

高效液相色谱法测定染发剂中 对苯二胺等 32 种染料组分

倪琳, 欧阳晓玫, 李若绮, 武悦, 徐勤科, 杜兴
(甘肃省药品检验研究院, 甘肃兰州 730000)

摘要: 采用高效液相色谱法对甘肃 27 个市、州、县地区抽样的 50 批次染发剂类化妆品进行检验, 分析染发类化妆品中使用的染料组分种类、含量情况。试验结果发现对苯二胺、间苯二酚、间氨基苯酚、对氨基苯酚等 4 种染料组分的使用频率较高。50 批染发类化妆品不合格率为 50%, 其中包括未超规定限量, 但产品的批件配方信息与包装标签标识存在问题的染发剂 22 批次, 二批次检出禁用组分, 一批次检出苯基甲基吡唑啉酮超规定限量。说明染发类化妆品产品包装标签应进行规范, 产品的批件配方信息与包装标签标识的一致性应加强监管。

关键词: 染发类化妆品; 染料组分; 高效液相色谱法; 标签标识; 产品批件

中图分类号: O657.7⁺2

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2019)03-0196-08

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2019.03.010

Determination of *p*-Benzenediamine etc. 32 Dye Components in Hair Dye by High Performance Liquid Chromatography

NI Lin, OUYANG Xiao-mei, LI Ruo-qi, WU Yue, XU Qing-ke, DU Xing
(Gansu Pharmaceutical Inspection Institute, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The quality of 32 components, such as *p*-benzenediamine, in hair dye cosmetics were examined, 50 batches of hair dye cosmetics sampled from 27 cities, counties in Gansu province were examined by high performance liquid chromatography (HPLC). Results showed that the frequency of use of 4 components is fairly high in the 50 batches of hair dye cosmetics and the failure rate of the 50 batches of hair dye cosmetics was 50%. Even if the prescribed limit was not exceeded, 22 batches were of problematic samples, in 2 batches banned components were detected, in 1 batch, phenylmethylpyrazolinone exceeded the prescribed limit. The package labeling of hair dye cosmetics should be standardized, and the consistency between the formula information of approval parts and the label logo of packaging should be strengthened.

Key words: hair dye; dyecomponents; HPLC; label identification; product approval

染发类化妆品具有改变头发颜色的作用^[1]。染发剂依据染发效果可分为三类: 暂时性、半持久性和持久性。其中以氧化型染发剂最为流行, 属于永久性染发剂, 染料中间体主要成分多为苯胺类化合物, 使用后可能引起不良反应^[2]。2017 年国家化妆品不

良反应监测系统中共收到染发类化妆品不良反应/事件报告 2 688 份, 占收集到全部特殊类化妆品不良反应报告的 21.02%。染发类化妆品不良反应主要表现为皮损红斑、丘疹等症状, 使用者自觉症状以瘙痒为主, 其次为灼热感、疼痛、紧绷感、干燥、头晕、头

收稿日期: 2019-05-10; 修订日期: 2019-06-04.

作者简介: 倪琳 (1979-), 女, 副主任药师, 主要从事中成药、化妆品、保健食品检验及质量标准研究工作, E-mail: 1724010367@qq.com.

痛等。频繁使用染发产品可能带来的安全性问题一直受到广泛关注,染发产品也一直是化妆品管理和研究的重点之一^[3-7]。在我国染发类产品属于具有特殊用途的化妆品,为加强对染发剂使用安全和管理,《化妆品安全技术规范》(2015年版)中规定了化妆品的75种准用染发剂和在使用时的最大允许浓度,并将邻苯二胺、邻氨基苯酚、对苯二胺、2-硝基对苯二胺、甲苯-3,4-二胺、间苯二胺、氢醌、N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐、N,N-二乙基甲苯-2,5-二胺盐酸盐等多种染料组分列为禁用组分。目前,对染料组分的测定主要采用高效液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法、气相色谱-质谱法、毛细管电泳-间接化学发光法^[8-13]。其中高效液相色谱法因仪器普及率较高、灵敏度高以及分析速度快等特点而被广泛应用于染发剂染料组分的分析测定。同时,规范中也推荐了适用于染发类化妆品中对苯二胺等8种氧化型组分的含量测定方法和适用于染发类化妆品中对苯二胺等32种组分含量的测定方法^[14-15]。但在实际工作中发现,按照规范中检测32种染料组分的方法测定,有3个组分未达到基线分离。并且由于染发剂的基质较复杂,按照规范方法制备的供试品溶液无法过滤。本研究优化了《化妆品安全技术规范》(2015年版)中高效液相色谱法测定染发剂中对苯二胺等32种组分含量的方法,随机抽取了50批市售染发剂进行检测,并根据检验结果对染料组分的种类、用量等使用情况进行统计分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Waters Alliancee2695 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);LC-20A 高效液相色谱仪(日本岛津公司);KQ-250DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);ME204 电子天平(瑞士梅特勒公司);XS205DU 电子天平(瑞士梅特勒公司)。

