

HPLC 测定牙膏中劳拉氯铵等 5 种氯铵类抗菌剂含量

LC-476

摘要：本文建立了 HPLC 测定牙膏中 5 种氯铵类抗菌剂含量的方法，参照 GB/T 40185-2021《牙膏中 5 种氯铵类抗菌剂的检测方法 高效液相色谱法》对方法的线性、精密度及加标回收率进行了考察。结果显示，劳拉氯铵等 5 种化合物在线性范围内线性关系良好，相关系数 $r > 0.999$ ；重复性考察中目标物保留时间 RSD% $< 1.7\%$ ，峰面积 RSD% 在 0.1%~1.0% 之间，重复性好；低中高三水平的加标实验中，目标物的加标回收率在 90.7%~102.6 之间，符合 GB/T 40185-2021 标准要求，可为牙膏中 5 种氯铵类抗菌剂含量测定提供参考。

关键词：高效液相色谱仪 牙膏 氯铵类抗菌剂

技术特点：

❖ 使用岛津 SPD-16 检测器的双波长通道及波长切换功能，进样一针数据可完成 3 个不同波长数据的检测。

市面上有许多牙膏宣称“对虚火牙疼、牙龈出血、口腔溃疡有迅速改善和预防”的功效，有的则声称可“除菌消炎、清热去火”。牙膏能够消炎止痛消肿，很大程度上是因为很多牙膏企业在普通牙膏的基础上加入了某些抗菌止痛的药物。由于氯铵类抗菌剂具有较好的杀菌效果，而在牙膏及口腔护理用品中大量使用。但长期使用抗菌药物，可使口腔中的正常菌群失

调，甚至会因为耐药而产生抗药性。由此可见，制定氯铵类抗菌剂的测定方法标准，对规范牙膏中抗菌剂的使用和检测具有重要意义。

本文参考 GB/T 40185-2021《牙膏中 5 种氯铵类抗菌剂的检测方法 高效液相色谱法》，采用高效液相色谱法测定牙膏中 5 种氯铵类抗菌剂含量，其操作性和实用性强，可供相关检测参考。

实验部分

1.1 仪器

本文使用岛津 LC-16 液相色谱仪，配置信息如下：

系统控制器：CBM-20Alite

自动进样器：SIL-16

柱温箱：CTO-16L

输液泵：LC-16

脱气机：DGU-20A

检测器：SPD-16

色谱工作站：LabSolutions Version 5.106

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack CLC-CN(M) (150 mm x 4.6 mm I.D., 5 μ m)，
岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 228-17876-91

流动相：A-0.1% 高氯酸溶液；B-乙腈 流速：1.0 mL/min

柱温：40°C 进样体积：5 μ L

洗脱方式：等度洗脱，A:B = 64:36

检测波长：波长通道 1: 215 nm (劳拉氯铵、米他氯铵和西他氯铵)；
波长通道 2: 225 nm (苜蓿氯铵)；260 nm* (西吡氯铵)

*: 20 min 时波长由 225 nm 切换至 260 nm

1.3 样品前处理

称取牙膏 1 g 至 25 mL 容量瓶中，加入 10 mL 水，超声 20 min，再加入 10 mL 无水乙醇，超声 20 min，加入无水乙醇定容至刻度，取上清液离心，用 0.45 μm 有机相滤膜过滤后，上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

