

ICS 83.140.01

Y28/G35

# T/GAIA

## 广东省分析测试协会团体标准

T/GAIA XXXXX-2024

### 祛痘化妆品中 15 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

Identification and Determination of 15 Kinds of Plant Extracts in Acne-removing  
Cosmetics by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass  
Spectrometry

征求意见稿

2024-XX-XX 发布

2024-XX-XX 实施

广东省分析测试协会 发布



## 前言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由广东省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）；广州迪爱品牌管理有限公司；广州逸仙电子商务有限公司。

本文件主要起草人：梁维维、张秋炎、黄芳、刘丽丽、万骏晖、吴晓盛、罗辉泰、廖均涛、吴惠勤。

本文件系首次发布。

# 祛痘化妆品中 15 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

### 1 适用范围

本方法规定了祛痘化妆品中15种植物提取物的高效液相色谱-串联质谱鉴别及含量测定方法。

本方法适用于膏霜类、乳液类、水剂类、凝胶类、粉剂类祛痘化妆品中15种植物提取物的鉴别及含量测定。

本方法所指的15种植物提取物包括丹参提取物、甘草提取物、葛根提取物、积雪草提取物、金银花提取物、芦荟提取物、苦参提取物、蒲公英提取物、金缕梅提取物、三七提取物、大黄提取物、黄芩提取物、姜黄提取物、黄柏提取物以及广藿香提取物。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/Z 35959 液相色谱-质谱联用分析方法通则

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1 植物提取物 **plant extracts**

以植物为原料，按照对提取的最终产品的用途的需要，经过物理化学提取分离过程，定向获取和浓集植物中的某一种或多种有效成分，而不改变其有效成分结构而形成的产品。

注：使用的植物及提取分离过程使用的助剂应符合《化妆品安全技术规范》要求。

### 4 方法原理

植物提取物选择具有代表性的2个以上特征标识组分作为定性指标，选择其中一个组分作为定量指标。不同类型的样品处理后，经高效液相色谱仪分离，质谱检测器检测，采用保留时间和特征离子对丰度比定性，以待测组分相对应离子峰面积定量，以标准曲线法或外标法计算含量。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，本标准所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 甲醇、乙腈：色谱纯。

5.2 甲酸：LC-MS 级。

5.3 0.1%甲酸溶液：取 1 mL 甲酸（5.2）用水定容至 1000 mL，混匀。

5.4 1%甲酸甲醇溶液：取 10 mL 甲酸（5.2）用甲醇定容至 1000 mL，混匀。

5.5 二甲基亚砜。

5.6 标准品：丹参酮 I、丹参酮 II<sub>A</sub>、隐丹参酮、甘草酸、甘草苷、甘草素、染料木素、大豆苷元、葛根素、积雪草苷、积雪草苷 B、羟基积雪草苷、异绿原酸 C、异绿原酸 A、绿原酸、芦荟苷、芦荟大黄素、芦荟新苷 D、氧化槐果碱、槐果碱、苦参碱、氧化苦参碱、菊苣酸、木犀草素、咖啡酸、槲皮素、山奈酚、紫云英苷、人参皂苷 Rb<sub>1</sub>、人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、三七皂苷 R<sub>1</sub>、大黄素、大黄素甲醚、大黄酸、黄芩素、汉黄芩苷、黄芩苷、双去甲氧基姜黄素、姜黄素、小檗碱、黄柏内酯、黄柏碱、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷。丹参酮 I 等 44 种植物提取物标识组分的中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子质量、化学结构式参见附录 A。

5.7 标准储备溶液：分别准确称取 44 种标准物质（5.6）各 10 mg（精确到 0.00001 g），分别置于 10 mL 棕色容量瓶中，用甲醇（5.1）溶解（大黄素、芦荟大黄素需二甲亚砜（5.5）助溶）并定容，混匀。标准储备溶液的质量浓度均为 1000 mg/L，置于 -20℃ 冰箱避光保存，有效期 2 个月。

5.8 混合中间溶液：准确移取标准储备溶液（5.7）适量，1%甲酸甲醇溶液（5.4）配制得人参皂苷 Rb<sub>1</sub>、芦荟大黄素、山奈酚、三七皂苷 R<sub>1</sub> 浓度为 25 μg/mL；黄芩素、黄柏内酯浓度为 20 μg/mL；积雪草苷、积雪草苷 B、羟基积雪草苷浓度为 10 μg/mL；人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、甘草酸、甘草苷、甘草素、染料木素、大豆苷元、葛根素、异绿原酸 C、异绿原酸 A、绿原酸、芦荟苷、芦荟新苷 D、菊苣酸、木犀草素、咖啡酸、槲皮素、紫云英苷、大黄素甲醚、大黄酸、汉黄芩苷、黄芩苷、姜黄素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷浓度为 5 μg/mL；双去甲氧基姜黄素浓度为 1.0 μg/mL；丹参酮 I、氧化槐果碱、槐果碱、苦参碱、氧化苦参碱、大黄素、黄柏碱浓度为 0.5 μg/mL；丹参酮 II<sub>A</sub>、隐丹参酮、小檗碱浓度为 0.1 μg/mL 的混合标准储备溶液。置于 -20℃ 冰箱中避光保存，有效期 7 天。

5.9 空白试样：经检测不含上述 44 种化合物的化妆品样品。

## 6 仪器与设备

- 6.1 高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪，配电喷雾离子源（ESI源）。
- 6.2 分析天平：感量0.0001 g和0.00001 g。
- 6.3 超声波清洗器：工作频率不低于40 kHz。
- 6.4 涡旋混合仪。
- 6.5 高速离心机：转速不低于4000 r/min。

## 7 分析步骤

### 7.1 样品处理

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（5.4）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 μm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）。

### 7.2 空白基质提取液

称取空白试样0.5 g（精确到0.0001 g），置于10 mL具塞比色管中。自“加入1%甲酸甲醇溶液（5.4）约9 mL”起与样品同法处理（7.1），作为空白基质提取液。

### 7.3 基质混合标准系列工作溶液

分别精密量取混合中间溶液（5.8）适量，用空白基质提取液（7.2）做溶剂配制得到基质混合标准系列工作溶液，该溶液现用现配，具体浓度可根据实际情况调整，推荐浓度见附录B。

### 7.4 仪器参考条件

由于实验室仪器设备的多样性，因此不可能给出分析条件的普遍参数，采用下列操作条件已被证明对测试是合适的，液相色谱参考条件见附录C，质谱参考条件见附录D，丹参酮I等44种植物提取物标识组分标准溶液的多反应监测色谱图详见附录E。

### 7.5 测定结果

#### 7.5.1 提取物标识组分

每种植物提取物选择具有代表性的2个以上特征成分作为定性标识组分，见附表F，可选择其中的任一个标识组分作为定量指标。

#### 7.5.2 定性测定

取供试品溶液（7.1）与基质混合标准系列溶液（7.3）在相同分析条件下测定，样品中如呈现定量离子对和定性离子对的色谱峰，被测成分的特征离子峰保留时间与基质混合标准系列溶液（7.3）对应

的保留时间一致，且监测离子对的相对丰度比与相当浓度的基质混合标准系列溶液（7.3）的监测离子对的相对丰度比的最大偏差不超过表1的规定，则可以判定样品中存在对应的组分。

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组分（标签中注明的成分除外），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。

表 1 定性确证时相对离子丰度比的最大允许偏差

相对离子丰度 (k)	k > 50%	50% ≥ k > 20%	20% ≥ k > 10%	k ≤ 10%
允许的最大偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

### 7.5.3 定量测定

取基质混合标准系列溶液（7.3）依次测定，以待测组分的系列浓度为横坐标，待测组分的峰面积为纵坐标，进行线性回归，绘制基质标准曲线，其线性相关系数应大于0.99。

取供试品溶液（7.1）测定，将对应的定量离子对色谱峰面积代入基质标准曲线。按“7”项下公式，计算样品中待测组分的含量。供试品溶液中待测物的响应值均应在标准曲线的线性范围之内，超出线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释，同时用同等稀释倍数的空白基质配制标准曲线溶液后再测定。