随机抽取甘肃地区27个市、州、县地区专卖店、商场、超市、美容美发场所、集散市场等出售的染发剂共计50批次。

32种染发剂标准品的信息如表1所列。

1.2 标准溶液的制备

取各染料标准品0.1 g,精密称定,加入2 g/L 亚硫酸氢钠水溶液-无水乙醇(体积比为1:1)的混合溶液,制成质量浓度为10 g/L的各染料标准储备溶

液。分别用2 g/L 亚硫酸氢钠水溶液溶解甲苯-2,5-二胺硫酸盐和2-氯对苯二胺硫酸盐并定容,甲苯-3,4-二胺使用无水乙醇定容。精密称定2-硝基对苯二胺和4-硝基邻苯二胺25 mg,使用无水乙醇定容,配成质量浓度为2.5 g/L的溶液。2,4-二氨基苯氧基乙醇盐酸盐、对甲基氨基苯酚硫酸盐、2,6-二氨基吡啶、N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐使用流动相(磷酸盐混合溶液)溶解。2~4℃保存,2天内使用。

1.3 标准曲线的绘制

对32种标准品依照组分进行分组,并根据分组情况,分别精密量取标准储备溶液适量于10 mL容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,配成质量浓度为500 mg/L的混合标准溶液。取混合标准溶液适量,用无水乙醇稀释,配制浓度分别为50、100、250、500、600、700、800 mg/L的混合标准系列溶液,标准系列溶液应于使用前配制。取各标准系列溶液5 μL注入高效液相色谱仪,分别采用3种流动相进行分析,记录各色谱峰面积,以浓度(X)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标,绘制标准曲线。

1.4 供试品溶液的制备

取样品0.5 g,准确称量至0.000 1 g,置25 mL具塞比色管中,加入无水乙醇-水(体积比为1:1)的混合溶液至刻度,涡旋1 min,冰浴超声提取15 min,低温离心(5 000 r/min)5 min,取上清液经0.22 μm 微孔滤膜过滤,滤液作为供试品溶液。

1.5 色谱条件^[16]

第一组:仪器型号:Waters Alliancee2695 高效液相色谱仪;二极管阵列检测器;色谱柱:SUPELCO Solutions within C₁₆(4.6 mm×250 mm,5 μm),柱温:25℃,流动相:乙腈-磷酸盐混合溶液(称取十二水合磷酸氢二钠1.8 g,磷酸二氢钾2.8 g和庚烷磺酸钠1.0 g,用水稀释至1 L,用磷酸调pH至6,体积比为10:90);检测波长:280 nm;运行时间:35 min,进样量:标准品5 μL,样品10 μL,流速:1.0 mL/min。

第二组:仪器型号、色谱柱、柱温、检测波长、进样体积及流速同第一组。流动相:甲醇-磷酸盐混合溶液(配制方法同第一组,体积比为10:90);运行时间:40 min。

第三组:仪器型号:LC-20A 高效液相色谱仪;二极管阵列检测器;色谱柱、柱温、检测波长、进样体积及流速同第一组;流动相:乙腈-磷酸盐混合溶液(配制方法同第一组,体积比为40:60);运行时间:35 min。

