

顶空-气相色谱-质谱法测定化妆品中33种有害挥发性有机溶剂

简育莹¹, 卓婧¹, 张丽蓉¹, 陈硕¹, 卢端萍^{1*}, 张伟清^{2*}

(1. 福建省食品药品质量检验研究院, 福建 福州 350012; 2. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘要: 该研究建立了同时测定化妆品中33种有害挥发性有机溶剂(VOCs)的顶空-气相色谱-质谱(HS-GC-MS)分析方法。样品经甲醇分散并加水稀释后, 于65℃下平衡30 min, 采用VF-1301毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×1 μm)分离, 选择离子监测(SIM)模式检测。定量分析以甲苯-D₈和1, 2-二氯苯-D₄为内标物, 并依据不同基质特性, 分别采用溶剂或基质标准曲线进行测定。结果表明, 33种VOCs在一定质量浓度范围内均呈良好的线性关系, 相关系数(*r*)为0.995 9~0.999 8, 方法检出限为0.02~0.40 mg·kg⁻¹, 定量下限为0.05~1.0 mg·kg⁻¹。在3个加标水平下, 水剂、膏霜、凝胶、乳液、粉剂5种基质的平均回收率为85.1%~119%, 相对标准偏差(RSD)为0.20%~8.4%。应用所建方法测定169批市售化妆品, 共78批样品检出目标物, 其中甲苯、邻二甲苯、乙苯、间/对二甲苯、苯的检出率较高, 分别为34.9%、20.1%、20.1%、17.8%和10.1%。阳性样品主要集中于防晒类和染发类化妆品, 11批染发类化妆品中苯含量超过限值(2.0 mg·kg⁻¹), 3批其余类别产品中分别检出禁用原料二氯甲烷、三氯甲烷。该方法简便、快速, 灵敏度与准确度良好, 适用于化妆品中33种有害挥发性有机溶剂的检测。

关键词: 顶空-气相色谱-质谱法; 化妆品; 挥发性有机溶剂; 苯系物; 禁用原料

中图分类号: O657.7; TQ658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)09-0001-10

Determination of 33 Harmful Volatile Organic Solvents in Cosmetics by Headspace-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

JIAN Yu-ying¹, ZHUO Jing¹, ZHANG Li-rong¹, CHEN Shuo¹,
LU Duan-ping^{1*}, ZHANG Wei-qing^{2*}

(1. Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fuzhou 350012, China; 2. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

Abstract: In this study, an analytical method based on headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) was established for the simultaneous determination of 33 harmful volatile organic solvents (VOCs) in cosmetics. The sample was prepared by dispersion in methanol followed by dilution with water, and equilibrated at 65℃ for 30 min. The separation was performed on a VF-1301 capillary column (30 m×0.25 mm×1 μm), and detection was carried out in selected ion monitoring (SIM) mode. Quantification was performed using toluene-D₈ or 1, 2-dichlorobenzene-D₄ as internal standards. The selection of solvent calibration curves or matrix-matched calibration curves was based on the properties of each matrix. The results showed good linearity of 33 VOCs in corresponding concentration ranges, with the correlation coefficients (*r*) ranging from 0.995 9 to 0.999 8. The limits of detection (LODs) ranged from 0.02 to 0.40 mg·kg⁻¹, and the limits of quantification (LOQs) ranged from 0.05 to 1.0 mg·kg⁻¹. At three spiked levels, the average recoveries of the five matrices (aqueous, cream, gel, lotion and powder) ranged from 85.1% to 119%, with relative standard deviations (RSDs) between 0.20% and 8.4%. The method was used to analyze 169 commercially available cosmetic products, and 78 batches were found to contain the target compounds. Among them, toluene, *o*-xylene, ethylbenzene, *m*-Xylene & *p*-Xylene, and benzene showed relatively high detection rates of 34.9%, 20.1%, 20.1%, 17.8% and 10.1%, respectively. Positive samples were

收稿日期: 2026-03-28; 修回日期: 2026-04-17

基金项目: 福建省药品监督管理局科技项目(SYJ2025008)

* 通讯作者: 卢端萍, 硕士, 副主任药师, 研究方向: 化妆品理化检验, E-mail: luduanping@foxmail.com

张伟清, 硕士, 副主任药师, 研究方向: 化妆品安全风险监测与评价, E-mail: zhangweiqing@nifdc.org.cn

mainly concentrated in sunscreen and hair dye cosmetics. The content of benzene exceeded the limit ($2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in 11 batches of hair dye cosmetics, and prohibited raw materials such as dichloromethane and trichloromethane were detected in 3 batches of other product types. The method is simple, rapid, sensitive, and accurate, making it suitable for high-throughput detection of various harmful VOCs in cosmetics.

Key words: headspace-gas chromatography-mass spectrometry; cosmetics; volatile organic solvents; benzene series; prohibited raw materials

挥发性有机溶剂(VOCs)在化妆品生产过程中应用广泛,常用于改善产品质地、溶解活性成分及提取植物原料,易在终产品中形成残留。国家药品监督管理局近年的抽检结果显示,部分市售化妆品存在苯超标^[1]或检出二氯甲烷等禁用原料的情况^[2]。此外,本项目组前期研究亦在部分防晒化妆品中检出了苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯,1,3,5-三甲苯等苯系物^[3]。长期使用含有此类有害溶剂的化妆品,可能对人体健康造成潜在危害,损害消费者身心健康。

为规范化妆品中VOCs的监管,我国已出台4个检测标准。《化妆品安全技术规范》(2015年版)^[4](简称《规范》)收载两个标准,共涵盖41种VOCs,其中乙醇、乙醚、乙酸乙酯、甲苯等15种VOCs属于《已使用化妆品原料目录》中收录的物质;甲酸乙酯、乙酸甲酯、正丙醇、苯乙烯等16种VOCs未在《规范》中明确使用管理要求;仅1,1-二氯乙烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烯、苯、三氯乙烯、四氯化碳等10种VOCs为化妆品禁用原料。此外,行业标准SN/T 2933-2011^[5]收录了三氯甲烷、苯、四氯化碳等6种VOCs,国家标准GB/T 35953-2018^[6]收录了二氯甲烷和1,1,1-三氯乙烷2种VOCs。由此可见,现有标准对禁用VOCs的覆盖种类有限,不同标准存在目标物重复收录、监测体系分散等问题,缺乏统一高效的检测方法。此外,《规范》仅对苯规定了限值,其余溶剂均未制定限值。

