商会发布《植物提取物 黄芪提取物》等 22 项团体标准公告，里面包括了黄芪提取物、桑叶提取物、苦荞麦提取物等等；这些标准规定了植物提取物的标准及质控参数。（3）国家标准 GB/T 37628-2019 化妆品中黄芪甲苷、芍药苷、连翘苷和连翘酯苷 A 的测定 高效液相色谱法；化妆品中阿魏酸含量的测定（T/SHRH 025-2019）规定了化妆品中活性成分阿魏酸的高效液相色谱测定方法。这两标准只针对单一或少数几种成分的测定，未能囊括更多的植物提取物功效成分。且标准都采用高效液相法，但高效液相法只是保留时间定性，抗干扰能力较弱，而化妆品基质复杂，干扰严重，很多时候仍需要其他方法确证。

## 四、标准编制原则和主要内容

### 4.1 标准编制原则

本标准的制定符合产业发展的原则。本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则，以及标准的目标、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性原则来进行本标准的制定工作。

本标准是按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求编写的，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》，本标准编制原则包括以下内容：

- （1）建立的标准分析方法能够满足各项方法特性指标的要求；
- （2）方法的检出限和测定范围满足相关标准和监测工作的要求；
- （3）建立的标准分析方法的准确度、精密度方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- （4）建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的分析实

实验室所使用并达到所规定的要求；

(5) 建立的标准分析方法具有普遍适用性，易于推广使用。

另外，标准内容符合国家法律、法规的有关要求，与已有标准无冲突；符合我国标准制修订管理工作规程对编制程序和工作规定和要求；符合标准的科学性、先进性、实用性的要求。

## 4.2 标准主要内容的依据

在按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求编写的，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》，确定了本标准的主要内容应包括以下十个部分：范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、试剂和材料、仪器与设备、分析步骤、结果计算、精密度和准确度、检出限和定量限。

在确定以上十部分具体内容时，首先标准起草小组根据查阅的相关资料和多年的工作经验进行总结，初步拟定了标准草稿。然后向国内分析测试方面的专家和专业技术人员进行咨询，就相关内容进行补充和修正。经认真分析和归纳整理，形成了标准文稿。标准文稿经多次认真讨论，以及详尽的实验验证后，对标准文稿相关内容进行了修改完善。

## 4.3 标准的技术路线和主要内容

### 4.3.1 主要技术路线

主要技术路线图见图 1。

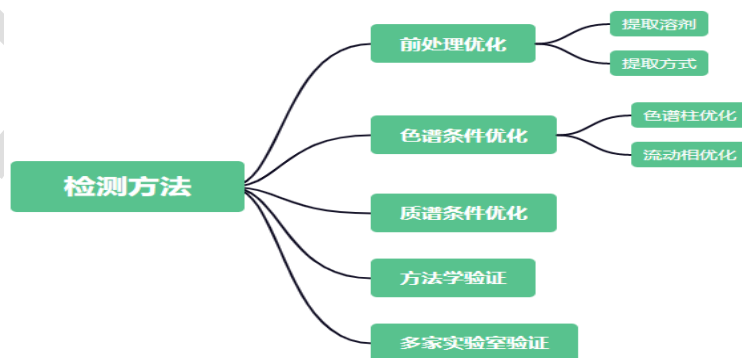


图 1 主要技术路线图

### 4.3.2 主要内容

依据技术路线建立仪器方法，其主要内容包括以下七个部分：植物提取物的选择、特



征标识组分的选择、前处理条件选择、质谱条件的优化、色谱条件的优化、植物提取物鉴别以及植物提取物含量。

#### 4.3.2.1 植物提取物的选择

植物提取物应用到发用化妆品中已成为研究开发发用化妆品的热点。以相关标准、书籍、论文为基础，选取具有护发用效果的代表性的植物提取物进行研究，并确定13种代表性植物提取物，分别为姜提取物、何首乌提取物、侧柏叶提取物、当归提取物、甘草提取物、桑叶提取物、金银花提取物、芍药提取物、丹参提取物、人参提取物、三七提取物、墨旱莲提取物、苦参提取物。

#### 4.3.2.2 特征标识组分的选择

鉴于植物提取物中成分复杂，以相关标准（包括现行版《中国药典》）、书籍、论文为基础，每种植物提取物选定具有代表性的3个以上特征标识组分作为定性指标，并选择其中一个组分作为定量指标，详见表1。40种特征标识组分的分子式、相对分子质量、CAS登录号、化学结构式详见表2。

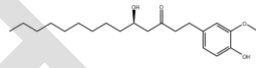
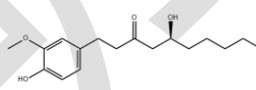
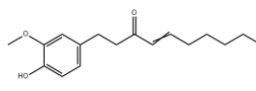
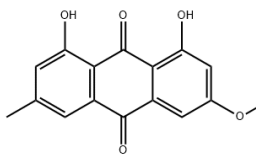
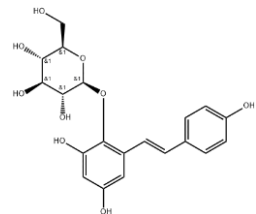
表 113 种植物提取物名称及标识组分

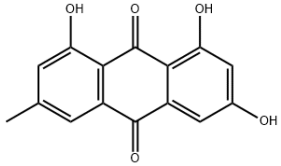
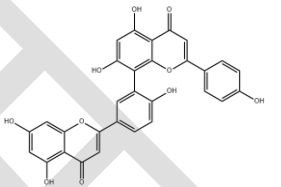
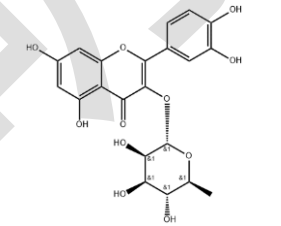
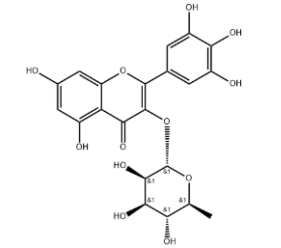
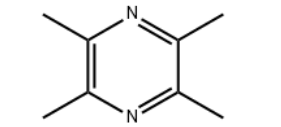
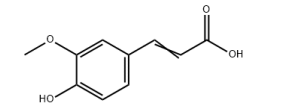
序号	提取物名称	标识组分名称
1	姜提取物	6-姜辣素、6-姜烯酚、10-姜酚
2	何首乌提取物	二苯乙烯苷、大黄素、 大黄素甲醚
3	侧柏叶提取物	槲皮苷、穗花双黄酮、杨梅苷
4	当归提取物	阿魏酸、川芎嗪、蒿本内酯
5	甘草提取物	甘草酸、甘草苷、甘草素
6	桑叶提取物	芦丁、紫云英苷、4,5-咖啡酰奎宁酸（异绿原酸 C）
7	金银花提取物	绿原酸、木犀草素、3,5-咖啡酰奎宁酸（异绿原酸 A）
8	芍药提取物	芍药苷、苯甲酰芍药苷、芍药苷内酯
9	丹参提取物	丹参酮 I、丹参酮 II <sub>A</sub> 、隐丹参酮
10	人参提取物	人参皂苷 Rg <sub>1</sub> 、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rf
11	三七提取物	三七皂苷 R <sub>1</sub> 、人参皂苷 Rb <sub>1</sub> 、人参皂苷 Rd
12	墨旱莲提取物	蟛蜞菊内酯、旱莲苷 A、咖啡酸
13	苦参提取物	苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱

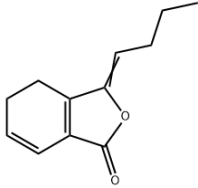
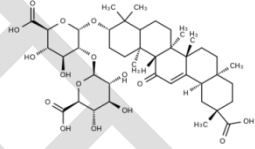
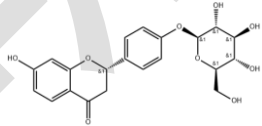
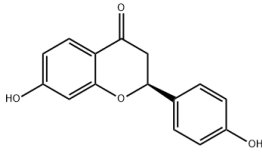
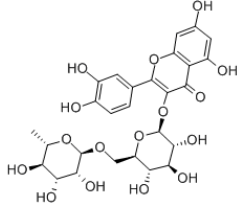
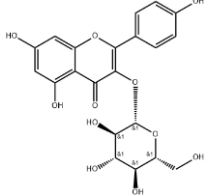
\*为推荐的定量标识组分。

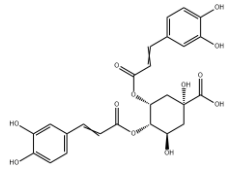
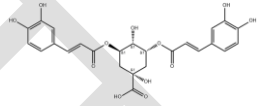
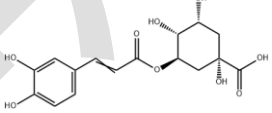
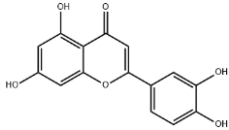
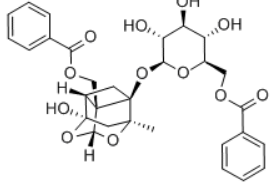
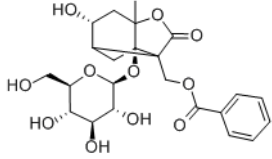
表2 10-姜酚等40种植物提取物标识组分的中文名称、英文名称、CAS号、分子式、

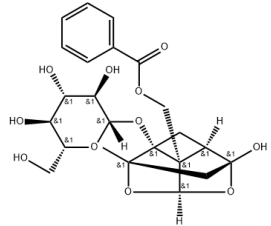
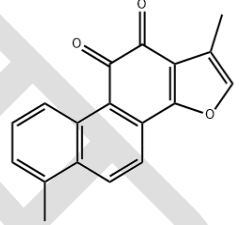
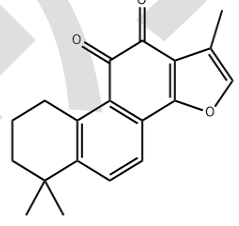
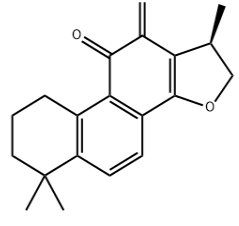
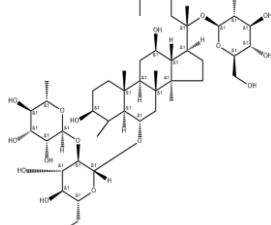
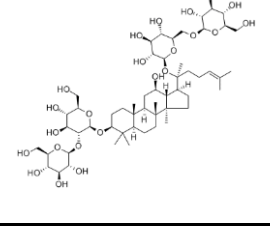
相对分子质量及结构式

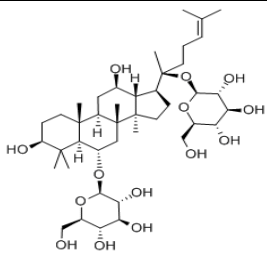
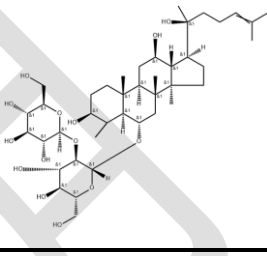
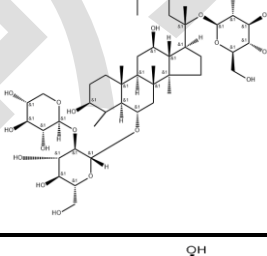
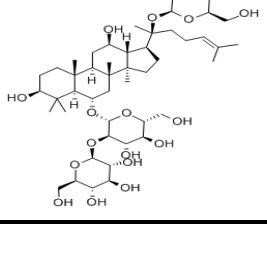
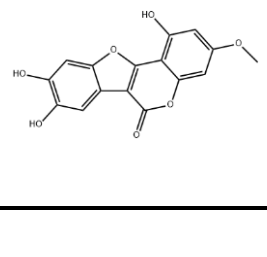
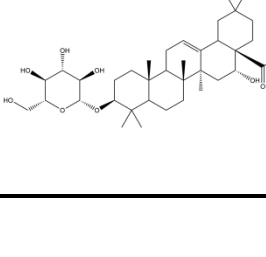
序号	中英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
1	10-姜酚 10-Gingerol	23513-15-7	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	350.49	
2	6-姜辣素 6-Gingerol	23513-14-6	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	294.39	
3	6-姜烯酚 6-Shogaol	555-66-8	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	276.37	
4	大黄素甲醚 Emodin-3-methylether	521-61-9	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	284.26	
5	二苯乙烯苷 Astragalus polyphenols	82373-94-2	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	406.39	

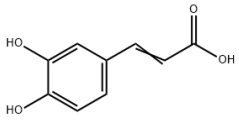
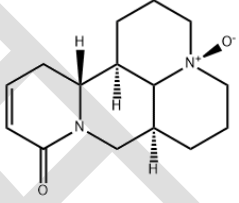
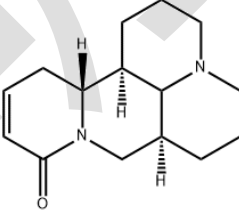
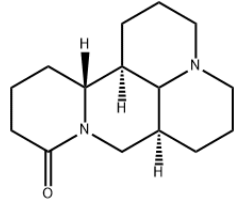
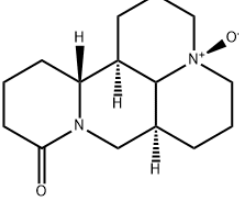
序号	中英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
6	大黄素 Emodin	518-82-1	$C_{15}H_{10}O_5$	270.24	
7	穗花杉双黄酮 Amentoflavone	1617-53-4	$C_{30}H_{18}O_{10}$	538.46	
8	槲皮苷 Quercitrin	522-12-3	$C_{21}H_{20}O_{11}$	448.38	
9	杨梅苷 Myricitrin	17912-87-7	$C_{21}H_{20}O_{12}$	464.38	
10	川芎嗪 Tetramethylpyrazine	1124-11-4	$C_8H_{12}N_2$	136.19	
11	阿魏酸 Ferulic Acid	1135-24-6	$C_{10}H_{10}O_4$	194.18	

序号	中英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
12	蒿本内酯 Ligustilide	4431-01-0	$C_{12}H_{14}O_2$	190.24	
13	甘草酸 Glycyrrhizic acid	1405-86-3	$C_{42}H_{62}O_{16}$	822.94	
14	甘草苷 Liquiritin	551-15-5	$C_{21}H_{22}O_9$	418.4	
15	甘草素 Liquirtigenin	578-86-9	$C_{15}H_{12}O_4$	256.25	
16	芦丁 Rutin	153-18-4	$C_{27}H_{30}O_{16}$	610.52	
17	紫云英苷 Astragalin	480-10-4	$C_{21}H_{20}O_{11}$	448.38	

序号	中英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
18	异绿原酸 C Isochlorogenic acid C	57378-72-0	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	516.45	
19	异绿原酸 A Isochlorogenic acid A	89919-62-0	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	516.46	
20	绿原酸 Chlorogenic acid	327-97-9	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	354.31	
21	木犀草素 Luteolin	491-70-3	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	286.24	
22	苯甲酰芍药苷 Benzoylpaeoniflorin	38642-49-8	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub>	584.57	
23	芍药内酯苷 Albiflorin	39011-90-0	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub>	480.46	

序号	中英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
24	芍药苷 Paeoniflorin	23180-57-6	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub>	480.47	
25	丹参酮 I Tanshinone I	568-73-0	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	276.29	
26	丹参酮 IIA Tanshinone IIA	568-72-9	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	294.34	
27	隐丹参酮 Cryptotanshinone	35825-57-1	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	296.36	
28	人参皂苷 Re Ginsenoside Re	52286-59-6	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	947.17	
29	人参皂苷 Rb1 Ginsenoside Rb1	41753-43-9	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1109.29	

序号	中英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
30	人参皂苷 Rg1 Ginsenoside Rg1	22427-39-0	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	801.01	
31	人参皂苷 Rf Ginsenoside Rf	52286-58-5	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	801.02	
32	三七皂苷 R1 Notoginsenoside R1	80418-24-2	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	933.14	
33	人参皂苷 Rd Ginsenoside Rd	52705-93-8	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	947.15	
34	蟛蜞菊内酯 Wedelolactone	524-12-9	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	314.25	
35	旱莲苷 A Ecliptasaponin A	78285-90-2	C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> O <sub>9</sub>	634.84	

序号	中英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	化学结构式
36	咖啡酸 Caffeic acid	331-39-5	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	180.16	
37	氧化槐果碱 Oxysophocarpine	26904-64-3	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	262.35	
38	槐果碱 Sophocarpine	6483-15-4	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	246.35	
39	苦参碱 Matrine	519-02-8	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	248.36	
40	氧化苦参碱 Ammothamnine	16837-52-8	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	264.36	

#### 4.3.2.3 前处理条件选择

本实验前处理条件的优化主要在于提取溶剂的选择。提取溶剂的选择对目标物的提取效果取决于化合物的极性和样品基质的类型。实验涉及到 40 种植物提取物特征标识组分，易溶于甲醇和乙腈等；化妆品基质较复杂，提取效率易受到基质的影响，因此需选择提取效率高且对基质提取较少的溶剂作为提取溶剂，常见的提取溶剂主要有乙腈和甲醇等。甲醇与乙腈相比更安全无害，且更具润湿性，使基质分散更均匀，对大部分化合