表 1 32 种染发剂标准品信息

Table 1 Information of 32 reference substances in dye

序号	名称	批号	百分含量/%	来源
1	对苯二胺	G131858	99.9	Dr.Ehrenstorfer GmbH
2	对氨基苯酚	20131	99.9	Dr.Ehrenstorfer GmbH
3	甲苯-2,5-二胺硫酸盐	B0001842	99.3	MANHAGE
4	间氨基苯酚	G132135	99.6	Dr.Ehrenstorfer GmbH
5	邻苯二胺	G125822	97.2	Dr.Ehrenstorfer GmbH
6	2-氯对苯二胺硫酸盐	B0001835	99.8	MANHAGE
7	邻氨基苯酚	G150167	98.9	Dr.Ehrenstorfer GmbH
8	间苯二酚	G146101	99.4	Dr.Ehrenstorfer GmbH
9	2-硝基对苯二胺	G147300	98.5	Dr.Ehrenstorfer GmbH
10	甲苯-3,4-二胺	G159153	99.3	Dr.Ehrenstorfer GmbH
11	4-氨基-2-羟基甲苯	B0002006	99.1	MANHAGE
12	2-甲基间苯二酚	B0001839	99.7	MANHAGE
13	6-氨基间甲酚	171030	99.7	MANHAGE
14	4-氨基-3-硝基苯酚	161008	99.8	Dr.Ehrenstorfer GmbH
15	间苯二胺	158127	99.2	Dr.Ehrenstorfer GmbH
16	2,4-二氨基苯氧基乙醇盐酸盐	B0002378	98.3	MANHAGE
17	氢醌	G130187	99.9	Dr.Ehrenstorfer GmbH
18	4-氨基间甲酚	126030	99	Dr.Ehrenstorfer GmbH
19	2-氨基-3-羟基吡啶	B0001582	99.9	MANHAGE
20	N,N-双(2-羟乙基) 对苯二胺硫酸盐	B0000099	99.5	MANHAGE
21	对甲基氨基苯酚硫酸盐	150925	99.7	MANHAGE
22	4-硝基邻苯二胺	161103	98.3	MANHAGE
23	2,6-二氨基吡啶	155653	99.6	Dr.Ehrenstorfer GmbH
24	N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐	130002576	99.2	MANHAGE
25	N,N-二乙基甲苯-2,5-二胺盐酸盐	161015	99.3	MANHAGE
26	苯基甲基吡唑啉酮	B0000105	99	MANHAGE
27	6-羟基吲哚	171031	99.2	MANHAGE
28	4-氯间苯二酚	B0001616	99.3	MANHAGE
29	2,7-萘二酚	170929	99.3	MANHAGE
30	N-苯基对苯二胺	B0001793	97	MANHAGE
31	1,5-萘二酚	171130	99.5	MANHAGE
32	1-萘酚	20827	99.8	Dr.Ehrenstorfer GmbH

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

取同一批号样品,按照供试品及混合标准品溶液的方法制备,使用 CAPCELLPAK C₁₈ 色谱柱、Diamonsil C₁₈ 色谱柱、Phenomenex C₁₈ 色谱柱和 SUPELCO Solutions within C₁₆ 4 个不同品牌色谱柱进行测定,试验结果表明 SUPELCO Solutions within C₁₆ 色谱柱能实现所有染料的基线分离,且重现性较好,故选用该色谱柱。

2.2 流动相的选择

因流动相中加入离子对试剂,对色谱柱的使用

寿命影响较大,故试验了流动相中不加离子对试剂(庚烷磺酸钠),结果样品和混合标准品中部分染料组分在色谱柱上无保留,因此,流动相中需要加离子对试剂。

2.3 染发剂中 32 种染料组分分组情况

分组依据:将同分异构体、结构相似的组分重新分组,不易分离的物质分到不同组中进行检测。试验中发现《化妆品安全技术规范》(2015 年版)方法中第一组的间苯二酚、苯基甲基吡唑啉酮、N,N-二甲基甲苯-2,5-二胺盐酸盐未达到基线分离,将上述三种组分分到第三组,分离效果较好(如表 2 所列、图 1~3 所示)。