国内外有关VOCs的分析研究多集中在环境^[7-15]或药品领域^[16-19],针对化妆品的检测研究相对较少^[20-22],检测方法以气相色谱法与气相色谱-质谱法为主,后者较为常用。《规范》中“二氯甲烷等15种组分”采用气相色谱法,但检测复杂样品时易出现假阳性,阳性结果还需气相色谱-质谱法进一步确证;“乙醇等37种组分”采用气相色谱-质谱法,但易受基质效应干扰,影响定量准确性。现行方法难以满足当前化妆品安全监管需求,存在监管盲区。因此,建立一种监测范围更广、抗基质干扰能力强、定量准确可靠的化妆品中有害挥发性有机溶剂检测方法,已成化妆品安全监管的迫切需求。

本研究以危害程度高、国家重点监控以及文献报道中高频检出的有害VOCs为研究对象,整合现行方法中的卤代烃及苯系物类VOCs,新增7种化妆品禁用溶剂(氯乙烯、氯乙烷、溴乙烯、1,1-二氯乙烯、溴乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二溴乙烷)、8种苯系物(二乙苯(含3种异构体)、三甲苯(含3种异构体)、氯苯、正丙苯),以及中国药典2025版四部规定的第一类溶剂1,1,1-三氯乙烷^[23],进一步拓宽目标物的监测范围。前处理过程通过加入内标或采用基质标准曲线消除基质效应,基于顶空-气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术,建立了一种高效、准确的化妆品中有害VOCs的检测方法。该方法可有效弥补现行标准的监测盲区,为化妆品中有害VOCs的风险监测及限值制定提供数据支撑,服务化妆品安全监管工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A-5977C气相色谱-质谱联用仪,配7697A顶空进样器;IKA MS3 Basic涡旋振荡器(德国IKA公司),Sartorius arium 611DI超纯水器(德国Sartorius公司);XP 204分析天平(瑞士Mettler-Toledo公司)。甲醇(Optima LC-MS级,美国Thermo Fisher公司);氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),使用前于550℃烘6~8h。

氯乙烯、氯乙烷、溴乙烯、1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反式-1,2-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二溴乙烷、氯苯(质量浓度均为 $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$),以上标准溶液均以甲醇为溶剂;甲醇中9种VOCs混标溶液(含苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、异

丙苯、正丙苯, 质量浓度: $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); 溴乙烷、1, 2, 3-三甲苯、1, 2, 4-三甲苯、1, 3, 5-三甲苯、1, 2-二乙苯、1, 3-二乙苯、1, 4-二乙苯、甲苯- D_8 、1, 2-二氯苯- D_4 , 以上标准品纯度 $\geq 96.5\%$ 。上述标准溶液或标准品购于北京曼哈格生物科技有限公司、天津阿尔塔科技有限公司、美国 Dr. Ehrenstorfer 公司及广州佳途科技股份有限公司。实际样品为市售化妆品。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 混合标准储备液 分别精密称取三甲苯、二乙苯标准品适量, 加甲醇制成 $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的单一标准溶液。精密吸取上述单一标准溶液、“1.1”项下甲醇中9种VOCs混标溶液、氯苯标准溶液各1 mL至50 mL量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 制成 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准储备液 I (16种苯系物)。

精密称取溴乙烷标准品适量, 加甲醇制成 $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的单一标准溶液。精密吸取上述单一标准溶液及“1.1”项下氯乙烯等其余16种标准溶液各1 mL至25 mL量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 制成 $40\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准储备液 II (其余17种VOCs)。

1.2.2 混合内标溶液 分别精密称取甲苯- D_8 和1, 2-二氯苯- D_4 标准品适量, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 制成 $1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的单一标准溶液。精密吸取上述单一标准溶液各1 mL, 加甲醇制成 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合内标储备液。精密吸取上述储备液适量, 加甲醇制成 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合内标溶液。

1.2.3 标准曲线制备 精密吸取“1.2.1”的混合标准储备液 I、II 各5 mL至20 mL量瓶中, 加甲醇制成含苯系物 $5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 其余VOCs $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液 III, 精密吸取1 mL混合标准溶液 III至10 mL量瓶中, 加甲醇制成含苯系物 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 其余成分 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液 IV。

溶剂标准曲线: 分别精密吸取“1.2.3”的混合标准溶液适量, 于预先加入10 mL水的50 mL纳氏比色管中, 精密加入0.2 mL混合内标溶液, 再加适量甲醇(使每一浓度系列标准溶液中甲醇总体积为2.5 mL), 加水稀释至刻度, 摇匀。分别制成16种苯系物质量浓度为0.5、1、2、5、10、20、50、80、100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; 其余17种VOCs质量浓度为1、2、4、10、20、40、100、160、200 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准系列溶液, 用于测定水剂、膏霜、凝胶类样品。标准系列溶液的浓度范围可根据实际情况调整。

基质标准曲线: 分别精密称取乳液、粉剂空白基质样品0.5 g, 各9份, 分别置于50 mL纳氏比色管中, 加10 mL水, 涡旋30 s, 依次精密加入混合标准溶液适量, 自“精密加入0.2 mL混合内标溶液”起, 按溶剂标准曲线制备方法同法操作, 制成16种苯系物质量浓度为0.5、1、2、5、10、20、50、80、100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; 其余17种VOCs质量浓度为1、2、4、10、20、40、100、160、200 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的基质标准系列溶液, 用于测定乳液、粉剂类样品。

1.3 样品前处理

精密称取样品0.5 g, 置于50 mL纳氏比色管中, 加水10 mL, 涡旋30 s, 精密加入混合内标溶液0.2 mL和甲醇2.3 mL, 涡旋60 s后, 加水稀释至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液(甲醇总体积2.5 mL)。若样品中目标物含量较高, 可适当减少样品称样量。

1.4 仪器条件

1.4.1 顶空条件 平衡温度 $65\ ^\circ\text{C}$, 平衡时间30 min, 定量环温度 $110\ ^\circ\text{C}$, 传输线温度 $130\ ^\circ\text{C}$, 进样时间1 min。

1.4.2 色谱条件 色谱柱为 VF-1301 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1 μm); 升温程序: 初始温度 $35\ ^\circ\text{C}$, 保持5 min, 以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $65\ ^\circ\text{C}$, 以 $8\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $100\ ^\circ\text{C}$, 再以 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $220\ ^\circ\text{C}$, 保持5 min; 进样口温度 $200\ ^\circ\text{C}$; 分流比15:1, 流速 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 高纯氮气作载气。