### 7.6 平行试验

按以上步骤，对同一样品进行平行试验测定。

### 7.7 空白试验

除不加试样外，均按上述测定条件和步骤进行。

## 8 结果计算

### 8.1 植物提取物标识组分

结果按式（1）计算：

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

式中：ω—样品中丹参酮I等44种组分的质量分数，mg/kg；

ρ—供试品溶液中丹参酮I等44种组分的质量浓度，μg/L；

V—样品定容体积，mL；

m—样品取样量，g；

D—稀释倍数（如未稀释则为1）。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留三位有效数字。

在相同条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的18%。

## 8.2 植物提取物含量

植物提取物含量报出形式以该植物提取物的一个标识成分计即“\*\*植物提取物（以\*\*计）”表示。

## 9 精密度和准确度

多间实验室验证线性范围浓度加标回收率为70%~125%，相对标准偏差小于18%（ $n=6$ ）。

## 10 检出限和定量限

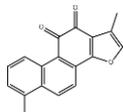
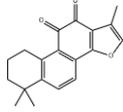
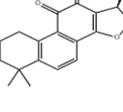
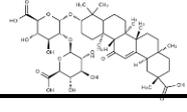
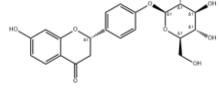
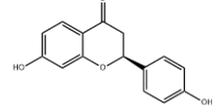
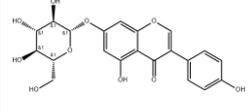
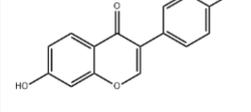
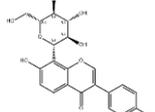
本方法中各组分的仪器检出限、定量下限及取样量为0.5 g时的方法检出浓度和最低定量浓度见附录G。

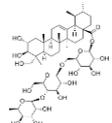
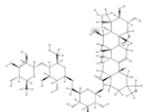
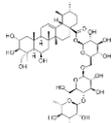
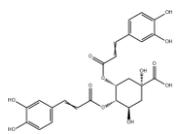
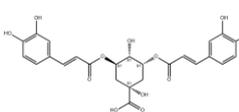
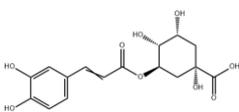
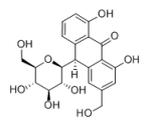
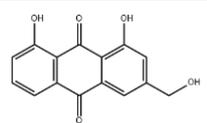
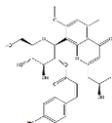
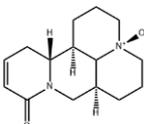
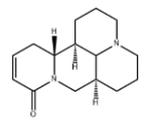
## 附录 A

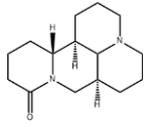
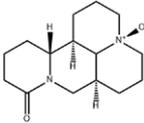
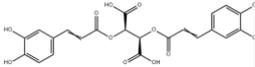
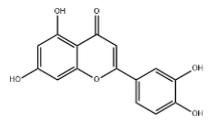
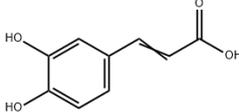
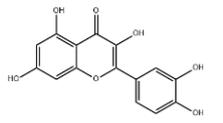
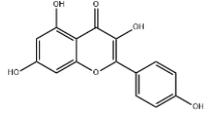
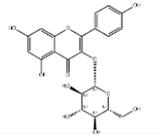
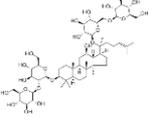
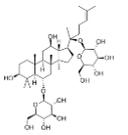
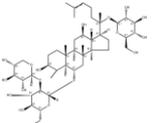
(资料性附录)

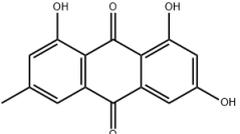
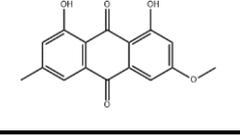
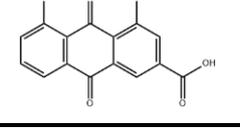
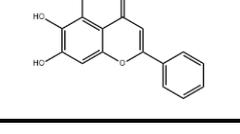
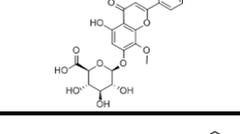
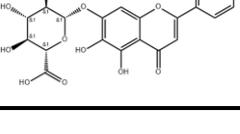
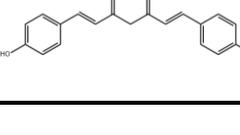
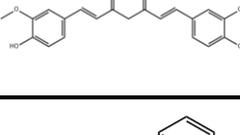
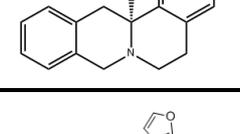
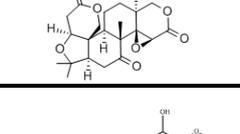
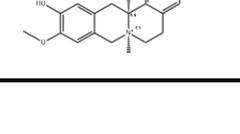
## 丹参酮 I 等 44 种植物提取物标识组分相关信息

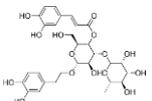
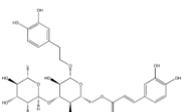
表A.1 丹参酮I等44种植物提取物标识组分的中文名称、英文名称、CAS号、分子式、  
相对分子质量及结构式

序号	中文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	结构式
1	丹参酮 I Tanshinone I	568-73-0	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	276.29	
2	丹参酮 IIA Tanshinone IIA	568-72-9	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	294.34	
3	隐丹参酮 Cryptotanshinone	35825-57-1	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	296.36	
4	甘草酸 Glycyrrhizic acid	1405-86-3	C <sub>42</sub> H <sub>62</sub> O <sub>16</sub>	822.94	
5	甘草苷 Liquiritin	551-15-5	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	418.4	
6	甘草素 Liquirtigenin	578-86-9	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	256.25	
7	染料木素 Genistein	446-72-0	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	270.24	
8	大豆苷元 Daidzein	486-66-8	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	254.24	
9	葛根素 Puerarin	3681-99-0	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	416.38	

序号	中文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	结构式
10	积雪草苷 siaticoside	16830-15-2	C <sub>48</sub> H <sub>78</sub> O <sub>19</sub>	959.12	
11	积雪草苷 B Asiaticoside B	125265-68-1	C <sub>48</sub> H <sub>78</sub> O <sub>20</sub>	975.12	
12	羟基积雪草苷 Madecassoside	34540-22-2	C <sub>48</sub> H <sub>78</sub> O <sub>20</sub>	975.12	
13	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	
14	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	
15	绿原酸 Chlorogenic acid	327-97-9	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	354.31	
16	芦荟苷 Aloin	1415-73-2	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	418.39	
17	芦荟大黄素 Aloe emodin	481-72-1	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	270.24	
18	芦荟新苷 D Aloeresin D	105317-67-7	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>11</sub>	556.56	
19	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	
20	槐果碱 Sophocarpine	6483-15-4	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	246.35	

序号	中文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	结构式
21	苦参碱 Matrine	519-02-8	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	248.36	
22	氧化苦参碱 Ammothamine	16837-52-8	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	264.36	
23	菊苣酸 Chicoric Acid	6537-80-0	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>12</sub>	474.37	
24	木犀草素 Luteolin	491-70-3	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	286.24	
25	咖啡酸 Caffeic acid	331-39-5	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	180.16	
26	槲皮素 Quercetin	117-39-5	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	302.24	
27	山奈酚 Kaempferol	520-18-3	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	286.24	
28	紫云英苷 Astragalin	480-10-4	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	448.38	
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	
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	三七皂苷 R1 Notoginsenoside R1	80418-24-2	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	933.14	