表 2 32 种染料组分分组情况

Table 2 Distribution of 32 constituents in dye

第一组(如图 1 所示)	第二组(如图 2 所示)	第三组(如图 3 所示)
对苯二胺	间苯二胺	间苯二酚
对氨基苯酚	氢醌	N,N-二甲基甲苯-2,5-二胺盐酸盐
甲苯-2,5-二胺硫酸盐	4-氨基间甲酚	苯基甲基吡唑啉酮
间氨基苯酚	2-氨基-3-羟基吡啶	6-羟基吲哚
邻苯二胺	2,6-二氨基吡啶	4-氯间苯二酚
2-氯对苯二胺硫酸盐	4-硝基邻苯二胺	2,7-萘二酚
邻氨基苯酚	对甲基氨基苯酚硫酸盐	N-苯基对苯二胺
2-硝基对苯二胺	N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐	1,5-萘二酚
甲苯-3,4-二胺	2,4-二氨基苯氧基乙醇盐酸盐	1-萘酚
6-氨基间甲酚	N,N-双(2-羟乙基)对苯二胺硫酸盐	
4-氨基-2-羟基甲苯		
2-甲基间苯二酚		
4-氨基-3-硝基苯酚		

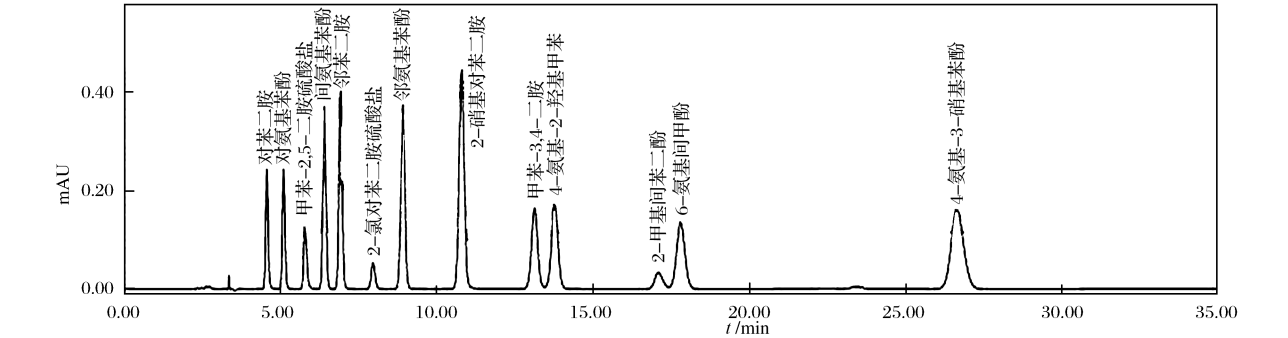


图 1 第一组混合标准品高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC of group I of mixed standard products

