

doi: 10.12452/j.fxcxb.25061003

基于拉曼光谱表征防晒化妆品微观结构 稳定性的研究

谢宇^{1,2}, 何国山^{1,2}, 区耀彬^{1,2}, 谭建华^{1,2*}, 谢嘉颖^{1,2},
吕歆玥³, 席绍峰^{1,2}

(1. 广州质量检验研究院, 广东 广州 511447; 2. 广州市NQI-质量安全科技协同创新中心, 广东 广州 511447;
3. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 广东 广州 510005)

摘要: 基于显微拉曼光谱技术, 建立了一种快速、实时、直接表征防晒化妆品中成分分布的方法。采用DXR3xi显微拉曼光谱仪, 以显微镜直接观察样品微观形态, 评价样品的均匀性; 对样品中存在的较大聚集体或明显结晶体进行拉曼光谱定点扫描, 结合仪器内置拉曼谱库以及自建16种常见防晒剂的标准谱库进行成分匹配剖析; 同时, 通过对样品进行区域拉曼扫描, 并对已知特定成分(如防晒剂、表面活性剂等)的特征光谱进行区域相关性分析, 可准确表征这些特定成分在样品中的分布情况, 以全面评价样品微观结构的稳定性。此方法已成功运用于膏霜乳类防晒化妆品的稳定性评价, 并剖析了苯基苯并咪唑磺酸、鲸蜡醇磷酸酯钾等晶体析出, 为防晒化妆品的稳定性研究提供了方法参考。

关键词: 拉曼光谱; 防晒化妆品; 结晶; 面扫描

中图分类号: O657.3; TQ658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0190-07

Study on Microstructure Stability of Sunscreen Cosmetics Based on Raman Technique

XIE Yu^{1,2}, HE Guo-shan^{1,2}, OU Yao-bin^{1,2}, TAN Jian-hua^{1,2*}, XIE Jia-ying^{1,2},
LÜ Xin-yue³, XI Shao-feng^{1,2}

(1. Guangzhou Quality Testing Institute, Guangzhou 511447, China; 2. Guangzhou NQI-Quality and Safety
Technology Collaborative Innovation Center, Guangzhou 511447, China;
3. Thermo Fisher Scientific (China) Co., Ltd., Guangzhou 510005, China)

Abstract: A method for the rapid, real-time, and direct characterization of the distribution of components in sunscreen cosmetics has been established based on micro-Raman spectroscopy. Using the DXR3xi micro-Raman spectrometer, the microscopic morphology of the samples is directly observed to evaluate their uniformity. For larger aggregates or obvious crystalline structures present in the samples, Raman spectral spot scanning is performed. The components are then analyzed by matching the spectra with the instrument's built-in Raman spectral library and a self-built standard spectral library of 16 common sunscreen agents. Additionally, regional Raman scanning of the samples can be conducted, and the distribution of specific components (such as sunscreen agents and surfactants) can be accurately characterized by analyzing the regional correlation of their characteristic spectra. This allows for a comprehensive evaluation of the stability of the sample's microstructure. This method has been successfully applied to the stability assessment of several sunscreen cosmetics, revealing the crystallization of components such as phenylbenzimidazole sulfonic acid and potassium cetyl phosphate. It can serve as a methodological reference for the stability research of sunscreen cosmetics.

Key words: Raman spectrum; sunscreen cosmetics; crystallization; regional scan

防晒化妆品能够有效吸收或反射紫外线^[1], 减少皮肤受到的直接伤害, 包括晒伤、光老化和皮肤癌^[2], 在日常生活中扮演着至关重要的角色。然而, 防晒化妆品的配方不稳定可能会导致化妆品结晶,

收稿日期: 2025-06-10; 修回日期: 2025-08-01

基金项目: 广州市科技计划项目(2023B04J0407)

* 通讯作者: 谭建华, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 化妆品检测分析, E-mail: tanjianhua0734@aliyun.com

网络首发日期: 2025-11-10

进而影响其防护效果和用户体验^[3]。防晒化妆品结晶通常由多种因素引起,如高浓度^[4]、温度变化^[5-6]、溶剂挥发^[7]和不完全溶解^[8]。常见的防晒化妆品如辛基水杨酸酯(Octisalate)、对甲氧基肉桂酸乙基己酯(Octinoxate)、二苯酮-3(Oxybenzone)^[9]等,在特定条件下可能形成针状、片状、柱状或块状晶体^[9-11]。结晶现象会导致防晒效果降低^[12]、防晒化妆品质地变粗^[13]、储存寿命缩短^[14]、皮肤不适^[15]等问题。因此,在研发和生产过程中,需要特别关注防晒化妆品的溶解性和配方的稳定性^[16],以避免结晶等情况的发生。