1.4.3 质谱条件 EI离子源, 电离能70 eV; 离子源温度 $230\ ^\circ\text{C}$; 四极杆温度 $150\ ^\circ\text{C}$, 传输线温度 $280\ ^\circ\text{C}$; 溶剂延迟时间: 2.5 min。选择离子监测(SIM)模式。33种VOCs及内标物的保留时间及碎片离子等信息见表1。

1.5 测定

精密吸取上述标准系列溶液与供试品溶液5 mL至20 mL顶空瓶(预先加入1.0 g氯化钠)中, 加盖密封后涡旋30 s, 尽快测定。

表1 33种VOCs及内标物的质谱参数
Table 1 MS parameters of 33 VOCs and internal standards

No.	Compound	Retention time/min	Internal standard	Characteristic ion
1	Chloroethylene(氯乙烯)	2.777	Internal standard 1(内标1)	62 [*] , 64, 61
2	Chloroethane(氯乙烷)	3.365	Internal standard 1(内标1)	64 [*] , 66, 49
3	Bromoethylene(溴乙烯)	3.636	Internal standard 1(内标1)	106 [*] , 108, 81
4	1, 1-Dichloroethylene(1, 1-二氯乙烯)	4.554	Internal standard 1(内标1)	61 [*] , 96, 98
5	Bromoethane(溴乙烷)	4.875	Internal standard 1(内标1)	108 [*] , 110, 79
6	Dichloromethane(二氯甲烷)	5.542	Internal standard 1(内标1)	84 [*] , 49, 86
7	<i>trans</i> -1, 2-Dichloroethylene(反式-1, 2-二氯乙烯)	6.053	Internal standard 1(内标1)	61 [*] , 96, 98
8	1, 1-Dichloroethane(1, 1-二氯乙烷)	6.982	Internal standard 1(内标1)	63 [*] , 96, 83
9	<i>cis</i> -1, 2-Dichloroethylene(顺式-1, 2-二氯乙烯)	8.200	Internal standard 1(内标1)	61 [*] , 96, 98
10	Trichloromethane(三氯甲烷)	9.005	Internal standard 1(内标1)	83 [*] , 85, 47
11	1, 1, 1-Trichloroethane(1, 1, 1-三氯乙烷)	9.243	Internal standard 1(内标1)	97 [*] , 99, 61
12	Carbon tetrachloride(四氯化碳)	9.546	Internal standard 1(内标1)	117 [*] , 119, 121
13	Benzen(苯)	10.041	Internal standard 1(内标1)	78 [*] , 77, 52
14	1, 2-Dichloroethane(1, 2-二氯乙烷)	10.266	Internal standard 1(内标1)	62 [*] , 49, 64
15	Trichloroethylene(三氯乙烯)	11.597	Internal standard 1(内标1)	130 [*] , 132, 95
16	Toluene-D ₈ (甲苯-D ₈)	14.263	-	98 [*] , 100, 70
17	Toluene(甲苯)	14.404	Internal standard 1(内标1)	91 [*] , 92, 65
18	1, 1, 2-Trichloroethane(1, 1, 2-三氯乙烷)	15.400	Internal standard 1(内标1)	97 [*] , 83, 85
19	Tetrachloroethylene(四氯乙烯)	15.400	Internal standard 1(内标1)	166 [*] , 164, 129
20	1, 2-Dibromoethane(1, 2-二溴乙烷)	16.184	Internal standard 1(内标1)	107 [*] , 109, 188
21	Chlorobenzene(氯苯)	16.876	Internal standard 1(内标1)	112 [*] , 77, 114
22	Ethylbenzene(乙苯)	17.013	Internal standard 1(内标1)	91 [*] , 92, 65
23/24	<i>m</i> -Xylene & <i>p</i> -Xylene(间/对二甲苯)	17.180	Internal standard 1(内标1)	91 [*] , 106, 105
25	<i>o</i> -Xylene(邻二甲苯)	17.608	Internal standard 1(内标1)	91 [*] , 106, 105
26	Styrene(苯乙烯)	17.644	Internal standard 1(内标1)	104 [*] , 103, 78
27	Isopropylbenzene(异丙苯)	17.995	Internal standard 1(内标1)	105 [*] , 120, 77
28	<i>n</i> -Propylbenzene(正丙苯)	18.388	Internal standard 1(内标1)	91 [*] , 120, 92
29	1, 3, 5-Tritylene(1, 3, 5-三甲苯)	18.554	Internal standard 2(内标2)	105 [*] , 120, 119
30	1, 2, 4-Tritylene(1, 2, 4-三甲苯)	18.864	Internal standard 2(内标2)	105 [*] , 120, 119
31	1, 2, 3-Tritylene(1, 2, 3-三甲苯)	19.182	Internal standard 2(内标2)	105 [*] , 120, 119
32	1, 3-Diethylbenzene(1, 3-二乙苯)	19.328	Internal standard 2(内标2)	119 [*] , 105, 134
33	1, 4-Diethylbenzene(1, 4-二乙苯)	19.404	Internal standard 2(内标2)	119 [*] , 105, 134
34	1, 2-Dichlorobenzene-D ₄ (1, 2-二氯苯-D ₄)	19.425	-	150 [*] , 152, 115
35	1, 2-Diethylbenzene(1, 2-二乙苯)	19.470	Internal standard 2(内标2)	105 [*] , 119, 134

*: quantitative ion; internal standard 1: toluene-D₈, internal standard 2: 1, 2-dichlorobenzene-D₄

2 结果与讨论

2.1 顶空条件的优化

2.1.1 平衡温度 取含苯系物 20 ng·mL⁻¹, 其余成分 40 ng·mL⁻¹ 的混合标准溶液, 在不同温度(55、60、65、70、75、80 °C)下平衡 30 min 后测定。结果表明, 在 55~75 °C 范围内, 各目标物的响应随温度升高逐渐增大。其中在 55~60 °C 时增加缓慢; 65 °C 时增幅最为明显; 70~75 °C 时增加缓慢, 80 °C 时响应值略有下降, 可能与温度升高导致顶空系统中水蒸气含量增加有关, 过多水蒸气进入色谱柱与离子源, 不仅会影响色谱柱性能, 还易损伤灯丝。为兼顾目标物响应强度与仪器保护, 最终确定 65 °C 为最优平衡温度。

2.1.2 平衡时间 在 65 °C 条件下, 进一步考察了不同平衡时间(10、20、30、40、50 min)对目标物响应的影响。图 1 结果表明, 在 10~30 min 内, 各目标物的响应值呈上升趋势; 当平衡时间超过 30 min 后, 响应值则趋于

