

# 化妆品和牙膏中三氯生和三氯卡班含量的液相色谱分析

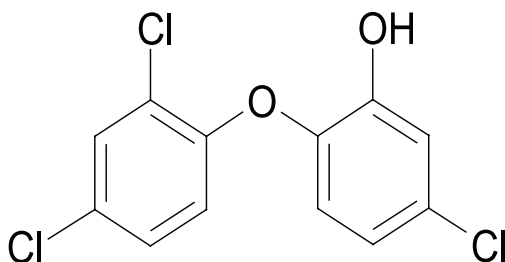
LC-067

**摘要：**本文使用岛津 LC-30A 液相色谱仪建立了化妆品中三氯生 (Triclosan, TCS) 和三氯卡班 (Triclocarban, TCC) 的快速检测方法。本方法采用 C18 色谱柱, 甲醇 / 水 =70/30(v/v) 为流动相, 紫外检测器的检测波长为 281 nm。在 0.50-50.00  $\mu\text{g/mL}$  的浓度范围内标准曲线的线性相关系数  $r=0.9999$ , 线性关系良好。对添加浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  的六个平行样品进行分析, 重复性结果 (RSD% 表示): TCC 三氯卡班的保留时间 RSD 为 0.026%, 回收率 RSD 为 0.103%, TCS 三氯生的保留时间 RSD 为 0.014%, 回收率 RSD 为 0.287%, 结果的重复性良好。方法的检出限为 0.09  $\mu\text{g/L}$ , 定量限为 0.26  $\mu\text{g/L}$ , 具有较高的检测灵敏度。

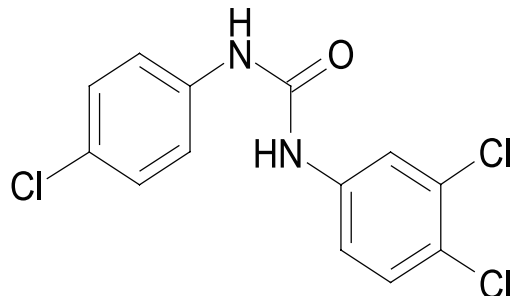
**关键词：**化妆品 三氯生 三氯卡班 液相色谱

三氯卡班 TCC 作为一种高效、广谱、安全的新型抗菌剂, 在医疗消毒剂中有着广泛应用。三氯生 TCS 广泛用于高效药皂 (卫生香皂、卫生洗液)、除腋臭剂 (脚气雾剂)、消毒洗手液、伤口消毒喷雾剂、医疗器械消毒剂、卫生洗面奶 (膏)、空气清新剂及冰箱除臭剂等, 也用于卫生织物的整理和塑料的防腐处理; 更高纯度的克力恩还广泛用于治疗牙龈炎、牙周炎及口腔溃疡等的疗效牙膏及漱口水中, 建议使用浓度为 0.05% ~ 0.3%。《GB 22115-2008 牙膏用原料规范》中明确规定三氯卡班 TCC 和三氯生 TCS 最大允许使用浓度分别为 0.2% 和 0.3%。

过度使用三氯生类抗菌剂可能会导致细菌的抗药性, 产生可以抵抗三氯生的新菌种。三氯生可能影响人体激素分泌, 并导致人体细菌产生抗药性, 可能会致癌, 美国食品药品监督管理局正在重新评估其安全性。《SN/T 1786-2006 进出口化妆品中三氯生和三氯卡班的测定》规定了用高效液相色谱测定三氯生和三氯卡班的方法。本实验中应用岛津的超高效液相色谱 LC-30A 建立了一种对三氯生和三氯卡班的快速检测方法, 并应用于化妆品 (包括牙膏) 样品的分析。



三氯生的化学结构式



三氯卡班的化学结构式

## 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂：

甲醇 HPLC 级，水为超纯水。

TCC-TCS 标准储备液 (1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )：准确称取 TCC 标准品，TCS 标准品 0.0250 g，用少量甲醇溶解后，甲醇定容至 25 mL，作为 TCC-TCS 的标准储备液，在 4 冰箱中保存。

1.1.2 仪器：LC-30A，包括 CBM-20A System Controller 系统控制器，LC-30AD Solvent Delivery Unit 高精度溶液输送泵  $\times 2$ ，DGU-20A<sub>5</sub> On-line Degasser 在线脱气机，SIL-30AC Autosampler 自动进样器，CTO-20AC Column Oven 柱温箱，SPD-20AV UV-VIS Detector 紫外-可见光检测器。

### 1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II (3.0 mm I.D.  $\times$  75 mm L., 2.2  $\mu\text{m}$ )；流动相：A - 水，B - 甲醇，A/B=30/70 (v/v)；流速：1.0 mL/min；洗脱方式：等度洗脱；柱温：40；紫外检测波长：281 nm；进样量：10  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 样品处理