目前常采用传统技术结合扫描电子显微镜(SEM)和高效液相色谱(HPLC)^[17]对防晒化妆品的微观结构表征和成分进行研究。这一方法需要对样品进行复杂的预处理,包括提取和纯化,再分别在SEM中观察微观形态,使用HPLC进行分析。但该技术在精确识别特定颗粒及其化学成分方面存在局限,且可能因预处理导致样品损失或变异,影响结果的准确性和研究效率。拉曼光谱^[18]和原子力显微镜(AFM)等技术避免了复杂预处理,更为直接高效,能够实现对化妆品中活性成分形态、尺寸和化学组成的原位分析,如Sohn等^[19]深入探讨了防晒剂中油溶性与水溶性紫外线滤光剂在不同剂型中的空间分布差异,以及这种分布对防晒效能的影响,提升了研究的效率和深入性。本研究采用高分辨率显微拉曼光谱仪,建立了防晒化妆品微观结构的实时观测、快速、非破坏性检测方法,能够分析防晒化妆品中的微小颗粒和晶体成分,并揭示其分布情况,对产品稳定性研发具有参考意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

4-甲基苄基亚基樟脑、PEG-25对氨基苯甲酸、甲氧基肉桂酸乙基己酯,纯度均 $\geq 98\%$,购自CATO公司;二甲基PABA乙基己酯,纯度 $\geq 98\%$,购自TMstandard公司;奥克立林、苯基苯并咪唑磺酸、胡莫柳酯、双-乙基己氧苯酚甲氧苯基三嗪、水杨酸乙基己酯、亚甲基双-苯并三嗪基四甲基丁基酚、乙基己基三嗪酮,纯度均 $\geq 96\%$,购自Bepure公司;对甲氧基肉桂酸异戊酯、二乙氨基苯甲酰基苯甲酸己酯、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷,纯度均 $\geq 97\%$,购自上海安谱瑾世标准技术服务有限公司;二苯酮-3,纯度 $\geq 99\%$,购自CNW公司;二氧化钛、防晒化妆品A和B由合作企业提供。

显微拉曼光谱仪(DXR3xi),配备532 nm和785 nm激光器,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 拉曼光谱采集参数 采集样品光谱时采用785 nm波长的激光进行点扫描(面扫描模式建议采用532 nm以提高空间分辨率),光谱参数为:激光功率2 mW,曝光时间0.03 s,扫描次数50次,以保证获得信噪比15以上的拉曼光谱,光谱采集波长范围150~3 200 cm^{-1} 。点扫描模式选取样品表面3~5个不同位置进行测试,面扫描模式选取大小约50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的区域进行测试,面扫描的步长为2 μm 间隔阵列。

1.2.2 拉曼光谱处理及分析 针对点扫描模式的拉曼光谱结果,使用OMNIC软件识别光谱中的特征峰,结合价键振动相关信息,分析特征峰所对应的官能团结构,再结合标准物光谱图库以及样品成分信息筛查出对应的防晒剂。

针对面扫描模式的拉曼光谱结果,通过分析光谱识别可能的防晒剂,采用相关性分析将所识别的防晒剂拉曼光谱与面扫描的拉曼光谱点阵结果进行拟合,并用渐变色表示相关性的强弱,蓝色过渡至红色表示相关性0~1,形成面扫描区域的色块图。

1.2.3 建立防晒剂拉曼标准谱库 各取少量准用防晒剂目录中的16种防晒剂标准物,置于载玻片上,采用与上述一致的光谱参数,采集各标准物的拉曼光谱,每种标准物分别在相同视场中选取5个样品相对平整的位置进行光谱采集,将各平行光谱数据进行均值运算以及归一化运算,作为其标准光谱。通过OMNIC软件自建光谱图库,导入各防晒剂标准物光谱作为防晒剂拉曼标准谱库。

1.2.4 加速老化实验 参照ISO 18811-2018^[20]中温湿度循环步骤,将防晒化妆品先后储存于 $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$ 中24 h和 $(-5 \pm 2)^\circ\text{C}$ 中24 h的循环处理中,进行6次循环处理。

1.2.5 显微镜观察 样品经过加速老化处理后,由待测样品的上、中、下层各取少量样品涂于载玻片,轻轻刮平使玻片上残留薄薄一层样品,以便于显微镜下观察。将载玻片固定于显微拉曼光谱仪的