序号	中文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	结构式
32	大黄素 Emodin	518-82-1	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	270.24	
33	大黄素甲醚 Emodin-3-methyl ether	521-61-9	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	284.26	
34	大黄酸 Rhein	478-43-3	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	284.22	
35	黄芩素 aicalein	491-67-8	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	270.24	
36	汉黄芩苷 Wogonoside	51059-44-0	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	460.39	
37	黄芩苷 Baicalin	21967-41-9	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>	446.36	
38	双去甲氧基姜黄素 Bisdemethoxy curcumin	33171-05-0	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	308.33	
39	姜黄素 Curcumin	458-37-7	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	368.38	
40	小檗碱 Berbine	131-10-2	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N	235.32	
41	黄柏内酯 Limonin	1180-71-8	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub>	470.51	
42	黄柏碱 Phellodendrine	6873-13-8	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> +	342.41	

序号	中文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	结构式
43	毛蕊花糖苷 Acteoside	61276-17-3	$C_{29}H_{36}O_{15}$	624.59	 The chemical structure of Acteoside is a flavonoid glycoside. It consists of a flavanone aglycone core (5,7-dihydroxyflavanone) linked via an ether bond to a glucose molecule, which is further linked to a gallic acid moiety. The gallic acid moiety is a benzene ring with three hydroxyl groups at the 2, 3, and 4 positions.
44	异毛蕊花糖苷 Isoacteoside	61303-13-7	$C_{29}H_{36}O_{15}$	624.59	 The chemical structure of Isoacteoside is a flavonoid glycoside. It consists of a flavanone aglycone core (5,7-dihydroxyflavanone) linked via an ether bond to a glucose molecule, which is further linked to a gallic acid moiety. The gallic acid moiety is a benzene ring with three hydroxyl groups at the 2, 3, and 4 positions, but the linkage to the glucose is at the 3-position instead of the 4-position as in Acteoside.

## 附录 B

(资料性附录)

## 丹参酮 I 等 44 种植物提取物标识组分的基质混合标准系列溶液浓度

基质混合标准系列溶液应现用现配，具体浓度可根据实际情况调整，建议基质混合标准系列溶液浓度见表B.1。

表 B.1 丹参酮 I 等 44 种植物提取物标识组分的基质混合标准系列溶液浓度

序号	组分名称	基质混合标准系列溶液浓度 (μg/L)					
		100	50	20	10	5	2
1	丹参酮 I	100	50	20	10	5	2
2	丹参酮 IIA	20	10	4	2	1	0.4
3	隐丹参酮	20	10	4	2	1	0.4
4	甘草酸	500	200	100	50	20	10
5	甘草苷	500	200	100	50	20	10
6	甘草素	500	200	100	50	20	10
7	染料木素	500	200	100	50	20	10
8	大豆苷元	500	200	100	50	20	10
9	葛根素	500	200	100	50	20	10
10	积雪草苷	1000	400	200	100	40	20
11	积雪草苷 B	1000	400	200	100	40	20
12	羟基积雪草苷	1000	400	200	100	40	20
13	异绿原酸 C	500	200	100	50	20	10
14	异绿原酸 A	500	200	100	50	20	10
15	绿原酸	500	200	100	50	20	10
16	芦荟苷	500	200	100	50	20	10
17	芦荟大黄素	2500	1000	500	250	100	50
18	芦荟新苷 D	500	200	100	50	20	10
19	氧化槐果碱	100	50	20	10	5	2
20	槐果碱	100	50	20	10	5	2
21	苦参碱	100	50	20	10	5	2
22	氧化苦参碱	100	50	20	10	5	2
23	菊苣酸	500	200	100	50	20	10
24	木犀草素	500	200	100	50	20	10
25	咖啡酸	500	200	100	50	20	10

序号	组分名称	基质混合标准系列溶液浓度 (μg/L)					
		500	200	100	50	20	10
26	槲皮素	500	200	100	50	20	10
27	山奈酚	2500	1000	500	250	100	50
28	紫云英苷	500	200	100	50	20	10
29	人参皂苷 Rb1	2500	1000	500	250	100	50
30	人参皂苷 Rg1	500	200	100	50	20	10
31	三七皂苷 R1	2500	1000	500	250	100	50
32	大黄素	50	20	10	5	2	1
33	大黄素甲醚	100	50	20	10	5	2
34	大黄酸	500	200	100	50	20	10
35	黄芩素	2000	800	400	200	80	40
36	汉黄芩苷	500	200	100	50	20	10
37	黄芩苷	500	200	100	50	20	10
38	双去甲氧基姜黄素	100	40	20	10	4	2
39	姜黄素	500	200	100	50	20	10
40	小檗碱	20	10	4	2	1	0.4
41	黄柏内酯	2000	800	400	200	80	40
42	黄柏碱	50	20	10	5	2	1
43	毛蕊花糖苷	500	200	100	50	20	10
44	异毛蕊花糖苷	500	200	100	50	20	10

## 附录 C

(资料性)

## 液相色谱参考工作条件

由于实验室仪器设备的多样性,因此不可能给出分析条件的普遍参数,采用下列液相色谱工作条件已被证明对测试是合适的:

- (a) 色谱柱: C<sub>18</sub>柱 (3.0 mm×100 mm, 1.8 μm), 或等效柱。
- (b) 流动相: A为0.1%甲酸溶液, B为乙腈; 梯度洗脱程序见表C.1~表C.2。
- (c) 流速: 0.35 mL/min。
- (d) 柱温: 30 °C。
- (e) 进样量: 0.5 μL (正离子模式) 和2 μL (负离子模式)。

表 C.1 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 C.2 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

注: 操作者可根据仪器及色谱柱等差异,通过试验选择最佳操作条件,使目标种化合物与化妆品中其他组分峰获得完全分离。

## 附录 D

(资料性)

## 质谱参考工作条件

质谱参考工作条件如下：

- (a) 离子源：电喷雾离子源（ESI源）；
- (b) 扫描方式：正离子模式和负离子模式；
- (c) 监测方式：多反应监测（正离子）；动态多反应监测（负离子）
- (d) 毛细管入口端电压：4000 V（正）、2500 V（负）；
- (e) 干燥气（N<sub>2</sub>）温度：325℃；
- (f) 干燥气（N<sub>2</sub>）流量：10 L/min；
- (g) 雾化气（N<sub>2</sub>）压力：310.5 kPa（45 psi）；
- (h) 鞘气（N<sub>2</sub>）温度：350℃；
- (i) 鞘气（N<sub>2</sub>）流量：11 L/min；

在以上质谱条件下，丹参酮I等44种植物提取物标识组分的监测离子对相关参数设定见表D.1。

表D.1 丹参酮I等44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	丹参酮 I	277.1/249.1	140	20	[M+H]	ESI+
		277.1/178.1*	140	44		
2	丹参酮 IIA	295.1/277.1*	135	20	[M+H]	ESI+
		295.1/191.1	135	52		
3	隐丹参酮	297.2/251.1*	130	24	[M+H]	ESI+
		297.2/178.1	130	60		
4	甘草酸	821.4/351.1*	230	44	[M-H]	ESI-
		821.4/193.1	230	52		
5	甘草苷	417.1/255.1*	135	20	[M-H]	ESI-
		417.1/135	135	36		
6	甘草素	255.1/135	85	12	[M-H]	ESI-
		255.1/119.1*	85	28		
7	染料木素	269/133.0*	140	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
		269/132.1	140	52		
8	大豆昔元	253.1/224.1	125	28	[M-H]	ESI-
		253.1/208.1*	125	36		
9	葛根素	415.1/295.1*	135	24	[M-H]	ESI-
		415.1/267.1	135	36		
10	积雪草昔	1003.5/957.4*	165	24	[M-H]	ESI-
		1003.5/469.1	165	36		
11	积雪草昔 B	1019.5/973.4*	170	20	[M-H]	ESI-
		1019.5/469.1	170	36		
12	羟基积雪草昔	1019.5/973.4*	170	20	[M-H]	ESI-
		1019.5/469.1	170	36		
13	异绿原酸 C	515.1/353.1*	110	16	[M-H]	ESI-
		515.1/173	110	32		
14	异绿原酸 A	515.1/353.1	130	12	[M-H]	ESI-
		515.1/191.1*	130	36		
15	绿原酸	353.1/191.1*	95	16	[M-H]	ESI-
		353.1/85	95	52		
16	芦荟昔	417.1/297.1*	150	16	[M-H]	ESI-
		417.1/268.1	150	40		
17	芦荟大黄素	269/240.0*	135	15	[M-H]	ESI-
		269/183	135	25		
18	芦荟新昔 D	555.2/511.2	160	20	[M-H]	ESI-
		555.2/145.0*	160	32		
19	氧化槐果碱	263.2/245.3*	190	28	[M+H]	ESI+
		263.2/136.2	190	36		
20	槐果碱	247.2/136.1	135	36	[M+H]	ESI+
		247.2/96.1*	135	44		
21	苦参碱	249.2/148.1*	130	36	[M+H]	ESI+
		249.2/55.1	130	60		
22	氧化苦参碱	265.2/247.2*	190	32	[M+H]	ESI+