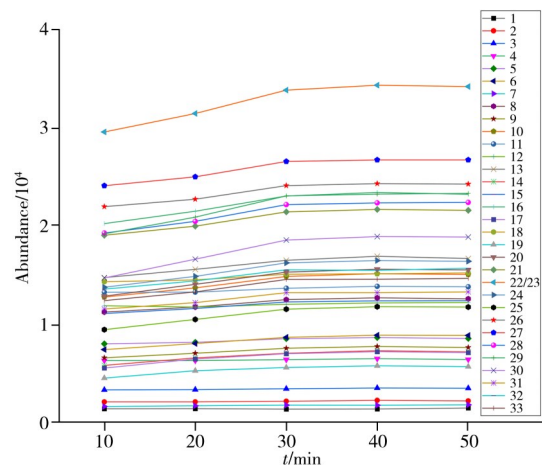


图1 不同平衡时间对33种VOCs响应值的影响
Fig. 1 Effects of different equilibrium time on the spiked recoveries of 33 VOCs

the line numbers denoted were the same as those in Table 2

稳定。本研究最终选择30 min作为最佳平衡时间。

2.2 色谱柱的选择

实验考察了HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、VF-1701 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、DB-5MS (30 m×0.25 mm×1.0 μm)、VF-1301 (30 m×0.25 mm×1.0 μm) 4种色谱柱对33种VOCs的分离效果。结果显示,在HP-5MS和VF-1701色谱柱上,表1中前14种目标物出峰较早,分别在5 min和7 min内出峰,分离效果较差;在DB-5MS与VF-1301色谱柱上,前14种目标物分离良好,但间二甲苯与对二甲苯、1,4-二乙苯与1,2-二乙苯2对异构体在DB-5MS色谱柱上的分离效果不佳,优化升温程序仍未改善;VF-1301色谱柱可较好地分离1,4-二乙苯与1,2-二乙苯,但间二甲苯与对二甲苯的色谱峰完全重合。综合各色谱柱的分离能力与分析效率,本实验选用VF-1301色谱柱进行分离,33种VOCs的分离效果较好(见图2)。对于共流出的间二甲苯与对二甲苯,采用两者总量进行定量分析。

2.3 前处理条件的优化

2.3.1 甲醇用量 化妆品中多含有脂溶性物质,先加少量有机溶剂进行涡旋分散后,再加水稀释,可提高目标物的提取效率。本实验所配制的标准溶液均以甲醇为溶剂,为保证与标准溶液体系的一致性,故选甲醇作为分散溶剂。为确定甲醇的最佳用量,实验考察了水剂、膏霜、凝胶、乳液、粉剂5种基质加入不同体积(2.0、2.5、3.0、3.5 mL)甲醇时33种VOCs的响应值与提取效率。结果表明,不同基质中,各成分在不同甲醇用量下的响应值无明显差异;上述4种用量下,5种基质的回收率分别为90%~123%、84%~115%、85%~118%、82%~119%(见图3)。基于提取效率与有机溶剂用量最小化的原则,选择2.5 mL作为甲醇的最佳用量。

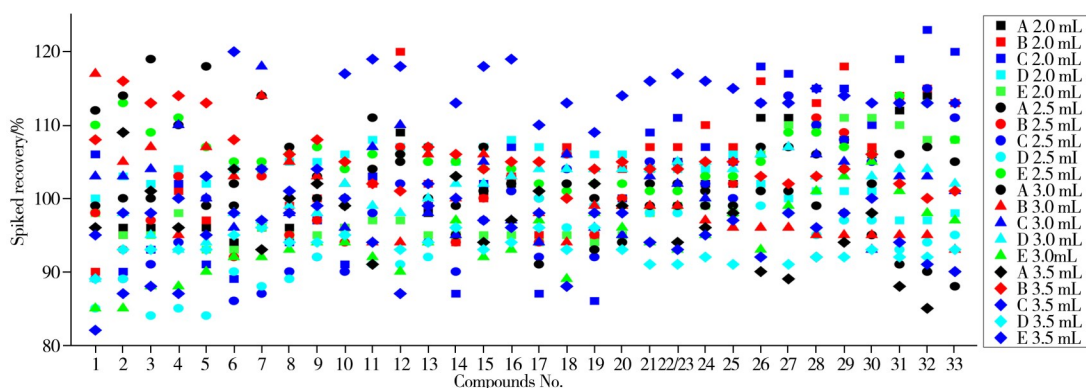


图3 不同甲醇用量对33种VOCs回收率的影响

Fig. 3 Effects of different methanol dosages on the spiked recoveries of 33 VOCs

A: aqueous, B: cream, C: gel, D: emulsion, E: powder; compounds No. 1-33 were the same as those in Table 2

2.3.2 氯化钠用量 在顶空分析中,气相中目标物的浓度直接决定了检测器的信号强度。向体系中加入氯化钠可降低目标物在水中的溶解度,使更多目标物分配至顶空瓶的气相部分,进而提升分析方法的灵敏度。取含苯系物 $20\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,其余成分 $40\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液,考察了不同氯化钠用量(0、0.5、1、2、3 g)对目标物响应值的影响。结果表明:各组分的响应值随氯化钠用量的增加呈逐步升高趋势;当氯化钠用量为1 g时,目标物的响应值明显提升且重现性良好;氯化钠用量超过2 g时,溶液已达饱和状态,目标物的响应值虽略有上升,但增幅趋缓,且高盐体系易出现溶解不完全、影响操作稳定性等问题。当氯化钠用量为3 g时,大部分组分的响应值略有下降。综合考虑,确定氯化钠的最佳用量为1 g。