样品台, 采用 10~100 X 物镜对焦清晰, 初步观察样品中是否存在聚集物或结晶体。

1.2.6 表征样品中不同成分的分布情况 样品经加速老化处理后, 取少量待测样品涂于载玻片, 轻轻刮平使玻片上残留薄薄一层样品, 采用面扫描模式, 选取样品局部区域采集拉曼光谱矩阵, 结合相关性分析形成不同成分在区域中的分布情况色块图。

2 结果与讨论

2.1 防晒剂拉曼标准谱库的建立

针对我国法规准用防晒剂目录中常见的 16 种防晒剂标准物, 采集相应的拉曼光谱图, 构建防晒剂标准物谱图库。由图 1 可见, 不同防晒剂的价键振动模式产生不同位移波数的拉曼特征峰。在后续光谱分析中, 通过相关性分析将未知谱图在防晒剂拉曼标准谱库中进行检索匹配, 实现对未知谱图的快速定性分析。

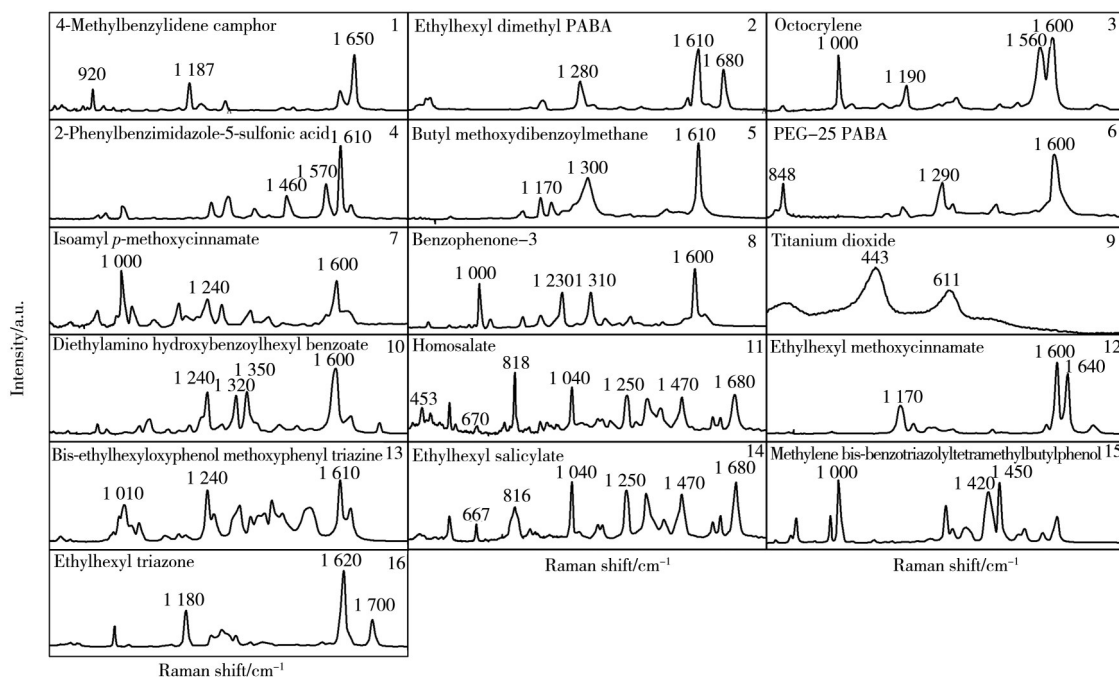


图 1 防晒剂标准物拉曼谱图

Fig. 1 Standard Raman spectra of sunscreen

1: 4-甲基苄亚基樟脑; 2: 乙基己基二甲基 PABA; 3: 奥克立林; 4: 2-苯基苯并咪唑-5-磺onic acid; 5: 丁基甲氧基二苯甲酰甲烷; 6: PEG-25 对氨基苯甲酸; 7: 对甲氧基肉桂酸异戊酯; 8: 二苯酮-3; 9: 二氧化钛; 10: 二乙氨基苯甲酰基苯甲酸己酯; 11: 胡莫柳酯; 12: 甲氧基肉桂酸乙基己酯; 13: 双-乙基己氧苯酚甲氧基苯基三嗪; 14: 水杨酸乙基己酯; 15: 亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚; 16: 乙基己基三嗪酮