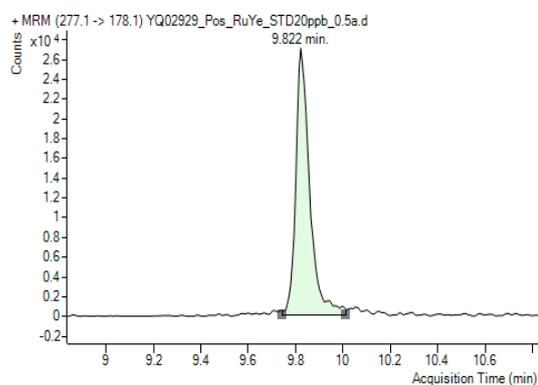
序号	化合物	监测离子对	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	加合方式	扫描方式
		265.2/205.1	190	32		
23	菊苣酸	473.1/311.1*	70	8	[M-H]	ESI-
		473.1/179	70	28		
24	木犀草素	285/151	140	28	[M-H]	ESI-
		285/133.0*	140	44		
25	咖啡酸	179/135.1*	85	16	[M-H]	ESI-
		179/89.1	85	40		
26	槲皮素	301/179	120	20	[M-H]	ESI-
		301/151.0*	120	24		
27	山奈酚	285/211.1	115	32	[M-H]	ESI-
		285/185.0*	115	28		
28	紫云英苷	447.1/255.1*	140	40	[M-H]	ESI-
		447.1/227.1	140	52		
39	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	三七皂苷 R1	931.5/799.6	230	36	[M-H]	ESI-
		931.5/637.5*	230	40		
32	大黄素	269/241.1	95	32	[M-H]	ESI-
		269/225.1*	95	28		
33	大黄素甲醚	283.1/240.0*	70	28	[M-H]	ESI-
		283.1/212.1	70	40		
34	大黄酸	283/239.1*	75	12	[M-H]	ESI-
		283/183.1	75	36		
35	黄芩素	269/241.1*	140	24	[M-H]	ESI-
		269/223.1	140	24		
36	汉黄芩苷	459.1/283.1*	95	12	[M-H]	ESI-
		459.1/268.1	95	36		
37	黄芩苷	445.1/269.1*	135	24	[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
		445.1/175	135	8		
38	双去甲氧基姜黄素	307.1/187.0*	80	8	[M-H]	ESI-
		307.1/119.1	80	32		
39	姜黄素	367.1/217.1*	100	8	[M-H]	ESI-
		367.1/134.2	100	36		
40	小檗碱	336.1/292.1*	125	32	[M+H]	ESI+
		336.1/278.1	125	44		
41	黄柏内酯	469.2/321.2	180	28	[M-H]	ESI-
		469.2/229.2*	180	24		
42	黄柏碱	343.2/192.6	150	24	[M+H]	ESI+
		343.2/177.1*	150	56		
43	毛蕊花糖苷	623.2/461.2	205	32	[M-H]	ESI-
		623.2/161.0*	205	36		
44	异毛蕊花糖苷	623.2/461.2	200	32	[M-H]	ESI-
		623.2/161.0*	200	40		
*为推荐的定量离子。						

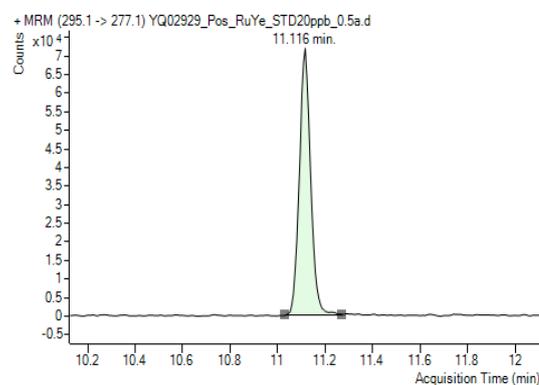
## 附录 E

(资料性)