物的提取效果更好。甲醇中添加 1% 甲酸，可提高部分化合物（如大黄素及大黄素甲醚）回收率。超声波辅助提取广泛地用于化妆品的样品前处理，水剂、膏霜类、乳液类、凝胶类和粉剂类等绝大多数化妆品样品均可用该法进行样品前处理。综上所述，确定如下前处理过程：称取样品 0.5 g（精确到 0.0001 g），置于 10 mL 具塞比色管中，加入 1% 甲酸甲醇溶液约 9 mL，涡旋振荡，使试样与提取溶剂充分混匀。超声提取 10 min，静置至室温，用 1% 甲酸甲醇溶液定容至刻度，摇匀，以 10000 r/min 转速离心 10 min，取上清液经 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤，滤液作为供试品溶液备用（供试品溶液可根据实际浓度进行适当稀释）。

#### 4.3.2.4 质谱条件的优化

电喷雾离子源下，正负模式下分别对 1 mg/L 的 40 种待测物单标标准溶液作一级全扫描分析。实验表明，6-姜辣素、10-姜酚、人参皂苷 Rb1、6-姜烯酚、川芎嗪、蒿本内酯、苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱、丹参酮 I、丹参酮 II A 以及隐丹参酮在正离子模式响应高于负离子，6-姜烯酚、川芎嗪、蒿本内酯、苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱、丹参酮 I、丹参酮 II A 以及隐丹参酮获得准分子离子  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，6-姜辣素、10-姜酚获得加合离子  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ，人参皂苷 Rb1 获得加合离子  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ；大黄素甲醚、二苯乙烯苷、大黄素、穗花杉双黄酮、槲皮苷、杨梅苷、阿魏酸、甘草酸、甘草苷、甘草素、芦丁、紫云英苷、异绿原酸 C、异绿原酸 A、绿原酸、木犀草素、苯甲酰芍药苷、芍药内酯苷、芍药苷、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rg1、人参皂苷 Rf、三七皂苷 R1、人参皂苷 Rd、蟛蜞菊内酯、早莲苷 A 以及咖啡酸在负离子模式响应高于正离子，人参皂苷 Rg1 获得加合离子  $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$ ，其他化合物获得准分子离子  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。各待测物得到相应的母离子后，分别选用正/负离子模式作进一步优化。根据欧盟 2006/657/EC 决议中有关质谱分析方法必须不少于 4 个识别点的规定，在正/负离子模式下对碎裂电压和碰撞能量进行优化，优化后的质谱采集参数详见表 3。最终根据色谱保留时间和两对 MRM 离子对的丰度比来定性鉴别各组分，以 MRM 定量离子对的峰面积为依据进行定量测定。由于负离子模式下同时测定的化合物较多，采用 DMRM 模式进行数据采集，可在确保准确定量的情况下仍有较高的灵敏度。

表 3 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分监测离子对相关参数设定

序号	化合物	监测离子对	碎裂电压(V)	碰撞能量(V)	加合方式	扫描方式
1	10-姜酚	333.2/177.1*	115	8	$[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]$	ESI+

序号	化合物	监测离子对	碎裂电压(V)	碰撞能量(V)	加合方式	扫描方式
		333.2/145.1	115	28		
2	6-姜辣素	277.2/177.0*	80	4	[M-H <sub>2</sub> O+H]	ESI+
		277.2/145	80	24		
3	6-姜烯酚	277.2/137.0*	80	8	[M+H]	ESI+
		277.2/122	80	44		
4	大黄素甲醚	283.1/240.0*	70	28	[M-H]	ESI-
		283.1/212.1	70	40		
5	二苯乙烯苷	405.1/243.1*	145	20	[M-H]	ESI-
		405.1/173.1	145	44		
6	大黄素	269/241.1	95	32	[M-H]	ESI-
		269/225.1*	95	28		
7	穗花杉双黄酮	537.1/375.1*	220	32	[M-H]	ESI-
		537.1/331.1	220	52		
8	槲皮苷	447.1/301.1*	165	20	[M-H]	ESI-
		447.1/300.1	165	28		
9	杨梅苷	463.1/316.0*	145	28	[M-H]	ESI-
		463.1/287	145	48		
10	川芎嗪	137.1/55.1*	70	28	[M+H]	ESI+
		137.1/42.2	70	28		
11	阿魏酸	193.1/178	80	12	[M-H]	ESI-
		193.1/134.0*	80	16		
12	蒿本内酯	191.1/91	175	36	[M+H]	ESI+
		191.1/77.0*	175	44		
13	甘草酸	821.4/351.1*	230	44	[M-H]	ESI-
		821.4/193.1	230	52		
14	甘草苷	417.1/255.1*	135	20	[M-H]	ESI-
		417.1/135	135	36		
15	甘草素	255.1/135	85	12	[M-H]	ESI-
		255.1/119.1*	85	28		
16	芦丁	609.1/301	210	36	[M-H]	ESI-
		609.1/300.0*	210	40		

序号	化合物	监测离子对	碎裂电压(V)	碰撞能量(V)	加合方式	扫描方式
17	紫云英苷	447.1/255.1*	140	40	[M-H]	ESI-
		447.1/227.1	140	52		
18	异绿原酸 C	515.1/353.1*	110	16	[M-H]	ESI-
		515.1/173	110	32		
19	异绿原酸 A	515.1/353.1	130	12	[M-H]	ESI-
		515.1/191.1*	130	36		
20	绿原酸	353.1/191.1*	95	16	[M-H]	ESI-
		353.1/85	95	52		
21	木犀草素	285/151	140	28	[M-H]	ESI-
		285/133.0*	140	44		
22	苯甲酰芍药苷	583.2/553.2*	185	4	[M-H]	ESI-
		583.2/121.1	185	20		
23	芍药内酯苷	479.1/121.0*	175	16	[M-H]	ESI-
		479.1/77.1	175	60		
24	芍药苷	479.1/449.2	175	4	[M-H]	ESI-
		479.1/121.0*	175	20		
25	丹参酮 I	277.1/249.1	140	20	[M+H]	ESI+
		277.1/178.1*	140	44		
26	丹参酮 IIA	295.1/277.1*	135	20	[M+H]	ESI+
		295.1/191.1	135	52		
27	隐丹参酮	297.2/251.1*	130	24	[M+H]	ESI+
		297.2/178.1	130	60		
28	人参皂苷 Re	945.5/783.6	230	36	[M-H]	ESI-
		945.5/637.5*	230	40		
29	人参皂苷 Rb1	1131.6/789.5	170	30	[M+Na]	ESI+
		1131.6/365.1*	170	50		
30	人参皂苷 Rg1	845.5/799.6*	80	24	[M+HCOO]	ESI-
		845.5/637.5	80	32		
31	人参皂苷 Rf	799.5/637.5*	220	36	[M-H]	ESI-
		799.5/475.5	220	44		
32	三七皂苷 R1	931.5/799.6	230	36	[M-H]	ESI-

序号	化合物	监测离子对	碎裂电压(V)	碰撞能量(V)	加合方式	扫描方式
		931.5/637.5*	230	40		
33	人参皂苷 Rd	945.5/783.5*	230	40	[M-H]	ESI-
		945.5/161.1	230	48		
34	蟛蜞菊内酯	313/298.0*	125	20	[M-H]	ESI-
		313/270	125	36		
35	旱莲苷 A	633.4/587.4	225	36	[M-H]	ESI-
		633.4/101.0*	225	40		
36	咖啡酸	179/135.1*	85	16	[M-H]	ESI-
		179/89.1	85	40		
37	氧化槐果碱	263.2/245.3*	190	28	[M+H]	ESI+
		263.2/136.2	190	36		
38	槐果碱	247.2/96.1*	135	36	[M+H]	ESI+
		247.2/136.1	135	44		
39	苦参碱	249.2/148.1*	130	36	[M+H]	ESI+
		249.2/55.1	130	60		
40	氧化苦参碱	265.2/247.2*	190	32	[M+H]	ESI+
		265.2/205.1	190	32		

\*为推荐的定量离子。

#### 4.3.2.5 色谱条件的优化

因植物提取物标识组分质谱条件涉及到正负离子，为保证各化合物灵敏度，按化合物的电离模式分为2个不同色谱条件方法。本研究涉及的40种植物提取物标识组分中有4组同分异构体（人参皂苷Re和人参皂苷Rd；甘草苷和芦荟苷；异绿原酸A和异绿原酸C；芍药内酯苷和芍药苷），给色谱分离条件的优化带来了较大挑战。根据前期经验，选用高柱效、窄内径、中等长度的色谱柱可对40种植物提取物标识组分有效分离。此外考察了甲醇-0.2%甲酸水溶液、乙腈-0.2%甲酸水溶液两种流动相在相同梯度洗脱条件下，对物质分离的影响。结果表明，乙腈-0.2%甲酸水溶液作为流动相，能够较好地分离各物质成分，且峰形和分辨率较好。经反复试验，选用Agilent RRHD Eclipse Plus Zorbax C<sub>18</sub>（3.0×100 mm，1.8 μm）色谱柱作为分离色谱柱进行分析，以0.1%甲酸溶液为水相，乙腈为有机相，优化梯度洗脱，40种植物提取物标识组分（包括4组同分异构体）皆可以获得较佳分离效果、保留时间分布均匀，且待测物色谱峰拖尾明显减少，质谱灵敏度良好。

梯度洗脱详见表4及表5。

表 4 梯度洗脱程序（正离子模式）

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	95.0	5.0
1.00	95.0	5.0
2.00	85.0	15.0
4.00	50.0	50.0
12.00	5.0	95.0
13.50	5.0	95.0
13.51	90.0	5.0
15.50	90.0	5.0

表 5 梯度洗脱程序（负离子模式）

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	85.0	15.0
1.00	85.0	15.0
12.00	75.0	25.0
18.00	50.0	50.0
23.00	5.0	95.0
25.00	5.0	95.0
25.01	85.0	15.0
27.00	85.0	15.0

10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分标准溶液的多反应监测色谱图见图 2.1~图 2.40。

