

高效液相色谱法测定化妆品中己脒定二(羟基磺酸)盐等7种组分

LC-375

摘要： 本文利用岛津高效液相色谱仪，建立一种简便、快速、准确检测化妆品中己脒定二(羟基磺酸)盐等7种组分的分析方法，以应对《化妆品安全技术规范》(2022年版)征求意见稿中，第四章4.3己脒定二(羟基磺酸)盐等7种组分的检测。该方法采用外标法定量，采用二极管阵列和蒸发光散射检测器同时检测分析，其保留时间和峰面积重复性良好。加标回收实验中，各物质回收率在93.6~108.4%之间。该方法操作简捷，为化妆品检测提供很好的参考。

关键词： HPLC 抗菌 化妆品

技术特点：

- ❖ 可应对《化妆品安全技术规范》(2022年版)征求意见稿中，第四章4.3项目。
- ❖ 改进了标准规定的分析方法，用常规C18柱即可满足要求。
- ❖ 该方法检出限和定量限优于标准要求。

己脒定二(羟基磺酸)盐等7种组分具有很强的抑微生物和杀微生物活性，其抗微生物活性不受大量存在的皮肤分泌物影响，具备广谱抗菌特性，可用作多效防腐剂、皮肤灭菌剂，在化妆品工业中应用日益广泛，具有很好抗痘、控油、抗刺激、抗头皮屑作用。但是不适当的应用有可能会刺激眼睛、呼吸系统和皮

肤，因此对化妆品中的这7种抗菌剂进行监测是必要的。

本文利用岛津高效液相色谱仪，串联PDA和蒸发光散射检测器，通过液体浸泡提取法，建立了化妆品中己脒定二(羟基磺酸)盐等7种组分的检测方法，供检测人员参考。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津 Prominence 系列高效液相色谱系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	自动进样器：	SIL-20AC XR
柱温箱：	CTO-20AC	输液泵：	LC-20AD XR
脱气机：	DGU-20As	检测器：	SPD-M20A, ELSD-LT III
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 6.102		

1.2 分析条件

色谱柱：	ShimNex CS C18 (250 mm x 4.6 mm I.D., 5 μm, 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N:380-01230-01)		
流动相：	A相: 0.1% 三氟乙酸 + 0.0067 g EDTA · 2Na; B相: 乙腈		
流速：	1 mL/min	PDA检测波长：	210 nm、270 nm
进样体积：	10 μL	ELSD温度：	50°C
洗脱方式：	梯度洗脱，B相起始浓度为10%，时间程序如表1所示。		

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
0	泵	B Conc	10
40.0	泵	B Conc	90
43.0	泵	B Conc	90
43.1	泵	B Conc	10
51	控制器	STOP	

1.3 标准溶液的配置

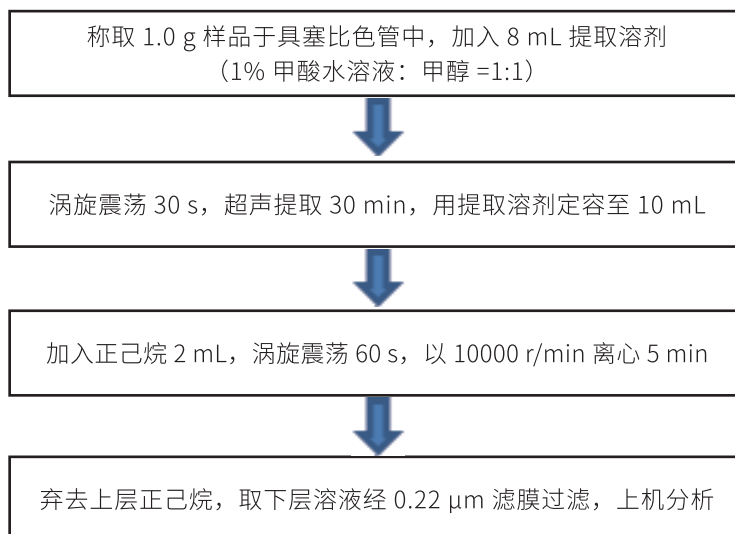
取各组分标准物质适量，用甲醇定容配制成含己脒定二(羟基磺酸)盐 0.40 mg/mL、氯己定 0.60 mg/mL、十二烷基三甲基溴化铵 8.0 mg/mL、十二烷基二甲基苄基氯化铵、苄索氯铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵 2.0 mg/mL 的储备溶液，再以提取溶剂（1% 甲酸水溶液：甲醇 =1:1）稀释，配制成以下浓度的混合标准工作溶液，待上机分析。