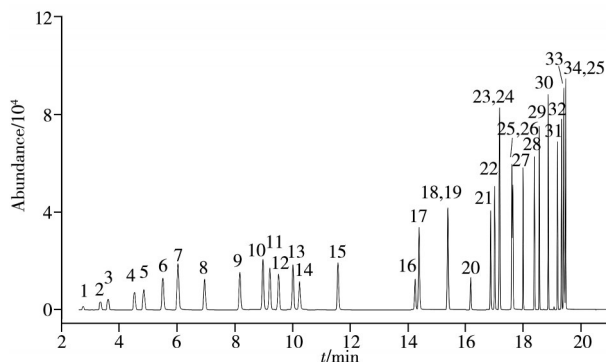


图2 VOCs混合标准溶液的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of VOCs mixed standard solution

the peak numbers denoted were the same as those in Table 1

2.4 基质效应

化妆品组分复杂,共流出的基质成分可能干扰目标物的离子化效率,导致离子增强或抑制,影响定量准确性。本实验考察了水剂、膏霜、凝胶、乳液、粉剂 5 种常见化妆品基质的基质效应(ME),基于内标法评价基质干扰程度,计算公式为 $ME = \text{目标物与内标物在空白基质中的响应比} / \text{目标物与内标物在溶剂中的响应比}$ 。当 ME 在 0.8~1.2 之间,表明基质效应可接受,ME 越接近 1 表明干扰越弱;ME > 1 为基质增强效应,ME < 1 为基质抑制效应^[24]。结果显示,水剂、膏霜和凝胶在加入内标后可较好地消除基质效应,ME 为 0.90~1.07;乳液和粉剂基质中,部分目标物的基质效应仍较明显,ME 分别为 0.68~1.38 和 0.61~1.13,采用内标法难以完全消除复杂基质带来的干扰。为兼顾定量准确性与实验效率,水剂、膏霜、凝胶样品采用内标法结合溶剂标准曲线定量,乳液、粉剂样品则采用内标法结合基质标准曲线定量。

2.5 线性关系、检出限与定量下限

取“1.2.3”系列标准溶液,按“1.4”仪器条件,由低浓度到高浓度依次进样分析,以 33 种 VOCs 与内标物的质量浓度比值为横坐标,以其对应的定量离子峰面积比值为纵坐标,绘制标准曲线。表 2 结果显示,33 种 VOCs 在各自的质量浓度范围内均呈良好线性,相关系数(r)为 0.995 9~0.999 8。

取水剂、膏霜、凝胶、乳液、粉剂基质空白样品,加入低浓度的混合标准溶液,按“1.3”方法处理并制备待测溶液,依据信噪比(S/N) ≥ 3 和 $S/N \geq 10$ 分别计算方法检出限(LOD)与定量下限(LOQ)。受基质效应影响,不同基质中 LOD 与 LOQ 的测定结果有所差异,综合 5 种基质的测定结果,确定各目标物的 LOD 为 0.02~0.40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,LOQ 为 0.05~1.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 2)。

表 2 33 种 VOCs 的线性范围、相关系数、检出限及定量下限
Table 2 Linear ranges, correlation coefficients, LODs and LOQs of 33 VOCs

No.	Compound	Linear range $/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	r	LOD $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	LOQ $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	Chloroethylene	10~200	0.996 0~0.997 9	0.40	1.0
2	Chloroethan	10~200	0.996 9~0.998 5	0.40	1.0
3	Bromoethylene	4~200	0.996 6~0.998 5	0.20	0.40
4	1, 1-Dichloroethylene	1~200	0.995 9~0.998 4	0.04	0.10
5	Bromoethan	1~200	0.997 7~0.999 1	0.04	0.10
6	Dichloromethan	1~200	0.998 8~0.999 6	0.03	0.10
7	<i>trans</i> -1, 2-Dichloroethylene	1~200	0.997 8~0.998 5	0.03	0.10
8	1, 1-Dichloroethane	1~200	0.999 4~0.999 6	0.03	0.10
9	<i>cis</i> -1, 2-Dichloroethylene	1~200	0.998 3~0.999 4	0.04	0.10
10	Trichloromethan	1~200	0.998 9~0.999 6	0.03	0.10
11	1, 1, 1-Trichloroethane	1~200	0.997 2~0.999 1	0.03	0.10
12	Carbon tetrachloride	1~200	0.999 3~0.999 8	0.04	0.10
13	Benzen	1~100	0.999 0~0.999 5	0.03	0.10
14	1, 2-Dichloroethane	1~200	0.996 2~0.999 0	0.03	0.10
15	Trichloroethylene	1~200	0.998 7~0.999 4	0.03	0.10
16	Toluene	0.5~100	0.999 1~0.999 3	0.02	0.05
17	1, 1, 2-Trichloroethane	1~200	0.999 1~0.999 8	0.03	0.10
18	Trichloroethylene	1~200	0.997 9~0.999 5	0.03	0.10
19	1, 2-Dibromoethane	1~200	0.999 1~0.999 8	0.03	0.10
20	Chlorobenzene	0.5~100	0.998 2~0.999 6	0.02	0.05
21	Ethylbenzene	0.5~100	0.998 0~0.998 1	0.02	0.05
22/23	<i>m</i> -Xylene & <i>p</i> -Xylene	0.5~100	0.997 2~0.997 8	0.02	0.05
24	<i>o</i> -Xylene	0.5~100	0.996 7~0.997 4	0.02	0.05
25	Styrene	0.5~100	0.998 0~0.998 2	0.02	0.05
26	Isopropylbenzene	0.5~100	0.997 8~0.998 7	0.02	0.05
27	<i>n</i> -Propylbenzene	0.5~100	0.997 4~0.998 4	0.02	0.05
28	1, 3, 5-Tritylene	1~100	0.995 6~0.997 2	0.03	0.10
29	1, 2, 4-Tritylene	1~100	0.995 1~0.997 1	0.03	0.10
30	1, 2, 3-Tritylene	1~100	0.995 2~0.997 6	0.03	0.10
31	1, 3-Diethylbenzene	1~100	0.996 1~0.996 9	0.03	0.10
32	1, 4-Diethylbenzene	1~100	0.996 5~0.996 9	0.03	0.10
33	1, 2-Diethylbenzene	1~100	0.997 8~0.998 1	0.03	0.10

2.6 回收率与精密度

取水剂、膏霜、凝胶、乳液、粉剂基质空白样品各 0.5 g，加入适量的 33 种 VOCs 混合标准溶液，制成低、中、高 3 个浓度水平的加标待测溶液，每个浓度平行操作 6 份。5 种基质中，33 种 VOCs 在不同加标水平下的平均回收率为 85.1%~119%，相对标准偏差(RSD)为 0.20%~8.4%(见表 3)。

表 3 33 种 VOCs 的回收率与相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Recoveries and RSDs of 33 VOCs($n=6$)