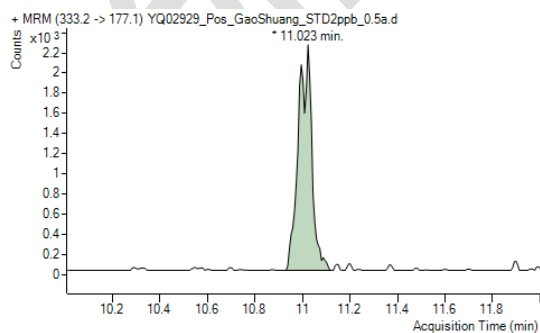


图2.1 10-姜酚

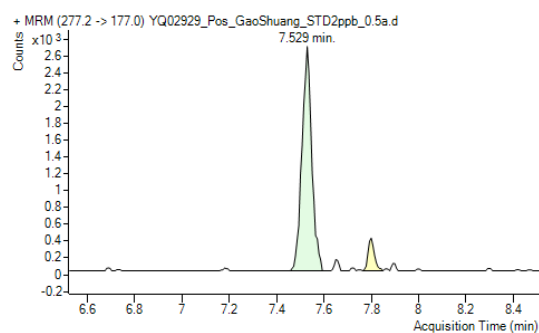


图2.2 6-姜辣素

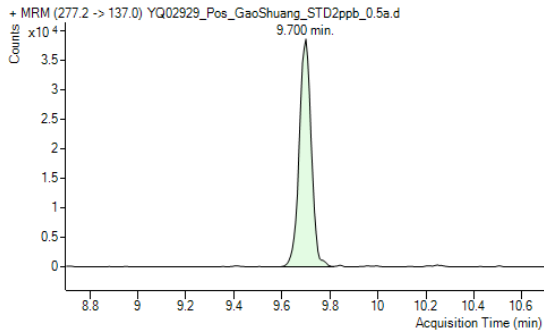


图2.3.6-姜烯酚

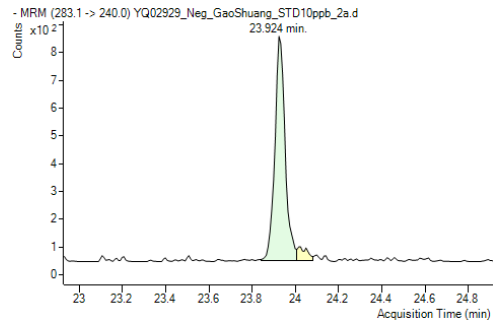


图2.4 大黄素甲醚

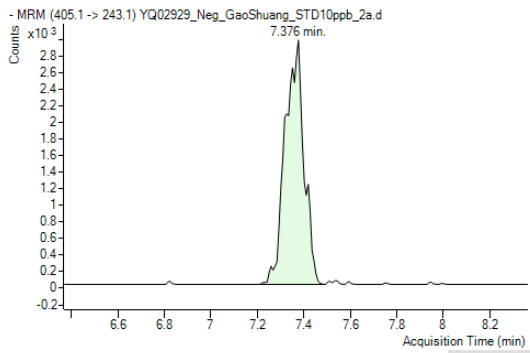


图 2.5 二苯乙烯苷

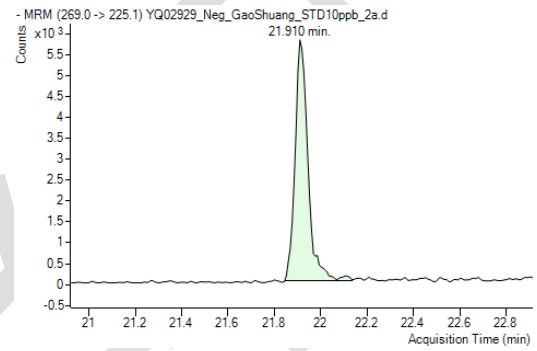


图2.6 大黄素

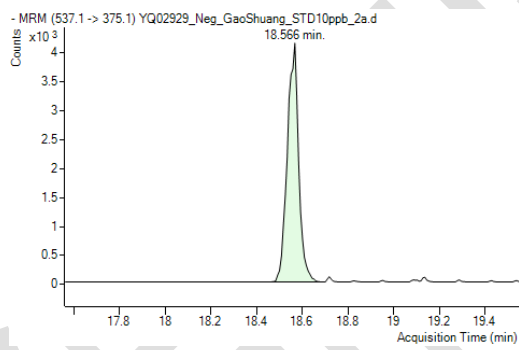


图 2.7 穗花杉双黄酮

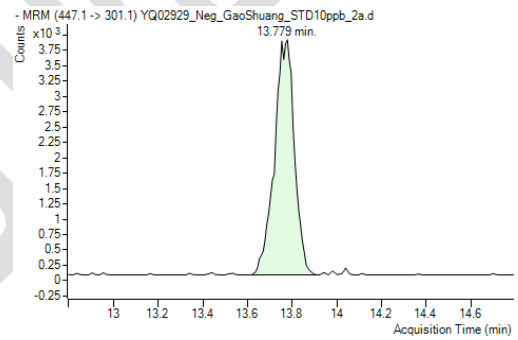


图 2.8 槲皮苷

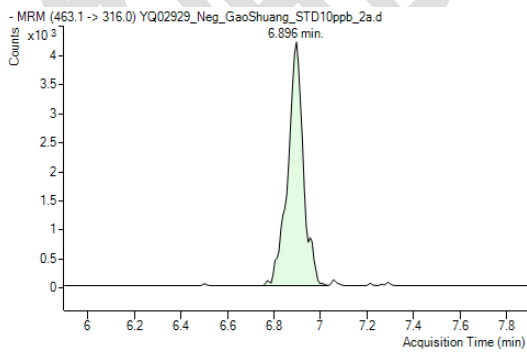


图2.9 杨梅苷

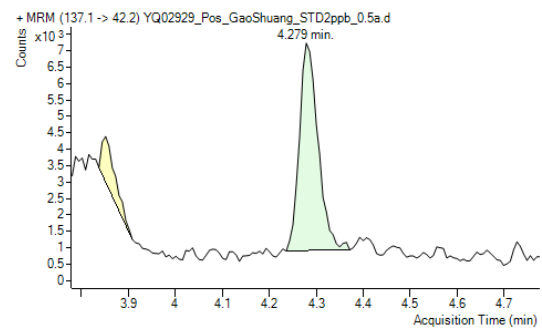


图2.10 川芎嗪

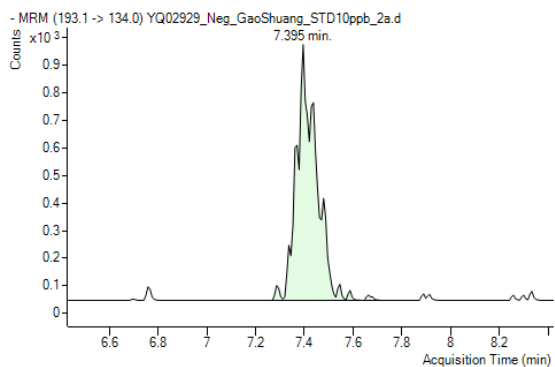


图2.11 阿魏酸

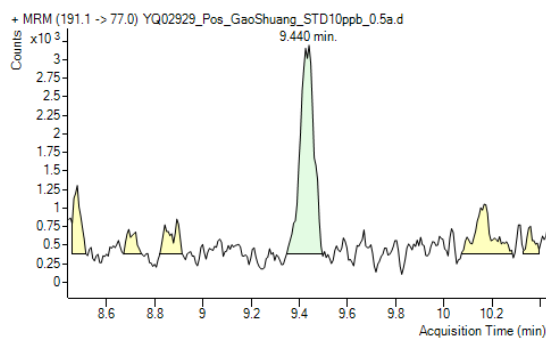


图2.12 蒿本内酯

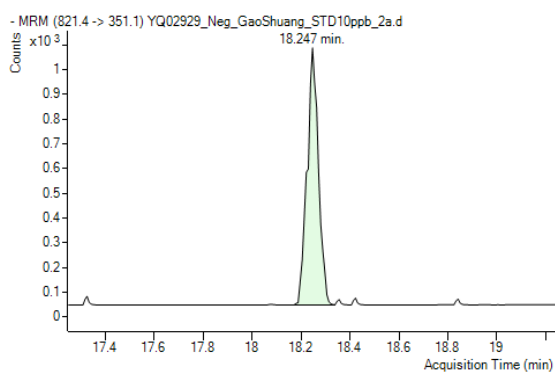


图2.13 甘草酸

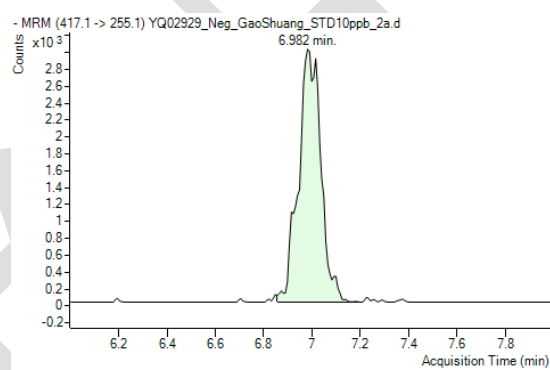


图2.14 甘草苷

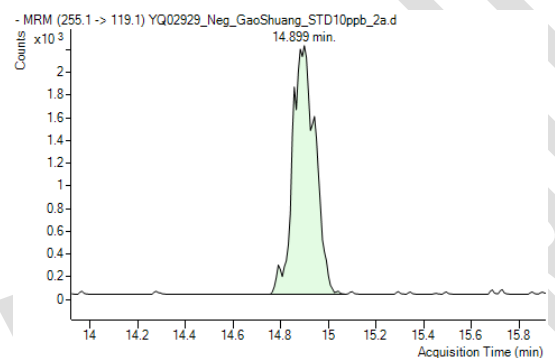


图2.15 甘草素

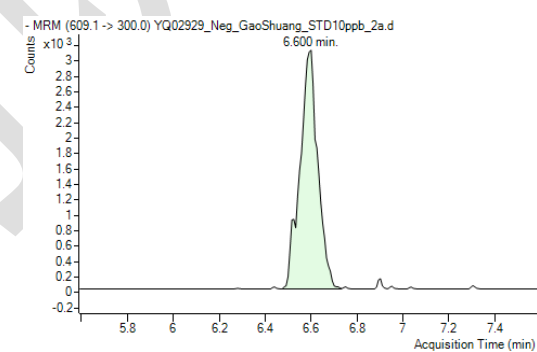


图2.16 芦丁

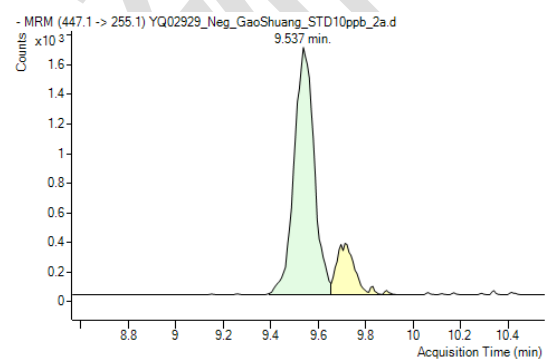


图2.17 紫云英苷

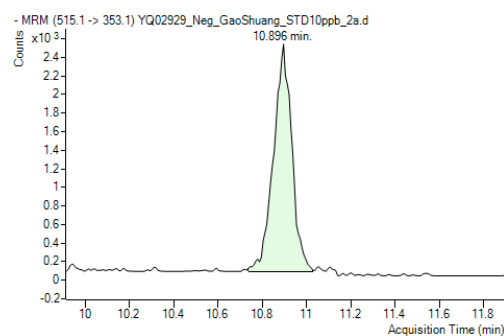


图 2.18 异绿原酸 C

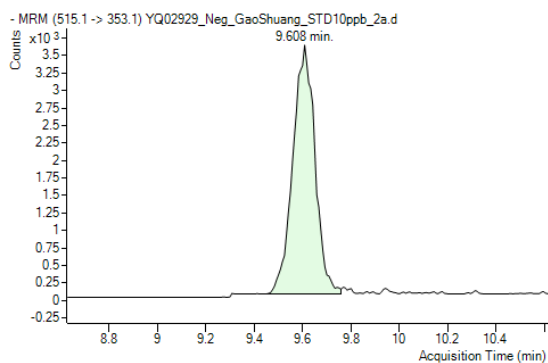


图2.19 异绿原酸A

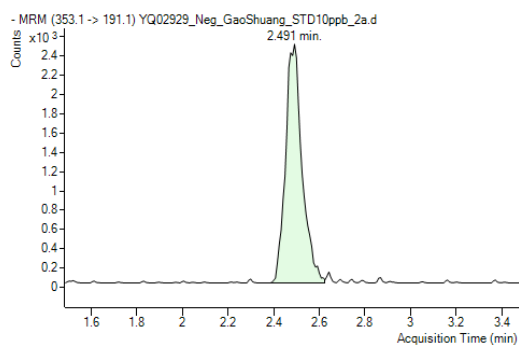


图2.20 绿原酸

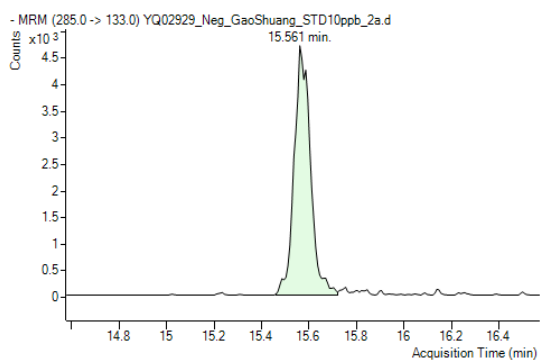


图2.21 木犀草素

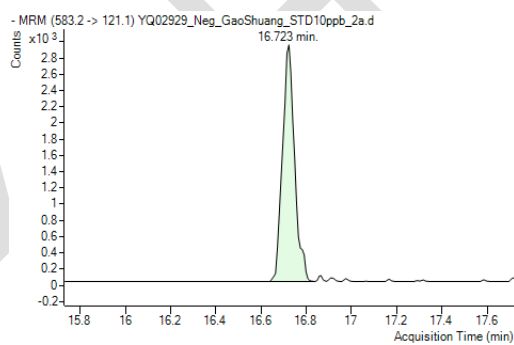


图2.22 苯甲酰芍药苷

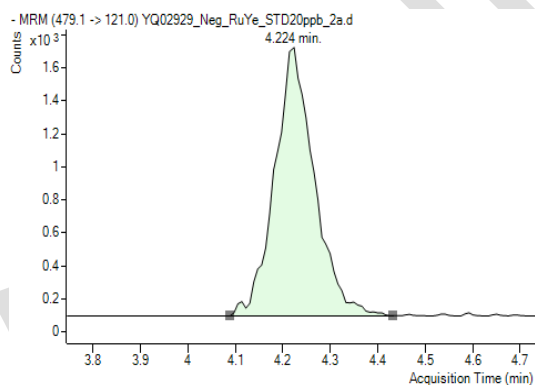


图2.23 芍药内酯苷

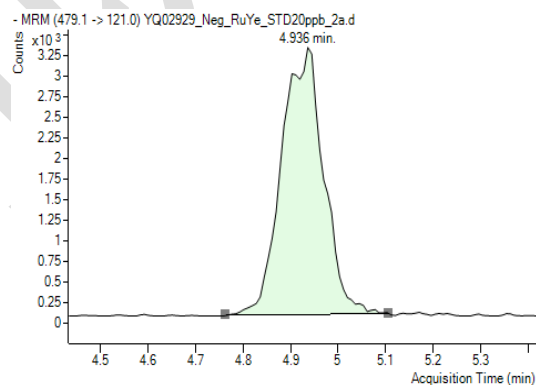


图2.24 芍药苷

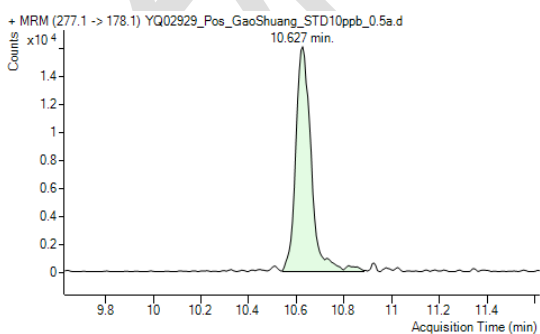


图2.25 丹参酮I

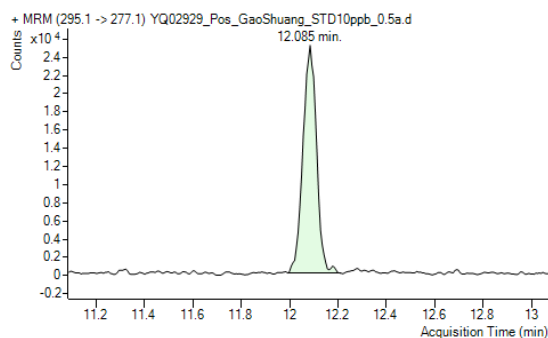


图2.26 丹参酮IIA



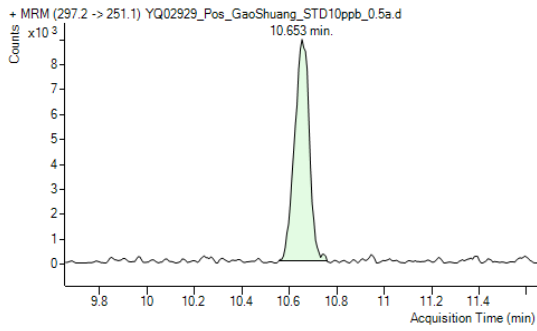


图2.27 隐丹参酮

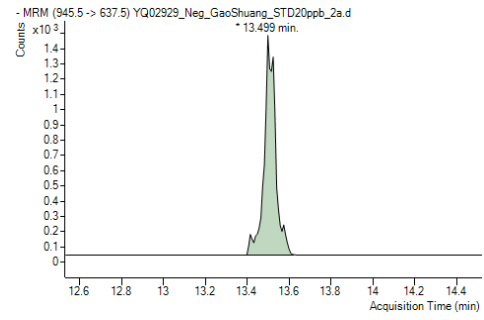


图2.28 人参皂苷Re

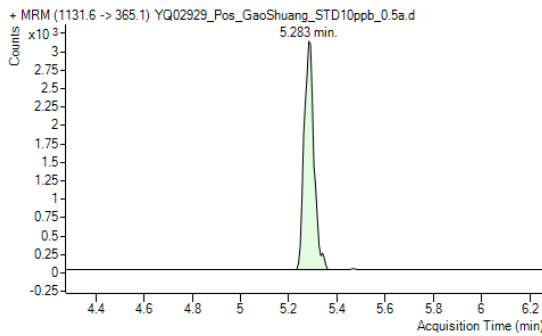


图2.29 人参皂苷Rb1

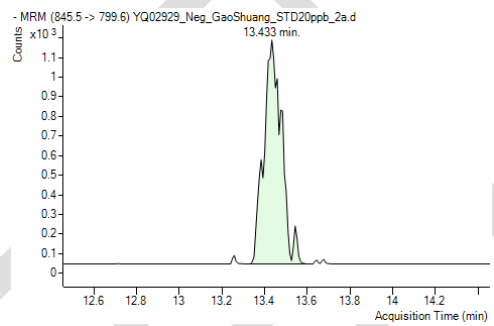


图2.30 人参皂苷Rg1

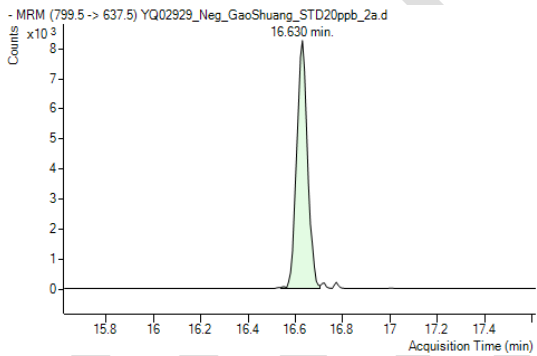


图2.31 人参皂苷Rf

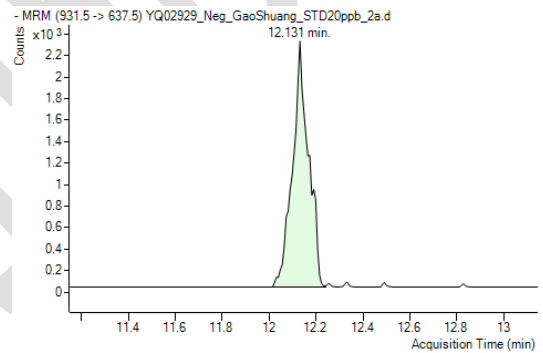


图2.32 三七皂苷R1

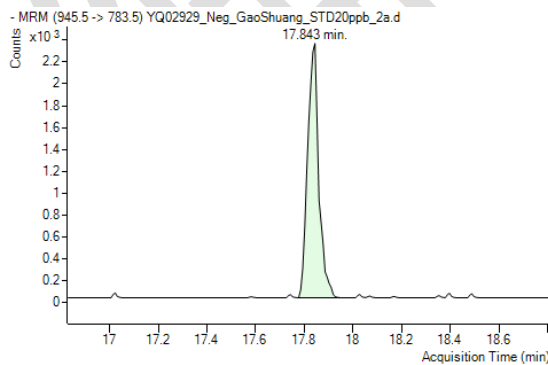


图2.33 人参皂苷Rd

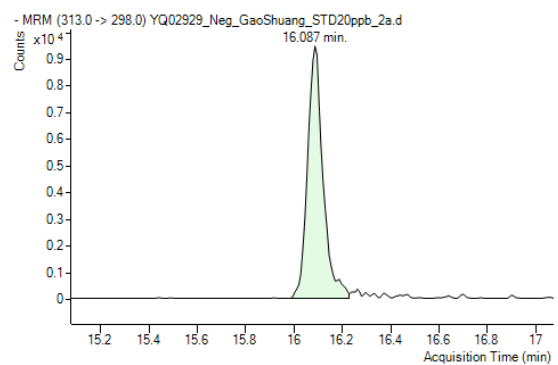


图2.34 蟛蜞菊内酯

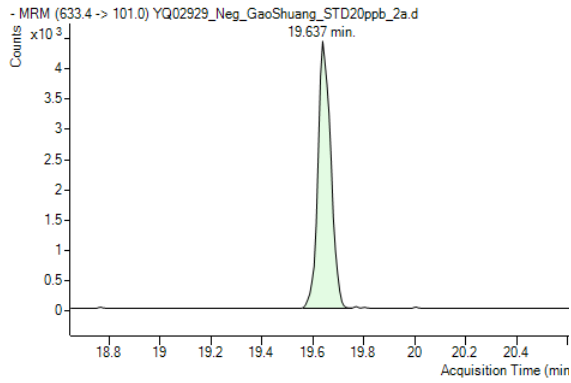


图2.35 旱莲苷A

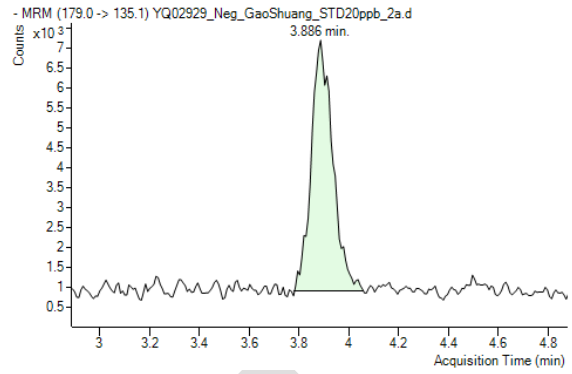


图2.36 咖啡酸

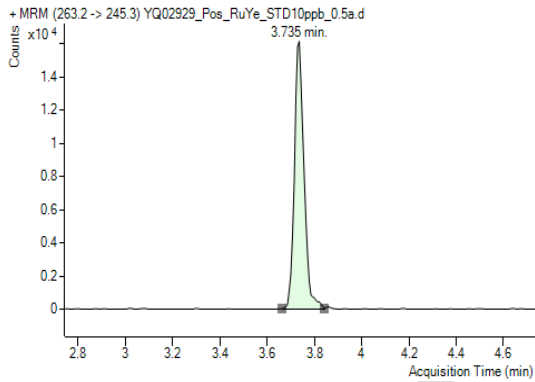


图2.37 氧化槐果碱

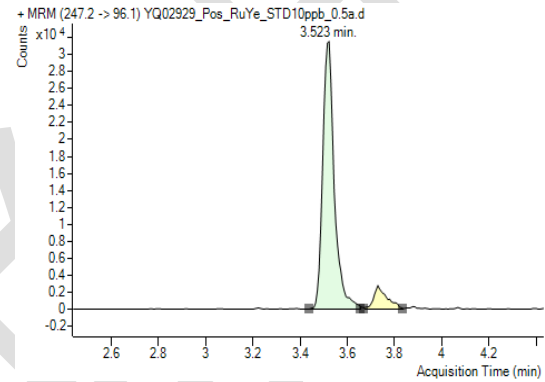


图2.38 槐果碱

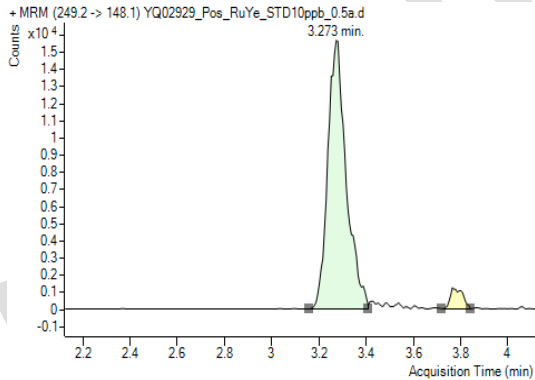


图2.39 苦参碱

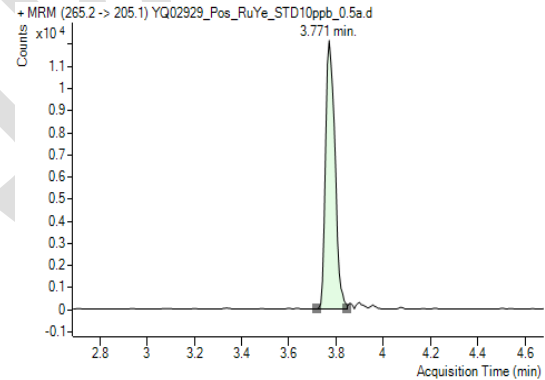


图2.40 氧化苦参碱

#### 4.3.2.6 植物提取物鉴别

分析结果时需要对照化妆品产品标签，若检出了某提取物中的一种或多种标识成分（标签中标出的成分除外，例如：标签中同时标有甘草提取物和甘草酸，则应将甘草酸成分除外），可判断该化妆品中含有该提取物；若该提取物的所有标识性成分均未检出，则判断该化妆品不含该提取物。