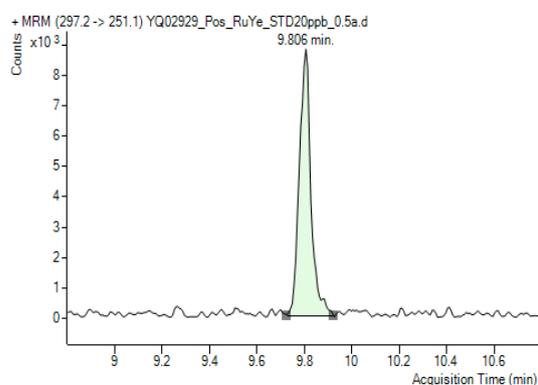
## 丹参酮 I 等 44 种植物提取物标识组分标准溶液的多反应监测色谱图



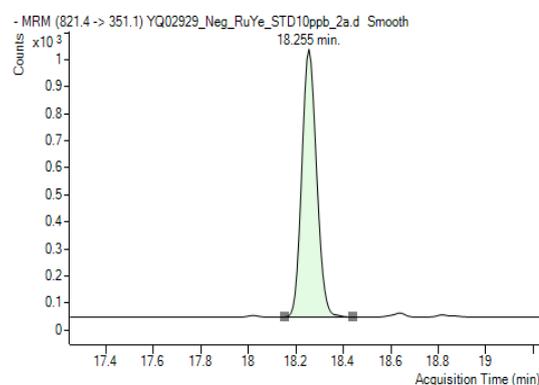
图E.1 丹参酮I



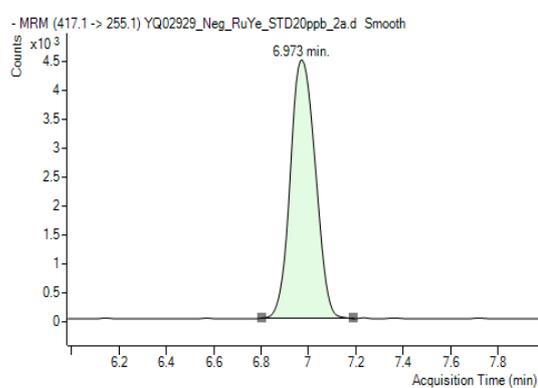
图E.2 丹参酮IIIA



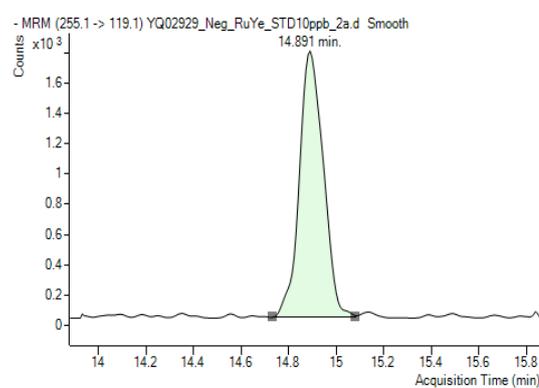
图E.3 隐丹参酮



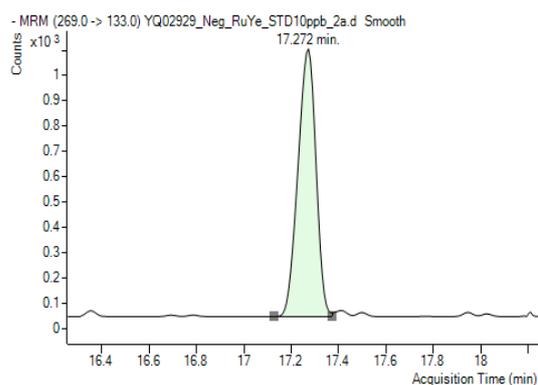
图E.4 甘草酸



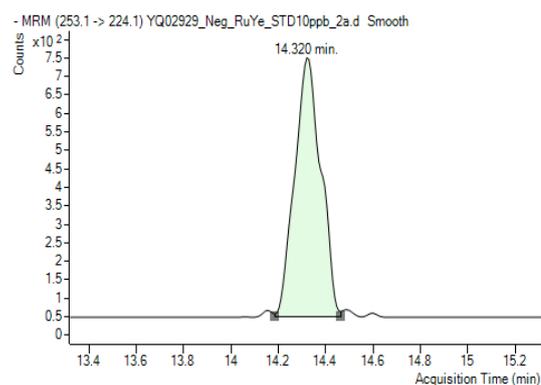
图E.5 甘草苷



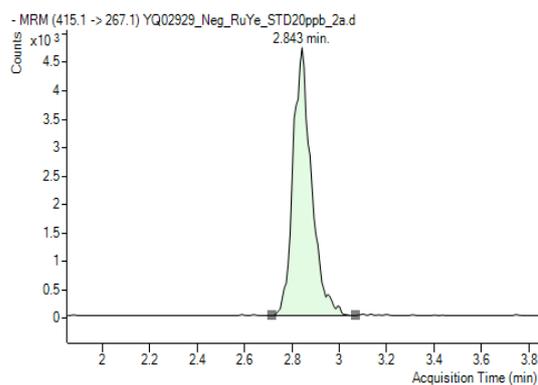
图E.6 甘草素



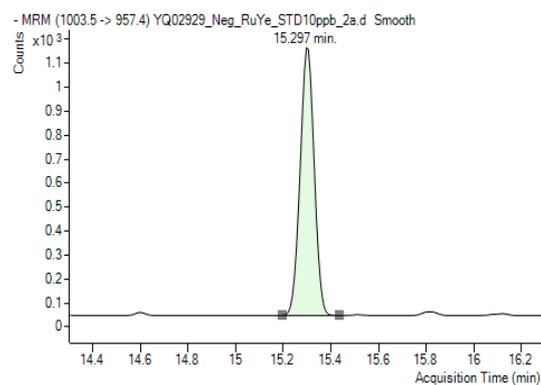
图E.7 染料木素



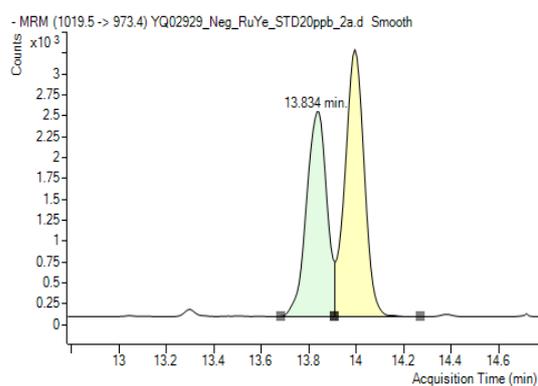
图E.8 大豆苷元



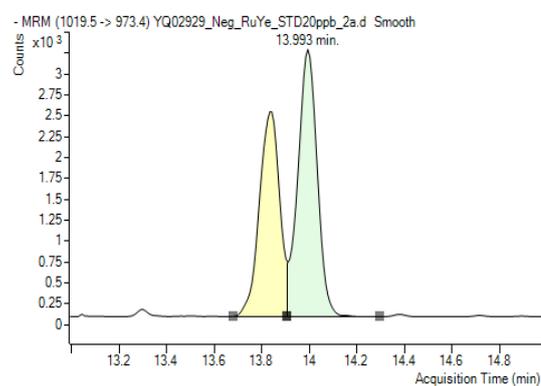
图E.9 葛根素



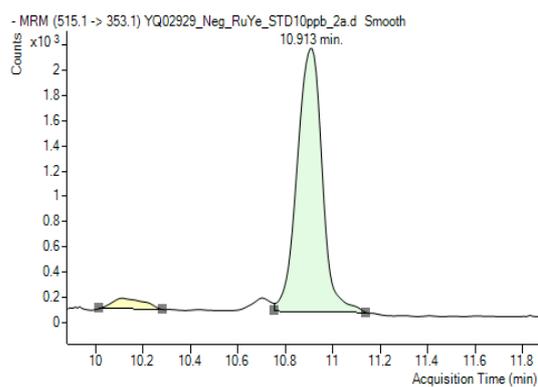
图E.10 积雪草苷



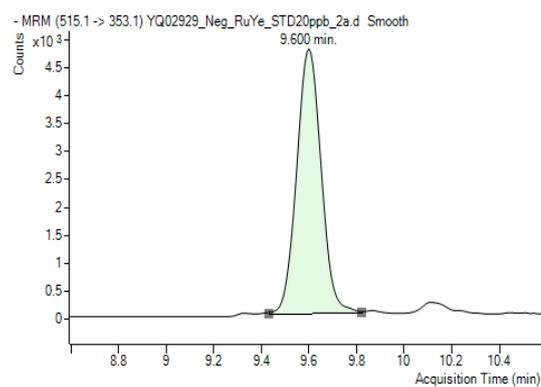
图E.11 积雪草苷B



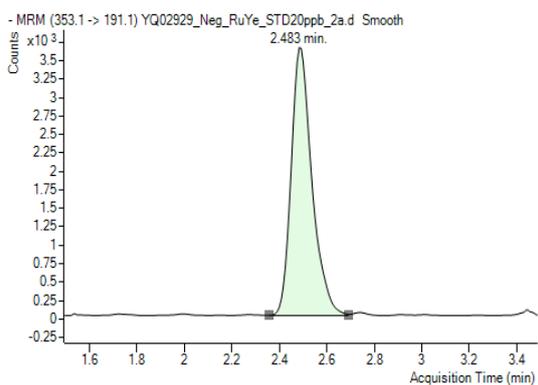
图E.12 羟基积雪草苷



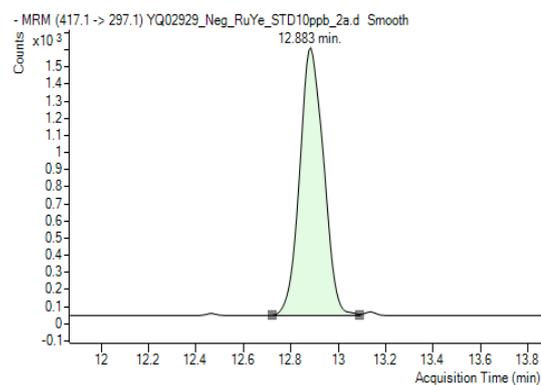
图E.13 异绿原酸C



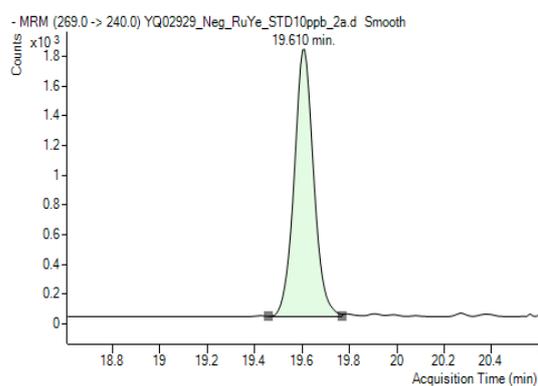
图E.14 异绿原酸A



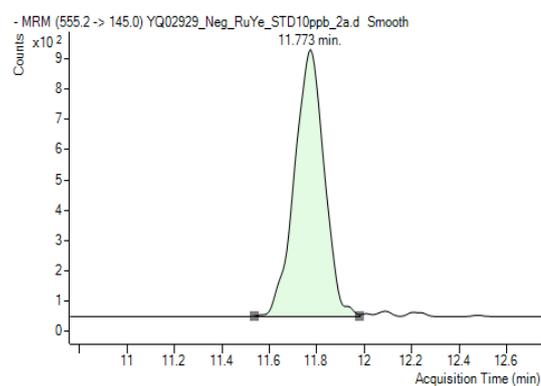
图E.15 绿原酸



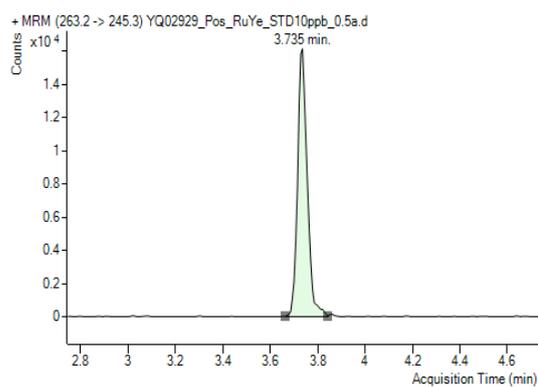
图E.16 芦荟苷



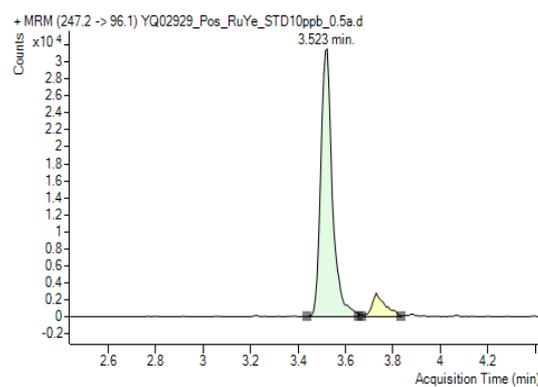
图E.17 芦荟大黄素



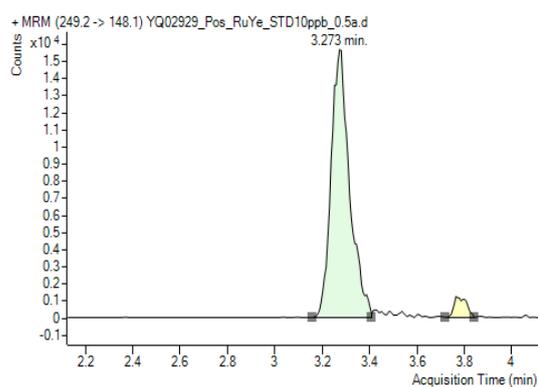
图E.18 芦荟新苷D



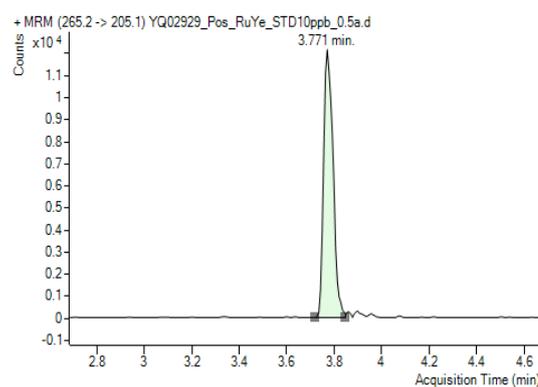
图E. 19 氧化槐果碱