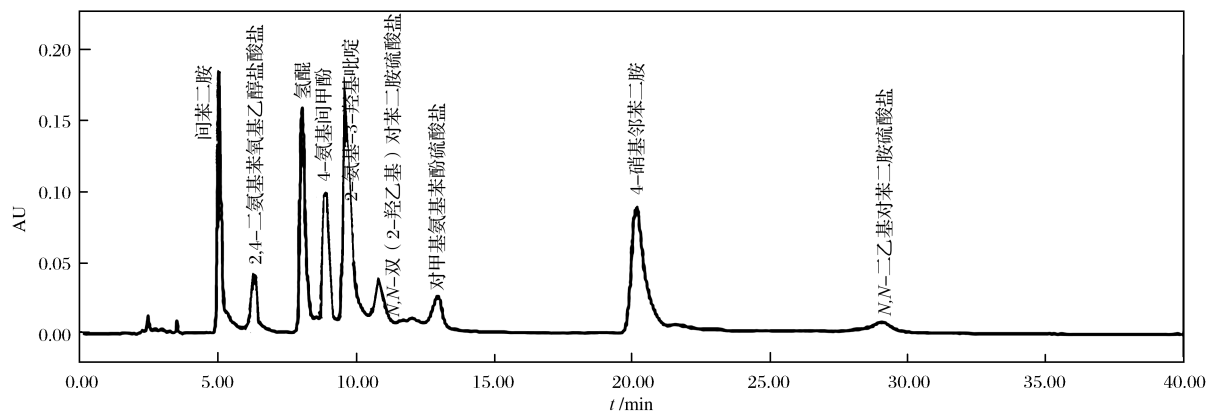


图 2 第二组混合标准品高效液相色谱图

Fig. 2 HPLC of group II of mixed standard products

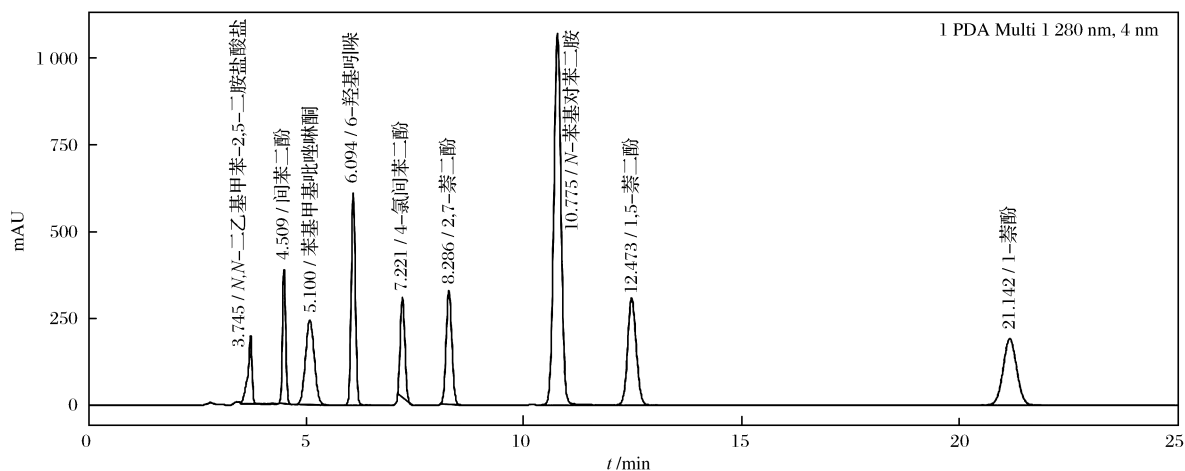


图 3 第三组混合标准品高效液相色谱图

Fig. 3 HPLC of group III of mixed standard products

2.4 线性关系、检出限和定量限

线性范围、相关系数(R^2)、检出限和定量限结果如表 3 所列。由表 3 可知,在相应的浓度范围内,各染料组分峰面积和对应的浓度具有良好的线性关系, R^2 均高于 0.99。对标准溶液进行逐级稀释,以 $S/N=3$ 确定检出限(LOD),以 $S/N=10$ 确定定量限[LOQ,参照《化妆品安全技术规范》(2015 年版)]中染发剂的使用限度,该方法的检出限低于规范规定的限度,满足实际样品的分析要求。

2.5 精密度和准确度试验

对高、中、低 3 个浓度水平的混合标准溶液进行平行测定 6 次,计算 32 种染料组分峰面积的 RSD,均小于 4%。故精密度满足分析要求。

由于染发剂空白样品较难得到,故制备不含氧化型染料的空白样品,均加入高、中、低 3 个浓度水

平的混合标准溶液进行加标回收,每个浓度水平重复测定 2 次,结果各染料组分低浓度水平的加标回收率为 74%~114%,中浓度水平的加标回收率为 79%~110%,高浓度水平的加标回收率为 83%~104%。

2.6 稳定性试验

将高、中、低 3 个浓度水平的混合标准溶液置于室温下,每个浓度水平的标准溶液于 0, 2, 4, 6, 8, 10 h 各测定 1 次,计算各组分峰面积的 RSD 均小于 3%,结果 32 种染料组分在 10 h 内稳定。

2.7 染发剂中 32 种染料组分的含量测定结果

对 50 批染发剂中 32 种组分的含量进行测定,其中有 2 批次检出禁用组分邻氨基苯酚,有 1 批次的苯基甲基吡唑啉酮超出规定的限量。对 50 批次染发剂中 32 种组分的检测中检出的各组分进行统

表 3 32 种染料组分的回归方程、线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Regression equations, linearity ranges, correlation coefficients, detection limits and limits of quantification of 32 dye components

