

测定美白类化妆品中氢醌和苯酚的高效液相色谱法改进研究

赵江丽¹, 张敏¹, 张西茹¹, 孙菡¹, 宋更申¹, 贾东升^{2*}

(1. 河北省药品检验研究院, 石家庄 051000; 2. 河北省农林科学院经济作物研究所 药用植物研究中心, 石家庄 050051)

摘要 **目的:** 对高效液相色谱法测定美白类化妆品中氢醌、苯酚的色谱条件进行优化。**方法:** 以系统适用性为指标, 比较了色谱柱类型、缓冲盐种类及流动相 pH 对氢醌、苯酚和化妆品样品分离效果的影响。对优化后色谱条件进行了方法学考察, 并在此条件下对抽检的化妆品样品进行测定。**结果:** 最优色谱条件: 采用 C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 色谱柱, 以 10 mmol · L⁻¹ 磷酸二氢钾水溶液 (磷酸调 pH 3.5) - 甲醇为流动相进行梯度洗脱, 流速 1 mL · min⁻¹, 柱温 25 °C, 检测波长 280 nm, 进样量 5 μL。在最优色谱条件下, 氢醌质量浓度在 0.4~40 μg · mL⁻¹ 范围内, 苯酚质量浓度在 0.7~70 μg · mL⁻¹ 范围内线性关系良好, 相关系数分别为 0.999 8 和 0.999 9, 氢醌、苯酚检测限分别为 0.000 5 和 0.001 μg, 定量限分别为 0.002 和 0.003 5 μg, 精密度试验的 RSD 分别为 0.4%~1.0% 和 0.3%~1.8%, 回收率分别为 98.4%~99.5% 和 100.4%~102.2%。对市售的美白祛斑类化妆品 200 批进行测定, 在本文的样品处理方法下氢醌和苯酚的检出限分别为 1 和 2 μg · g⁻¹, 定量限分别为 4 和 7 μg · g⁻¹, 杂质峰和目标峰能够实现基线分离、峰形对称。**结论:** 本法测定美白祛斑类化妆品中氢醌、苯酚含量的专属性好, 可以为化妆品检验标准的改进提供参考。

关键词: 氢醌; 苯酚; 美白化妆品; 高效液相色谱法; 色谱条件优化; 安全监测

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793 (2017) 03-0508-06

doi: 10.16155/j.0254-1793.2017.03.20

Improvement on determination of hydroquinone and phenol in whitening cosmetics by HPLC

ZHAO Jiang-li¹, ZHANG Min¹, ZHANG Xi-ru¹, SUN Han¹,
SONG Geng-shen¹, JIA Dong-sheng^{2*}

(1. Hebei Institute for Drug Control and Research, Shijiazhuang 051000, China; 2. Institute of Cash Crops of Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Centre of Medicinal Plant Research, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract **Objective:** To improve the chromatographic conditions for the determination of hydroquinone and phenol in whitening cosmetics by HPLC. **Methods:** Based on the system suitability, the factors including column type, buffer salt and pH of mobile phase on separation were studied. The method developed has been validated, and the cosmetic samples were determined under the optimized conditions. **Results:** The optimized chromatographic conditions were: C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) column was used with the mobile phase of 10 mmol · L⁻¹

* 通信作者 Tel: 031187652129; E-mail: jiads1@163.com

第一作者 Tel: 17732806002; E-mail: zhangjiangli_1@163.com

monopotassium phosphate solution (adjusted to pH 3.5 with phosphoric acid)–methanol in a gradient elution programme at a flow rate of $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The column temperature was set at 25°C , the determine wavelength was 280 nm , and injection volume was $5 \mu\text{L}$. Under the optimized condition, hydroquinone and phenol got good liner relationship in the ranges of $0.4\text{--}40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ and $0.7\text{--}70 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ with correlation coefficient of 0.999 8 and 0.999 9. LODs were $0.000 5 \mu\text{g}$ and $0.001 \mu\text{g}$, and LOQs were $0.002 \mu\text{g}$ and $0.003 5 \mu\text{g}$, respectively. The recoveries were 98.4%–99.5% and 100.4%–102.2% with RSDs of 0.4%–1.0% and 0.3%–1.8%, respectively. 200 batches of commercially available whitening cosmetics were analyzed, including astringent, emulsion, cream, and mask, etc. The limits of detection content of hydroquinone and phenol were $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and $2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, and the limits of quantitation content were $4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and $7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The target peak and the interference peak separated well with symmetrical shape. **Conclusion:** The improved method has good specificity for the determination of hydroquinone and phenol in whitening cosmetics, which can provide a reference for the improvement of cosmetics test.