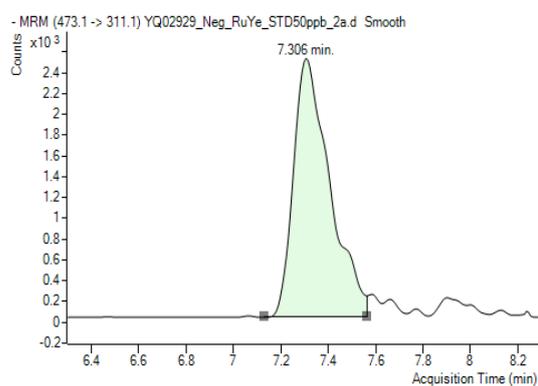
图E. 20 槐果碱



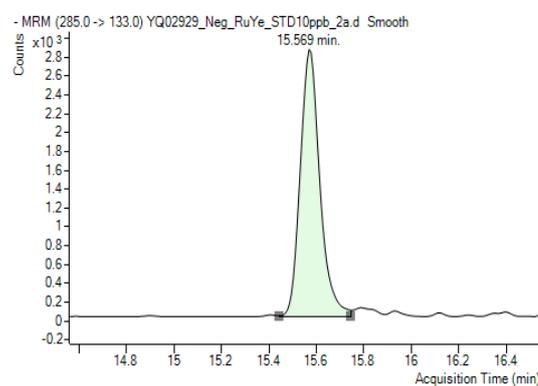
图E. 21 苦参碱



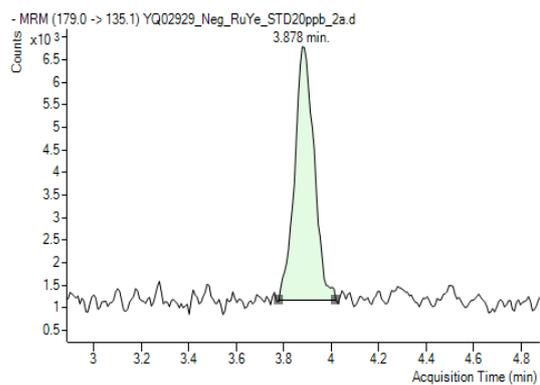
图E. 22 氧化苦参碱



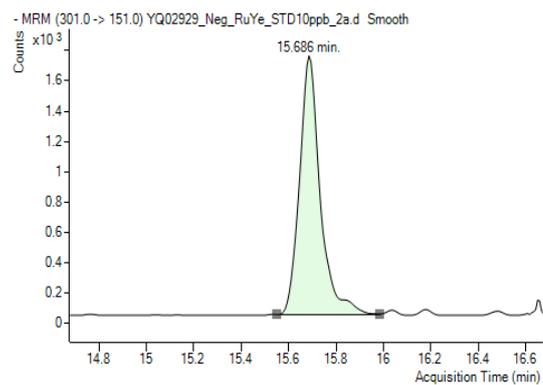
图E. 23 菊苣酸



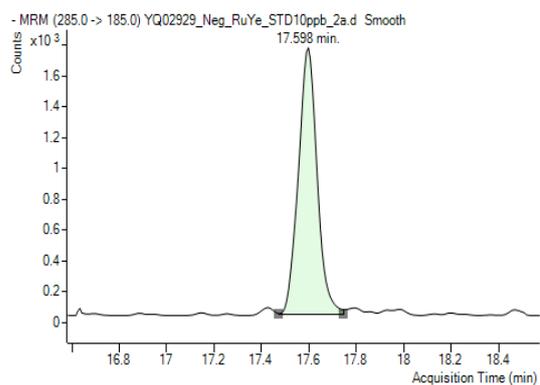
图E. 24 木犀草素



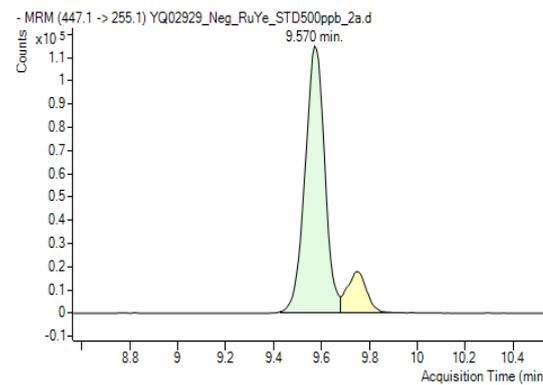
图E. 25 咖啡酸



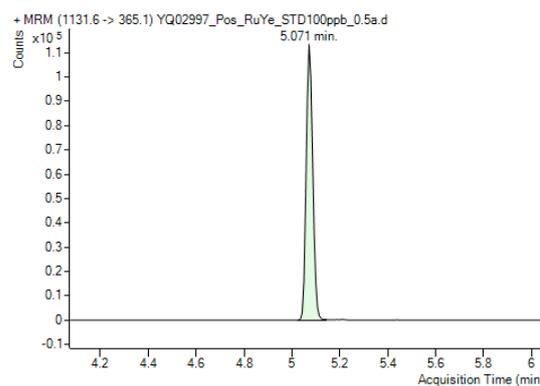
图E. 26 槲皮素



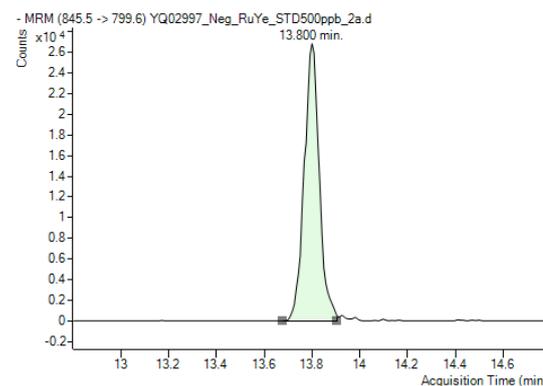
图E. 27 山奈酚



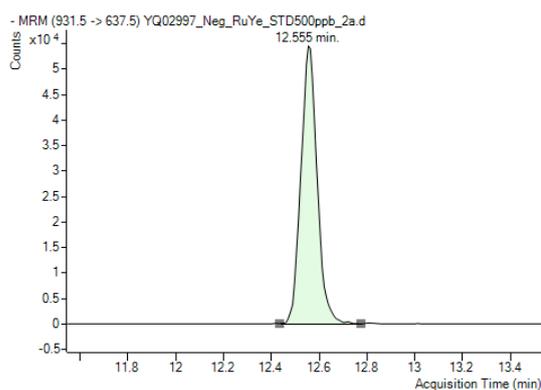
图E. 28 紫云英苷



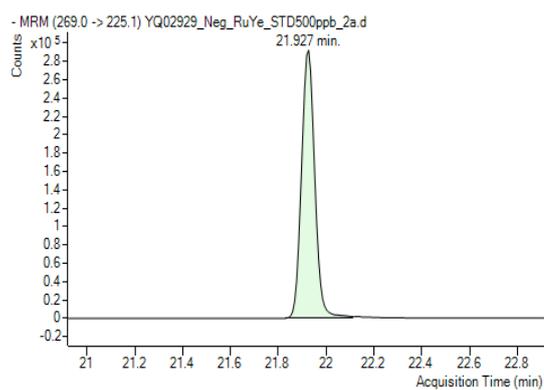
图E. 29 人参皂苷Rb1



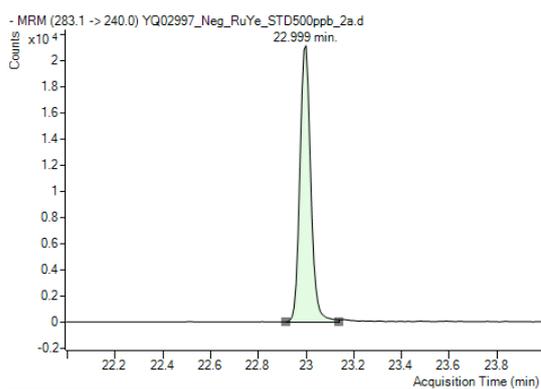
图E. 30 人参皂苷Rg1



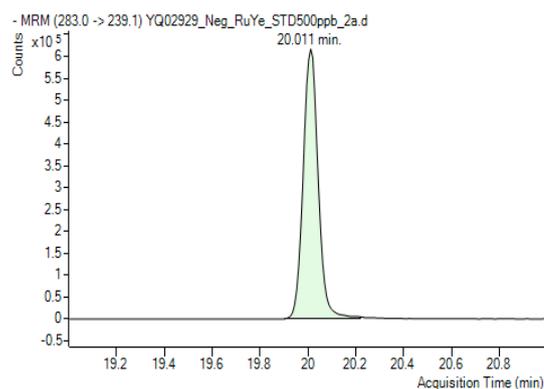
图E. 31 三七皂苷R1



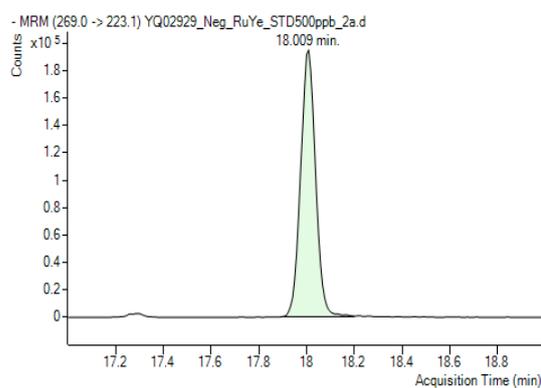
图E. 32 大黄素



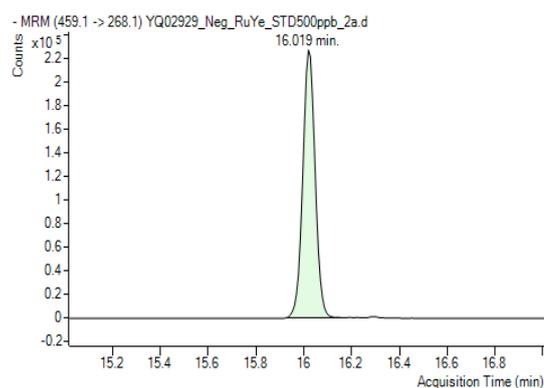
图E. 33 大黄素甲醚



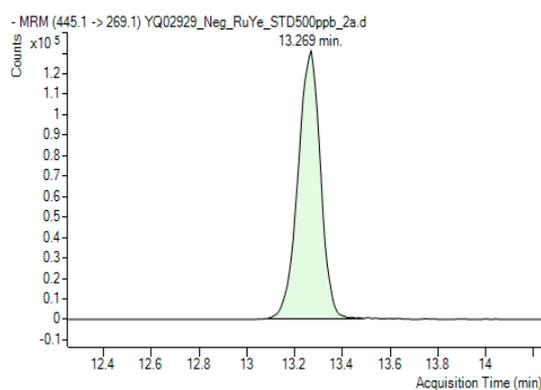
图E. 34 大黄素



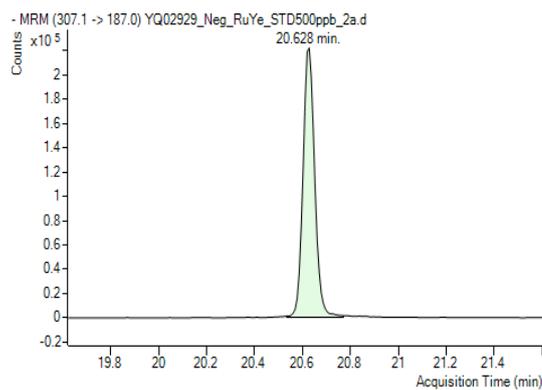
图E. 35 黄芩素



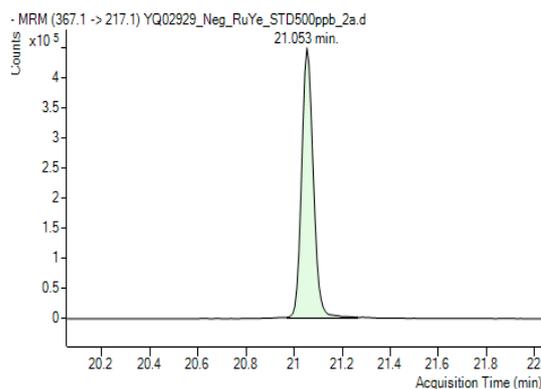
图E. 36 汉黄芩苷



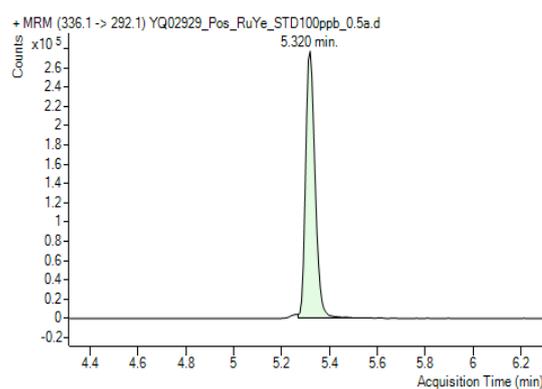
图E. 37 黄芩苷



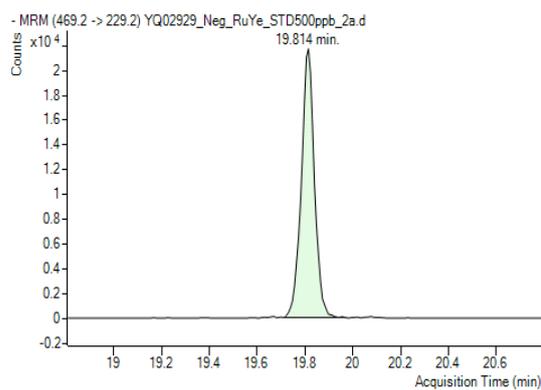
图E. 38 双去甲氧基姜黄素



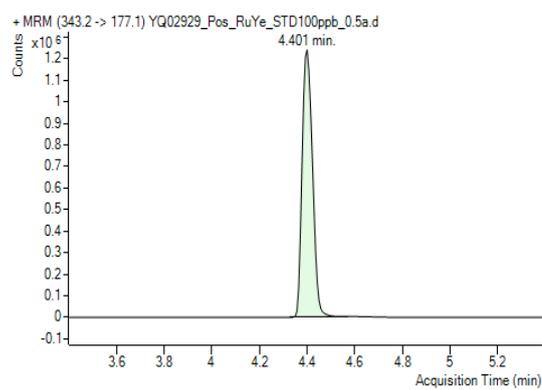
图E. 39 姜黄素