组分序号	线性范围/(mg/L)	线性回归方程	R^2	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
1	168.72~843.60	$y=1.45\times10^3x+1.70\times10^4$	0.999 9	10.54	35.89
2	163.05~815.26	$y=1.43\times10^3x+4.92\times10^2$	0.999 8	10.19	39.57
3	154.25~771.25	$y=7.70\times10^2x+2.28\times10^4$	0.999 9	9.64	30.92
4	164.29~821.47	$y=5.07\times10^6x+2.67\times10^4$	0.999 7	10.27	35.86
5	172.85~864.23	$y=5.92\times10^6x-1.51\times10^4$	0.999 8	10.80	36.47
6	185.80~929.02	$y=8.78\times10^5x+7.15\times10^3$	0.999 1	11.62	36.82
7	165.95~829.75	$y=6.90\times10^6x+1.67\times10^4$	0.999 9	10.37	35.41
8	159.83~799.13	$y=4.00\times10^6x+9.33\times10^3$	0.999 8	9.99	33.68
9	41.56~207.82	$y=1.02\times10^7x+3.70\times10^4$	0.999 7	2.60	8.95
10	170.37~851.87	$y=4.34\times10^6x-3.90\times10^4$	0.999 7	10.65	36.96
11	162.98~814.92	$y=4.98\times10^6x+1.70\times10^4$	0.999 8	10.19	32.86
12	170.23~851.15	$y=1.26\times10^6x+2.49\times10^3$	0.999 3	10.64	34.85
13	177.29~868.39	$y=5.15\times10^6x-8.10\times10^3$	0.999 6	10.50	18.76
14	179.08~886.40	$y=9.01\times10^6x+3.20\times10^4$	0.999 6	11.01	18.57
15	165.28~785.21	$y=4.00\times10^6x-2.23\times10^3$	0.997 5	9.78	32.58
16	85.86~428.19	$y=1.55\times10^6x-8.80\times10^3$	0.999 7	5.16	16.78
17	184.25~791.69	$y=4.27\times10^6x+1.00\times10^4$	0.999 6	9.99	31.56
18	124.18~741.23	$y=3.08\times10^6x-5.51\times10^3$	0.999 0	8.62	26.97
19	196.85~967.21	$y=7.25\times10^6x-2.34\times10^4$	0.999 4	13.36	41.85
20	189.45~945.19	$y=1.75\times10^6x-3.42\times10^4$	0.998 6	12.05	38.14
21	78.59~419.24	$y=1.62\times10^6x-1.80\times10^4$	0.999 0	4.15	13.84
22	40.14~198.43	$y=5.84\times10^6x-3.08\times10^2$	0.999 4	2.57	8.63
23	89.98~468.25	$y=1.86\times10^6x+6.05\times10^3$	0.999 9	5.50	18.47
24	90.54~487.63	$y=5.07\times10^5x+1.03\times10^3$	0.998 1	5.58	18.42
25	163.93~849.66	$y=2.50\times10^6x-7.10\times10^3$	0.999 9	10.25	34.62
26	167.86~839.28	$y=2.00\times10^3x-2.32\times10^4$	0.999 6	10.49	32.54
27	161.04~805.20	$y=7.91\times10^6x+9.97\times10^3$	0.999 9	10.06	32.78
28	216.80~1084.02	$y=4.20\times10^6x+7.94\times10^3$	0.999 9	13.55	42.71
29	153.97~769.85	$y=6.02\times10^6x+9.07\times10^3$	0.999 9	9.62	29.82
30	186.77~933.85	$y=2.54\times10^7x-5.61\times10^3$	0.999 9	11.68	36.48
31	139.13~695.65	$y=8.36\times10^6x+8.21\times10^3$	0.999 9	8.70	28.21
32	163.77~818.84	$y=8.24\times10^6x+7.15\times10^3$	0.999 9	10.24	32.45