各化合物的标准色谱图如图 1 所示，相关化合物信息见表 1。

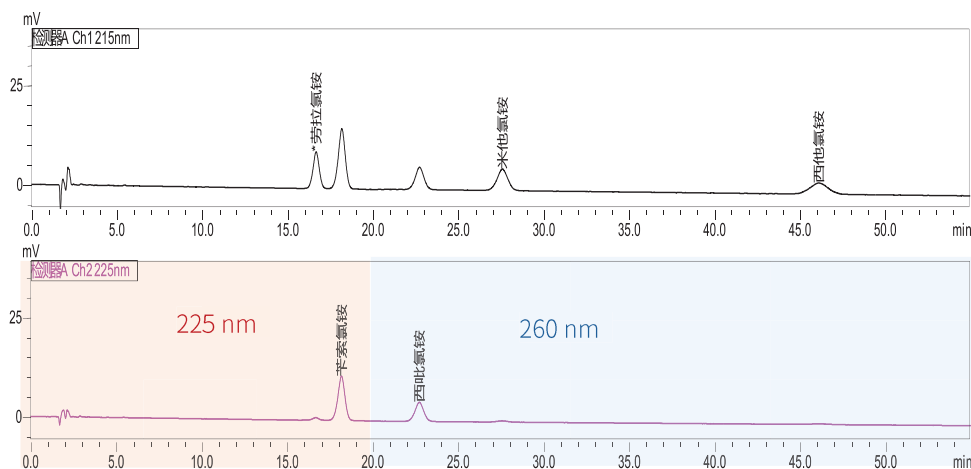


图 1 5 μg/mL 混合标准溶液色谱图

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	劳拉氯铵	Dodecyldimethylbenzylammonium chloride	139-07-1	16.912
2	苜索氯铵	Benzethonium chloride	121-54-0	18.497
3	西吡氯铵	cetylpyridinium chloride	123-03-5	23.311
4	米他氯铵	Miristalkonium Chloride	139-08-2	28.165
5	西他氯铵	Benzyltrimethylhexadecylammonium chloride	122-18-9	47.394

2.2 校准曲线和检出限

以 50% 乙醇为溶剂，分别配制浓度为 0.5、1、3、5、10、20 μg/mL 的混合标准溶液，按 1.2 分析条件进行测定。使用外标法定量，以峰面积为纵坐标，对应的标准系列溶液浓度为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线线性关系良好，相关系数 $r > 0.999$ 。采用线性最低点混合标准溶液进行灵敏度考察，通过软件计算仪器检测限和定量限，再结合方法计算出方法检出限和定量限。具体结果如表 2 所示。

表 2 标准系列溶液的准确度、线性相关系数及方法检出限和测定下限

No.	化合物名称	线性范围 (μg/mL)	相关系数 (r)	准确度 (%)	检测限 (g/kg)	定量限 (g/kg)
1	劳拉氯铵	0.5 ~ 20	0.9998	97.9-101.1	0.0014	0.0043
2	苜索氯铵	0.5 ~ 20	0.9999	99.4-100.9	0.0007	0.0022
3	西吡氯铵	0.5 ~ 20	0.9999	99.1-101.7	0.0017	0.0051
4	米他氯铵	0.5 ~ 20	0.9998	98.7-102.7	0.0023	0.0070
5	西他氯铵	1 ~ 20	0.9997	97.7-101.8	0.0046	0.0140

2.3 精密度

取 0.5、5、20 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液分别连续测定 6 次，考察仪器的精密度。结果显示，各化合物保留时间 RSD% $<1.7\%$ ；峰面积 RSD% 在 0.1%~1.0% 之间，仪器精密度良好。具体结果如表 3 所示。

表 3 精密度检测结果 (n=6)

No.	化合物名称	0.5 $\mu\text{g/mL}$		5 $\mu\text{g/mL}$		20 $\mu\text{g/mL}$	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	劳拉氯铵	1.630	0.586	0.535	0.453	0.221	0.180
2	苄索氯铵	1.661	0.799	0.556	0.359	0.219	0.279
3	西吡氯铵	1.630	0.725	0.563	0.345	0.204	0.126
4	米他氯铵	1.430	0.914	0.608	0.363	0.221	0.340
5	西他氯铵*	1.070	0.617	0.661	0.685	0.216	0.326

* 西他氯铵低浓度混合标准溶液浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.4 加标回收率

采用 1.2 项下分析方法测定某市售牙膏，样品色谱图见图 2 和样品加标色谱图见图 3。在该样品中分别进行 5 种化合物的低、中、高三水平加标实验，每组加标平行三份；各化合物的回收率范围在 90.7%~102.6 之间；具体加标浓度与结果如表 4 所示。