Keywords: hydroquinone; phenol; whitening cosmetics; HPLC; optimization of the chromatographic condition; safety monitoring

氢醌和苯酚可以抑制黑色素生成,达到祛斑美白的效果,因美白祛斑效果明显,价格低廉,曾被广泛添加到美白祛斑类化妆品中,但这2种成分具有较大的皮肤刺激性,确切的心血管疾病和白血病致病性^[1],我国《化妆品卫生规范》(2007年版)将其列为祛斑美白类化妆品的禁用成分^[2]。近年来,国家对化妆品安全性监督力度逐年加强,但仍有祛斑美白化妆品中检出违禁使用氢醌、苯酚,因此,对祛斑美白类化妆品中氢醌、苯酚的监测不可放松。

《化妆品卫生规范》(2007年版)指定的氢醌、苯酚的检验方法包括气相色谱法和高效液相色谱法^[3-4],其中液相色谱法应用最为广泛。作者在实际检验中发现,用甲醇–水系统做流动相,对供试品溶液中多种成分洗脱能力均较强,易出现峰拖尾、峰前沿、馒头峰和宽峰等现象,干扰测定。本文对高效液相色谱法测定化妆品中氢醌、苯酚的色谱柱类型、流动相组成和pH进行了比较,并对国家质量监督抽检的200余批次市售美白、祛斑类化妆品进行了检验,以期化妆品检验标准的改进提供基础,为国家化妆品安全监督工作提供技术支持。

1 仪器与试药

1.1 仪器

赛默飞 Ultimate 3000 高效液相色谱仪,配二极管阵列检测器;色谱柱:岛津 Inertsil ODS-SP($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$;填料:十八烷基硅烷键合硅胶),沃特世 XBridge Shield RP18($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$,

$5 \mu\text{m}$;填料:十八烷基硅烷键合硅胶),安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB- C_{18} ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$;填料:十八烷基硅烷键合硅胶),沃特世 XTerra MS C_{18} ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$;填料:十八烷基硅烷键合硅胶),波士顿 Green ODS-AQ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$;填料:十八烷基硅烷键合硅胶),资生堂 CAPCELL PAK C_{18} ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$;填料:十八烷基硅烷键合硅胶);昆山市超声仪器公司 KQ-250DB 超声波清洗仪;梅特勒公司 Xs105 型电子分析天平;IKA 公司 MS3 digital 涡旋混合仪;Thermo 公司 X1R 高速冷冻离心机。

1.2 试药

氢醌和苯酚对照品,德国 Dr. Ehrenstorfer,纯度 99.5%;干扰样品为自制,取甲醇–水色谱系统中有干扰的化妆品样品 17 批,等比例混合制得;样品均为市售,剂型包括面膜、化妆水、乳液、霜膏及洗面奶。所有试剂均为色谱纯;试验用水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 溶液的制备

2.1.1 混合对照品溶液 精密称取氢醌和苯酚的对照品适量,分别用甲醇溶解并配制成质量浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的对照品储备溶液;精密吸取氢醌对照品储备溶液 0.4 mL 及苯酚对照品储备溶液 0.7 mL 于 10 mL 量瓶中,以甲醇定容,即得氢醌和苯酚质量浓度分别为 40 和 $70 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合对照品储备溶液,再以甲醇稀释配制氢醌质量浓度分别为 0.4 、 2.0 、

8.0、20 和 40 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 及苯酚质量浓度分别为 0.7、3.5、14、35 和 70 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列混合对照品溶液。