#### 4.3.2.7 植物提取物含量

植物提取物含量报出形式以“\*\*提取物（以\*\*计）”表示。

#### 4.4 解决的主要问题

本方法通过优化目标化合物的液相色谱条件和质谱参数，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) 确定了前处理方法，包括提取溶剂、提取方式的选择；
- (2) 确定了液相色谱仪和质谱仪的检测参数，包括色谱柱、流动相、质谱参数等；
- (3) 完成了方法学的考察，包括专属性、检测限、定量限、线性与范围、准确度、精密度等。

(4) 完成了方法的适用性试验，对市售膏霜类、乳液类、液体类、凝胶类、粉剂类化妆品样品进行了检测。

#### 4.5 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。

### 五、主要试验（或验证）情况分析、综述结论

#### 5.1 基本情况

为确保本方法通则的统一性、协调性、适用性、一致性、规范性和可操作性，标准起草工作小组组织 4 个实验室，包括广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）（机构 A）、广州海关技术中心（机构 B）；广州质量监督检测研究院（机构 C）；广州汇标检测技术中心（机构 D），对本标准方法进行了验证。

各实验室的测试工作均由经验丰富的应用工程师完成。从测试过程和测试结果看，本方法通则具有统一性、协调性、适用性、规范性和可操作性。

#### 5.2 机构 A 试验分析

本方法验证结果由广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）验证。选择基质较为复杂的乳液和膏霜两种化妆品作为代表性基质，对所建立方法进行了验证。验证项目为检测限、定量限、线性与范围、准确度、精密度等。

##### 5.2.1 专属性

取溶剂空白（1%甲酸甲醇溶液）、2种基质类别空白样品（膏霜及乳液）及对应空白基质配制的对照品溶液分别进质谱仪分析，溶剂、各基质空白样品和空白基质对照品溶液的总离子流图见图3.1~图3.10，实验结果表明空白溶液、空白样品（膏霜及乳液）溶液不干扰待测物的测定。

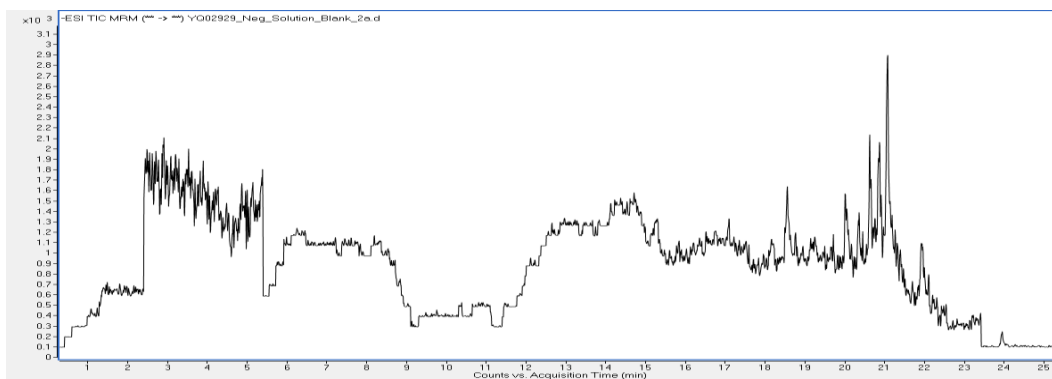


图3.1 空白溶剂总离子流图（负离子）

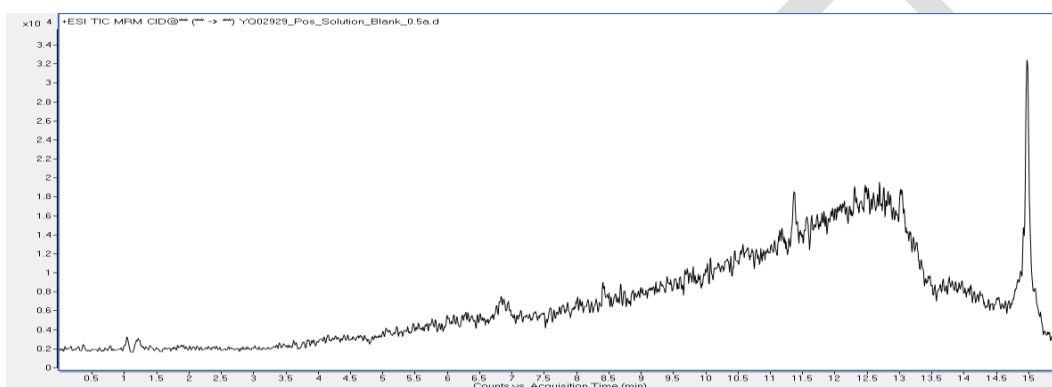


图3.2 空白溶剂总离子流图（正离子）

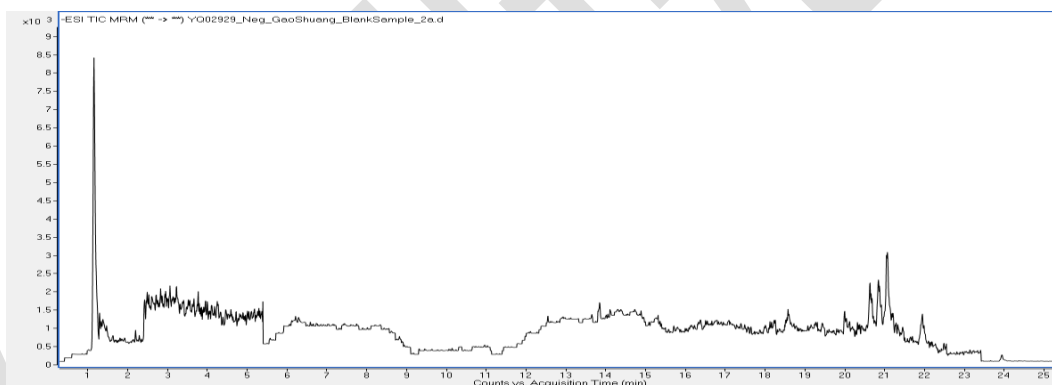


图3.3 空白膏霜样品溶液总离子流图（负离子）

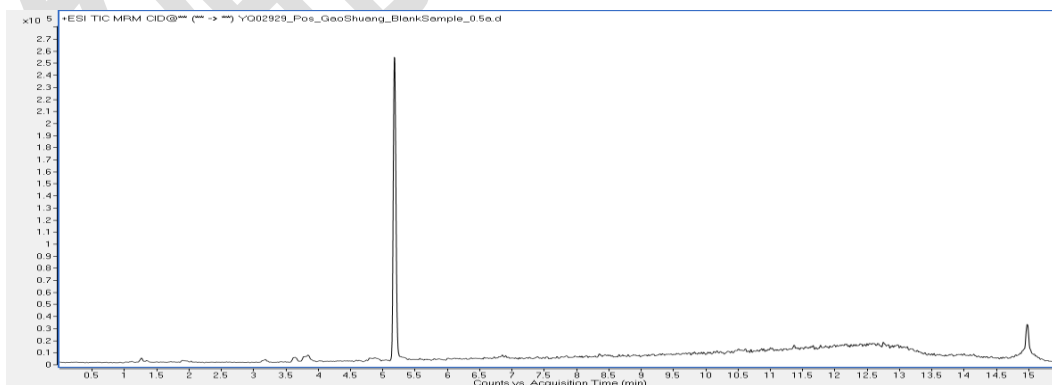


图3.4 空白膏霜样品溶液总离子流图（正离子）

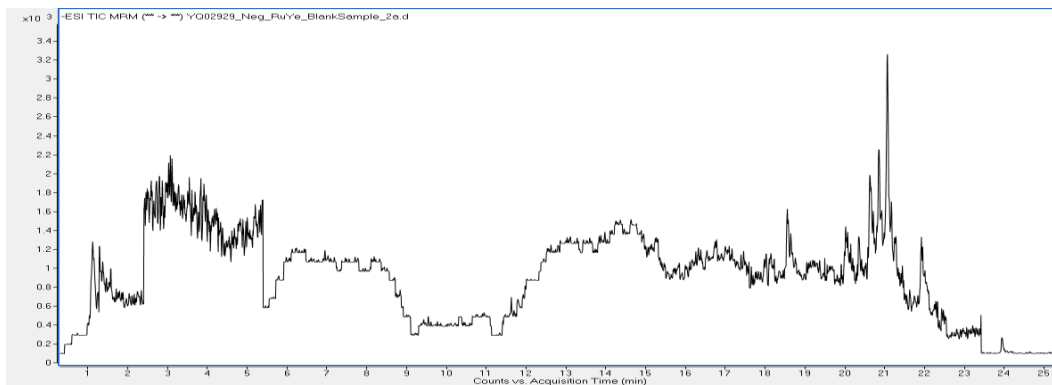


图3.5 空白乳液样品溶液总离子流图（负离子）

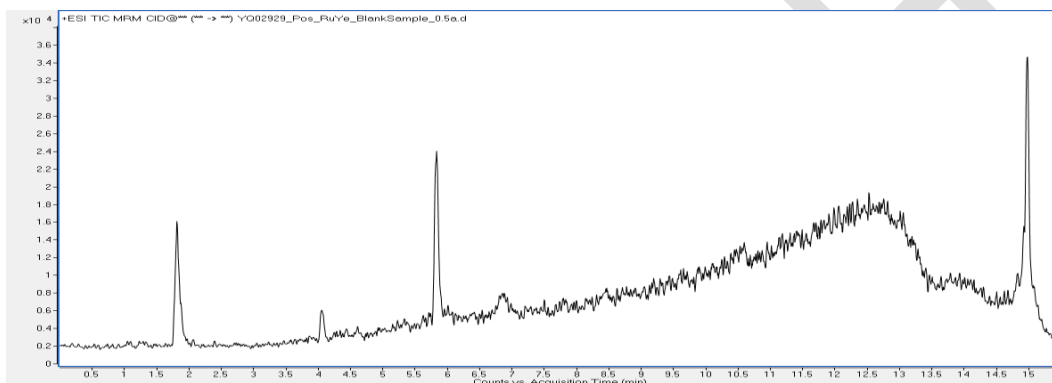


图3.6 空白乳液样品溶液总离子流图（正离子）

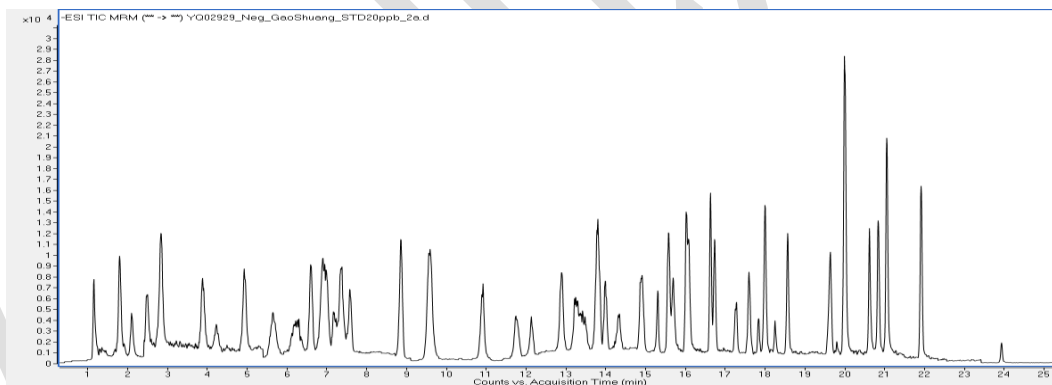


图3.7 空白膏霜基质对照品溶液总离子流图（负离子）

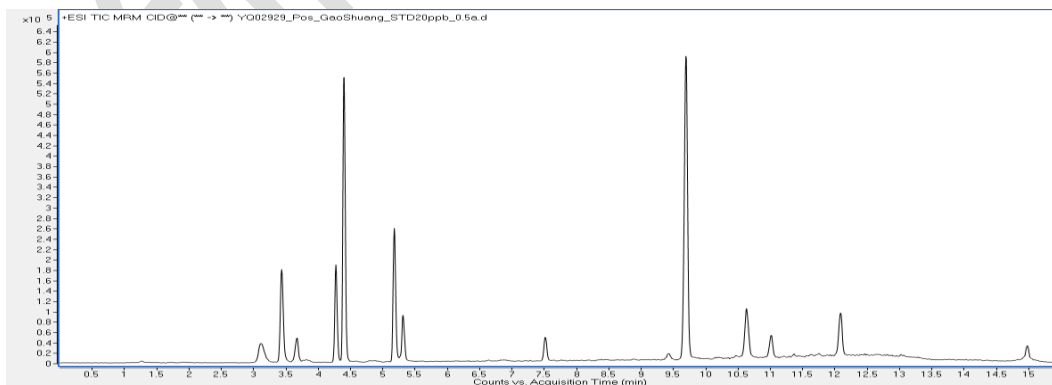


图3.8 空白膏霜基质对照品溶液总离子流图（正离子）

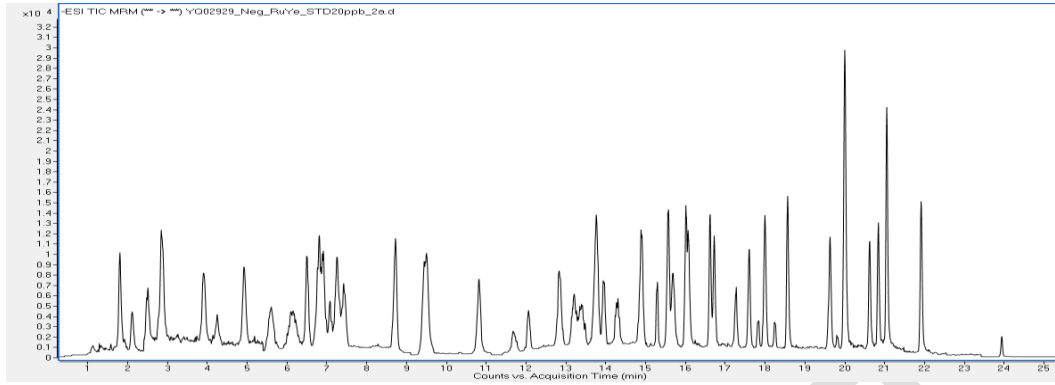


图3.9 空白乳液基质对照品溶液总离子流图（负离子）

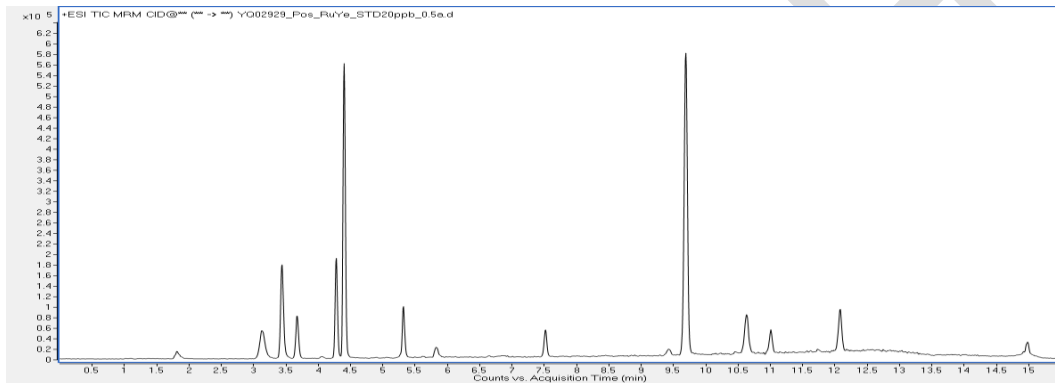


图 3.10 空白乳液基质对照品溶液总离子流图（正离子）

### 5.2.2 基质效应

与其他分析手段不同，质谱分析尤其是电喷雾质谱分析往往会存在基质效应，影响方法的灵敏度、精密度和准确度。减少基质效应的方法通常包括稀释样品溶液、增加净化步骤、采用同位素内标物、配制基质匹配标准溶液以及优化色谱-质谱条件等。采用同位素内标物存在内标价格高昂且获取不易的问题，难以全面匹配所有待测化合物。相比之下，配制基质匹配标准溶液能校正基质的抑制或增强作用，有效地消除基质效应，无需繁琐净化步骤与昂贵的内标，适用于快速分析，目前已被广泛应用于各领域。综合考虑，本法采用空白基质匹配标准溶液进行含量测定，以改善基质效应的影响，保证定量结果的准确性。