计,结果表明:染发剂使用染料组分频率最高的是对苯二胺、间苯二酚、间氨基苯酚和对氨基苯酚,其次是 2,4-二氨基苯氧基乙醇盐酸盐、甲苯-2,5-二胺硫酸盐、苯基甲基吡唑啉酮、2-甲基间苯二酚、4-氨基-2-羟基甲苯、2-氨基-3-羟基吡啶、4-氨基间甲酚、6-羟基吡啶、N,N-双(2-羟乙基)对苯二胺硫酸盐、1-萘酚和 4-氯间苯二酚等。

2.8 染发剂质量评价^[17]

50 批次染发剂中有 25 批次不合格,其中,未超过规定限量但存在问题的样品有 22 批次,其使用频率较高的间氨基苯酚不合格率高达 42%,对苯二胺不合格率高达 26%。50 批染发剂中有 12 批次产品标签标识与批件配方信息虽然一致,但存在以下问题:(1)检出批件及标签未标识的染发剂。(2)未检出批件及标签标识的染发剂。(3)同时存在检出和未检出的情况。此类产品虽然未超过规定限量,依然视为有问题的样品,即不合格。还有 13 批次产品标签标识与批件配方信息不一致,存在未检出批件标识的染发剂、未检出标签标识的染发剂、检出批件未标识的染发剂、检出标签未标识的染发剂以及同时存在检出和未检出等情况,即使未超规定限量,也为有问题的样品,即不合格。

2.9 染发剂采样地点情况分析

因甘肃没有染发剂生产厂家,生产环节没有采集到样品。采样来自集散市场、商店、商场、药店、超市和美容美发场所。除专卖店外,其他采样点均有不合格样品。因采集到的样品有限,可能不具备代表性。采集到的 50 批次样品,其中国产样品 44 批次,进口样品 6 批次。经检验,进口样品全部合格,因抽样批数较少,只能做参考数据。44 批国产样品中 25 批不合格,合格率为 43%,说明国产染发类化妆品质量有待进一步提高。不合格样品中产地来自广东 22 批次,浙江 2 批次,上海 1 批次。本次抽样中自广东的染发类产品共 25 批次,不合格样品占 76%,需引起监管部门的重视。

3 结论

对《化妆品安全技术规范》(2015 年版)染发类产品的检测方法进行改进,同时对 50 批染发类化妆品的检验结果进行分析,可以看出存在以下问题:(1)生产企业在产品包装上随意标识信息,误导欺骗消费者。(2)染发类化妆品不按照批件规定的配方生产,生产企业对《化妆品卫生规范》(2007 年

版)和《化妆品安全技术规范》(2015 年版)规定允许使用的染料组分及禁用组分不明确。建议有关部门应规范染发类化妆品的包装标签标识,加强产品批件配方信息与包装标签标识的一致性监管,进一步完善染发类化妆品的质量和规范销售市场。

参考文献:

- [1] 陈宇津.天然植物染发剂与化学合成染发剂染发后稳定性的对比研究[J].香料香精化妆品,2017,7(1):46-48.[Chen Yu-jing. Comparative study on hair stability of natural plant hair dye and chemical synthetic hair dye [J]. Spicy Cosmetics,2017,(1):46-48.]
- [2] 陈梦,周明昊.染发剂中禁限用染料检测方法的研究现状[J].日用化学工业,2015,45(8):462-467.[Chen meng, Zhou Ming-hao. Research status on the detection method of restricted dyes in hair dyes [J]. Daily Chemical Industry, 2015,45(8):462-467.]
- [3] 杨建召.染发剂的研究进展[C].中国香料香精化妆品工业协会,第九届中国化妆品学术研讨会论文集(下),2012:5.[Yang jian-zhao. Research Progress on Hair Dye [C]. China Fragrant Incense Cosmetic Industry Association, Proceedings of the 9th China Cosmetic Symposium(below), 2012:5.]
- [4] 杨艳伟,刘思然,张卓娜.染发类产品中染发剂使用现状调查[J].中国卫生检验杂志,2017,27(6):899-901.[Yang Yan-wei, Liu Si-ran, Zhang zhuo-na. Nvestigation on the application status of hair dye in hair dye products [J]. China Health Inspection Magazine, 2017,27(6):899-901.]
- [5] 刘溪,胡玉莉,王海成,等.染发剂的研究进展及天然植物染发剂的前景展望[J].中南药学,2018,16(2):195-201.[Liu Xi, Hu Wang-li, Wang Hai-cheng, et al. Research progress of hair dye and prospect of natural plant hair dye [J]. Central South Pharmacy, 2018,16(2):195-201.]
- [6] 金丽君,陆翊平.长期使用和接触染发剂对人体健康的影响[J].医学动物防治,2011,27(10):917-918.[Jin Li-jun, Lu Yu-pin. Effects of long-term use and exposure to hair dye on human health [J]. Medical Animal Control,2011,27(10):917-918.]
- [7] 刘广仁,韩永智,黄更史,等.化妆品变应性接触性皮炎 93 例临床分析[J].中国皮肤性病杂志,2013,27(4):361-363.[Liu Guang-ren, Han Yong-zhi, Huang Geng-shi, et al. Clinical analysis of 93 cases of allergic contact dermatitis of cosmetics [J]. Chinese Journal of Dermatology, 2013,27(4):361-363.]