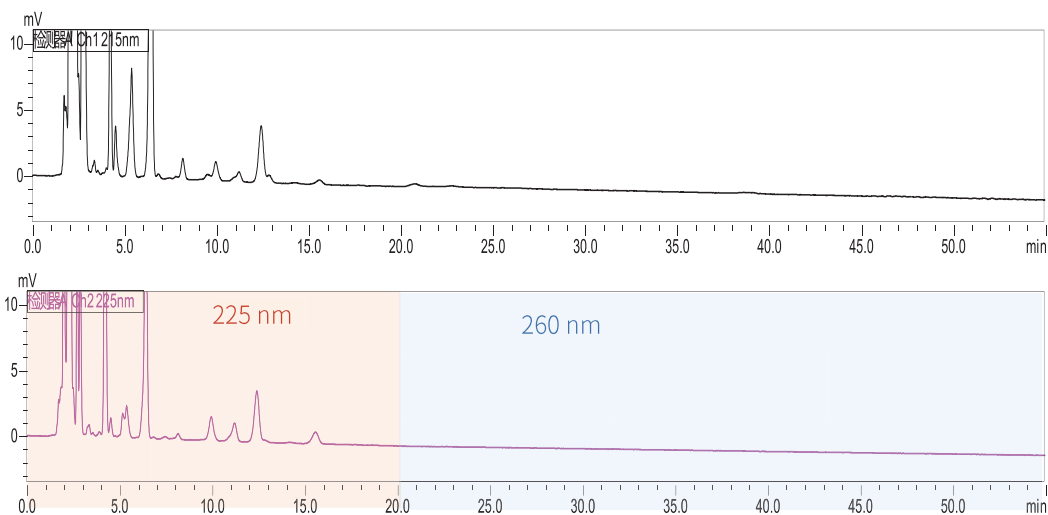
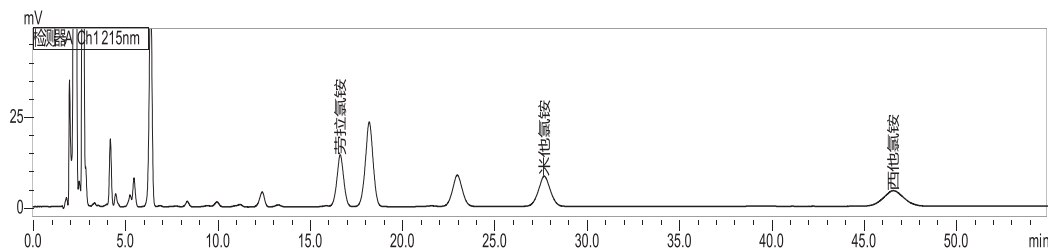


图 2 样品色谱图



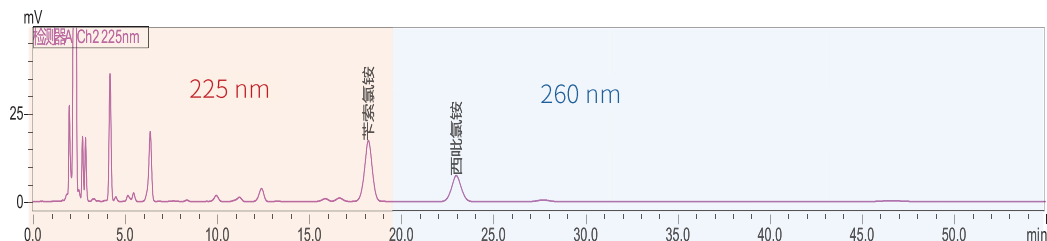


图3 样品加标色谱图

表4 各化合物加标回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (g/kg)	加标量 (g/kg)	实测量 (g/kg)	回收率 (%)
1	劳拉氯铵	N.D.	0.0625	0.0579	92.6
			0.2	0.1956	97.8
			0.375	0.3848	102.6
2	苜索氯铵	N.D.	0.0625	0.0581	93.0
			0.2	0.1953	97.7
			0.375	0.3775	100.7
3	西吡氯铵	N.D.	0.0625	0.0590	94.4
			0.2	0.1957	97.9
			0.375	0.3807	101.5
4	米他氯铵	N.D.	0.0625	0.0567	90.7
			0.2	0.1938	96.9
			0.375	0.3773	100.6
5	西他氯铵	N.D.	0.0625	0.0584	93.4
			0.2	0.1970	98.5
			0.375	0.3830	102.1

N.D.: Not Detected

■ 结论

本文参照 GB/T 40185-2021 建立了使用 LC-16 测定牙膏中 5 种氯铵类抗菌剂含量的分析方法。结果表明, 各化合物在各浓度范围内, 线性良好, 重复性佳, 设定条件下加标回收率为 90.7%~102.6。该方法灵敏度高、重复性好, 可用于牙膏中 5 中氯铵类抗菌剂含量的检测。

岛津应用云