No.	Spiked /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Aqueous		Cream		Gel		Emulsion		Powder	
		Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%
1	1.0	89.6	6.3	86.4	4.7	89.1	3.1	88.0	5.0	88.1	3.7
	2.0	97.4	3.4	105	2.0	112	2.3	102	5.2	104	2.7
	10	89.3	3.9	94.9	4.6	110	2.2	93.9	2.7	90.5	4.2
2	1.0	91.9	6.9	97.8	4.8	89.9	3.9	95.0	3.7	95.6	7.6
	2.0	98.3	3.5	106	4.8	110	1.3	107	5.3	97.9	3.7
	10	92.7	3.8	101	4.1	104	0.90	104	0.60	90.5	2.6
3	1.0	91.7	7.2	94.9	3.0	90.4	2.9	91.9	4.0	95.4	6.5
	2.0	97.3	2.7	105	4.8	111	2.5	97.6	1.3	101	4.0
	10	91.7	4.1	100	3.4	102	1.7	103	0.60	92.2	2.5
4	1.0	88.7	3.6	102	5.2	95.9	1.4	97.2	3.6	97.9	4.7
	2.0	112	1.9	111	4.2	112	1.6	100	0.80	99.4	2.7
	10	91.8	3.7	113	3.7	114	1.6	104	1.3	94.1	2.3
5	1.0	88.5	8.4	96.7	3.0	91.8	2.3	97.3	3.0	99.8	3.3
	2.0	95.7	3.0	102	3.7	107	3.4	98.2	0.40	99.1	2.6
	10	90.3	3.1	90.4	5.3	96.9	1.4	101	1.3	91.9	2.6
6	1.0	98.0	4.7	94.7	3.1	89.4	2.4	101	1.1	108	3.6
	2.0	101	2.9	97.3	3.3	106	3.0	104	2.1	103	1.4
	10	92.8	1.1	94.2	2.2	92.0	0.80	102	1.7	94.3	2.2
7	1.0	92.2	7.1	104	3.6	99.3	3.9	100	5.2	106	4.4
	2.0	102	4.3	107	2.7	106	3.7	102	3.4	103	2.3
	10	92.7	1.9	100	1.5	98.6	1.4	102	1.2	94.8	1.7
8	1.0	97.7	6.0	103	2.5	102	6.4	103	2.8	110	3.9
	2.0	104	3.0	108	1.7	111	5.5	102	1.1	103	1.9
	10	94.4	1.5	101	1.8	101	1.0	103	2.2	94.5	2.6
9	1.0	100	6.6	102	2.3	96.0	2.4	103	3.1	109	2.4
	2.0	103	5.0	102	4.1	106	4.7	104	4.1	104	2.0
	10	97.1	1.2	105	2.2	102	0.70	103	1.8	94.5	1.5
10	1.0	103	5.2	101	2.4	98.7	2.8	104	2.9	111	2.3
	2.0	106	2.5	98.9	3.8	112	7.9	102	1.7	103	2.5
	10	93.2	0.60	97.3	4.3	96.2	0.90	103	2.7	94.0	1.4
11	1.0	104	6.7	107	3.6	103	1.2	102	3.4	107	4.1
	2.0	115	1.1	110	4.4	113	5.0	100	1.8	100	2.4
	10	93.7	2.0	108	2.4	108	1.0	103	3.1	95.7	1.8
12	1.0	103	8.4	108	4.5	102	1.9	102	3.6	107	4.0
	2.0	117	0.50	110	3.7	114	4.1	100	2.0	101	3.0
	10	95.9	2.9	106	3.8	113	1.2	104	3.2	96.3	1.6
13	0.5	99.1	4.7	108	2.2	98.7	2.5	103	3.0	106	2.4
	1.0	105	2.8	107	3.9	109	4.9	101	3.0	102	2.5
	5.0	89.9	1.1	97.6	4.5	95.8	0.80	104	2.2	97.6	2.2
14	1.0	107	4.9	95.3	2.4	99.5	7.1	104	2.3	111	1.7
	2.0	107	2.8	93.6	2.7	106	5.9	102	2.2	104	2.6
	10	92.3	1.2	96.1	1.9	91.6	1.0	103	2.7	96.6	2.5
15	1.0	103	6.6	105	2.3	101	5.9	103	3.2	110	3.2
	2.0	111	3.0	105	3.6	111	3.9	100	1.9	103	2.4
	10	98.1	1.5	105	2.0	107	1.1	104	4.3	97.3	1.0
16	0.5	96.9	4.9	104	2.1	104	6.9	102	2.6	109	2.4
	1.0	102	2.8	104	3.6	110	1.6	98.6	1.5	103	3.3
	5.0	90.2	1.1	100	2.5	97.0	0.70	106	4.3	104	1.3
17	1.0	110	4.5	93.0	2.8	95.8	2.0	103	2.3	112	2.9
	2.0	111	2.7	90.1	2.0	102	6.2	104	4.1	102	2.1
	10	94.7	1.2	96.1	1.9	92.9	0.70	104	4.1	96.0	2.7

(续表 3)