### 5.2.3 检测限及定量限

本标准方法中10-姜酚等40种植物提取物标识组分的检测限、定量下限及取样量为0.5 g 时的检出浓度和最低定量浓度见表6。结果表明，10-姜酚等40种植物提取物标识组分的检测限为0.13~83  $\mu\text{g/L}$ ；定量下限为0.40~250  $\mu\text{g/L}$ ；检出浓度为0.0026~1.7  $\text{mg/kg}$ ；最低定量浓度为0.008~5.0  $\text{mg/kg}$ 。

表 6 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
1	10-姜酚	1.3	4.0	0.027	0.080
2	6-姜辣素	0.67	2.0	0.013	0.040
3	6-姜烯酚	6.7	20	0.13	0.40
4	大黄素甲醚	1.7	5.0	0.033	0.10
5	二苯乙烯苷	3.3	10	0.067	0.20
6	大黄素	0.33	1.0	0.0067	0.020
7	穗花杉双黄酮	1.7	5.0	0.033	0.10
8	槲皮苷	17	50	0.33	1.0
9	杨梅苷	3.3	10	0.067	0.20
10	川芎嗪	0.67	2	0.013	0.040
11	阿魏酸	3.3	10	0.067	0.20
12	蒿本内酯	83	250	1.7	5.0
13	甘草酸	3.3	10	0.067	0.20
14	甘草苷	3.3	10	0.067	0.20
15	甘草素	3.3	10	0.067	0.20
16	芦丁	3.3	10	0.067	0.20
17	紫云英苷	3.3	10	0.067	0.20
18	异绿原酸 C	3.3	10	0.067	0.20
19	异绿原酸 A	3.3	10	0.067	0.20
20	绿原酸	3.3	10	0.067	0.20
21	木犀草素	3.3	10	0.067	0.20
22	苯甲酰芍药苷	17	50	0.33	1.0
23	芍药内酯苷	17	50	0.33	1.0
24	芍药苷	17	50	0.33	1.0
25	丹参酮 I	0.67	2.0	0.013	0.040

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
26	丹参酮 IIA	0.13	0.4	0.0026	0.0080
27	隐丹参酮	0.13	0.4	0.0026	0.0080
28	人参皂苷 Re	17	50	0.33	1.0
29	人参皂苷 Rb1	17	50	0.33	1.0
30	人参皂苷 Rg1	3.3	10	0.067	0.20
31	人参皂苷 Rf	17	50	0.33	1.0
32	三七皂苷 R1	17	50	0.33	1.0
33	人参皂苷 Rd	17	50	0.33	1.0
34	螬蜞菊内酯	1.7	5.0	0.033	0.10
35	旱莲苷 A	13	40	0.27	0.80
36	咖啡酸	3.3	10	0.067	0.20
37	氧化槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040
38	槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040
39	苦参碱	0.33	1.0	0.0067	0.020
40	氧化苦参碱	0.67	2.0	0.013	0.040

#### 5.2.4 线性及线性范围

在优化的色谱-质谱条件下，对制备好的系列混合标准溶液进行测定，以各组分的MRM定量离子对峰面积为纵坐标（y），对应的质量浓度为横坐标（x,  $\mu\text{g/L}$ ）绘制标准曲线，得到线性回归方程和线性相关系数（ $R^2$ ），详见表7~表8。结果表明，10-姜酚等40种植物提取物标识组分在各自质量浓度范围内线性关系良好，相关系数 $R^2$ 均大于0.99。

表7 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在膏霜类基质中的线性及线性范围

序号	化合物	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程	相关系数 $R^2$
1	10-姜酚	4-200	$y=2834.51 x-2852.60$	0.9948
2	6-姜辣素	2-100	$y=5097.92 x-3820.03$	0.9991
3	6-姜烯酚	20-1000	$y=8693.08 x-41960.50$	0.9992



序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
4	大黄素甲醚	5-100	y=357.21 x-591.63	0.9908
5	二苯乙烯苷	10-500	y=2183.20 x-9486.04	0.9973
6	大黄素	1-50	y=26087.44 x-4709.12	0.9989
7	穗花杉双黄酮	5-250	y=3151.29 x-2262.34	0.9992
8	槲皮苷	50-2500	y=3952.42 x-26847.06	0.9929
9	杨梅苷	10-500	y=2547.72 x-11747.27	0.9958
10	川芎嗪	2-100	y=13016.34 x-9330.03	0.9978
11	阿魏酸	10-500	y=479.19 x-380.65	0.9975
12	蒿本内酯	250-5000	y=24.95 x-446.75	0.9989
13	甘草酸	10-500	y=400.95 x-835.49	0.9988
14	甘草苷	10-500	y=2467.38 x-10034.40	0.9967
15	甘草素	10-500	y=1835.00 x-7939.08	0.9964
16	芦丁	5-500	y=1962.59 x-4305.32	0.9962
17	紫云英苷	10-500	y=1224.51 x-4745.47	0.9968
18	异绿原酸 C	10-500	y=1859.41 x-6910.40	0.9980
19	异绿原酸 A	10-500	y=2737.46 x-11501.22	0.9964
20	绿原酸	10-500	y=1467.66 x-2779.60	0.9939
21	木犀草素	10-500	y=2836.65 x-9810.63	0.9988
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	y=264.71 x-4257.75	0.9987
23	芍药内酯苷	50-2500	y=117.32 x-1306.90	0.9995
24	芍药苷	50-2500	y=235.52 x-1458.91	0.9958
25	丹参酮 I	2-100	y=7630.26 x-3336.50	0.9997
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=55506.91 x-6380.67	0.9970
27	隐丹参酮	0.4-20	y=21492.03 x-2105.04	0.9997
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=353.30 x-816.64	0.9976
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=19.46 x-545.58	0.9976

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=432.27 x-1544.80	0.9963
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=337.06 x-5219.74	0.9986
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=682.72 x-1809.80	0.9978
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=90.59 x-1059.91	0.9985
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=5998.76 x-15343.35	0.9984
35	旱莲苷 A	40-2000	y=211.87 x-1454.86	0.9988
36	咖啡酸	10-500	y=2150.99 x-4387.52	0.9927
37	氧化槐果碱	2-100	y=2202.25x-1599.13	0.9918
38	槐果碱	2-100	y=14968.09x-9339.52	0.9972
39	苦参碱	1-50	y=7463.89x-2380.16	0.9985
40	氧化苦参碱	2-100	y=2097.59x-813.61	0.9903

表8 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在乳液类基质中的线性及线性范围

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
1	10-姜酚	4-200	y=2818.76 x-2305.02	0.9932
2	6-姜辣素	2-100	y=5248.47 x-5286.66	0.9985
3	6-姜烯酚	20-1000	y=8695.61 x-26651.32	0.9984
4	大黄素甲醚	5-100	y=349.98 x-653.36	0.9908
5	二苯乙烯苷	10-500	y=2271.72 x-9761.24	0.9968
6	大黄素	1-50	y=24026.66 x-4773.15	0.9915
7	穗花杉双黄酮	5-250	y=3809.98 x+1826.74	0.9954
8	槲皮苷	50-2500	y=797.86 x-21799.75	0.9951
9	杨梅苷	10-500	y=2631.39 x-10398.46	0.9975
10	川芎嗪	2-100	y=12888.68 x-3428.97	0.9913
11	阿魏酸	10-500	y=486.96 x-967.74	0.9975
12	蒿本内酯	100-5000	y=25.30 x-108.50	0.9980

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
13	甘草酸	10-500	y=415.65 x-486.95	0.9975
14	甘草苷	10-500	y=2645.39 x-10433.52	0.9980
15	甘草素	10-500	y=2358.80 x-9122.34	0.9989
16	芦丁	10-500	y=2058.59 x-9915.14	0.9976
17	紫云英苷	10-500	y=1292.22 x-5145.17	0.9975
18	异绿原酸 C	10-500	y=1844.27 x-4524.31	0.9975
19	异绿原酸 A	10-500	y=2807.35 x-9511.40	0.9975
20	绿原酸	10-500	y=1527.96 x-3681.48	0.9932
21	木犀草素	10-500	y=2893.36 x-7196.04	0.9987
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	y=261.53 x-4910.25	0.9983
23	芍药内酯苷	50-2500	y=115.80 x-910.31	0.9994
24	芍药苷	50-2500	y=251.82 x-3423.74	0.9983
25	丹参酮 I	2-100	y=6028.06 x-303.64	0.9979
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=51842.25 x-4556.38	0.9964
27	隐丹参酮	0.4-20	y=19089.32 x-4029.50	0.9961
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=75.09 x-1781.88	0.9971
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=14.33 x-41.25	0.9963
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=433.43 x-1999.70	0.9970
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=341.74 x-6240.43	0.9980
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=136.93 x-1617.60	0.9980
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=92.49 x-1296.11	0.9982
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=6131.35 x-15385.77	0.9971
35	旱莲苷 A	40-2000	y=209.02 x-459.98	0.9987
36	咖啡酸	10-500	y=2296.29 x-4214.65	0.9949
37	氧化槐果碱	2-100	y=4002.20x-3373.66	0.9971
38	槐果碱	2-100	y=15031.72x-7504.45	0.9980

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
39	苦参碱	1-50	y=10103.21x-3237.66	0.9980
40	氧化苦参碱	2-100	y=3883.13x-2645.07	0.9970

### 5.2.5 回收率和精密度

分别称取 2 种基质样品 0.5 g (精确到 0.0001 g) 置于 10 mL 具塞比色管中, 按标准中前处理方法处理, 每种基质的高、中、低浓度分别平行制备 6 份, 将测得峰面积代入标准曲线计算被测物质的浓度, 再计算被测物质的回收率。回收率结果见表 9。实测膏霜基质中 10-姜酚等 40 种特征标识组分的回收率在 71.3%~128.7%之间, RSD 为 1.0%~19.9%; 乳液基质中 10-姜酚等 40 种特征标识组分的回收率在 83.5%~120.1%, RSD 为 1.1%~18.0%。

综上, 线性范围浓度加标回收率为 70%~130%, 相对标准偏差小于 20% (n=6)。

**表 9 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的回收率和精密度 (n=6)**

序号	化合物	加标浓度 (μg/L)	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
1	10-姜酚	2	111.4	11.6	96.3	9.9
		20	93.6	4.9	99.2	4.5
		100	92.3	3.0	102.8	2.2
2	6-姜辣素	1	96.3	9.8	86.0	7.5
		10	101.8	5.6	95.9	6.7
		50	99.9	1.2	96.5	3.1
3	6-姜烯酚	10	102.7	2.9	100.0	4.9
		100	97.9	1.6	101.8	1.7
		500	101.2	1.9	97.9	1.7
4	大黄素甲醚	10	98.5	7.0	98.2	7.4
		50	93.6	4.7	95.2	3.8
		200	82.2	3.6	83.5	9.4
5	二苯乙烯苷	10	101.0	4.4	92.8	7.2
		50	100.3	5.3	101.7	1.6
		200	95.1	1.8	96.1	2.0
6	大黄素	1	85.6	9.7	94.7	10.3

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
		10	100.4	12.2	102.5	12.3
		20	91.1	9.6	95.2	9.1
		5	84.7	6.3	94.4	4.9
7	穗花杉双黄酮	25	103.4	4.5	96.0	5.5
		100	97.2	5.9	91.6	3.1
		50	102.1	5.3	91.3	4.9
8	槲皮苷	250	97.2	2.5	88.3	3.2
		1000	87.4	1.7	88.5	1.3
		10	97.8	5.1	103.0	7.9
9	杨梅苷	50	98.5	3.0	102.2	2.2
		200	95.9	1.4	95.5	1.9
		1	99.2	9.4	108.8	6.0
10	川芎嗪	10	100.0	2.3	94.6	2.9
		50	102.2	1.5	97.3	1.3
		10	112.0	9.1	102.9	8.1
11	阿魏酸	50	103.8	4.2	99.0	5.5
		200	93.4	2.3	94.5	1.1
		250	110.1	9.8	115.9	5.5
12	蒿本内酯	1000	99.4	4.7	97.8	4.0
		2500	96.3	4.6	99.4	2.5
		10	128.7	11.3	91.1	9.7
13	甘草酸	50	112.2	5.1	109.0	6.9
		200	94.8	2.4	98.7	5.8
		10	104.7	4.9	104.4	6.8
14	甘草苷	50	101.0	2.5	102.2	4.3
		200	98.6	1.9	96.7	2.5
		10	99.5	6.3	107.4	6.9
15	甘草素	50	100.4	6.0	102.2	4.6
		200	94.3	1.6	95.2	1.5
		10	95.3	6.7	99.9	6.3
16	芦丁	50	97.9	4.7	99.7	3.8
		200	91.5	1.2	96.3	1.6

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
17	紫云英苷	10	103.2	3.1	103.6	2.3
		50	99.2	2.3	99.7	2.4
		200	94.9	2.1	95.4	1.7
18	异绿原酸 C	10	107.2	5.2	100.6	8.7
		50	100.4	4.4	105.9	2.0
		200	100.3	4.0	99.0	2.2
19	异绿原酸 A	10	101.4	3.9	100.9	5.0
		50	104.6	2.6	102.6	2.4
		200	96.9	1.9	96.9	2.5
20	绿原酸	10	106.9	4.1	102.5	8.3
		50	106.6	3.7	110.6	2.3
		200	97.3	1.2	98.7	2.1
21	木犀草素	10	84.2	7.5	86.8	8.0
		50	97.4	9.8	98.4	9.1
		200	85.7	7.1	90.7	4.7
22	苯甲酰芍药苷	50	98.6	5.1	105.4	5.2
		250	100.3	3.9	104.3	4.0
		1000	95.6	2.6	96.0	3.1
23	芍药内酯苷	50	104.8	5.1	108.6	5.0
		250	100.4	5.3	102.6	3.2
		1000	93.2	1.4	98.7	2.1
24	芍药苷	50	99.5	4.4	103.0	7.2
		250	100.4	3.0	103.3	2.1
		1000	97.5	1.0	98.8	1.4
25	丹参酮 I	1	102.2	11.8	91.9	7.1
		10	95.6	5.3	98.9	4.5
		50	86.6	5.0	94.3	4.1
26	丹参酮 IIA	0.2	103.3	12.9	120.1	8.0
		2	101.6	3.0	94.6	5.0
		10	94.2	2.3	100.5	2.9
27	隐丹参酮	0.2	93.8	5.9	94.7	16.1
		2	103.6	7.4	107.0	7.0

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
		10	98.5	5.0	104.8	3.7
28	人参皂苷 Re	50	84.8	16.5	106.2	9.0
		250	101.8	6.8	106.4	7.8
		1000	97.8	4.8	94.8	5.6
29	人参皂苷 Rb1	100	90.5	11.9	96.6	14.1
		500	106.6	7.5	104.6	10.7
		2500	92.6	3.4	102.5	3.6
30	人参皂苷 Rg1	10	92.4	11.8	84.0	15.9
		50	96.8	6.2	103.2	8.4
		200	97.6	3.6	93.1	2.9
31	人参皂苷 Rf	50	102.1	8.9	95.9	9.2
		250	94.7	6.1	105.0	3.5
		1000	95.0	3.1	100.9	2.1
32	三七皂苷 R1	50	97.9	8.8	97.4	7.6
		250	97.8	2.1	100.7	3.6
		1000	95.2	1.6	99.4	3.0
33	人参皂苷 Rd	50	100.7	8.7	100.1	9.4
		250	104.8	5.5	98.7	9.2
		1000	98.4	3.2	96.0	6.1
34	螞蟥菊内酯	5	71.3	15.4	88.1	18.0
		25	82.4	19.9	94.0	15.3
		100	77.0	13.2	93.3	8.2
35	旱莲苷 A	40	104.7	3.3	98.0	7.5
		200	95.3	2.7	93.9	5.8
		800	94.8	2.4	93.0	4.3
36	咖啡酸	10	95.3	9.1	103.2	6.5
		50	104.0	3.0	97.2	3.2
		200	98.0	1.7	95.6	1.6
37	氧化槐果碱	2	102.0	2.6	108.0	7.0
		8	99.4	6.0	102.7	3.4
		20	103.5	5.0	107.2	4.6
	槐果碱	2	97.0	3.8	101.7	3.2

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
38		8	94.2	2.2	95.3	1.6
		20	94.5	1.4	96.1	0.9
39	苦参碱	2	99.3	1.4	102.5	7.2
		8	92.3	3.6	98.3	3.2
		20	98.4	2.8	98.2	1.4
40	氧化苦参碱	2	99.3	9.1	109.6	9.2
		8	91.9	3.9	89.3	5.3
		20	95.1	4.6	96.9	2.3