2.1.2 供试品溶液 称取样品 1.0 g 于 10 mL 比色管中,加甲醇至刻度,涡旋混匀,超声(功率 400 W,频率 40 kHz)提取 20 min,冷却至室温,取提取液 2 mL 于离心管中,8 000 g 离心 10 min,上清液用 0.45 μm 滤膜过滤,取续滤液即得。

2.2 色谱条件优化

2.2.1 色谱柱考察 本文比较了磷酸盐-磷酸缓冲溶液为水相及甲醇为有机相时,氢醌、苯酚及干扰样品在色谱柱 A [Inertsil ODS-SP (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm)]、色谱柱 B [XBridge Shield RP18 (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm)]、色谱柱 C [ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm)]、色谱柱 D [XTerra MS C₁₈ (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm)]、色谱柱 E [Green ODS-

AQ (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm)]、色谱柱 F [CAPCELL PAK C₁₈ (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm)] 6 种色谱柱上的色谱行为。为保证结果的可比性,通过调整梯度洗脱条件使氢醌和苯酚在不同色谱柱上的保留时间相近,并兼顾氢醌、苯酚与样品的分离效果。由表 1 可知,各色谱柱对氢醌和苯酚的分离效率均能满足要求,理论板数大于 3 000 m^{-1} ;在色谱柱 B 上氢醌为前沿峰,苯酚为拖尾峰,拖尾因子分别为 0.73 和 1.16;在色谱柱 C 上苯酚为拖尾峰,拖尾因子 1.21;在色谱柱 D 上氢醌和苯酚均为拖尾峰,拖尾因子分别为 1.35 和 1.53;在色谱柱 A、E 和 F 上,氢醌、苯酚均能得到对称性较好的色谱峰,拖尾因子 0.9~1.1。氢醌在 6 种色谱柱上的峰面积无明显差异,在色谱柱 E 和 F 上的峰高明显大于其他色谱柱;苯酚在色谱柱 A 上的峰面积明显较小,在色谱柱 B、E 和 F 上的峰高明显较大。

表 1 氢醌和苯酚在不同色谱柱上的色谱行为

Tab. 1 Chromatographic behavior of hydroquinone and phenol on different columns

色谱柱 (column)	理论板数 (theoretical plate number) / m^{-1}		拖尾因子 (tailing factor)		峰面积 (peak area) / ($\text{mAu} \cdot \text{min}^{-1}$)		峰高 (peak height) / mAu	
	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)
A	3 659	16 016	1.14	1.06	5.98	2.61	23.62	19.83
B	3 278	15 486	0.73	1.16	6.21	3.67	25.56	44.86
C	3 436	49 403	0.94	1.21	6.07	3.43	22.99	23.88
D	3 689	29 985	1.35	1.52	6.12	3.58	25.55	18.90
E	4 872	79 679	0.90	1.08	6.00	3.45	31.12	27.44
F	4 345	106 980	0.91	1.04	5.91	3.42	37.03	32.36

此外,还比较了干扰样品在 6 种色谱柱上的分离情况。在色谱柱 B、C 和 E 上,有一杂质峰和氢醌峰的保留时间相近,调整洗脱条件无法使两峰分离度大于 1.5;在色谱柱 D 上,有一杂质峰和苯酚峰的保留时间相近,调整洗脱条件仍得不到较好的分离。色谱柱 A 和 F 上氢醌、苯酚均能与杂质峰得到有效分离,分离因子大于 1.5,但是色谱柱 A 上氢醌和苯酚的响应偏低,实际检验中会导致样品的检出浓度较高,易造成漏检出问题。因此,色谱柱 F [CAPCELL PAK C₁₈ (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm)] 为最适用色谱柱。

2.2.2 缓冲盐种类考察 比较流动相中引入乙酸铵

或磷酸二氢钾对氢醌、苯酚及样品色谱行为的影响。在流动相系统中加入乙酸铵或磷酸二氢钾对氢醌、苯酚的色谱行为无影响,但能显著改善化妆品样品的色谱行为,磷酸盐系统的效果稍优于乙酸铵系统。加入盐的浓度为 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的分离效果无明显差别。因此,选择 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钾水溶液为水相。

