

# 高效液相色谱测定香皂添加剂中 氯苯胺类杂质含量

No.LC-042

**摘要：** 本文建立了一种测定香皂添加剂中氯苯胺类杂质的高效液相色谱法。经色谱条件优化，两种杂质组分4-氯苯胺、2,4-二氯苯胺的相关系数均在0.999以上，保留时间的相对标准偏差分别为0.036%和0.080%，峰面积相对标准偏差分别为0.35%和0.78%，检测限分别为0.036  $\mu\text{g/mL}$ 和0.088  $\mu\text{g/mL}$ ，定量限分别为0.11  $\mu\text{g/mL}$ 和0.27  $\mu\text{g/mL}$ 。

**关键词：** 香皂添加剂 氯苯胺 高效液相色谱

氯系杀菌剂作为一种高效、广谱抗菌剂，因其持续、安全、稳定的杀菌特点和与皮肤有极好的相容性而广泛地作为添加剂应用于香皂等表面活性剂的生产中。但此类杀菌剂本身的合成过程中，若各种条件控制不当，极可能有一些氯苯胺类杂质出现。多数氯苯胺类物质对人类的生殖系统、免疫系统都有毒害作用，如果长期使用，还可能诱发其它疾病。所以严格监控此类杂质的含量，意义重大。

在各类氯苯胺杂质中，容易存在又毒性较大的有4-氯苯胺、2,4-二氯苯胺。本文建立了测定香皂添加剂中这两种物质含量的高效液相色谱法。

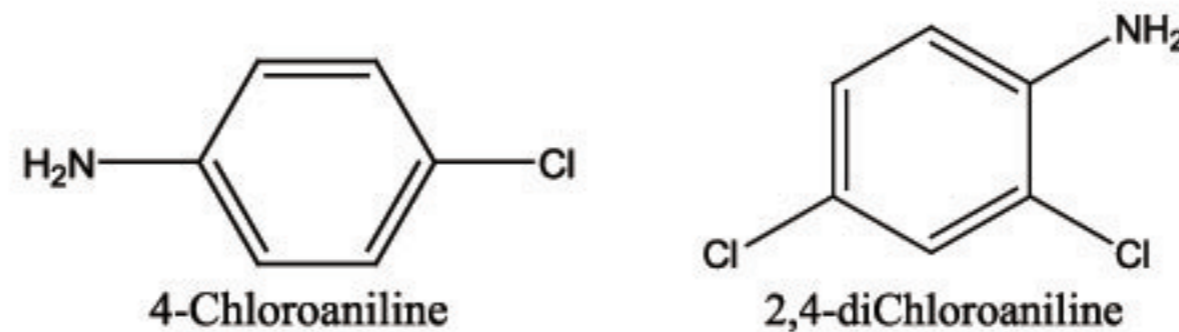


图1 两种杂质的化学结构式

## 实验部分

### 1、仪器

本实验使用岛津ProminenceLC-20A高效液相色谱仪系统。具体配置为LC-20AD(输液泵)，DGU-20A<sub>5</sub>(在线脱气机)，SIL-20AC(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，SPD-20AV(紫外检测器)，CBM-20A(控制器)和LCsolution(色谱工作站)。

### 2、分析条件

色谱柱：Inertsil ODS-3 (4.6 mm i.d. × 150 mm L., 5  $\mu\text{m}$ )

流动相：(A) 乙腈/水=20/80 (v/v)；(B) 乙腈/水=90/10 (v/v)；(C) 乙腈/水=30/70 (v/v)

流速：2 mL/min

柱温：25°C

检测波长：245 nm

进样量：20  $\mu\text{L}$

梯度洗脱程序：

时间	部件	参数	数值
13.50	Pumps	B.Conc	0
13.50	Pumps	C.Conc	95
24.00	Pumps	B.Conc	0
24.00	Pumps	C.Conc	95
24.01	Pumps	B.Conc	100
24.01	Pumps	C.Conc	0
32.00	Pumps	B.Conc	100
32.00	Pumps	C.Conc	0
32.01	Pumps	B.Conc	0
32.01	Pumps	C.Conc	0
40.00	Controller	Stop	