2.2 显微镜初判防晒化妆品的微观结构稳定性

通过显微镜观察防晒化妆品乳液中的团聚物, 可初步推测产品的稳定性, 随后将样品用 50% 的甲醇水溶液混合振荡, 离心, 反复洗涤 3 次后离心弃上清液得到沉淀, 进一步观察结晶体的形态, 结合成分表可推测析出结晶的成分。本研究中所用的防晒化妆品 A 和 B, 其防晒指数测试结果与预期偏差较大, 利用显微镜观察发现, 防晒化妆品 A 乳液中存在大小不一的颗粒状团聚物, 而且颗粒泛白似雪 (见图 2B); 而防晒化妆品 B 乳液中存在片状长条透明的结晶体 (见图 2C)。

2.3 防晒化妆品中析出物的拉曼光谱定性分析

经过加速老化处理后的样品, 宏观上未观察到破乳、分层等现象, 但通过显微镜发现防晒化妆品 A 和 B 微观结构的稳定性已被破坏, 出现团聚和结晶析出的现象。为进一步确定团聚物或结晶体的成分, 利用显微拉曼光谱仪采集样品中异物的拉曼光谱。对拉曼光谱 (图 3 曲线 1) 进行分析, 发现防晒化妆品 A 中颗粒团聚物的特征峰主要位于 2 900、1 710、1 630、1 600、1 440、1 420、1 290、1 170、

999 cm^{-1} , 通过在防晒剂标准物谱图库中检索发现, 苯基苯并咪唑磺酸(图3曲线2)与甲氧基肉桂酸乙基己酯(图3曲线3)的拉曼光谱与团聚物光谱高度相似, 匹配度较好, 推测团聚物由以上两种防晒剂组成。对于防晒化妆品B, 析出晶体的拉曼光谱(图4曲线1)出峰位置主要集中在2 880、2 850、1 640、1 600、1 470、1 440、1 290、1 130、1 060 cm^{-1} , 检索防晒剂标准物谱图库发现甲氧基肉桂酸乙基己酯(图4曲线3)与样品析出晶体谱图有部分重合; 但2 800 cm^{-1} 附近的峰仍未能确认归属, 由于2 883 cm^{-1} 和2 851 cm^{-1} 处的特征峰与长链烷基(如鲸蜡醇中的C—H键)的伸缩振动相对应; 1 296 cm^{-1} 处则与磷酸酯结构中的P=O键伸缩振动有关; 1 132 cm^{-1} 处的特征峰可能与C—O键的伸缩振动相关, 这可能涉及到磷酸酯的醇基部分, 结合防晒化妆品B标识的主要成分, 推测该未知成分为鲸蜡醇磷酸酯钾。