No.	Spiked /(mg·kg ⁻¹)	Aqueous		Cream		Gel		Emulsion		Powder	
		Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%	Average reov- ery/%	RSD /%
18	1.0	107	7.5	109	3.3	105	3.3	105	3.1	106	2.5
	2.0	115	1.5	108	4.3	118	5.9	102	2.8	99.7	2.3
	10	99.0	1.2	108	4.6	109	1.6	101	3.5	102	2.0
19	1.0	108	3.9	92.0	2.3	97.3	2.7	101	2.8	112	2.7
	2.0	108	2.9	90.1	2.0	101	3.4	98.2	1.9	101	1.8
	10	93.6	0.90	97.3	1.8	93.4	0.80	102	3.8	96.3	2.9
20	0.5	106	4.3	98.4	1.8	102	4.7	104	2.4	109	2.3
	1.0	108	2.6	96.2	3.4	107	4.6	99.4	2.0	102	3.4
	5.0	93.9	1.0	97.9	1.5	95.1	0.50	102	3.1	97.9	1.6
21	0.5	105	4.6	102	2.0	102	2.7	105	2.7	106	2.0
	1.0	109	2.6	102	3.7	110	5.4	98.7	2.7	99.7	3.0
	5.0	104	0.40	111	1.7	109	0.50	101	2.4	103	1.5
22/23	0.5	101	3.7	100	1.7	101	2.9	103	2.5	103	1.7
	1.0	105	2.6	97.8	3.8	106	5.4	96.4	2.6	96.7	3.0
	5.0	101	0.70	107	1.8	105	0.60	102	3.3	101	1.8
24	0.5	102	4.1	98.4	1.6	99	2.5	103	2.3	104	2.0
	1.0	105	2.5	94.7	3.6	109	4.1	97.2	2.7	97.9	3.1
	5.0	102	0.20	107	0.70	105	0.40	103	2.9	104	1.7
25	0.5	101	3.8	95.2	1.5	97.0	2.8	102	2.0	104	2.1
	1.0	102	2.2	90.3	3.2	102	4.9	94.9	2.2	95.4	2.7
	5.0	101	0.30	104	1.0	102	0.20	101	2.9	104	1.4
26	0.5	104	5.6	118	2.2	107	1.6	103	2.8	101	2.2
	1.0	113	2.9	112	3.1	119	3.3	101	3.4	97.8	1.9
	5.0	95.0	1.6	108	1.3	107	1.4	105	2.1	104	2.6
27	0.5	106	5.2	118	2.1	110	1.6	103	3.0	98.3	2.1
	1.0	115	2.1	112	3.1	117	2.9	101	3.2	95.2	1.5
	5.0	100	1.5	109	0.50	110	0.80	105	1.5	104	3.0
28	0.5	102	5.2	110	1.9	109	1.5	103	2.7	95.2	2.9
	1.0	109	3.4	105	2.9	114	2.1	98.0	1.7	93.0	1.9
	5.0	99.2	1.7	108	2.0	107	1.0	104	2.0	101	3.0
29	0.5	100	3.9	108	1.8	107	1.4	103	2.3	96.2	2.8
	1.0	106	3.2	102	2.5	112	2.4	98.0	1.7	92.9	2.7
	5.0	99.5	1.7	107	0.70	106	0.20	104	1.8	103	2.3
30	0.5	97.9	2.5	104	1.6	105	1.5	102	2.6	97.6	2.8
	1.0	103	2.8	99.2	1.8	108	2.4	97.9	1.7	95.5	2.2
	5.0	91.6	1.5	101	0.20	99.2	0.30	105	1.0	106	1.6
31	0.5	100	4.5	106	1.9	110	2.1	101	3.2	89.2	5.0
	1.0	108	3.2	100	3.2	112	2.7	98.9	2.3	87.2	4.1
	5.0	91.6	1.6	98.8	1.2	99.5	0.30	106	3.8	101	2.7
32	0.5	97.9	4.1	103	1.5	107	1.8	97.7	5.3	89.6	3.8
	1.0	105	3.2	96.6	3.8	112	2.8	97.3	2.6	85.1	4.2
	5.0	97.8	1.5	102	1.2	104	0.20	103	2.4	98.6	2.4
33	0.5	98.1	3.6	103	1.4	104	1.2	101	2.5	87.1	5.0
	1.0	105	2.8	96.9	4.3	110	2.4	96.2	2.5	85.3	4.2
	5.0	95.4	1.5	102	1.7	101	1.1	103	1.9	99.5	2.2

compounds No. 1-33 were the same as those in Table 2

2.7 实际样品测定

采用本方法测定国内市售化妆品 169 批, 包括染发类(45 批)、防晒类(40 批)、含植物提取物洗浴类(16 批)、祛斑美白类(16 批)、普通护肤类(20 批)、祛痘类(12 批)、香水(9 批)、爽身粉(8 批)及面膜粉(3 批), 覆盖水剂、膏霜、凝胶、乳液及粉剂 5 类基质。检测结果显示, 共 78 批样品检出 VOCs, 检出率为 46.2%。检出的样品主要集中在防晒类(35 批)和染发类产品(26 批), 表明这两类产品为 VOCs 污染的高风险品类。共检出 15 种 VOCs, 包括甲苯、邻二甲苯、乙苯、间/对二甲苯、苯、苯乙烯、正丙苯、氯苯、1, 3, 5-三甲苯、异丙苯、1, 2, 4-三甲苯和 1, 2, 3-三甲苯共 13 种苯系物与二氯甲烷、三氯甲烷 2 种卤代烃。其中正丙苯、氯苯、1, 3, 5-三甲苯、1, 2, 4-三甲苯、1, 2, 3-三甲苯为新增

目标物,检出批次分别为4、3、3、1、1批。甲苯、邻二甲苯、乙苯、间/对二甲苯、苯的检出率居前五位,分别为34.9%、20.1%、20.1%、17.8%和10.1%,含量范围分别为0.05~72.9、0.05~7.8、0.05~6.0、0.06~6.8、0.11~19.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。防晒类产品中甲苯、邻二甲苯、乙苯、间/对二甲苯的检出率较高;染发类产品主要检出苯与甲苯,有11批染发类产品中的苯含量超过《规范》规定的限值($2.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),此类产品的苯污染问题亟待关注。此外,本研究在其他类别产品中检出禁用原料:1批含植物提取物洗浴类产品和1批祛斑美白类产品均检出二氯甲烷,含量分别为 $0.22\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.33\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;1批儿童爽身粉检出三氯甲烷,含量为 $0.36\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,上述3批产品配方中均含有多种植物提取物,检出的禁用溶剂可能来源于植物原料提取工艺中的溶剂残留;防晒和染发类化妆品检出的VOCs在不同含量范围的检出批次分布见图4。

3 结 论

本研究通过优化前处理与仪器分析条件,以甲苯- D_8 和1,2-二氯苯- D_4 为内标,建立了一种可同时测定化妆品中33种VOCs的分析方法。该方法首次将化妆品禁用原料氯乙烯、氯乙烷、溴乙烯、1,1-二氯乙烯、溴乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二溴乙烷纳入检测范围,拓展了化妆品中有害VOCs的监测范围。方法前处理简便、灵敏度高、准确度高,能够有效弥补现有标准方法的不足。市售化妆品的测定结果显示,VOCs的总检出率为46.2%,其中防晒类与染发类产品中苯系物的污染较突出,其他类别产品中亦检出禁用原料。本方法为化妆品中VOCs污染监测提供了可靠的技术手段,也为其限值研究制定提供了参考依据。

参考文献:

- [1] National Medical Products Administration. Notice No.16(2025) of the National Medical Products Administration on the Detection of Prohibited Ingredients in 10 Batches of Cosmetics(国家药品监督管理局.国家药监局关于10批次化妆品检出禁用原料的通告2025年第16号).[2025-04-27]. <http://www.nmpa.gov.cn/directory/web/nmpa/images/1745741977584030276.doc>.
- [2] National Medical Products Administration. Notice No.46(2025) of the National Medical Products Administration on the Detection of Prohibited Ingredients in 18 Batches of Cosmetics(国家药品监督管理局.国家药监局关于18批次化妆品检出禁用原料的通告2025年第46号).[2025-12-22]. <https://www.nmpa.gov.cn/directory/web/nmpa/images/1766395027103012146.doc>.
- [3] 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.
- [4] China Food and Drug Administration. Safety and Technical Standards for Cosmetics (2015 Ed.)(国家食品药品监督管理总局.化妆品安全技术规范(2015年版)).
- [5] SN/T 2933-2011. Determination of Chloroform, Benzene, TetrachlorideCarbon, Chloropicrine, Nitrobenzene and Dichlorotoluene in Cosmetics. Entry-Exit Inspection and Quarantine Industry Standards of the People's Republic of China(化妆品中三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯和二氯甲苯的检测方法.中华人民共和国出入境检验检疫行业标准).
- [6] GB/T 35953-2018. Determination of Restricted Dichloromethane and 1, 1, 1-Trichloroethane in Cosmetics Headspace Gas Chromatography. National Standard of the People's Republic of China(化妆品中限用物质二氯甲烷和1, 1, 1-三氯乙烷的测定 顶空气相色谱法.中华人民共和国国家标准).
- [7] Wang L, Cai D L, Liang N, Huang J, Yang B Y. *J. Environ. Hyg.*(王璐,蔡德玲,梁宁,黄晶,杨滨银.环境卫生学杂志), **2024**, 14(6): 514-519.
- [8] Xia L, Xiong Q P, He Z M, Yuan Y. *Exp. Lab. Med.*(夏立,熊琴平,何志梅,袁娅.实验与检验医学), **2025**, 43(1): 12-17, 32.

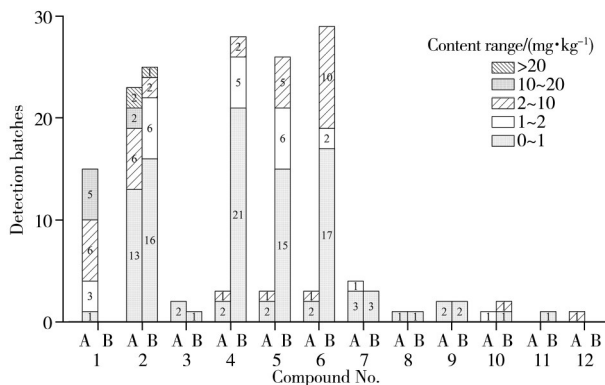


图4 防晒和染发类化妆品中VOCs不同含量范围的检出批次
Fig. 4 Detection batches of different content ranges of VOCs in sunscreen and hair dye products

A: hair dye products, B: sunscreen products; 1: benzen, 2: toluene, 3: chlorobenzene, 4: ethylbenzene, 5: *m*-xylene & *p*-xylene, 6: *o*-xylene, 7: styrene, 8: isopropylbenzene, 9: *n*-propylbenzene, 10: 1, 3, 5-tritylene, 11: 1, 2, 4-tritylene, 12: 1, 2, 3-tritylene

- [9] Mao Y Q, Zheng S, Yang W L, Zhu C F, Yan Y, Zheng H R, Zheng Y, Du B, Yang L H. *Environ. Chem.* (毛燕青, 郑森, 杨文龙, 朱超飞, 闫岩, 郑浩然, 郑宇, 杜兵, 杨丽华. 环境化学), **2026**, 45(1): 320–332.
- [10] Hou X R, Tong K X, Chang Q Y, Zhang H Y, Chen H, Li X Y, Zhang J L, Li L. *J. Instrum. Anal.* (侯新茹, 仝凯旋, 常巧英, 张虹艳, 陈辉, 李相阳, 张佳琳, 李玲. 分析测试学报), **2025**, 44(2): 275–284.
- [11] Hu E Y, Yang L L, Wang M F, Liu J, Wu L J. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 刘晶, 吴丽娟. 理化检验–化学分册), **2016**, 52(10): 1131–1137.
- [12] Zhang Y, Cui J, Mei L R, Shi X Y M. *J. Instrum. Anal.* (张玉, 崔进, 梅连瑞, 史芯沂美. 分析测试学报), **2024**, 43(6): 875–882.
- [13] Fu Y, Zhang L J, Yang F C, Li X, Ren W. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (付瑶, 张利钧, 杨丰春, 李欣, 任伟. 理化检验–化学分册), **2021**, 57(8): 673–681.
- [14] Li B Y, Wang Z, Chen J, Qiu H D. *J. Instrum. Anal.* (李丙阳, 王钊, 陈佳, 邱洪灯. 分析测试学报), **2025**, 44(1): 172–179.
- [15] Jin Y N, Sun Y S, Yang Z, Wu L J, Du J, Yang Y Z. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (金艳妮, 孙银生, 杨珍, 吴领军, 杜娟, 杨有泽. 理化检验–化学分册), **2023**, 59(5): 512–516.
- [16] Chen L, Geng X, Lin Q J, Cai S Y, Chen Z M. *Drug Stand. China* (陈露, 耿雪, 林秋婕, 蔡姗英, 陈赞民. 中国药品标准), **2024**, 25(4): 387–391.
- [17] Yi B X, Tan Y. *West China J. Pharm. Sci.* (易必新, 谭英. 华西药学杂志), **2020**, 35(4): 447–449.
- [18] Zhou R, Wang F, Lin J R, Jia M, Wang Y. *Chin. J. Chromatogr.* (周冉, 王飞, 林佳睿, 贾梦, 王妍. 色谱), **2024**, 42(5): 481–486.
- [19] He F Y, He Y, Wang F, Wang Y D, Dai Z, Ma S C. *Chin. Tradit. Pat. Med.* (何凤艳, 何轶, 王峰, 王亚丹, 戴忠, 马双成. 中成药), **2021**, 43(8): 2260–2263.
- [20] Xu Y H, Zhu B H, Zhong X H, Li S X. *Chin. J. Chromatogr.* (许瑛华, 朱炳辉, 钟秀华, 李少霞. 色谱), **2010**, 28(1): 73–77.
- [21] Che W J, Shen J, Wang Y Q, Wang X D, Pu J. *J. Instrum. Anal.* (车文军, 沈珺, 王燕芹, 王小丹, 浦婕. 分析测试学报), **2017**, 36(5): 697–700.
- [22] Li R Y, Fan B, Cai L P, Zhang Y. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (李润岩, 范斌, 蔡立鹏, 张岩. 理化检验–化学分册), **2014**, 50(7): 852–856.
- [23] Chinese Pharmacopoeia. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China*. 2025 ed. Vol IV. Beijing: China Medical Science Press (国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 2025年版. 四部. 北京: 中国医药科技出版社).
- [24] Cheng J H, Chen X, Jian Y Y, Xie S Y, Lu D P, Chen S. *J. Instrum. Anal.* (程佳华, 陈旭, 简育莹, 谢宋阳, 卢端萍, 陈硕. 分析测试学报), **2026**, 45(2): 320–328.

(责任编辑: 丁 岩)