2.2.3 流动相 pH 考察 考察水相 pH 为 2.5、3、3.5、4、5、6 时氢醌、苯酚及干扰样品的色谱行为,结果见表 2。随着流动相 pH 降低,色谱柱的分离效率降低,对氢醌、苯酚分离的理论板数逐渐变小,拖尾因子

先靠近 1 再远离 1, 峰面积和峰高先增大再减小, 在 pH 3~4 之间时拖尾因子、峰面积和峰高较优。干扰样品在氢醌色谱峰前有干扰成分峰, 当流动相 pH 大于等于 4 时其色谱峰为明显拖尾峰且与目标峰无法

实现基线完全分离, 当流动相 pH 小于 4 时拖尾得到明显改善且可与目标峰实现有效分离, 但 pH 太低影响色谱峰的稳定性和色谱柱的寿命, 因此选择水相的 pH 为 3.5。

表 2 pH 对氢醌和苯酚色谱行为的影响

Tab. 2 Effects of pH on chromatographic behavior of hydroquinone and phenol

pH	理论板数 (theoretical plate number) / m ⁻¹		拖尾因子 (tailing factor)		峰面积 (peak area) / (mAu · min)		峰高 (peak height) / mAu	
	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)	氢醌 (hydroquinone)	苯酚 (phenol)
2.5	4 159	100 116	0.89	1.00	6.22	3.37	34.22	33.62
3	4 267	101 330	0.91	1.02	6.38	3.78	34.71	33.76
3.5	4 178	101 486	0.91	1.02	6.27	3.71	34.57	33.86
4	4 174	101 654	0.91	1.04	6.25	3.68	34.55	33.91
5	4 254	101 911	0.87	1.02	6.23	3.66	34.64	33.71
6	4 300	105 922	0.87	1.01	6.25	3.65	35.48	34.38

2.2.4 色谱条件的确立 色谱柱: CAPCELL PAK C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 流动相: 10 mmol · L⁻¹ 磷酸二氢钾 (磷酸调 pH 3.5) 水溶液 - 甲醇, 梯度洗脱 (0~4 min, 27% 甲醇; 4~12 min, 27% → 60% 甲醇; 12~14 min, 60% 甲醇; 15~22 min, 60% → 90% 甲醇; 23~30 min, 90% → 27% 甲醇); 流速: 1 mL · min⁻¹; 柱温: 25 °C; 检测波长: 280 nm, 进样量: 5 μL。

2.3 方法学研究

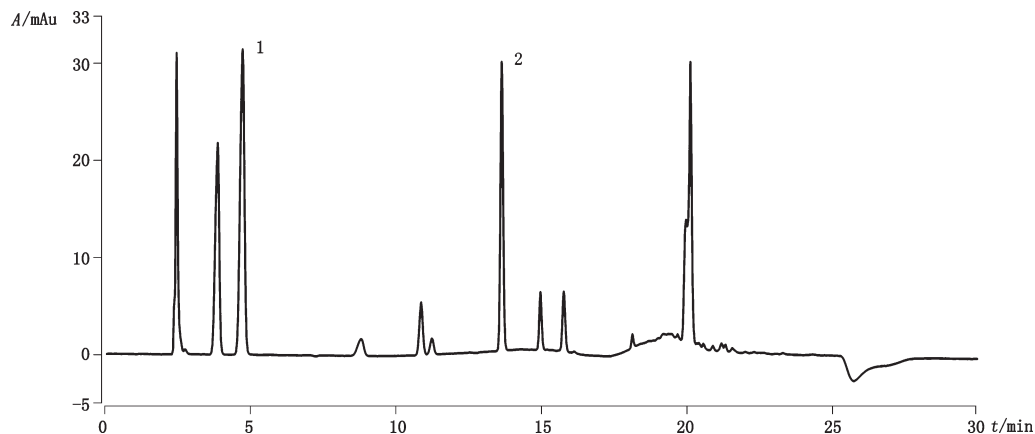
2.3.1 线性关系考察 取氢醌和苯酚系列混合对照品

溶液, 在“2.2.4”项色谱条件下进行测定, 以质量浓度 C (μg · mL⁻¹) 为横坐标, 对应的响应面积 A 为纵坐标进行线性回归。氢醌、苯酚的线性方程:

$$Y=0.6267X-0.05163 \quad r=0.9998$$

$$Y=0.3641X-0.02725 \quad r=0.9999$$

线性范围分别为 0.4~40 和 0.7~70 μg · mL⁻¹。以 3 倍信噪比计算氢醌和苯酚的检测限分别为 0.000 5 和 0.001 μg, 定量限分别为 0.002 和 0.003 5 μg。方法的专属性良好, 杂质对测定无干扰, 见图 1。