### 5.2.6 实际样品测定

采用本文所建方法，对市场购买或客户送检的多批次标签标示含有植物提取物的化妆品进行分析，测试结果显示：部分产品中未检出人参、当归植物提取物标识成分，部分产品中检出丹参、甘草、金银花、苦参、桑叶、芍药等植物提取物标识成分，部分样品检测结果列举如表 10 所示，检出的标识成分含量在 0.060 ~ 5756 mg/kg 之间。分析测试结果可见，所检出的植物提取物中标识成分多为 1 种成分，例如标签标示有甘草植物提取物的产品 12 批，其中未检出任何标识成分的有 3 批，检出一种标识组分的 6 批，检出 2 种标识成分的 2 批，含有 3 种标识成分的 1 批。鉴于化妆品中植物提取物添加量一般都比较低，分析结果时需对照化妆品产品标签，如果检出了某提取物当中的一种或以上标识性成分，可初步判断该化妆品中含有该提取物；若该提取物的所有标识性成分均未检出，则可初步判断该化妆品不含该提取物，或者需进一步进行分析该提取物原料质量问题。

化妆品标签标示添加了植物提取物，但实际上并没有检出该提取物标识成分的情况常有发生。本研究建立的测定方法对规范化妆品生产经营活动，保证化妆品质量安全、加强化妆品监督管理都具有一定的意义。

表 10 典型样品测定结果

序号	植物提取物	标签标识批次	检出批次	标识成分检出批次
1	甘草提取物	12	9	甘草酸 (9); 甘草苷 (1); 甘草素 (2)
2	丹参提取物	8	6	丹参酮 I(5); 丹参酮 IIA(6); 隐丹参酮 (4)



序号	植物提取物	标签标识批次	检出批次	标识成分检出批次
3	金银花提取物	6	2	异绿原酸 C(2); 异绿原酸 A(2); 绿原酸(2)
4	苦参提取物	5	4	氧化槐果碱(2); 槐果碱(2); 苦参碱(4); 氧化苦参碱(2)
5	桑叶提取物	4	3	槲皮素(0); 山奈酚(0); 芦丁(3)
6	芍药提取物	5	3	苯甲酰芍药苷(3); 芍药内酯苷(3); 芍药苷(3)

### 5.3 机构 B 试验分析

本方法验证结果由广州海关技术中心验证。选择基质较为复杂的乳液和膏霜两种化妆品作为代表性基质，对所建立方法进行了验证。验证项目为检测限、定量限、线性与范围、准确度、精密度等。

#### 5.3.1 检测限及定量限

本标准方法中 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检测限、定量下限及取样量为 0.5 g 时的检出浓度和最低定量浓度见表 11。结果表明，10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检测限为 0.13~83  $\mu\text{g/L}$ ; 定量下限为 0.40~250  $\mu\text{g/L}$ ; 检出浓度为 0.0026~1.7  $\text{mg/kg}$ ; 最低定量浓度为 0.008~5.0  $\text{mg/kg}$ 。

表 11 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
1	10-姜酚	1.3	4	0.027	0.08
2	6-姜辣素	0.67	2	0.013	0.04
3	6-姜烯酚	6.7	20	0.13	0.4
4	大黄素甲醚	1.7	5.0	0.033	0.1
5	二苯乙烯苷	3.3	10	0.067	0.20
6	大黄素	0.33	1.0	0.0067	0.020
7	穗花杉双黄酮	1.7	5	0.033	0.10
8	槲皮苷	17	50	0.33	1.0
9	杨梅苷	3.3	10	0.067	0.20
10	川芎嗪	0.67	2	0.013	0.040
11	阿魏酸	3.3	10	0.067	0.20

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
12	蒿本内酯	83	250	1.7	5.0
13	甘草酸	3.3	10	0.067	0.20
14	甘草苷	3.3	10	0.067	0.20
15	甘草素	3.3	10	0.067	0.20
16	芦丁	3.3	10	0.067	0.20
17	紫云英苷	3.3	10	0.067	0.20
18	异绿原酸 C	3.3	10	0.067	0.20
19	异绿原酸 A	3.3	10	0.067	0.20
20	绿原酸	3.3	10	0.067	0.20
21	木犀草素	3.3	10	0.067	0.20
22	苯甲酰芍药苷	17	50	0.33	1.0
23	芍药内酯苷	17	50	0.33	1.0
24	芍药苷	17	50	0.33	1.0
25	丹参酮 I	0.67	2.0	0.013	0.040
26	丹参酮 IIA	0.13	0.4	0.0026	0.0080
27	隐丹参酮	0.13	0.4	0.0026	0.0080
28	人参皂苷 Re	17	50	0.33	1.0
29	人参皂苷 Rb1	17	50	0.33	1.0
30	人参皂苷 Rg1	3.3	10	0.067	0.20
31	人参皂苷 Rf	17	50	0.33	1.0
32	三七皂苷 R1	17	50	0.33	1.0
33	人参皂苷 Rd	17	50	0.33	1.0
34	螬螬菊内酯	1.7	5	0.033	0.10
35	旱莲苷 A	13	40	0.27	0.80
36	咖啡酸	3.3	10	0.067	0.20
37	氧化槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
38	槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040
39	苦参碱	0.33	1.0	0.0067	0.020
40	氧化苦参碱	0.67	2.0	0.013	0.040

### 5.3.2 线性及线性范围

用空白基质提取液将 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分稀释成系列混合标准溶液，按所建方法中色谱-质谱条件进行测定，以 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，进行曲线绘制分析，得到线性回归方程和线性相关系数 ( $R^2$ )，详见表 12~表 13。结果表明，10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分在各自质量浓度范围内线性关系良好，相关系数  $R^2$  均大于 0.99。

表12 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在膏霜类基质中的线性及线性范围

序号	化合物	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程	相关系数 $R^2$
1	10-姜酚	4-200	$y=1875.08x+4644.85$	0.9958
2	6-姜辣素	2-100	$y=3886.78x-2173.57$	0.9977
3	6-姜烯酚	20-1000	$y=6826.69x+42301.30$	0.9967
4	大黄素甲醚	5-100	$y=280.87x+828.58$	0.9977
5	二苯乙烯苷	10-500	$y=1800.10x-10058.80$	0.9913
6	大黄素	1-50	$y=32854.14x-3995.15$	0.9996
7	穗花杉双黄酮	5-250	$y=3647.24x-5636.52$	0.9989
8	槲皮苷	50-1000	$y=204.45x-4418.51$	0.9993
9	杨梅苷	10-500	$y=2108.79x-11942.68$	0.9907
10	川芎嗪	2-100	$y=15555.90x-12469.59$	0.9993
11	阿魏酸	10-500	$y=329.29x-567.37$	0.9956
12	蒿本内酯	250-5000	$y=28.35x+1775.75$	0.9993
13	甘草酸	10-500	$y=379.26x-1341.62$	0.9964
14	甘草苷	10-500	$y=2587.75x-13462.57$	0.9937

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
15	甘草素	10-500	y=1655.64x-11334.19	0.9945
16	芦丁	10-500	y=1901.70x-10777.57	0.9927
17	紫云英苷	10-500	y=901.69x-3594.31	0.9938
18	异绿原酸 C	10-500	y=1261.14x-4718.53	0.9945
19	异绿原酸 A	10-500	y=1355.04x-7494.92	0.9921
20	绿原酸	10-500	y=1635.20x-6447.53	0.9949
21	木犀草素	10-500	y=3323.57x-19287.08	0.9965
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	y=197.19x-5286.96	0.9941
23	芍药内酯苷	50-2500	y=32.78x-580.79	0.9958
24	芍药苷	50-2500	y=64.42x-840.92	0.9985
25	丹参酮 I	2-100	y=12322.31x+5248.03	0.9991
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=85185.63x+2920.44	0.9989
27	隐丹参酮	0.4-20	y=40786.01x-1378.91	0.9997
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=78.79x-1377.55	0.9951
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=17.13x-641.07	0.9908
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=591.55x-2698.15	0.9946
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=381.37x-7986.31	0.9970
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=153.38x-4070.02	0.9960
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=157.31x-4260.58	0.9948
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=7526.65x-23919.32	0.9928
35	旱莲苷 A	40-2000	y=240.27x-2379.74	0.9973
36	咖啡酸	10-500	y=2379.61x-6718.13	0.9958
37	氧化槐果碱	2-100	y=5812.94x-5875.04	0.9972
38	槐果碱	2-100	y=25468.21x-18608.65	0.9997
39	苦参碱	1-50	y=10755.35x-5925.02	0.9967
40	氧化苦参碱	2-100	y=2705.20x-2086.48	0.9919

表13 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在乳液类基质中的线性及线性范围

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
1	10-姜酚	4-200	y=1636.89x-2693.86	0.9969
2	6-姜辣素	2-100	y=3657.61x-1678.83	0.9955
3	6-姜烯酚	20-1000	y=6803.37x-50833.91	0.9992
4	大黄素甲醚	5-100	y=225.05x+58.26	0.9929
5	二苯乙烯苷	10-500	y=1826.63x-8454.78	0.9950
6	大黄素	1-50	y=27552.99x-3814.49	0.9984
7	穗花杉双黄酮	5-250	y=4529.86x-17.15	0.9970
8	槲皮苷	50-2500	y=211.18x-4125.26	0.9977
9	杨梅苷	10-500	y=2161.07x-11614.41	0.9950
10	川芎嗪	2-100	y=15473.05x-10494.74	0.9997
11	阿魏酸	10-500	y=333.91x-879.13	0.9974
12	蒿本内酯	250-5000	y=24.50x-657.79	0.9989
13	甘草酸	10-500	y=404.23x-1406.05	0.9966
14	甘草苷	10-500	y=2587.20x-12507.02	0.9954
15	甘草素	10-500	y=2632.62x-7028.34	0.9986
16	芦丁	10-500	y=2013.81x-10068.79	0.9942
17	紫云英苷	10-500	y=933.58x-3698.47	0.9962
18	异绿原酸 C	10-500	y=1227.48x-5565.87	0.9959
19	异绿原酸 A	10-500	y=1412.44x-6697.62	0.9954
20	绿原酸	10-500	y=1601.37x-5888.50	0.9980
21	木犀草素	10-500	y=3907.95x-11637.87	0.9985
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	y=210.47x-6124.53	0.9960
23	芍药内酯苷	50-2500	y=32.91x-357.20	0.9966
24	芍药苷	50-2500	y=70.10x-1234.76	0.9972

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
25	丹参酮 I	2-100	y=10006.87x-6003.52	0.9983
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=87426.68x-11945.96	0.9998
27	隐丹参酮	0.4-20	y=37882.00x-6732.10	0.9978
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=84.05x-1368.39	0.9989
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=13.08x-387.07	0.9952
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=611.53x-1464.73	0.9929
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=389.31x-7338.30	0.9969
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=158.13x-2922.56	0.9969
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=167.61x-4452.43	0.9955
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=7651.03x-25133.16	0.9944
35	旱莲苷 A	40-2000	y=252.99x-1730.99	0.9976
36	咖啡酸	10-500	y=2307.43x-7609.76	0.9977
37	氧化槐果碱	2-100	y=5245.81x-6095.46	0.9944
38	槐果碱	2-100	y=25194.40x-17689.97	0.9998
39	苦参碱	1-50	y=13018.10x-5005.76	0.9978
40	氧化苦参碱	2-100	y=5057.27x-5130.90	0.9961

### 5.3.3 回收率和精密度

分别称取2种基质样品0.5 g (精确到0.0001 g) 置于10 mL具塞比色管中, 按所建立的前处理方法进行处理, 每种基质的高、中、低浓度分别平行制备6份, 将测得峰面积代入标准曲线计算被测物质的浓度, 再计算被测物质的回收率。回收率结果见表14。实测膏霜基质中10-姜酚等40种特征标识组分的回收率在67.7%~128.5%之间, RSD在1.2%~16.9%之间; 乳液基质中10-姜酚等40种特征标识组分的回收率在83.9%~115.0%之间, RSD在0.6%~14.7%之间。

综上, 线性范围浓度内加标回收率在65%~130%, 相对标准偏差小于20%。

表 14 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的回收率和精密度 (n=6)

序号	化合物	加标浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
1	10-姜酚	2	90.3	6.3	93.6	3.1
		20	95.0	2.5	106.9	6.0
		100	94.4	4.1	94.6	2.8
2	6-姜辣素	1	128.5	7.6	102.4	6.4
		10	106.5	4.8	97.5	2.1
		50	84.7	2.5	95.8	2.0
3	6-姜烯酚	1	103.0	2.4	95.0	4.9
		10	100.4	2.5	102.1	1.7
		50	91.4	2.5	97.3	0.6
4	大黄素甲醚	10	73.7	7.8	83.9	3.8
		50	101.8	4.8	104.4	5.1
		200	85.6	3.0	89.9	1.6
5	二苯乙烯苷	10	98.3	5.8	96.0	3.2
		50	107.4	2.9	97.5	2.9
		200	86.7	2.3	94.6	2.0
6	大黄素	50	83.8	8.1	95.3	4.8
		250	95.7	12.3	102.1	4.1
		1000	84.1	9.9	98.8	1.4
7	穗花杉双黄酮	5	81.3	4.4	88.5	5.7
		25	94.0	8.6	103.5	4.0
		100	86.4	3.9	93.6	1.7
8	槲皮苷	50	87.1	7.1	101.4	8.2
		250	103.6	4.5	85.7	4.0
		1000	86.4	3.4	94.2	2.2
9	杨梅苷	10	104.7	4.7	101.1	5.3
		50	108.3	6.0	102.9	3.8
		200	85.0	2.4	93.5	1.3
10	川芎嗪	1	108.2	5.2	114.2	3.7
		10	98.2	2.2	104.1	2.8
		50	91.9	2.3	97.5	2.4

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
11	阿魏酸	10	104.8	4.2	98.3	3.8
		50	116.3	5.2	102.9	5.5
		200	89.1	2.1	90.5	3.2
12	蒿本内酯	250	92.5	10.6	87.6	7.7
		1000	107.5	3.1	91.4	6.6
		2500	86.2	2.1	100.5	5.0
13	甘草酸	10	121.1	16.9	100.1	5.9
		50	109.9	5.9	105.1	3.7
		200	95.6	3.2	98.4	4.0
14	甘草苷	10	102.9	4.2	104.0	5.0
		50	106.2	2.4	106.3	2.2
		200	89.1	2.5	93.5	1.6
15	甘草素	10	110.3	6.3	91.7	5.9
		50	92.2	2.0	109.1	3.1
		200	87.7	2.8	92.5	2.0
16	芦丁	10	108.0	2.4	97.5	4.2
		50	108.1	3.2	100.6	3.6
		200	89.7	2.1	94.7	1.9
17	紫云英苷	10	108.2	6.0	99.5	5.5
		50	98.6	4.6	104.9	2.8
		200	86.6	2.7	92.5	1.3
18	异绿原酸 C	10	104.1	4.6	109.9	5.1
		50	117.0	4.9	110.4	3.5
		200	90.7	4.6	97.4	3.2
19	异绿原酸 A	10	104.8	5.4	107.6	3.7
		50	108.5	2.7	105.2	2.6
		200	90.1	3.0	91.9	2.7
20	绿原酸	10	100.9	5.1	101.0	6.3
		50	112.6	3.5	110.4	3.2
		200	93.1	1.5	94.6	1.7
21	木犀草素	10	81.3	5.8	104.9	7.7
		50	108.6	10.5	101.5	2.0



序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
		200	85.5	7.5	92.6	2.0
22	苯甲酰芍药苷	50	117.1	6.2	106.4	4.9
		250	105.6	4.5	108.8	4.6
		1000	94.4	5.1	95.3	2.2
23	芍药内酯苷	50	87.2	8.8	90.3	10.6
		250	90.1	2.7	115.0	3.3
		1000	87.7	6.3	90.2	3.8
24	芍药苷	50	109.8	5.2	98.6	6.6
		250	106.8	3.0	111.7	3.7
		1000	95.1	2.0	96.3	2.6
25	丹参酮 I	10	94.2	5.4	98.2	6.9
		100	98.4	3.6	98.7	4.7
		500	87.7	1.2	99.1	1.6
26	丹参酮 IIA	0.2	120.8	5.6	87.3	6.2
		2	105.3	3.9	97.0	3.2
		10	89.6	2.5	95.0	2.3
27	隐丹参酮	0.2	110.8	6.2	112.2	11.0
		2	104.4	4.1	101.3	5.4
		10	95.6	3.3	104.8	2.1
28	人参皂苷 Re	50	90.1	11.0	90.7	14.7
		250	107.2	5.8	106.6	6.4
		1000	93.3	5.3	92.5	4.6
29	人参皂苷 Rb1	500	94.3	9.7	111.3	10.3
		1000	100.3	4.6	94.4	4.8
		2500	100.3	7.0	100.7	5.4
30	人参皂苷 Rg1	10	109.5	5.2	89.3	6.0
		50	97.8	6.5	108.1	5.1
		200	88.7	4.9	94.3	3.2
31	人参皂苷 Rf	50	98.4	7.3	101.7	2.6
		250	103.3	3.0	102.9	2.2
		1000	88.6	3.1	92.8	2.3
	三七皂苷 R1	50	108.0	7.8	104.4	7.7