表 2 混合标准系列溶液

No.	化合物名称	混合标准系列溶液浓度 (μg/mL)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
1	己脒定二(羟基磺酸)盐	2.0	5.0	10	20	40	80
2	氯己定	3.0	7.5	15	30	60	120
3	十二烷基三甲基溴化铵	40	100	200	400	800	1600
4	十二烷基二甲基苄基氯化铵	10	25	50	100	200	400
5	苄索氯铵	10	25	50	100	200	400
6	十四烷基二甲基苄基氯化铵	10	25	50	100	200	400
7	十六烷基二甲基苄基氯化铵	10	25	50	100	200	400

1.4 样品前处理方法

按下图所示流程进行样品前处理（粉类基质样品先加入 1 mL 水，蜡基样品先加入 1~2 mL 四氢呋喃，使样品均匀分散，再加入提取溶剂超声提取）。



■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

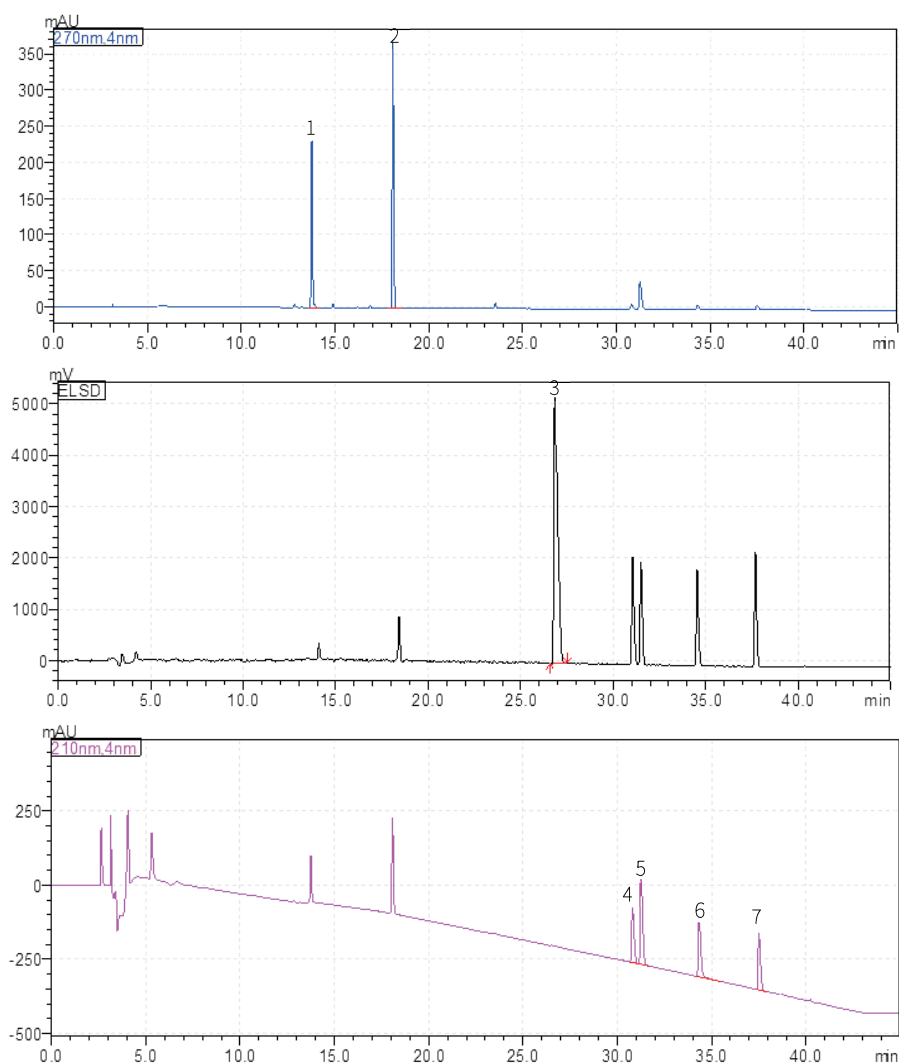


图 1 己脒定二(羟基磺酸)盐等 7 种组分标准溶液色谱图

(1. 己脒定二(羟基磺酸)盐; 2. 氯己定; 3. 十二烷基三甲基溴化铵; 4. 十二烷基二甲基苄基氯化铵;
5. 苄索氯铵; 6. 十四烷基二甲基苄基氯化铵; 7. 十六烷基二甲基苄基氯化铵)