#### 1.3.1 TCC-TCS 标准品的配制

取不同量的 TCC-TCS 储备液，用甲醇稀释，配制成浓度为 0.50、5.00、10.00、20.00 及 50.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准系列，储存在棕色小瓶中，于 4 冰箱中存放。

#### 1.3.2 试样的制备

## 结果讨论

准确称取  $1.0 \pm 0.02$  g 样品于 25.0 mL 离心管中，加入 20.0 mL 甲醇，混合震荡 1 min。将离心管放入水浴超声仪中，温度 50，功率为 100%，超声 20 min。将离心管放入离心机中，4000 r/min 离心 10 min。过滤样品，即得。

### 2.1 TCC 和 TCS 标准曲线的结果

图 1 是浓度为 10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 TCC-TCS 标准品色谱图，图 2 是五个不同浓度的标准溶液采集得到的色谱图。

TCC，TCS 的校准曲线及方程如图 3、图 4 所示。曲线的相关系数为 0.9999，

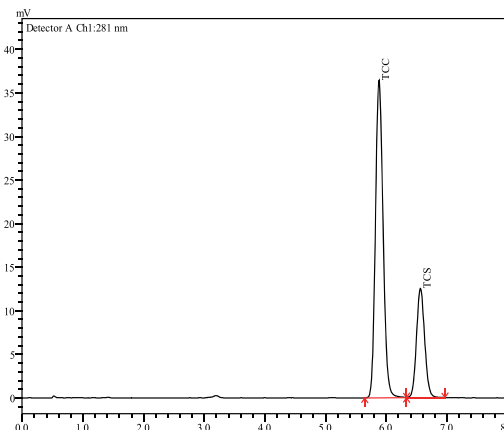


图1 TCC-TCS标准样品的色谱图

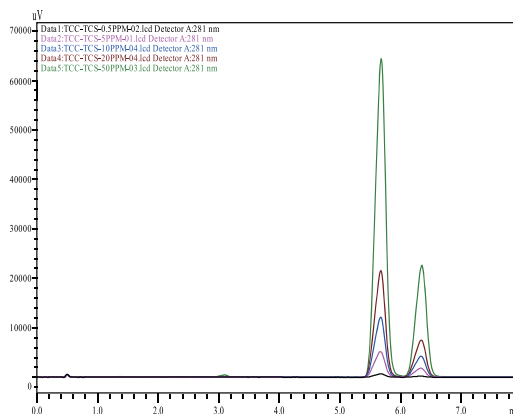


图2 五个不同浓度的TCC-TCS标准品的色谱图

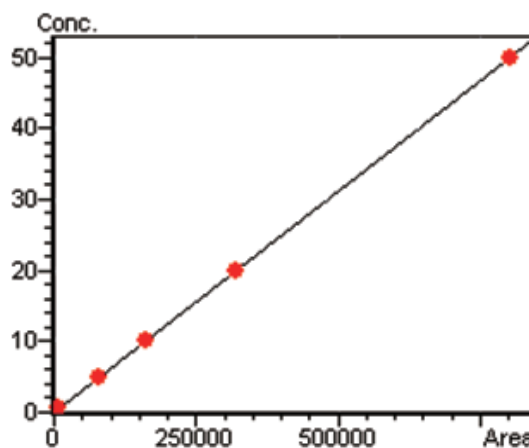


图3 TCC标准校准曲线  
 $Y=6.23073e-005X$   $R=0.9999$

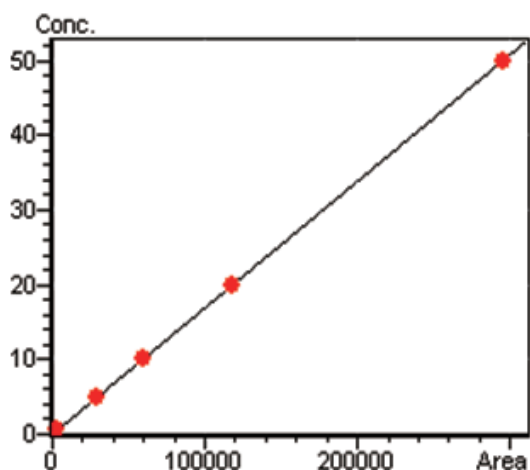


图4 TCS标准校准曲线  
 $Y=1.69428e-004X$   $R=0.9999$

## 2.2 方法的重现性

为了进一步考察该方法的重现性，本文分别对浓度为 5.0  $\mu\text{g/mL}$ ，10.0  $\mu\text{g/mL}$ ，20.0  $\mu\text{g/mL}$  的 TCC-TCS 标准样品及添加后浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  的水样均进行了 6 次重复实验，重复性结果 (RSD% 表示)：TCC 三氯卡班的保留时间 RSD 为 0.026%，回收率 RSD 为 0.103%，TCS 三氯生的保留时间 RSD 为 0.014%，回收率 RSD 为 0.287% 汇总如下。