序号	化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
32		500	106.3	2.3	103.2	5.6
		2500	88.9	2.3	97.9	2.4
33	人参皂昔 Rd	50	113.6	4.2	108.9	6.8
		250	101.5	3.2	105.9	3.3
		1000	90.4	1.8	98.9	3.7
34	螳螂菊内酯	5	67.7	13.8	87.5	8.2
		25	80.1	15.9	101.9	5.3
		100	73.6	12.5	92.0	1.8
35	旱莲昔 A	40	108.0	5.4	99.3	7.0
		200	104.7	4.3	107.3	3.2
		800	85.6	2.6	93.1	1.4
36	咖啡酸	10	94.2	10.1	103.6	6.3
		50	105.7	6.7	105.6	3.0
		200	85.9	2.6	89.1	1.5
37	氧化槐果碱	2	92.3	7.3	97.0	5.0
		8	89.3	5.4	89.3	2.8
		20	88.6	2.4	94.8	4.3
38	槐果碱	2	107.0	4.0	102.4	3.2
		8	90.9	2.0	90.9	2.0
		20	91.8	1.2	97.2	2.1
39	苦参碱	2	107.7	3.0	107.6	4.3
		8	89.1	1.8	91.5	3.6
		20	88.8	2.6	96.5	1.6
40	氧化苦参碱	2	98.3	7.4	86.4	4.9
		8	96.6	5.3	90.3	1.6
		20	90.5	2.7	93.6	4.3

#### 5.4 机构 C 试验分析

本方法验证结果由广州质量监督检测研究院验证。选择基质较为复杂的乳液和膏霜两种化妆品作为代表性基质，对所建立方法进行了验证。验证项目为检测限、定量限、线性与范围、准确度、精密度等。

#### 5.4.1 检测限及定量限

本标准方法中 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检测限、定量下限及取样量为 0.5 g 时的检出浓度和最低定量浓度见表 15。结果表明，10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检测限为 0.13~83  $\mu\text{g/L}$ ；定量下限为 0.40~250  $\mu\text{g/L}$ ；检出浓度为 0.0026~1.7  $\text{mg/kg}$ ；最低定量浓度为 0.008~5.0  $\text{mg/kg}$ 。

表 15 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
1	10-姜酚	1.3	4	0.027	0.080
2	6-姜辣素	0.67	2	0.013	0.040
3	6-姜烯酚	6.7	20	0.13	0.40
4	大黄素甲醚	1.7	5	0.033	0.10
5	二苯乙烯苷	3.3	10	0.067	0.20
6	大黄素	0.33	1	0.0067	0.020
7	穗花杉双黄酮	1.7	5	0.033	0.10
8	槲皮苷	17	50	0.33	1.0
9	杨梅苷	3.3	10	0.067	0.20
10	川芎嗪	0.67	2	0.013	0.040
11	阿魏酸	3.3	10	0.067	0.20
12	蒿本内酯	83	250	1.7	5.0
13	甘草酸	3.3	10	0.067	0.20
14	甘草苷	3.3	10	0.067	0.20
15	甘草素	3.3	10	0.067	0.20
16	芦丁	3.3	10	0.067	0.20
17	紫云英苷	3.3	10	0.067	0.20
18	异绿原酸 C	3.3	10	0.067	0.20
19	异绿原酸 A	3.3	10	0.067	0.20

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
20	绿原酸	3.3	10	0.067	0.20
21	木犀草素	3.3	10	0.067	0.20
22	苯甲酰芍药苷	17	50	0.33	1.0
23	芍药内酯苷	17	50	0.33	1.0
24	芍药苷	17	50	0.33	1.0
25	丹参酮 I	0.67	2.0	0.013	0.040
26	丹参酮 IIA	0.13	0.4	0.0026	0.0080
27	隐丹参酮	0.13	0.4	0.0026	0.0080
28	人参皂苷 Re	17	50	0.33	1.0
29	人参皂苷 Rb1	17	50	0.33	1.0
30	人参皂苷 Rg1	3.3	10	0.067	0.20
31	人参皂苷 Rf	17	50	0.33	1.0
32	三七皂苷 R1	17	50	0.33	1.0
33	人参皂苷 Rd	17	50	0.33	1.0
34	蟛蜞菊内酯	1.7	5	0.033	0.10
35	旱莲苷 A	13	40	0.27	0.80
36	咖啡酸	3.3	10	0.067	0.20
37	氧化槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040
38	槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040
39	苦参碱	0.33	1.0	0.0067	0.020
40	氧化苦参碱	0.67	2.0	0.013	0.040

#### 5.4.2 线性及线性范围

用空白基质提取液将 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分稀释成系列混合标准溶液，按所建方法中色谱-质谱条件进行测定，以 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，进行曲线绘制分析，得到线性回归方程和线性相关系数 ( $R^2$ )，

详见表 16 ~表 17。结果表明，10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分在各自质量浓度范围内线性关系良好，相关系数  $R^2$  均大于 0.99。

**表16 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在膏霜类基质中的线性及线性范围**

序号	化合物	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程	相关系数 $R^2$
1	10-姜酚	4-200	$y=3092.31x-4332.82$	0.9932
2	6-姜辣素	2-100	$y=2624.20x-2801.42$	0.9968
3	6-姜烯酚	20-1000	$y=5636.84x-24115.62$	0.9971
4	大黄素甲醚	5-100	$y=257.31x-19.95$	0.9902
5	二苯乙烯苷	10-500	$y=1732.82x-7378.12$	0.9983
6	大黄素	1-50	$y=17321.12x-3713.28$	0.9992
7	穗花杉双黄酮	5-250	$y=2230.56x-2936.34$	0.9996
8	槲皮苷	50-1000	$y=122.90x+4269.68$	0.9941
9	杨梅苷	10-500	$y=249.88x-891.08$	0.9961
10	川芎嗪	2-100	$y=14936.00x-6691.79$	0.9979
11	阿魏酸	10-500	$y=363.62x-696.34$	0.9996
12	蒿本内酯	250-5000	$y=24.64x-1304.02$	0.9986
13	甘草酸	10-500	$y=319.37x+9432.82$	0.9985
14	甘草苷	10-500	$y=1907.14x-7685.80$	0.9977
15	甘草素	10-500	$y=1566.15x-6280.66$	0.9962
16	芦丁	10-500	$y=1581.81x-3543.04$	0.9977
17	紫云英苷	10-500	$y=848.87x-2751.61$	0.9979
18	异绿原酸 C	10-500	$y=1373.87x-1236.56$	0.9997
19	异绿原酸 A	10-500	$y=2045.24x-5478.81$	0.9994
20	绿原酸	10-500	$y=1166.53x-1768.97$	0.9992
21	木犀草素	10-500	$y=2058.24x-8002.23$	0.9985
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	$y=204.67x-1411.13$	0.9990

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
23	芍药内酯苷	50-2500	y=100.53x-1678.61	0.9990
24	芍药苷	50-2500	y=207.64x-1169.43	0.9997
25	丹参酮 I	2-100	y=6942.05x-7756.57	0.9948
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=60606.70x+309.02	0.9910
27	隐丹参酮	0.4-20	y=9569.19x-1121.29	0.9958
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=58.82x-699.58	0.9982
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=19.39x-336.39	0.9902
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=315.64x-230.04	0.9994
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=252.19x-4379.70	0.9988
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=107.34x-947.16	0.9985
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=68.10x-476.15	0.9987
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=3844.64x-12218.30	0.9923
35	旱莲苷 A	40-2000	y=166.27x-1465.74	0.9990
36	咖啡酸	10-500	y=1806.82x-2682.01	0.9930
37	氧化槐果碱	2-100	y=4352.77x-5226.3	0.9921
38	槐果碱	2-100	y=9590.27x-5281.4	0.9925
39	苦参碱	1-50	y=7936.86x-8299.71	0.9916
40	氧化苦参碱	2-100	y=3974.63x-2795.41	0.9952

表17 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在乳液类基质中的线性及线性范围

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
1	10-姜酚	4-200	y=2916.53x-2202.15	0.9973
2	6-姜辣素	2-100	y=2437.12x-1774.31	0.9987
3	6-姜烯酚	20-1000	y=5500.05x-23790.83	0.9993
4	大黄素甲醚	5-100	y=258.71x-123.55	0.9922
5	二苯乙烯苷	10-500	y=1868.44x-6745.19	0.9988

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
6	大黄素	1-50	y=19933.41x-6108.00	0.9992
7	穗花杉双黄酮	5-250	y=2520.78x-2987.60	0.9995
8	槲皮苷	50-1000	y=88.06x+3301.22	0.9693
9	杨梅苷	10-500	y=254.61x-680.42	0.9999
10	川芎嗪	2-100	y=14292.03x-6145.11	0.9991
11	阿魏酸	10-500	y=366.07x-811.52	0.9998
12	蒿本内酯	250-5000	y=20.48x+234.02	0.9955
13	甘草酸	10-500	y=311.20x+836.90	0.9946
14	甘草苷	10-500	y=2108.57x-6453.58	0.9981
15	甘草素	10-500	y=1621.00x-6380.69	0.9993
16	芦丁	10-500	y=1702.33x-6924.80	0.9986
17	紫云英苷	10-500	y=915.43x-2856.89	0.9979
18	异绿原酸 C	10-500	y=1322.34x+1932.8	0.9990
19	异绿原酸 A	10-500	y=2030.22x+3993.44	0.9940
20	绿原酸	10-500	y=1156.45x+3746.40	0.9900
21	木犀草素	10-500	y=2146.01x-8476.07	0.9988
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	y=224.01x-2838.67	0.9991
23	芍药内酯苷	50-2500	y=106.67x-1152.26	0.9999
24	芍药苷	50-2500	y=205.96x-154.69	0.9993
25	丹参酮 I	2-100	y=6211.69x-6852.16	0.9963
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=62083.99x-3871.32	0.9908
27	隐丹参酮	0.4-20	y=9196.00x-1317.32	0.9938
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=61.76x-934.36	0.9949
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=13.85x-331.01	0.9923
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=331.43x+636.41	0.9994
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=265.66x-3668.61	0.9994

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=110.47x-882.64	0.9993
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=73.18x-445.16	0.9991
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=3695.24x-7581.38	0.9974
35	旱莲苷 A	40-2000	y=182.24x-1155.01	0.9984
36	咖啡酸	10-500	y=1869.89x-2864.00	0.9958
37	氧化槐果碱	2-100	y=5576.09x-5080.99	0.9989
38	槐果碱	2-100	y=12589.84x-6010.02	0.9957
39	苦参碱	1-50	y=10008.42x-6260.49	0.9954
40	氧化苦参碱	2-100	y=4313.86x-3764.45	0.9973

#### 5.4.3 回收率和精密度

分别称取2种基质样品0.5 g (精确到0.0001 g) 置于10 mL具塞比色管中, 按所建立的前处理方法进行处理, 每种基质的高中低浓度分别平行制备6份, 将测得峰面积代入标准曲线计算被测物质的浓度, 再计算被测物质的回收率。回收率结果见表18。实测膏霜基质中10-姜酚等40种特征标识组分的回收率为76.2%~121.2%, RSD为1.1%~15.1%; 乳液基质中10-姜酚等40种特征标识组分的回收率为70.5%~123.0%, RSD为0.9%~16.9%。

综上, 线性范围浓度加标回收率为70%~130%, 相对标准偏差小于20%。

表 18 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的回收率和精密度 (n=6)

序号	化合物	加标量 (μg/L)	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
1	10-姜酚	2	108.3	9.3	91.6	10.0
		20	92.1	3.4	96.4	2.4
		100	83.9	2.8	85.3	2.1
2	6-姜辣素	1	94.9	11.4	105.2	9.6
		10	93.3	4.9	94.4	8.6
		50	81.2	3.0	86.8	2.1
3	6-姜烯酚	10	100.7	3.2	90.0	3.6
		100	91.6	1.7	94.3	2.3
		500	82.2	1.2	85.6	1.3



序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
4	大黄素甲醚	10	97.4	6.3	79.3	11.5
		50	87.6	3.7	109.8	9.2
		200	94.2	3.4	100.4	6.8
5	二苯乙烯苷	10	104.9	5.0	98.3	6.2
		50	94.5	4.3	97.2	6.5
		200	99.8	2.0	103.3	4.1
6	大黄素	1	95.1	8.8	100.0	12.1
		5	99.5	5.2	101.8	8.4
		20	101.8	5.2	103.8	6.9
7	穗花杉双黄酮	5	93.6	10.0	106.5	7.8
		25	96.9	3.4	96.2	7.0
		100	98.1	3.4	102.1	5.1
8	槲皮苷	50	88.8	9.0	85.3	10.7
		250	76.2	4.2	75.0	8.3
		1000	102.5	4.3	123.0	7.2
9	杨梅苷	20	89.7	7.3	105.6	9.2
		50	101.4	8.4	120.6	7.7
		200	108.5	4.3	113.6	6.3
10	川芎嗪	1	87.6	7.6	91.7	7.4
		10	92.1	2.2	93.0	2.1
		50	85.0	1.1	87.9	0.9
11	阿魏酸	10	93.5	6.7	112.5	9.1
		50	101.5	5.1	112.0	6.3
		200	100.1	3.8	106.3	4.3
12	蒿本内酯	250	87.4	12.3	109.9	8.5
		1000	91.5	5.3	101.9	3.4
		2500	80.3	3.0	86.5	5.2
13	甘草酸	20	95.3	7.2	95.0	9.1
		50	97.1	4.4	97.0	9.3
		200	103.6	3.7	105.2	4.0
14	甘草苷	10	121.2	5.6	107.2	7.7
		50	95.7	2.8	102.5	8.0

序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
		200	100.9	2.6	104.5	4.3
15	甘草素	10	101.8	9.7	84.0	7.7
		50	97.6	3.3	107.9	8.3
		200	98.5	2.0	104.6	4.1
16	芦丁	20	104.0	3.3	116.3	7.0
		50	100.9	3.9	101.9	3.4
		200	101.6	2.9	102.9	3.0
17	紫云英苷	10	101.1	5.0	98.7	4.2
		50	100.8	3.4	96.9	5.5
		200	103.5	2.1	104.5	3.2
18	异绿原酸 C	10	96.3	7.4	95.6	9.7
		50	98.6	3.4	107.4	8.0
		200	104.7	2.6	112.5	4.1
19	异绿原酸 A	20	99.6	4.3	110.6	7.1
		50	95.5	2.0	103.6	4.6
		200	100.7	2.0	108.9	3.6
20	绿原酸	10	101.3	6.1	70.5	14.4
		50	94.1	2.7	110.1	10.2
		200	104.9	1.9	111.6	3.9
21	木犀草素	10	90.7	9.7	94.9	9.7
		50	97.4	3.2	93.9	5.8
		200	97.7	5.3	101.4	6.1
22	苯甲酰芍药苷	50	109.5	6.7	119.4	6.2
		250	97.2	4.1	98.8	7.0
		1000	100.6	3.7	108.3	3.6
23	芍药内酯苷	50	110.8	6.5	116.7	8.3
		250	99.4	2.8	98.5	5.9
		1000	102.3	1.6	105.5	4.2
24	芍药苷	50	105.7	4.4	107.6	7.8
		250	95.0	2.0	99.1	6.0
		1000	104.2	2.6	108.0	3.4
25	丹参酮 I	0.2	80.2	9.1	116.1	13.5

序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
		2	92.1	3.6	94.3	6.5
		10	84.1	4.2	85.8	5.3
		0.2	95.4	7.1	91.9	4.3
26	丹参酮 IIA	2	89.6	3.8	95.1	3.0
		10	90.3	1.6	89.5	2.3
		2	98.7	10.7	110.9	5.4
27	隐丹参酮	10	82.5	6.3	95.0	8.8
		50	92.1	3.8	95.8	3.3
		50	119.4	6.3	89.5	9.1
28	人参皂苷 Re	250	94.0	6.3	106.9	4.2
		1000	107.4	3.6	107.1	5.1
		5	103.5	15.1	97.4	16.9
29	人参皂苷 Rb1	50	86.9	7.2	95.1	6.4
		250	86.3	5.6	76.4	2.6
		10	103.9	8.9	119.2	8.8
30	人参皂苷 Rg1	50	112.3	9.0	108.8	7.3
		200	97.3	3.5	102.6	4.5
		50	104.6	5.5	111.8	7.8
31	人参皂苷 Rf	250	97.7	2.5	99.1	5.7
		1000	98.9	5.0	104.3	3.3
		50	97.0	9.4	98.8	7.0
32	三七皂苷 R1	500	96.9	4.3	101.5	6.7
		1000	107.6	5.6	107.8	2.9
		50	118.1	6.4	116.8	6.8
33	人参皂苷 Rd	250	94.7	8.2	98.3	8.3
		1000	101.2	4.3	103.5	5.5
		5	89.1	9.4	99.5	9.6
34	螞蟥菊内酯	25	104.0	7.5	103.3	8.6
		100	99.3	8.2	107.6	9.9
		40	102.9	9.3	113.4	5.1
35	旱莲苷 A	200	103.8	4.8	101.2	5.4
		800	105.7	2.2	106.0	3.6

序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
36	咖啡酸	10	101.1	5.8	105.6	6.1
		50	95.7	3.9	98.8	4.7
		200	101.3	1.6	106.1	4.4
37	氧化槐果碱	2	96.3	8.6	96.4	2.9
		8	92.0	3.7	90.5	2.9
		20	83.0	2.3	90.0	1.2
38	槐果碱	2	91.8	4.6	92.8	3.6
		8	88.4	2.3	92.6	2.2
		20	86.3	1.3	86.0	1.6
39	苦参碱	2	97.9	5.1	89.4	3.6
		8	96.8	4.0	93.4	3.3
		20	92.5	3.0	88.5	2.0
40	氧化苦参碱	2	87.9	6.7	91.4	7.0
		8	90.4	2.8	90.2	3.3
		20	82.2	1.5	84.7	2.5

## 5.5 机构 D 试验分析

本方法验证结果由广州汇标检测技术中心验证。选择基质较为复杂的乳液和膏霜两种化妆品作为代表性基质，对所建立方法进行了验证。验证项目为检测限、定量限、线性与范围、准确度、精密度等。