### 3、标准品溶液的配制及样品前处理：

标准品前处理：分别称取0.2g的4-氯苯胺和2,4-二氯苯胺，用50mL的乙腈/甲醇溶液（50/50,v/v）溶解于100 mL的容量瓶中。溶解完全后，用乙腈/甲醇溶液（50/50,v/v）定容，作为标准品的储备液。实验前，用乙腈/甲醇溶液（50/50,v/v）将储备液稀释成0.2、1、2、3、4  $\mu\text{g/mL}$ 的液体，0.45  $\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后，直接进样。

样品前处理：称取2 g的样品，用乙腈/甲醇溶液（50/50,v/v）定容于100 mL容量瓶中，0.45  $\mu\text{m}$ 的滤膜过滤后，直接进样。

## 结果与讨论

### 1、标样的色谱图

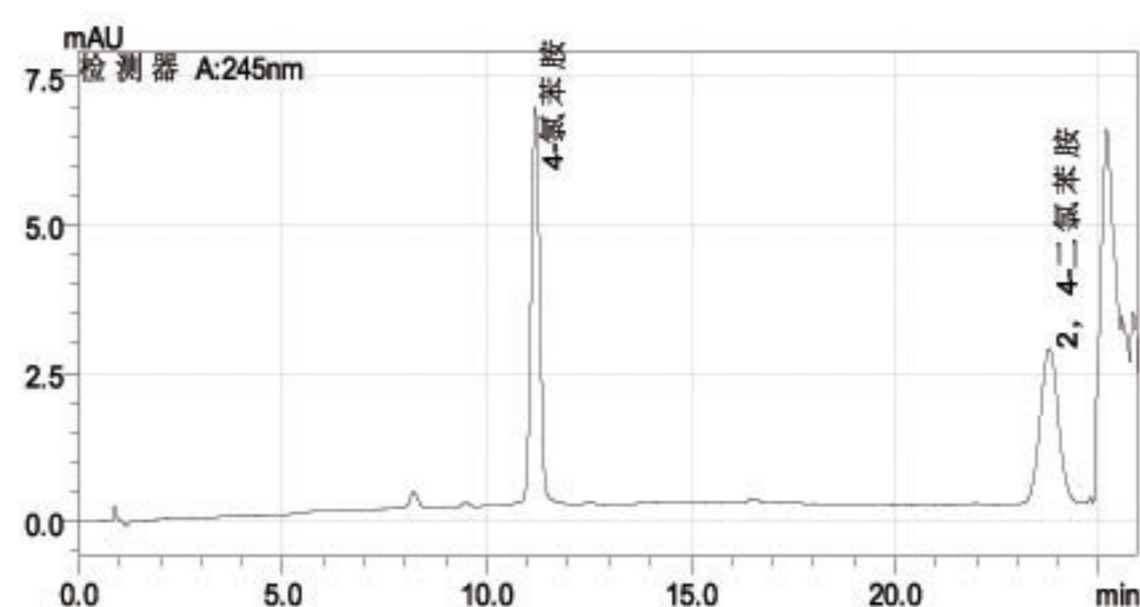


图2 2  $\mu\text{g/mL}$ 的标准品色谱图

### 2、线性关系

将配置浓度为0.2、1.0、2.0、3.0、4.0  $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液按1.2中的分析条件进行测定，以峰面积为横坐标，浓度为纵坐标绘制工作曲线（见图3），所得曲线线性关系良好，R达到了0.999以上。标准品的浓度及峰面积结果见表1。