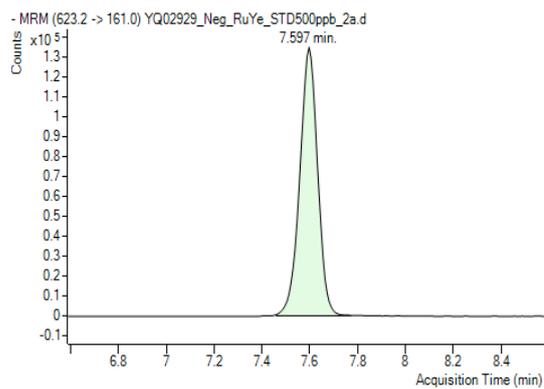
图E. 40 小檗碱



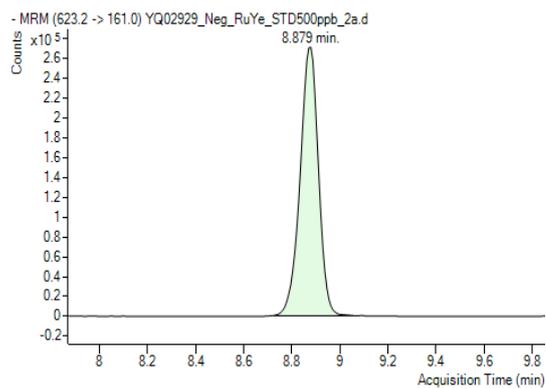
图E. 41 黄柏内酯



图E. 42 黄柏碱



图E. 43 毛蕊花糖苷



图E. 44 异毛蕊花糖苷

## 附录 F

(资料性)

## 15种植物提取物名称及标识组分

每种植物提取物选择具有代表性的2个以上特征成分作为定性标识组分，可选择其中的任一个标识组分作为定量指标，见表F.1。

表F.1 15种植物提取物名称及标识组分

序号	提取物名称	标识成分名称
1	丹参提取物	丹参酮 I*、丹参酮 IIA、隐丹参酮
2	甘草提取物	甘草酸*、甘草苷、甘草素
3	葛根提取物	染料木素、大豆苷元、葛根素*
4	积雪草提取物	积雪草苷*、积雪草苷 B、羟基积雪草苷
5	金银花提取物	异绿原酸 C、异绿原酸 A、绿原酸*
6	芦荟提取物	芦荟苷*、芦荟大黄素、芦荟新苷 D
7	苦参提取物	氧化槐果碱、槐果碱、苦参碱*、氧化苦参碱
8	蒲公英提取物	菊苣酸*、木犀草素、咖啡酸
9	金缕梅提取物	槲皮素、山奈酚、紫云英苷*
10	三七提取物	人参皂苷 Rb1、人参皂苷 Rg1、三七皂苷 R1*
11	大黄提取物	大黄素、大黄素甲醚、大黄酸*
12	黄芩提取物	黄芩素、汉黄芩苷、黄芩苷*
13	姜黄提取物	双去甲氧基姜黄素、姜黄素*
14	黄柏提取物	小檗碱，黄柏内酯、黄柏碱*
15	广藿香提取物	毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷*
*为推荐的定量标识组分。		

## 附录 G

(资料性)

丹参酮 I 等 44 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

本方法中各组分的仪器检出限、定量下限及取样量为 0.5 g 时的方法检出浓度和最低定量浓度见表 G.1。

表 G.1 丹参酮 I 等 44 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	化合物	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	最低定量浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )
1	丹参酮 I	0.67	2	0.013	0.04
2	丹参酮 IIA	0.13	0.4	0.0026	0.008
3	隐丹参酮	0.13	0.4	0.0026	0.008