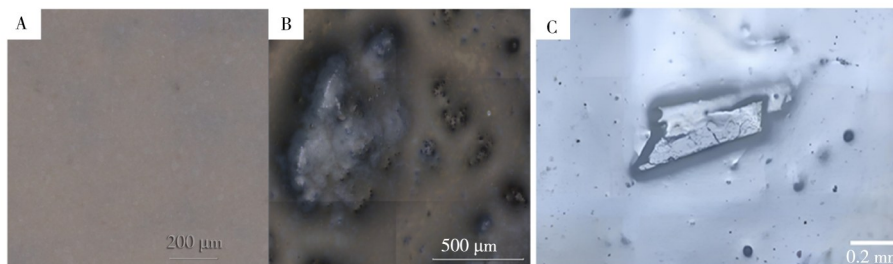


图2 防晒化妆品的显微镜图

Fig. 2 Microscope view of sunscreen cosmetics

A. emulsion base; B. sunscreen cosmetics A; C. sunscreen cosmetics B

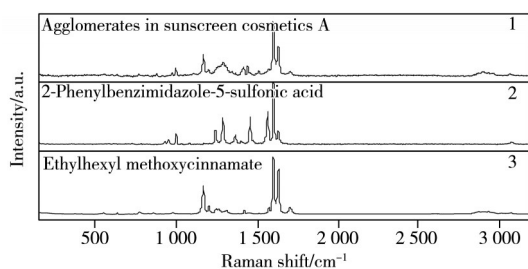


图3 防晒化妆品A的拉曼光谱结合分析比较

Fig. 3 Comparison of Raman spectra combination analysis of sunscreen cosmetics A

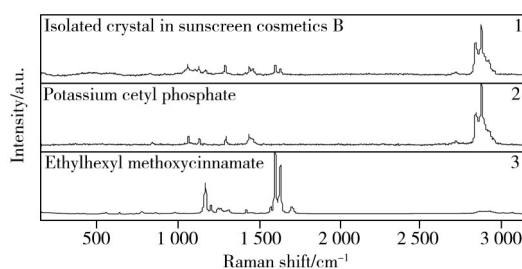


图4 防晒化妆品B的拉曼光谱结合分析比较

Fig. 4 Comparison of Raman spectra combination analysis of sunscreen cosmetics B

为进一步确认两款防晒化妆品中异物的成分, 将异物经过反复洗涤、离心分离、烘干得到纯晶体, 再通过显微拉曼光谱仪进行表征分析。显微镜观察结果(图5A)显示, 防晒化妆品A中团聚物的纯晶体主要为多棱柱体; 拉曼光谱结果(图6曲线1)表明, 该分离晶体的拉曼特征峰位于3 082、1 631、1 602、1 568、1 456、1 410、1 361、1 288、1 248、1 167、1 084、1 001、952、929 cm^{-1} , 其中3 082 cm^{-1} 处的特征峰可归因于苯环上C—H键的伸缩振动^[21]; 1 631 cm^{-1} 和1 602 cm^{-1} 处的特征峰与苯环及咪唑环中的C=C和C=N键的伸缩振动相关^[21-22]; 1 568 cm^{-1} 和1 456 cm^{-1} 处则与苯环及咪唑环的骨架振动或C—N键的伸缩振动有关^[23]; 1 001、952、929 cm^{-1} 处的特征峰与磺酸基S—O键的伸缩或弯曲振动有关^[24-25]。因此推断该晶体含有杂芳环及磺酸基。通过检索防晒剂标准物谱图库, 分离晶体光谱与苯基苯并咪唑磺酸光谱(图6曲线2)高度相似, 结合防晒化妆品A的成分信息, 基本确定分离的晶体为苯基苯并咪唑磺酸。

另一方面, 防晒化妆品B的析出晶体经过洗涤分离后, 显微镜中可观察到密集堆积的片状长条多边形晶体(图5B); 分析晶体的拉曼光谱(图7曲线1), 其特征峰主要位于2 883、2 851、2 723、1 468、1 445、1 296、1 132、1 063 cm^{-1} , 进一步采集鲸蜡醇磷酸酯钾标准品的拉曼光谱(图7曲线2), 发现其与分离晶体光谱的重合度非常高, 因此基本确定该分离的晶体为鲸蜡醇磷酸酯钾。一般而言, 对于样品中粒径1 μm 以上的颗粒或含量0.5%以上的成分, 采用显微拉曼光谱法是进行快速定性分析的有效手段, 某些拉曼信号强的物质还可进一步降低检出浓度。

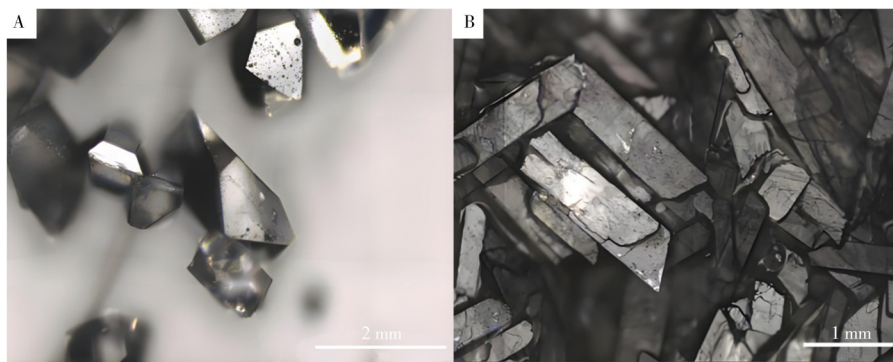


图 5 防晒化妆品分离晶体的显微镜观察图

Fig. 5 Isolated crystal micrographs of sunscreen cosmetics

A: sunscreen cosmetics A; B: sunscreen cosmetics B

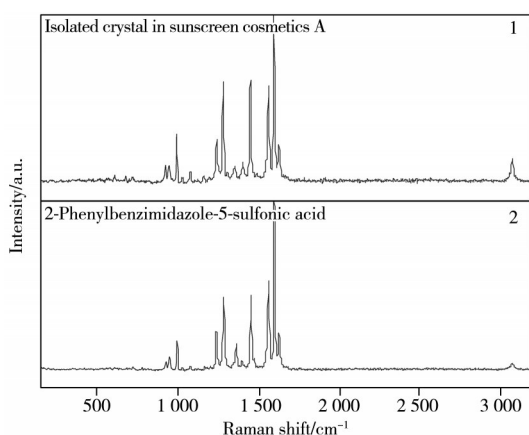


图 6 分离晶体与标准物的拉曼光谱图比较

Fig. 6 Comparison of Raman spectra between isolated crystal and standard substance