### 5.5.1 检测限及定量限

本标准方法中 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检测限、定量下限及取样量为 0.5 g 时的检出浓度和最低定量浓度见表 19。结果表明，10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检测限为 0.13~83  $\mu\text{g/L}$ ；定量下限为 0.40~250  $\mu\text{g/L}$ ；检出浓度为 0.0026~1.7  $\text{mg/kg}$ ；最低定量浓度为 0.008~5.0  $\text{mg/kg}$ 。

表 19 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
1	10-姜酚	1.3	4	0.027	0.080

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
2	6-姜辣素	0.67	2	0.013	0.040
3	6-姜烯酚	6.7	20	0.13	0.40
4	大黄素甲醚	1.7	5	0.033	0.10
5	二苯乙烯苷	3.3	10	0.067	0.20
6	大黄素	0.33	1	0.0067	0.020
7	穗花杉双黄酮	1.7	5	0.033	0.10
8	槲皮苷	17	50	0.33	1.0
9	杨梅苷	3.3	10	0.067	0.20
10	川芎嗪	0.67	2	0.013	0.040
11	阿魏酸	3.3	10	0.067	0.20
12	蒿本内酯	83	250	1.7	5.0
13	甘草酸	3.3	10	0.067	0.20
14	甘草苷	3.3	10	0.067	0.20
15	甘草素	3.3	10	0.067	0.20
16	芦丁	3.3	10	0.067	0.20
17	紫云英苷	3.3	10	0.067	0.20
18	异绿原酸 C	3.3	10	0.067	0.20
19	异绿原酸 A	3.3	10	0.067	0.20
20	绿原酸	3.3	10	0.067	0.20
21	木犀草素	3.3	10	0.067	0.20
22	苯甲酰芍药苷	17	50	0.33	1.0
23	芍药内酯苷	17	50	0.33	1.0
24	芍药苷	17	50	0.33	1.0
25	丹参酮 I	0.67	2.0	0.013	0.040
26	丹参酮 IIA	0.13	0.4	0.0026	0.0080
27	隐丹参酮	0.13	0.4	0.0026	0.0080

序号	组分名称	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\text{mg/kg}$ )	最低定量浓度 ( $\text{mg/kg}$ )
28	人参皂苷 Re	17	50	0.33	1.0
29	人参皂苷 Rb1	17	50	0.33	1.0
30	人参皂苷 Rg1	3.3	10	0.067	0.20
31	人参皂苷 Rf	17	50	0.33	1.0
32	三七皂苷 R1	17	50	0.33	1.0
33	人参皂苷 Rd	17	50	0.33	1.0
34	螞蟥菊内酯	1.7	5	0.033	0.10
35	旱莲苷 A	13	40	0.27	0.80
36	咖啡酸	3.3	10	0.067	0.20
37	氧化槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040
38	槐果碱	0.67	2.0	0.013	0.040
39	苦参碱	0.33	1.0	0.0067	0.020
40	氧化苦参碱	0.67	2.0	0.013	0.040

### 5.5.2 线性及线性范围

用空白基质提取液将 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分稀释成系列混合标准溶液，按所建方法中色谱-质谱条件进行测定，以 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，进行曲线绘制分析，得到线性回归方程和线性相关系数 ( $R^2$ )，详见表 20~表 21。结果表明，10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分在各自质量浓度范围内线性关系良好，相关系数  $R^2$  均大于 0.99。

表20 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在膏霜类基质中的线性及线性范围

序号	化合物	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程	相关系数 $R^2$
1	10-姜酚	4-200	$y=1224.46x-1421.45$	0.9957
2	6-姜辣素	2-100	$y=1466.92x-826.28$	0.9970
3	6-姜烯酚	20-1000	$y=3104.64x-22918.10$	0.9988
4	大黄素甲醚	5-100	$y=47.77x+175.30$	0.9921

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
5	二苯乙烯苷	10-500	y=1224.65x-6161.46	0.9965
6	大黄素	1-50	y=10310.29x-585.34	0.9984
7	穗花杉双黄酮	5-250	y=1579.06x+403.73	0.9998
8	槲皮苷	50-1000	y=62.68x+2573.11	0.9988
9	杨梅苷	10-500	y = 152.29x-653.68	0.9929
10	川芎嗪	2-100	y=14973.75x-7379.38	0.9996
11	阿魏酸	10-500	y=162.68x-603.72	0.9963
12	蒿本内酯	250-5000	y=12.30x+296.05	0.9976
13	甘草酸	10-500	y=197.70x+586.29	0.9989
14	甘草苷	10-500	y=1813.36x-8342.33	0.9957
15	甘草素	10-500	y=1309.27x-3502.07	0.9971
16	芦丁	10-500	y=1136.84x-4725.29	0.9968
17	紫云英苷	10-500	y=2041.35x-10215.72	0.9957
18	异绿原酸 C	10-500	y=629.39x-391.39	0.9995
19	异绿原酸 A	10-500	y=626.55x-1590.38	0.9960
20	绿原酸	10-500	y=1230.06x-3017.23	0.9990
21	木犀草素	10-500	y=1836.95x-11306.69	0.9954
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	y=66.94x+582.46	0.9992
23	芍药内酯苷	50-2500	y=21.45x-0.91	0.9979
24	芍药苷	50-2500	y=42.59x-651.91	0.9988
25	丹参酮 I	2-100	y=9313.13x-5357.38	0.9996
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=67529.16x-9737.96	0.9975
27	隐丹参酮	0.4-20	y=24922.60x-3986.29	0.9932
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=41.06x+15.93	0.9979
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=12.97x-228.20	0.9994
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=150.98x+185.40	0.9980

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=148.50x+927.95	0.9996
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=66.80x+507.75	0.9964
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=30.09x+254.00	0.9969
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=3144.89x-9739.47	0.9931
35	早莲苷 A	40-2000	y=157.10x-1697.43	0.9998
36	咖啡酸	10-500	y=1829.43x-8603.00	0.9946
37	氧化槐果碱	2-100	y=5655.88x-4461.49	0.9974
38	槐果碱	2-100	y=23179.96x-17114.51	0.9992
39	苦参碱	1-50	y=9741.67x-2998.07	0.9955
40	氧化苦参碱	2-100	y=2225.34x-2687.94	0.9953

表21 10-姜酚等40种植物提取物标识组分在乳液类基质中的线性及线性范围

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
1	10-姜酚	4-200	y=1041.18x-1136.07	0.9979
2	6-姜辣素	2-100	y=1251.73x-1542.94	0.9926
3	6-姜烯酚	20-1000	y=2606.61x-24921.87	0.9975
4	大黄素甲醚	5-100	y=176.65x+301.81	0.9944
5	二苯乙烯苷	10-500	y=1823.17x-8769.77	0.9948
6	大黄素	1-50	y=32815.56x-4985.72	0.9992
7	穗花杉双黄酮	5-250	y=4822.45x-542.04	0.9982
8	槲皮苷	50-1000	y=272.56x-3637.03	0.9953
9	杨梅苷	10-500	y=1101.44x-5923.40	0.9921
10	川芎嗪	2-100	y=15120.17x-8432.74	0.9993
11	阿魏酸	10-500	y=300.02x+29248.19	0.9954
12	蒿本内酯	250-5000	y=10.40x+386.33	0.9944
13	甘草酸	10-500	y=1278.64x+1866.60	0.9967



序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
14	甘草苷	10-500	y=2866.91x-13258.28	0.9943
15	甘草素	10-500	y=2656.06x-10524.46	0.9970
16	芦丁	10-500	y=1951.71x-9682.63	0.9948
17	紫云英苷	10-500	y=941.34x-4089.68	0.9943
18	异绿原酸 C	10-500	y=76.02x-330.95	0.9944
19	异绿原酸 A	10-500	y=270.32x-1176.07	0.9957
20	绿原酸	10-500	y=5885.02x-28458.22	0.9973
21	木犀草素	10-500	y=4545.69x-12778.79	0.9990
22	苯甲酰芍药苷	50-2500	y=239.85x-4777.14	0.9974
23	芍药内酯苷	50-2500	y=35.86x-709.95	0.9984
24	芍药苷	50-2500	y=80.10x-1071.20	0.9965
25	丹参酮 I	2-100	y=8207.57x-5693.23	0.9973
26	丹参酮 IIA	0.4-20	y=54040.30x-7455.24	0.9975
27	隐丹参酮	0.4-20	y=22629.21x-4575.16	0.9923
28	人参皂苷 Re	50-2500	y=91.53x-1507.30	0.9969
29	人参皂苷 Rb1	50-1000	y=10.15x - 367.82	0.9966
30	人参皂苷 Rg1	10-500	y=295.17x-1329.87	0.9948
31	人参皂苷 Rf	50-2500	y=364.07x-8042.09	0.9949
32	三七皂苷 R1	50-2500	y=166.59x-4071.28	0.9946
33	人参皂苷 Rd	50-2500	y=150.43x-3420.36	0.9960
34	蟛蜞菊内酯	5-250	y=26644.26x-54653.05	0.9993
35	旱莲苷 A	40-2000	y=253.32x-3127.47	0.9972
36	咖啡酸	10-500	y=2070.26x-13895.77	0.9954
37	氧化槐果碱	2-100	y=3070.14x-2558.22	0.9965
38	槐果碱	2-100	y=24215.22x-18605.54	0.9991
39	苦参碱	1-50	y=11472.06x-4956.47	0.9976

序号	化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数R <sup>2</sup>
40	氧化苦参碱	2-100	y=3083.81x-2472.49	0.9949

### 5.5.3 回收率和精密度

分别称取2种基质样品0.5 g (精确到0.0001 g) 置于10 mL具塞比色管中, 按所建立的前处理方法进行处理, 每种基质的高中低浓度分别平行制备六份, 将测得峰面积代入标准曲线计算被测物质的浓度, 再计算被测物质的回收率。回收率结果见表22。实测膏霜基质中10-姜酚等40种特征标识组分的回收率为81.4%~126.7%, RSD为1.1%~19.7%; 乳液基质中10-姜酚等40种特征标识组分的回收率为67.4%~113.8%, RSD为0.6%~19.8%。综上, 线性范围浓度加标回收率为65%~130%, 相对标准偏差小于20%。

表 22 10-姜酚等 40 种植物提取物标识组分的回收率和精密度 (n=6)

序号	化合物	加标量 (μg/L)	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
1	10-姜酚	2	111.6	9.1	101.6	16.3
		20	85.6	1.5	87.3	5.1
		100	91.2	6.5	94.9	3.4
2	6-姜辣素	1	126.7	13.9	84.7	19.8
		10	93.4	6.8	92.2	8.2
		50	88.3	4.6	90.3	5.9
3	6-姜烯酚	1	98.9	4.0	97.5	3.0
		10	86.8	2.9	87.6	4.9
		50	94.3	8.3	96.5	1.8
4	大黄素甲醚	10	92.1	3.3	105.0	2.7
		50	90.7	3.2	94.3	3.8
		200	115.0	3.9	93.7	2.4
5	二苯乙烯苷	10	93.2	2.9	95.4	4.6
		50	93.1	3.6	96.9	4.5
		200	104.5	3.7	96.4	2.2
6	大黄素	50	108.4	4.7	97.2	3.3
		250	96.0	3.4	97.5	2.1
		1000	105.4	1.5	97.3	1.5
7	穗花杉双黄酮	5	96.2	6.0	111.7	4.7

序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
		25	100.0	3.3	99.9	2.8
		100	100.7	3.4	97.8	0.9
		50	107.2	11.9	103.9	6.5
8	槲皮苷	250	110.1	5.4	94.0	3.5
		1000	82.2	4.1	92.6	2.0
		10	99.8	19.7	90.6	1.3
9	杨梅苷	50	91.4	7.9	95.7	5.5
		200	107.2	5.1	100.0	1.8
		1	99.5	3.8	92.8	5.6
10	川芎嗪	10	85.9	1.1	97.4	2.8
		50	89.4	1.1	93.1	1.2
		10	81.4	10.0	70.3	11.9
11	阿魏酸	50	86.6	6.1	96.1	5.7
		200	102.9	4.3	95.6	3.1
		250	99.7	9.7	92.3	7.8
12	蒿本内酯	1000	94.6	5.0	91.2	5.6
		2500	94.4	7.6	79.0	1.9
		10	93.1	13.0	87.4	5.2
13	甘草酸	50	96.0	2.5	94.1	2.7
		200	106.7	2.7	96.2	2.2
		10	107.9	6.5	91.8	3.2
14	甘草苷	50	92.2	2.7	98.8	4.4
		200	106.1	2.1	96.0	1.7
		10	103.4	4.5	96.3	4.6
15	甘草素	50	99.9	3.6	96.4	2.6
		200	109.4	2.5	95.2	0.6
		10	90.1	6.5	94.0	6.5
16	芦丁	50	93.0	5.1	98.0	2.6
		200	98.5	5.8	96.3	1.3
		10	104.5	1.7	95.0	6.1
17	紫云英苷	50	97.3	1.9	102.4	4.8
		200	106.2	2.3	95.3	2.0

序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
18	异绿原酸 C	10	95.3	8.6	93.9	13.7
		50	92.3	5.7	101.1	8.5
		200	101.5	5.4	96.7	3.8
19	异绿原酸 A	10	92.7	4.6	97.5	5.3
		50	87.7	7.5	94.0	6.4
		200	100.4	3.8	94.0	2.2
20	绿原酸	10	104.9	7.5	95.5	3.9
		50	96.9	3.8	98.7	2.9
		200	109.7	1.4	95.5	1.9
21	木犀草素	10	109.1	6.7	98.0	3.1
		50	95.3	3.9	99.0	3.1
		200	104.7	2.5	98.7	1.1
22	苯甲酰芍药苷	50	84.3	13.3	106.4	5.1
		250	95.1	4.4	100.5	3.0
		1000	112.3	4.0	95.7	2.6
23	芍药内酯苷	50	104.1	10.9	91.7	8.7
		250	92.0	2.4	93.7	8.6
		1000	100.4	2.8	94.7	1.6
24	芍药苷	50	104.7	5.3	97.7	4.3
		250	92.6	2.6	95.3	5.5
		1000	111.3	3.6	96.6	1.7
25	丹参酮 I	10	82.5	5.0	92.2	5.9
		100	82.7	3.4	99.2	2.7
		500	89.7	2.4	99.7	3.7
26	丹参酮 IIA	0.2	108.6	7.3	113.8	4.8
		2	90.8	2.3	101.9	3.2
		10	93.1	1.1	98.4	4.0
27	隐丹参酮	0.2	88.3	8.5	112.0	7.7
		2	92.9	3.3	105.3	4.8
		10	90.4	5.2	104.5	8.3
28	人参皂苷 Re	50	86.3	12.9	103.9	14.1
		250	94.4	4.9	92.4	2.1

序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
		1000	105.4	8.3	92.1	3.7
29	人参皂苷 Rb1	500	123.6	12.2	88.8	13.0
		1000	91.7	6.8	67.4	9.6
		2500	89.8	4.5	90.0	6.3
30	人参皂苷 Rg1	10	97.5	16.6	84.0	7.7
		50	98.2	6.9	89.2	5.6
		200	102.1	8.9	93.2	3.9
31	人参皂苷 Rf	50	97.6	18.3	103.9	5.9
		250	102.2	6.3	99.8	2.7
		1000	108.2	3.6	97.6	2.2
32	三七皂苷 R1	50	88.5	12.8	95.8	5.4
		500	89.2	9.4	103.3	3.1
		2500	104.8	5.2	94.0	2.6
33	人参皂苷 Rd	50	84.1	16.0	90.4	5.9
		250	101.2	6.6	98.1	2.4
		1000	100.1	7.0	94.2	2.5
34	螞蟥菊内酯	5	99.4	10.8	92.8	1.7
		25	96.5	3.5	99.9	3.6
		100	110.3	5.1	96.7	0.8
35	旱莲苷 A	40	98.5	9.0	102.2	4.9
		200	100.6	5.2	96.3	4.6
		800	108.0	2.5	98.1	1.6
36	咖啡酸	10	107.0	10.0	98.8	4.7
		50	105.3	2.4	96.5	3.5
		200	104.5	1.5	95.7	2.2
37	氧化槐果碱	2	85.9	2.8	95.1	4.3
		8	84.4	3.8	102.2	4.7
		20	87.8	2.5	92.3	4.5
38	槐果碱	2	87.9	2.4	88.1	1.8
		8	91.8	2.7	92.3	2.2
		20	87.0	1.1	93.8	1.1
	苦参碱	2	89.5	2.8	93.9	2.9

序号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	膏霜类		乳液类	
			回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
39		8	90.3	2.1	91.8	3.1
		20	91.0	2.8	94.5	2.2
40	氧化苦参碱	2	94.0	4.3	98.3	10.8
		8	88.9	1.9	106.8	5.8
		20	85.8	2.3	99.0	4.2

## 六、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

## 七、预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

本标准的制订，可为广大化妆品行业的检测机构和企业用户提供一种快捷简便、准确高效的测定方法；对于保证化妆品质量，保障消费者的身心健康，以及完善化妆品检验标准体系，都具有重要意义。通过制订该标准，可以更好地为行业、企业服务，有利于产业结构调整和升级。

## 八、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

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。

## 九、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

## 十、标准性质的建议说明

建议本标准的性质为团体标准。

## 十一、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准批准发布 3 个月后实施。

## 十二、废止现行相关标准的建议

该标准属于首次发布的推荐性标准，未替代现有的标准。

---

### 十三、其他应予说明的事项

无。

编制说明