1. 氢醌 (hydroquinone) 2. 苯酚 (phenol)

图 1 干扰样品的加标 HPLC 图谱

Fig. 1 HPLC chromatograph of interfering sample added with standards

2.3.2 精密度试验 配制氢醌质量浓度分别为 1.0、12 和 30 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 苯酚质量浓度分别为 1.75、21 和 52.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的低、中、高浓度的混合对照品溶液, 分别连续进样 5 次进行测定, 考察精密度。结果氢醌、苯酚浓度的 RSD 分别为 0.4%~1.0% 和 0.3%~1.8%, 表明精密度良好。

2.3.3 回收率试验 准确称取阴性样品 5 份, 每份 1.0 g, 分别精密加入氢醌和苯酚混合对照品储备液适量, 按照“2.1.2”项下方法进行处理, 制备高、中、低浓度供试溶液, 分别在“2.2.4”色谱条件下进行测定, 并计算回收率和 RSD。结果氢醌、苯酚的平均回收率分别为 98.4%~99.5% 和 100.4%~102.2%, 见表 3, 回收情况良好。

表 3 回收率考察结果

Tab. 3 Results of recoveries

化合物 (compound)	浓度水平 (concentration level)	平均回收率 (average recovery)/%	RSD/ %
氢醌 (hydroquinone)	低 (low)	98.4	0.9
	中 (medium)	99.3	0.8
	高 (high)	99.5	0.7
苯酚 (phenol)	低 (low)	102.2	0.7
	中 (medium)	102.0	0.9
	高 (high)	100.4	0.8

2.4 样品测定

取抽检的市售美白祛斑产品 (剂型涉及面膜、化妆水、乳液、霜膏和洗面奶) 200 批, 分别按照“2.1.2”项下方法进行处理, 在“2.2.4”项所述色谱条件下进行测定。在本文的样品处理方法下氢醌和苯酚的检出浓度分别为 1 和 2 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 定量浓度分别为 4 和 7 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品色谱图中未出现拖尾峰、馒头峰, 干扰峰和目标峰能实现基线分离, 分离因子大于 1.5。

3 讨论

在定量分析中, HPLC 法由于具备准确性、重复性好, 普及性高等特点, 已经成为首选。色谱条件的系统适用性是评判方法优劣的通用标准, 本文以色谱行为参数为指标, 考察了色谱柱类型、缓冲盐系统和流动相 pH 对系统适用性的影响。

3.1 色谱柱

不同色谱柱的填料不同, 对化学成分的吸附性会有差异。固定相填料对成分的吸附能力强于流动相的洗脱能力时形成拖尾峰; 固定相对成分的吸附

能力弱于流动相的洗脱能力时形成前延峰。中国药典规定色谱峰的拖尾因子 0.9~1.1 为佳, 在色谱柱 A、E 和 F 上, 氢醌、苯酚均能得到对称性较好的色谱峰。氢醌在色谱柱 E 和 F 上的峰高明显大于其它色谱柱, 而峰面积无明显差异, 苯酚在色谱柱 A 上的峰面积明显较小, 在色谱柱 B、E 和 F 上的峰高明显较大。此外, 干扰样品在色谱柱 D 上, 有一杂质峰和苯酚峰的保留时间相近, 调整洗脱条件仍得不到较好的分离; 在色谱柱 B、C 和 E 上, 有与氢醌峰保留时间相近的杂质峰, 调整洗脱条件无法使两峰分离度大于 1.5。综上, 色谱柱 A 和 F 均可用于化妆品中氢醌和苯酚的测定, 其中色谱柱 A 对氢醌和苯酚的死吸附较大导致响应偏低。