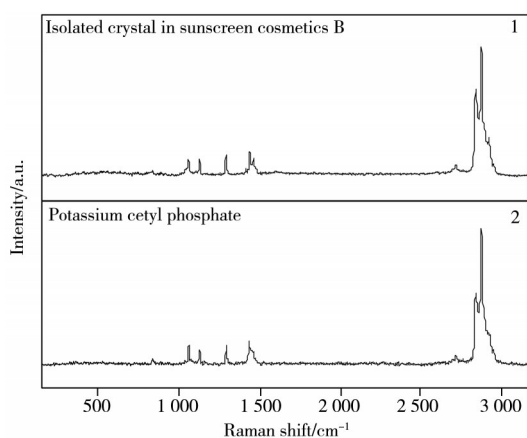


图 7 分离晶体与标准物的拉曼光谱图比较

Fig. 7 Comparison of Raman spectra between isolated crystal and standard substance

2.4 拉曼光谱表征样品中的成分分布情况

对于微观结构稳定性受到破坏的样品, 采用拉曼光谱的面扫描模式表征防晒化妆品中不同成分在局部平面内的分布情况, 能够更方便地分析局部异常状态。显微镜视场中可见防晒化妆品 A 有大片泛白区域(图 8A), 为前述提到的由甲氧基肉桂酸乙基己酯与苯基苯并咪唑磺酸组成的团聚物, 在该视场中选取局部区域(红框)采集拉曼光谱矩阵, 将苯基苯并咪唑磺酸标准谱图与所采集的光谱矩阵进行相关性分析, 得到相关系数矩阵, 根据相关系数大小分配不同颜色构成色块图。同理, 也可将其他成分的标准光谱与所采集的拉曼光谱矩阵进行拟合以分析该成分的分布状况。图 8B 色块图表明, 测试区域内的大片红色均为苯基苯并咪唑磺酸, 红色的位置与显微镜图中泛白区域位置吻合, 说明通过对样品进行拉曼光谱的面扫描能够准确地定性分析样品中异物的成分, 从而判断样品的稳定性, 而通过颜色的分布面积可以直观判断样品的均匀性。防晒化妆品 A 的表征结果说明该样品配方不稳定, 在微观结构中出现团聚以及晶体析出等现象, 造成铺展后在平面空间内的防晒剂分布不均。

同理, 对防晒化妆品 B 显微镜视场中的条状阴影区域进行面扫描光谱采集(图 9), 将鲸蜡醇磷酸酯钾标准谱与面扫描光谱进行相关性分析, 条状阴影与红色区域基本重合, 而与甲氧基肉桂酸乙基己酯标准谱进行拟合时(图 10), 发现条状阴影以外部分与甲氧基肉桂酸乙基己酯的相关性更强, 因此可确认条状阴影即为鲸蜡醇磷酸酯钾。进一步分析可推测, 若样品铺展后在不同位置存在大量类似的条状区域, 可将此形象地理解为一块大量破孔的布, 紫外线能够轻易从这些漏洞透过照射皮肤, 导致防晒效果不佳。