表 3 己脒定二(羟基磺酸)盐等 7 种组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	己脒定二(羟基磺酸)盐	2-hydroxyethanesulphonic acid	659-40-5	13.74
2	氯己定	Chlorhexidine	55-56-1	18.07
3	十二烷基三甲基溴化铵	Dodecyltrimethylammonium bromide	1119-94-4	27.08
4	十二烷基二甲基苄基氯化铵	Dodecyl dimethylbenzylammonium chloride	139-07-1	30.87
5	苄索氯铵	Benzethonium chloride	121-54-0	31.31
6	十四烷基二甲基苄基氯化铵	Tetradecyl dimethylbenzylammonium chloride	139-08-2	34.40
7	十六烷基二甲基苄基氯化铵	Benzyldimethylhexadecylammonium chloride	122-18-9	37.57

2.2 线性范围

按照 1.3 配制成各浓度标准溶液, 以各目标物浓度为横坐标, 目标物峰面积为纵坐标, 以外标法绘制标准曲线, 所得校准曲线线性关系良好, 线性相关系数大于 0.999。曲线结果如下图、线性方程及相关系数如下表 4 所示。

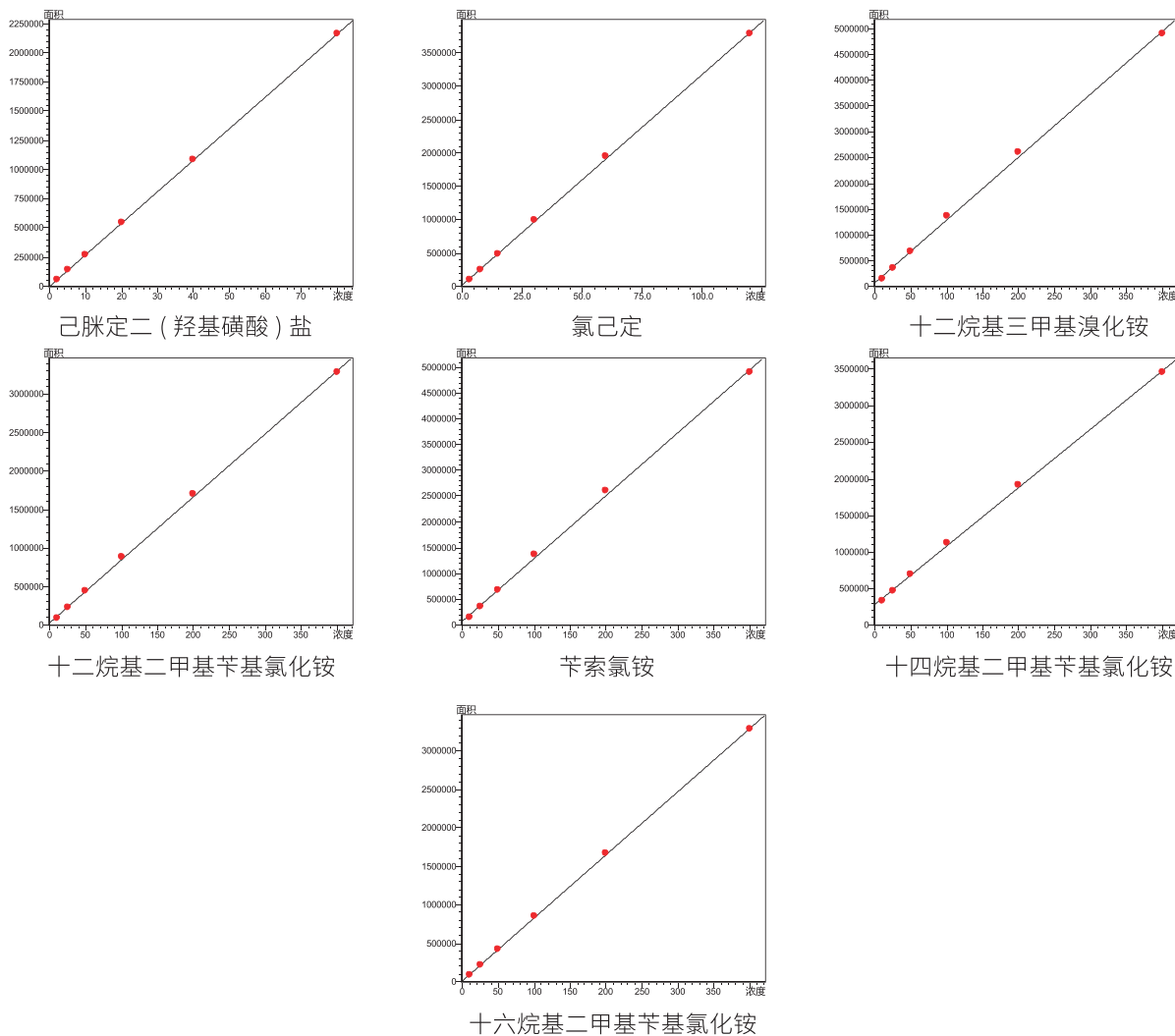


图 2 己脒定二(羟基磺酸)盐等 7 种组分标准曲线

表 4 校准曲线参数

No.	化合物名称	相关系数 r	准确度 (%)	检测限 (μg/g)	定量限 (μg/g)
1	己脒定二(羟基磺酸)盐	0.9999	94.8~101.5	0.05	0.15
2	氯己定	0.9999	79.3~102.5	0.1	0.3
3	十二烷基三甲基溴化铵	0.9999	91.52~103.6	0.05	0.15
4	十二烷基二甲基苄基氯化铵	0.9998	68.8~103.3	0.1	0.3
5	苄索氯铵	0.9994	52.0~105.1	0.1	0.3
6	十四烷基二甲基苄基氯化铵	0.9997	58.0~104.7	0.1	0.3
7	十六烷基二甲基苄基氯化铵	0.9999	86.1~101.7	0.1	0.3

2.3 重复性考察

按照 1.3 步骤配制低、中、高三浓度标准溶液(分别对应 STD1、STD3、STD5), 连续进样 6 次, 考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。结果表明: 各组分保留时间的 RSD% 在 0.01%-0.08% 之间, 峰面积的

RSD% 在 0.04%-4.58% 之间，方法重复性良好，仪器精密度良好。结果见表 5。

表 5 重复性测试 (n=6)