- [8] 毛希琴,李春玲,任国杰,等.高效液相色谱法同时检测化妆品中38种限用着色剂[J].色谱,2015,33(3):282-290.[Mao Xiqin, Li Chun-ling, Ren Guo-jie, et al. Simultaneous determination of 38 restricted colouring agents in cosmetic products by HPLC[J]. Chromatography, 2015,33(3):282-290.]
- [9] 吕春华,刘海山,楼成杰,等.高效液相色谱法测定氧化型染发剂中11种染料[J].理化检验(化学分册),2012,48(11):1347-1349.[Lv Chun-hua, Liu Hai-shan, Lou Cheng-jie, et al. Determination of 11 dyes in oxidizing hair dyes by HPLC[J]. Physical and Chemical Tests(chemical Fascicles), 2012,48(11):1347-1349.]
- [10] 戴明.超高效液相色谱-串联质谱法测定染发剂中9种染料[J].日用化学工业,2017,47(5):297-300.[Dai Ming. Determination of 9 dyes in hair dye by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Daily Chemical Industry, 2017,47(5):297-300.]
- [11] 朱会卷,杨艳伟,张卫强,等.高效液相色谱法测定染发剂中22种染料成分[J].色谱,2008,26(5):554-558.[Zhu Hui-juan, Yang Yan-wei, Zhang Wei-qiang, et al. Determination of 22 dye components in hair dye by HPLC[J]. Chromatography, 2008,26(5):554-558.]
- [12] 朱英,杨艳伟,李静.气相色谱-质谱法同时测定氧化型染发剂中得多种染料中间体[J].色谱,2005,23(5):566.[Zhu ying, Yang Yan-wei, Li Jing. Simultaneous determination of dye intremedates in oxidative hair dye by gas chromatography - mass spectrometry[J]. Chromatography, 2005,23(5):566.]
- [13] 徐向东,胡涌刚,李欣欣.毛细管电泳-间接化学发光法检测染发剂中苯二酚异构体和苯酚[J].分析化学,2006,34(S1):151-154.[Xu Xiang-dong, Hu Yong-gang, Li Xin-xin. Capillary electrophoresis - indirect chemiluminescence detection of phenolic isomers and phenols in hair dyes[J]. Analytical Chemistry, 2006,34(S1):151-154.]
- [14] 中华人民共和国卫生部.化妆品卫生监督条例(卫生部第3号令)[S].1989-11-13.[Ministry of Health. Regulation on the Supervision of Cosmetic Hygiene (Order No. 3 of the Ministry of Health) [S].1989-11-13.]
- [15] 中华人民共和国卫生部.化妆品卫生监督条例实施细则(卫生部第13号令)[S].1991-03-27.[Ministry of Health. Implementing Rules of the Regulations on Sanitary Supervision of Cosmetic Products (Decree No. 13 of the Ministry of Health) [S].1991-03-27.]
- [16] 中华人民共和国国家食品药品监督管理局.化妆品安全技术规范(2015年版)[S].[State Administration of Food and Drug Administration of the People's Republic of China. Safety Technical Specification for Cosmetic Products (2015 Edition) [S].]
- [17] 国家药品监督管理局数据查询网站[OL]. <http://http/app1.sfda.gov.cn>.