3.2 缓冲盐种类

当流动相的离子强度较小时, 酸性化合物易出现色谱峰太宽、对称性差等峰形问题, 加入适合的缓冲盐可改善这一问题^[5]。氢醌和苯酚均为弱酸性成分, 在 C_{18} 色谱柱上的色谱性质比较稳定, 流动相的离子强度和 pH 对其色谱行为影响不会太大^[6-7]。在流动相系统加入乙酸铵或磷酸二氢钾对氢醌、苯酚的保留时间、峰形和峰面积等无明显变化, 但对化妆品样品中杂质峰的峰形有显著的修饰作用, 并大大改善了目标峰与干扰峰的分离情况。引入磷酸二氢钾的效果优于引入乙酸铵的效果。

3.3 流动相 pH

反相高效液相色谱中, 流动相的 pH 对酸性化合物的分析具有重要意义, 不恰当的 pH 值可能导致峰形不对称、分裂、太宽或肩峰, 不同 pH 条件下目标化合物的保留时间、响应强度及重现性也会有一定差异^[8-9]。化妆品中可能干扰氢醌和苯酚测定的成分如防腐剂、防晒剂、祛斑剂等, 高效液相色谱法分析的流动相一般为酸性^[10-12]。随着流动相 pH 值降低, 色谱柱对氢醌和苯酚分离的理论板数逐渐变小, 拖尾因子、峰面积和峰高有细微波动^[13-15], 以 pH 3~4 之间时较优; 干扰样品在氢醌色谱峰前有一拖尾峰, 当流动相 pH 小于 4 时, 此干扰峰拖尾得到完全改善, 可与目标峰得到有效分离; 但 pH 太低会降低色谱柱的分离效率、缩短的寿命, 因此, 选择水相的 pH 为 3.5。

美白类化妆品一般包括酸度调节剂、防腐剂、美白剂、防晒剂等多种化学成分, 对高效液相色谱法分析的要求也不尽相同。作者在检验中发现, 《化妆品卫生规范》给出的以甲醇-水系统为流动相等度洗

脱法不能将杂质峰和目标峰有效分离,特别是一些添加了中药提取物的样品;采用梯度洗脱法可使部分样品的杂质峰和目标峰得到分离,但仍有部分化妆品样品存在色谱峰拖尾、宽峰和基线漂移等情况,影响实际测定。

4 结论

研究结果显示,CAPCELL PAK C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 为分离祛斑、美白类化妆品中氢醌和苯酚的优选色谱柱;加入 10 mmol · L⁻¹ 缓冲盐,调节流动相 pH 在 3~4 之间,有效改善了供试品溶液的色谱行为,实现了杂质和目标色谱峰的有效分离。在优化色谱条件下,对市售的化妆品样品 200 批次进行氢醌、苯酚检测,结果令人满意。