No.	化合物名称	STD1 (RSD%)		STD3 (RSD%)		STD5 (RSD%)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	己脒定二(羟基磺酸)盐	0.06	1.05	0.03	0.15	0.04	0.79
2	氯己定	0.05	0.29	0.02	0.16	0.04	0.04
3	十二烷基三甲基溴化铵	0.03	4.48	0.08	4.58	0.02	2.76
4	十二烷基二甲基苄基氯化铵	0.02	1.50	0.02	0.57	0.02	0.28
5	苜索氯铵	0.02	1.38	0.02	0.50	0.02	0.21
6	十四烷基二甲基苄基氯化铵	0.02	3.36	0.02	1.95	0.02	0.58
7	十六烷基二甲基苄基氯化铵	0.01	1.10	0.01	0.44	0.02	0.20

2.4 加标回收实验

按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度分别对应 STD1、STD3、STD5 这三个浓度点，结果如下表 6 所示。测试结果显示：各水平的加标回收率在 93.6% ~ 108.4% 之间，相对标准偏差 RSD% 在 0.54~4.92% 之间。

表 6 样品加标实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加标 (STD1)		加标 (STD3)		加标 (STD5)	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	己脒定二(羟基磺酸)盐	N.D.	95.7	1.53	95.9	1.71	102.4	1.87
2	氯己定	N.D.	94.6	1.53	95.9	1.78	101.9	1.79
3	十二烷基三甲基溴化铵	N.D.	96.6	1.75	100.2	4.92	108.4	1.12
4	十二烷基二甲基苄基氯化铵	N.D.	93.9	2.51	100.0	2.99	107.8	0.54
5	苜索氯铵	N.D.	94.3	1.43	99.4	2.48	107.4	0.89
6	十四烷基二甲基苄基氯化铵	N.D.	94.3	2.00	101.1	3.78	106.3	1.26
7	十六烷基二甲基苄基氯化铵	N.D.	93.6	1.86	98.0	1.93	105.8	1.92

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本文使用岛津高效液相色谱仪，参考《化妆品安全技术规范》（2022 年版）征求意见稿建立了一种化妆品中己脒定二(羟基磺酸)盐等 7 种组分的测定方法。该方法采用双检测器 (PDA+ELSD) 的方式，优于标准中只使用单检测器 (PDA) 的检测方法，使分析所需的色谱柱 (C18 柱) 种类更广泛，不再仅仅拘泥特定色谱柱；同时检出限也优于标准规定，因此，能更有效检测化妆品中的己脒定二(羟基磺酸)盐等 7 种组分。

岛津应用云