4	甘草酸	3.3	10	0.067	0.2
5	甘草苷	3.3	10	0.067	0.2
6	甘草素	3.3	10	0.067	0.2
7	染料木素	3.3	10	0.067	0.20
8	大豆苷元	3.3	10	0.067	0.20
9	葛根素	3.3	10	0.067	0.20
10	积雪草苷	6.7	20	0.13	0.4
11	积雪草苷 B	6.7	20	0.13	0.4
12	羟基积雪草苷	6.7	20	0.13	0.4
13	异绿原酸 C	3.3	10	0.067	0.2
14	异绿原酸 A	3.3	10	0.067	0.2
15	绿原酸	3.3	10	0.067	0.2
16	芦荟苷	3.3	10	0.067	0.2
17	芦荟大黄素	17	50	0.33	1
18	芦荟新苷 D	3.3	10	0.067	0.2
19	氧化槐果碱	0.67	2	0.013	0.04
20	槐果碱	0.67	2	0.013	0.04

序号	化合物	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	最低定量浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )
21	苦参碱	0.67	2	0.013	0.04
22	氧化苦参碱	0.67	2	0.013	0.04
23	菊苣酸	3.3	10	0.067	0.2
24	木犀草素	3.3	10	0.067	0.2
25	咖啡酸	3.3	10	0.067	0.2
26	槲皮素	3.3	10	0.067	0.2
27	山奈酚	17	50	0.33	1
28	紫云英苷	3.3	10	0.067	0.2
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	三七皂苷 R1	17	50	0.33	1.0
32	大黄素	0.33	1	0.0066	0.02
33	大黄素甲醚	1.7	5	0.033	0.1
34	大黄酸	3.3	10	0.067	0.2
35	黄芩素	13	40	0.27	0.8
36	汉黄芩苷	3.3	10	0.067	0.2
37	黄芩苷	3.3	10	0.067	0.2
38	双去甲氧基姜黄素	0.67	2	0.013	0.04
39	姜黄素	3.3	10	0.067	0.2
40	小檗碱	0.13	0.4	0.0026	0.01
41	黄柏内酯	13	40	0.27	0.8
42	黄柏碱	0.33	1	0.0066	0.02
43	毛蕊花糖苷	3.3	10	0.067	0.2
44	异毛蕊花糖苷	3.3	10	0.067	0.2