#### 1) 4-CA

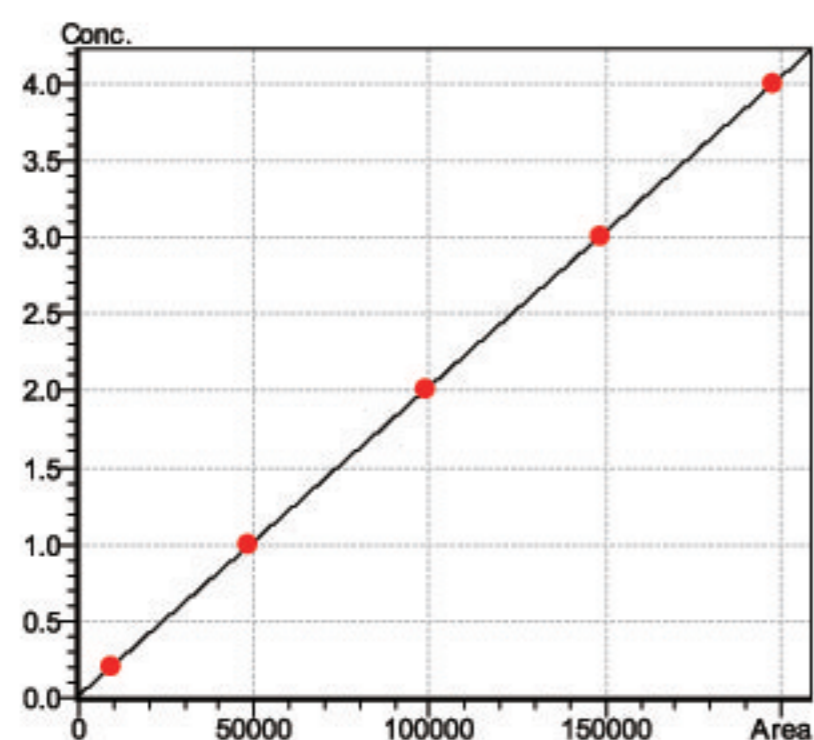


图3 4-CA的标准曲线

表1 4-CA标准品的浓度及峰面积

级别	浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	面积
1	0.2	9,424
2	1.0	48,196
3	2.0	98,834
4	3.0	148,733
5	4.0	197,574

#### 2) 2,4-DICA

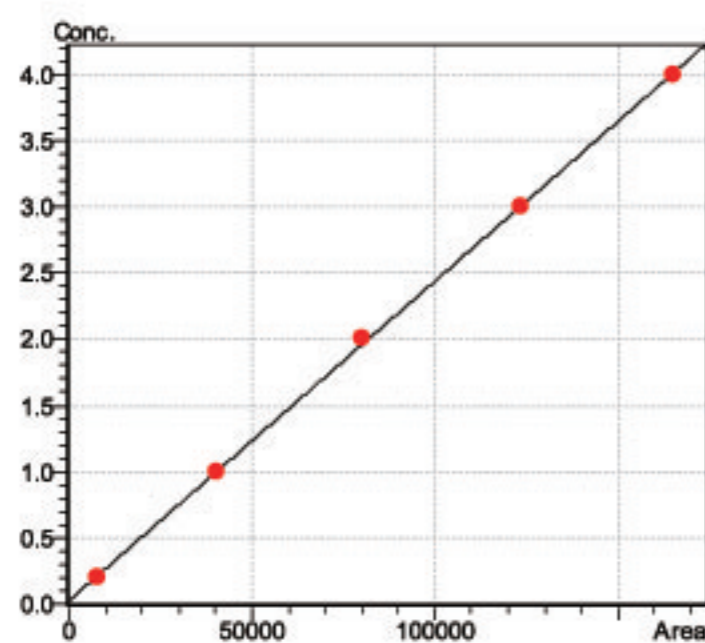


图4 2,4-DICA的标准曲线

表2 2,4-DICA标准品的浓度及峰面积

级别	浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	面积
1	0.2	7,818
2	1.0	40,358
3	2.0	80,486
4	3.0	123,823
5	4.0	164,961

### 3、精密度试验

2 μg/L的混合标样连续测定6次, 考察方法的精密度, 保留时间和峰面积的RSD%结果如表3所示。

表3 4-CA重现性数据(n=6)

No.	R.T.	Area
1	11.196	98,834
2	11.192	98,604
3	11.189	98,524
4	11.185	98,475
5	11.186	98,436
6	11.191	97,804
Ave.	11.190	98,446
RSD%	0.036	0.350