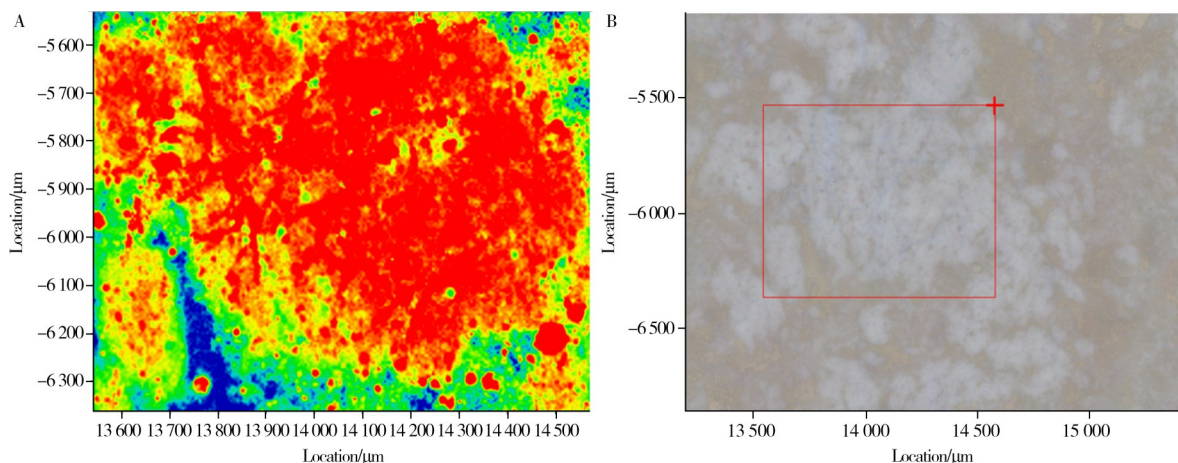


图 8 防晒化妆品 A 与苯基苯并咪唑磺酸的相关性

Fig. 8 Correlation between sunscreen cosmetics A and phenylbenzimidazolsulfonic acid

A: microscopic image, B: color block diagram (A: 显微镜图; B: 色块图)

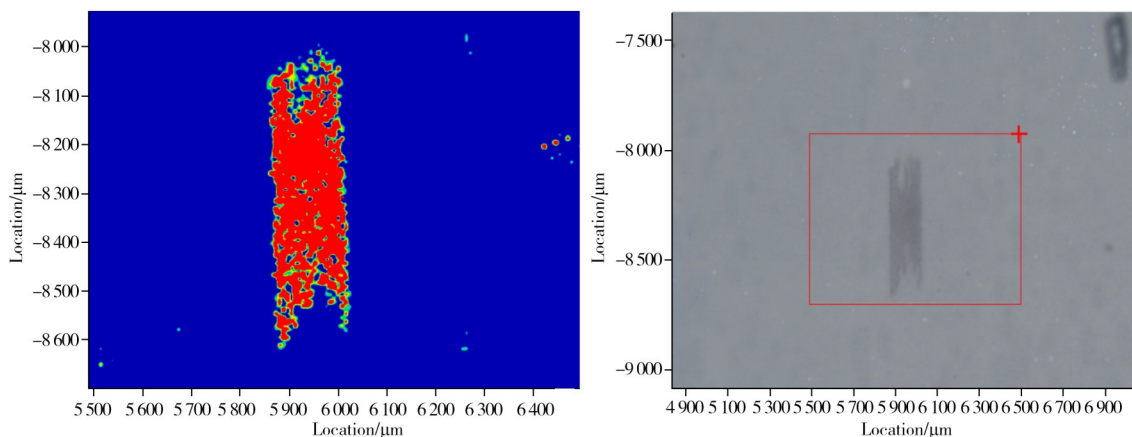


图 9 防晒化妆品 B 与鲸蜡醇磷酸酯钾的相关性

Fig. 9 Correlation between sunscreen cosmetics B and cetyl potassium phosphate

A: color block diagram; B: microscopic image (A: 色块图; B: 显微镜图)

3 结 论

本研究通过显微拉曼光谱仪构建防晒剂拉曼标准谱库，结合微观结构图像建立了防晒化妆品稳定性快速、无化学性损伤的定性测试方法，成功甄别出防晒化妆品中颗粒团聚和片状结晶析出现象，并对团聚物及析出晶体进行成分鉴别。同时进一步采用拉曼光谱的面扫描分析直观揭示了防晒化妆品中不同成分在局部平面内的分布不均现象，验证了该技术在评估防晒产品稳定性与配方优化中的实用价值。本研究能够从微观角度帮助企业进行防晒化妆品的配方高效筛查和防晒失效分析，有助于提高产品的稳定性和防晒效果，为消费者提供更安全、有效的防晒产品。

需要指出的是，本研究的产品类型未涉及喷雾类或含无机防晒剂如 ZnO 的复杂体系产品，而可产生强荧光背景的产品，将严重干扰拉曼信号的识别与解析，方法对以上产品的适用性仍有待进一步研究。

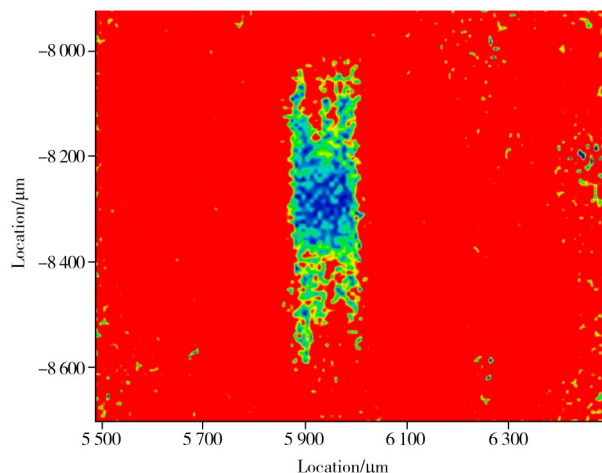


图 10 防晒化妆品 B 与甲氧基肉桂酸乙基己酯的相关性

Fig. 10 Correlation between sunscreen cosmetics B and ethylhexyl methoxycinnamate