参考文献

- [1] 陈沛金,肖锋,涂小珂,等. 高效液相色谱法同时测定化妆品中多种美白祛斑剂[J]. 分析实验室, 2013, 32(9): 96
CHEN PJ, XIAO F, TU XK, *et al.* Simultaneous determination of whitening and freckle-removing components in cosmetics by high-performance liquid chromatography[J]. Chin J Anal Lab, 2013, 32(9): 96
- [2] 化妆品卫生规范[S]. 2007: 220
Hygienic Standard for Cosmetics[S]. 2007: 220
- [3] 张卫国,郭华,林野. 化妆品中氢醌和苯酚的气相色谱测定方法[J]. 职业与健康, 2010, 26(1): 38
ZHANG WG, GUO H, LIN Y. Determination of phenol and hydroquinone in cosmetics by gas chromatography[J]. Occup Health, 2010, 26(1): 38
- [4] 田富饶,杨兰花,王旭强. 高效液相色谱-二极管阵列检测器法测定美白祛斑类化妆品和香波中氢醌、苯酚含量[J]. 化学分析计量, 2011, 20(4): 42
TIAN FR, YANG LH, WANG XQ. Determination of hydroquinone and phenol content in whitening, spot-removal cosmetics and shampoo by HPLC-DAD[J]. Chem Anal Meterage, 2011, 20(4): 42
- [5] 刘浩,王红武,丁建英,等. 流动相的离子强度对 RP-HPLC 中抗生素色谱峰形的影响[J]. 中国抗生素杂志, 2007, 32(1): 25
LIU H, WANG HW, DING JY, *et al.* Influence of the ionic strength of mobile phase on peak shape of antibiotics in RP-HPLC[J]. Chin J Antibiot, 2007, 32(1): 25
- [6] 司晓喜,张凤梅,刘凌璇,等. 高效液相色谱测定纸质包装材料中酸类、酯类和酮类防腐剂[J]. 化学试剂, 2015, 37(12): 701
SI XX, ZHANG FM, LIU LX, *et al.* Simultaneous determination of acids, esters and ketone preservatives in paper packaging materials using ultra performance liquid chromatography[J]. Chem Reagents, 2015, 37(12): 701
- [7] 陆军. 高效液相色谱法测定化妆品中 8 种美白成分[J]. 日用化学工业, 2014, 44(6): 351
LU J. Determination of eight kinds of whitening ingredients in cosmetics by high performance liquid chromatography[J]. China Surfact Deterg Cosmet, 2014, 44(6): 351
- [8] 俞静静,李风华,陈素红,等. HPLC 测定不同产地马尾松和不同属松叶中莽草酸的含量[J]. 药物分析杂志, 2015, 35(1): 701
YU JJ, LI FH, CHEN SH, *et al.* Determination of shikimic acid in *Pinus massoniana* Lamb. from different areas and different species of pine needles by HPLC[J]. Chin J Pharm Anal, 2015, 35(1): 701.
- [9] 秦红英,周光明,彭贵龙,等. 高效液相色谱法测定紫苏中 5 种有机酸和黄酮的含量[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 102
QIN HY, ZHOU GM, PENG GL, *et al.* Determination of five organic acids and flavonoids in *Perilla frutescens* by high performance liquid chromatography[J]. Food Sci, 2014, 35(14): 102
- [10] 赵孔祥,苏毅,陈旭艳,等. 高效液相色谱法测定化妆品中 10 种限用物质[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 701
ZHAO KX, SU Y, CHEN XY, *et al.* Determination of 10 kinds of restricted substances in cosmetics by high performance liquid chromatography[J]. J Instrum Anal, 2011, 30(6): 701
- [11] 毛希琴,边海涛,曲宝成. 高效液相色谱法测定化妆品中 17 种紫外线吸收剂[J]. 色谱, 2013, 31(8): 775
MAO XQ, BIAN HT, QU BC. Determination of 17 ultraviolet filters in cosmetics by high performance liquid chromatography[J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(8): 775
- [12] GB/T 26517-2011 化妆品中二十四种防腐剂的测定[S]. 2011
GB/T 26517-2011 Determination of Twenty Four Kinds of Preservatives in Cosmetics[S]. 2011
- [13] 张瑾,王瑾,杨英超,等. 高效液相色谱法测定螨变应原注射液中防腐剂苯酚含量[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(8): 1486
ZHANG J, WANG J, YANG YC, *et al.* Determination of preservative phenol in mite allergens preparation injection by HPLC[J]. Chin J Pharm Anal, 2014, 34(8): 1486
- [14] 荆凡波,程显隆,马双成. 高效液相色谱法测定复方硼砂溶液中苯酚的含量[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(1): 155
JING FB, CHENG XL, MA SC. HPLC determination of phenol in compound borax solution[J]. Chin J Pharm Anal, 2010, 30(1): 155
- [15] 郭胜才,邢旺兴,谷娜,等. HPLC 法测定无痛人流中的苯酚含量[J]. 解放军药理学学报, 2013, 29(4): 372
GUO SC, XING WX, GU N, *et al.* Determination of phenol in Wutongfen preparation by RP-HPLC[J]. Pharm J Chin PLA, 2013, 29(4): 372

(本文于 2016 年 4 月 16 日收到)