表4 2,4-DICA重现性数据(n=6)

No.	R.T.	Area
1	23.818	80,486
2	23.809	80,749
3	23.794	80,324
4	23.778	80,094
5	23.772	79,767
6	23.776	78,982
Ave.	23.791	80,067
RSD%	0.080	0.785

### 4、灵敏度实验

用HPLC分析4-氯苯胺、2,4-二氯苯胺(0.2、1.0、2.0、3.0、4.0 μg/mL)标准溶液, 利用工作站软件计算4-氯苯胺、2,4-二氯苯胺的检测限(S/N=3)分别为0.036、0.088 μg/mL, 定量限(S/N=10)分别为0.11、0.27 μg/mL。

### 5、实际样品测试

按1.3样品前处理方法测试香皂添加剂中的4-氯苯胺、2,4-二氯苯胺。

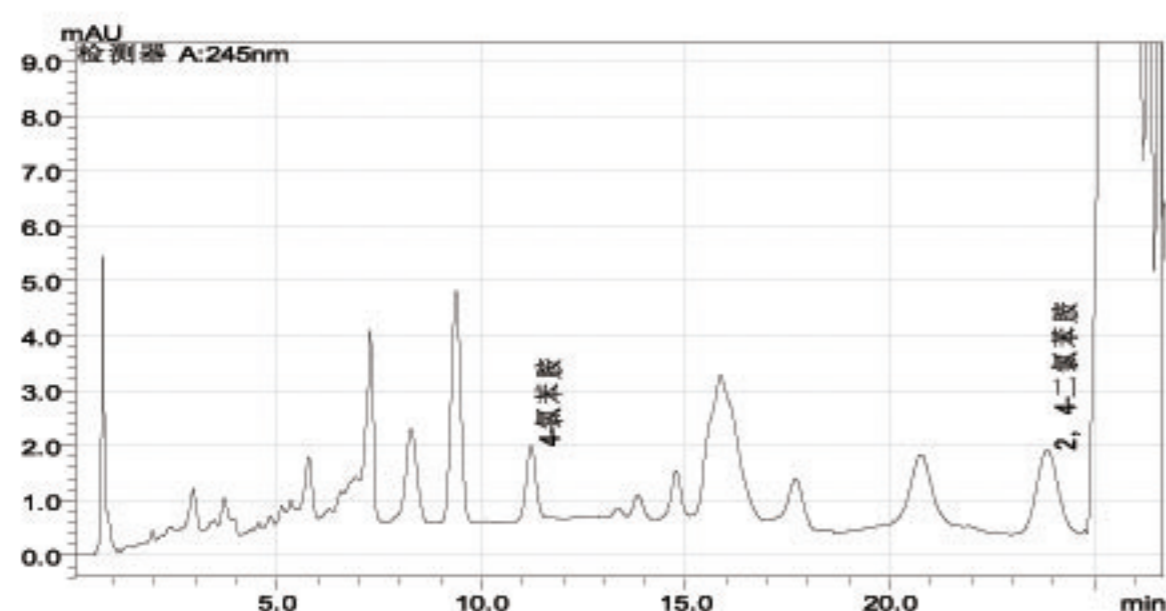


图5 香皂添加剂的色谱图

表5 香皂添加剂中的杂质定量结果

组分名	保留时间 (min)	面积	浓度 (μg/mL)
4-氯苯胺	11.2	22,423	0.47
2,4-二氯苯胺	23.8	55,001	1.35

## 结论

经方法有效性测试, 本方法的相关系数、重现性良好, 4-CA和2,4-DICA的最低检测限分别为0.04和0.09 μg/mL, 定量限分别为0.11和0.27 μg/mL, 说明本方法适用于香皂添加剂中4-CA和2,4-DICA杂质的检测。使用本方法, 检测了一种香皂添加剂中4-CA和2,4-DICA杂质的含量, 含量分别为0.47 μg/mL和1.35 μg/mL。

图6 光谱图 (黑色: 腐竹10.437 min; 红色: 苯甲酸标准品)