参考文献:

- [1] Cozzi A C, Perugini P, Gourion-Arsiquaud S. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2018**, 121: 309–318.
- [2] Endo M, Mukawa T, Sato N, Maezawa D, Ohtsu Y, Kuroda A, Wakabayashi M, Asakura K. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2014**, 36(6): 546–552.
- [3] McClements D J. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 174: 1–30.
- [4] Herhold A B, Ertas D, Levine A J, King Jr H E. *Phys. Rev. E*, **1999**, 59(6): 6946–6955.
- [5] Bunjes H, Koch M H J, Westesen K. *J. Pharm. Sci.*, **2002**, 92(7): 1509–1520.
- [6] Ivan Domicio da Silva Souza, Berkowitz E, Chea J D, McBride N, Sweet K, Torri D, Burgo R V, Savelski M J, Stanzione 3rd J F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(47): 40411–40423.
- [7] Turnbull D, Cormia R L. *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34(3): 820–831.
- [8] Feltham D L, Garside J. *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122(17): 174910.
- [9] Zhang Q J, Shen X L, Chang S N, Zhu H Y, Zhang W P. *Fine Chem.* (张倩洁, 沈兴亮, 畅绍念, 朱海洋, 张婉萍. 精细化工), **2021**, 38(2): 234–240.
- [10] Jia L J, Svärd M, Rasmuson Å C. *Cryst. Growth Design*, **2017**, 17(6): 2964–2974.
- [11] Sohn M, Prost-Dame M, Bayraktar M, Schafer A, Herzog B. *J. Pharm. Sci.*, **2019**, 108(5): 1800–1807.
- [12] Awad T S. *Food Res. Int.*, **2004**, 37(6): 579–586.
- [13] Müller R H, Gohla S, Keck C M. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2011**, 78(1): 1–9.
- [14] Rousseau D. *Food Res. Int.*, **2000**, 33(1): 3–14.
- [15] Toskić-Radojić M D, Pavlović M D, Kovačević A, Milosavljević I. *J. Cosmet. Dermatol.*, **2004**, 3(3): 126–130.
- [16] Palanuwech J, Coupland J N. *Colloids Surf. A*, **2003**, 223(1/3): 251–262.
- [17] Lu D P, Cheng J H, Hong Q L, Chen X, Chen S, Jian Y Y, Zheng J F, Chen Z M. *J. Instrum. Anal.* (卢端萍, 程佳华, 洪清玲, 陈旭, 陈硕, 简育莹, 郑景峰, 陈在敏. 分析测试学报), **2025**, 44(5): 860–867.
- [18] Wang L X, Shi Y, Chen F, Cao Y. *J. Instrum. Anal.* (王莉湘, 施扬, 陈峰, 曹玥. 分析测试学报), **2024**, 43(1): 128–137.
- [19] Sohn M, Buehler T, Imanidis G. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2016**, 15: 861.
- [20] ISO 18811–2018. Cosmetics—Guidelines on the Stability Testing of Cosmetic Products. International Organization for Standardization.
- [21] Huang Z X, Li Z Y, Zhu Y T, Zhang T, Wen Y Q, Wang H X. *Chem. Bull.* (黄梓萱, 李芷瑶, 朱怡亭, 张桐, 文有青, 王海霞. 化学通报), **2024**, 87(5): 550–558.
- [22] Xu Y. *J. Baoshan Univ.* (许艳. 保山学院学报), **2024**, 10(2): 66–69.
- [23] Cui Q L. *Shanxi Chem. Ind.* (崔秋灵. 山西化工), **2024**, 44(4): 180–182.
- [24] Zhao X X, Zhang C, Liu X Y, Qin X Q, Zhang J X, Mao X H. *Acta Petrol. Et Mineral.* (赵晓轩, 张聪, 刘晓瑜, 秦雪晴, 张建新, 毛小红. 岩石矿物学杂志), **2024**, 43(2): 450–468.
- [25] Bai Y G, Ji X C, Li H Q, Wei M, Yu H L, Zhang W. *Mater. Rep.* (白云官, 吉小超, 李海庆, 魏敏, 于鹤龙, 张伟. 材料导报), **2024**, 38(9): 22120175.

(责任编辑: 盛文彦)