表1 TCC5.0  $\mu\text{g/mL}$ ，10.0  $\mu\text{g/mL}$ ，20.0  $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液的保留时间和峰面积的重复性结果

No.	保留时间(min)			峰面积		
	5.0	10.0	20.0	5.0	10.0	20.0
浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )						
数据 1	5.896	5.889	5.881	81000	162304	321208
数据 2	5.905	5.910	5.900	80745	161352	320387
数据 3	5.907	5.913	5.902	81214	160976	329879
数据 4	5.906	5.911	5.900	81224	160796	320292
数据 5	5.907	5.912	5.800	80855	160448	329948
数据 6	5.912	5.912	5.797	80777	160588	320252
平均	5.906	5.908	5.863	80969	161077	320328
RSD%	0.086	0.158	0.864	0.262	0.422	0.148

表2 TCS 5.0  $\mu\text{g/mL}$ ，10.0  $\mu\text{g/mL}$ ，20.0  $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液的保留时间和峰面积的重复性结果

No.	保留时间(min)			峰面积		
	5.0	10.0	20.0	5.0	10.0	20.0
浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )						
数据 1	6.575	6.570	6.563	29539	59299	117617
数据 2	6.587	6.595	6.587	29606	59244	117168
数据 3	6.588	6.599	6.590	29360	59041	117121
数据 4	6.588	6.597	6.582	29905	59209	117435
数据 5	6.589	6.597	6.475	29609	58649	117772
数据 6	6.593	6.598	6.473	29653	58464	117962
平均	6.587	6.593	6.545	29612	58984	117512
RSD%	0.093	0.173	0.856	0.597	0.589	0.284

表3 样品添加5.0  $\mu\text{g/mL}$ 的TCC保留时间和回收率的重复性结果

No.	保留时间 (min)	回收率 (%)
数据 1	5.799	104.22
数据 2	5.799	104.24
数据 3	5.799	104.08
数据 4	5.796	104.08
数据 5	5.796	103.96
数据 6	5.797	104.04
平均	5.798	104.10
RSD%	0.026	0.103

表4 样品添加5.0  $\mu\text{g/mL}$ 的TCS保留时间和回收率的重复性结果

No.	保留时间 (min)	回收率 (%)
数据 1	6.467	103.10
数据 2	6.468	103.56
数据 3	6.468	103.44
数据 4	6.466	102.72
数据 5	6.466	103.14
数据 6	6.467	103.10
平均	6.467	103.18
RSD%	0.014	0.287

### 2.3 方法的灵敏度

为考察方法的灵敏度，对浓度为 0.5  $\mu\text{g/mL}$  的样品进行分析，得到色谱图如图 5 所示，此时信噪比为 18.67，经计算得到此分析方法的检出限为 0.09  $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.26  $\mu\text{g/L}$ 。大大低于《SN/T 1786-2006 进出口化妆品中三氯生和三氯卡班的测定》规定的 5  $\mu\text{g/L}$  标准限值。

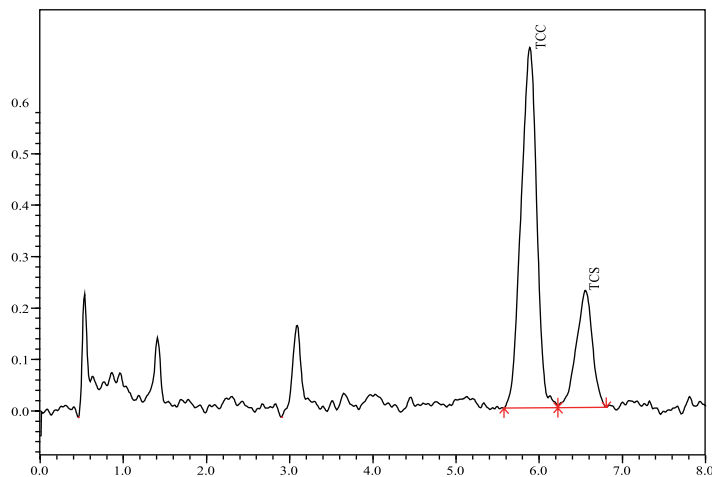


图5 浓度为0.5  $\mu\text{g/mL}$ 样品的色谱图

### ■ 结论

本实验中使用 LC-30A 系统，开发了化妆品中三氯生、三氯卡班的检测方法。本法具有快速便捷，线性、重复性好和灵敏度高优点。