

超高效液相色谱法测定湿巾中的三氯羟基二苯醚

成 霏, 王 妍

(西安市产品质量监督检验院, 陕西 西安 710075)

摘要: 采用超高效液相色谱法(UPLC)检测湿巾中的三氯羟基二苯醚含量。湿巾样品加甲醇超声提取,离心过滤后上机,采用甲醇-水(体积比为 8:2)为流动相,Phenomenex C₁₈ 色谱柱分离,在波长 280 nm 下检测,外标法定量。结果表明:方法在 0.50~100.00 mg/L 质量浓度范围内线性良好,相关系数为 0.999 1,检出限为 0.30 mg/kg,方法定量限为 10.0 mg/kg, RSD 为 2.3%,加标回收率为 90.50%~93.50%。方法前处理简便快捷,准确度、精密度、稳定性好,检测结果准确可靠。

关键词: 湿巾;三氯羟基二苯醚;超高效液相色谱

中图分类号: O657.7

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2016)04-0225-04

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2016.04.005

Determination of Triclosan in Wet Wipes by Ultra-Performance Liquid Chromatography

CHENG Pei, Wang Yan

(Xi'an Supervision & Inspection Institute of Product Quality, Xi'an 710075, China)

Abstract: Triclosan in wet wipes was determined by ultra-performance liquid chromatography(UPLC). The sample was extracted with methanol, centrifuged, filtrated and detected using 80% MeOH and 20% H₂O as the mobile phase. The flow rate was 0.2 mL/min. Triclosan was separated on a Phenomenex C₁₈ chromatographic column and detected at 280 nm. The correlation coefficient of this method in 0.50~100.00 mg/L was 0.999 1. The determination limit was 0.30 mg/kg with a method quantification limit of 10.0 mg/kg. The RSD was 2.3% and the recovery was 90.50%~93.50%. This method is simple in sample preparation, it has good precision, accuracy and stability.

Key words: wet wipes; triclosan; UPLC

2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚(三氯生, triclosan)为高效广谱抗菌剂,对革兰氏阴性菌、阳性菌、病毒及酵母均有抑制和杀灭的作用,因而被广泛用于饮食行业器械消毒剂、高档日化用品的生产以及织物防臭抗菌整理剂等。湿巾做为日常一次性卫生用品,在生产过程中有可能会添加三氯生作为防腐、杀菌剂。三氯生通过与人体接触,对人体皮肤、粘膜具有一定的局部刺激作用,并可能在人体蓄积,对肝脏、肾脏造成损伤^[1-4]。目前我国湿巾产品标准

《湿巾》中并无三氯生含量检测的规定,市售大部分湿巾都未在配料表中标示三氯生,存在一定的安全风险^[5-8]。

目前日化产品中三氯生的检测有分光光度法、液相色谱法、气相色谱-质谱法^[9-16],而湿巾产品中三氯生的检测尚无报道。分光光度法操作简单但易受基质干扰,气相色谱-质谱法定性准确但前处理复杂耗时。本文采用甲醇提取湿巾中的三氯生,利用超高效液相色谱法(UPLC)检测,外标法定量。

收稿日期:2016-07-25; 修订日期:2016-10-25.

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划项目:湿巾中常用保湿剂和杀菌剂的检验方法研究(2015QK202)

作者简介:成霏(1982-),男,硕士,高级工程师,主要从事仪器分析工作,E-mail: 1684@163.com.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚标准品,99.0%,美国 Dr Ehrenstorfer 公司;甲醇,色谱纯,美国 Honeywell 公司. UPLC 液相色谱仪,配有二极管阵列检测器,美国 Waters 公司. 湿巾样品采集自市场销售及餐饮领域.

1.2 标准溶液配制

称取 0.100 g 三氯生标准品,用甲醇定容至 10 mL,得到三氯生标准储备液 10 mg/mL. 再用甲醇逐级稀释为 1、2、5、10、20、50、100 mg/L 质量浓度的标准系列.

1.3 样品处理

准确称取剪碎的湿巾样品 2.00 g 于离心管中,加入 20.0 mL 甲醇,超声波提取 10 min,振荡提取 20 min 后放入离心机,以 3 000 r/min 离心 5 min,取上清

液用 0.22 μm 针式过滤器净化,上机进行测定.

1.4 色谱条件

Phenomenex C_{18} 液相色谱柱,2.0 mm \times 100 mm, 1.70 μm ;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,进样量 2 μL ,流动相:甲醇-水(体积比为 8 : 2),流速 0.2 mL/min,检测波长 280 nm.

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

根据文献资料及三氯生物理性质,采用不同比例的甲醇-水、乙腈-水溶液作为流动相,配合不同品牌、规格的 C_{18} 液相色谱柱,分离检测 10 mg/L 三氯生标准溶液及湿巾样品,最终确定色谱条件如 1.3 所述. 采用二极管阵列检测器对 10 mg/L 三氯生标准溶液进行波长扫描,最终确定检测波长为 280 nm.

三氯生标准溶液、湿巾样品按 1.3 条件上机检测,结果如图 1、2 所示,可以看出三氯生色谱峰两侧

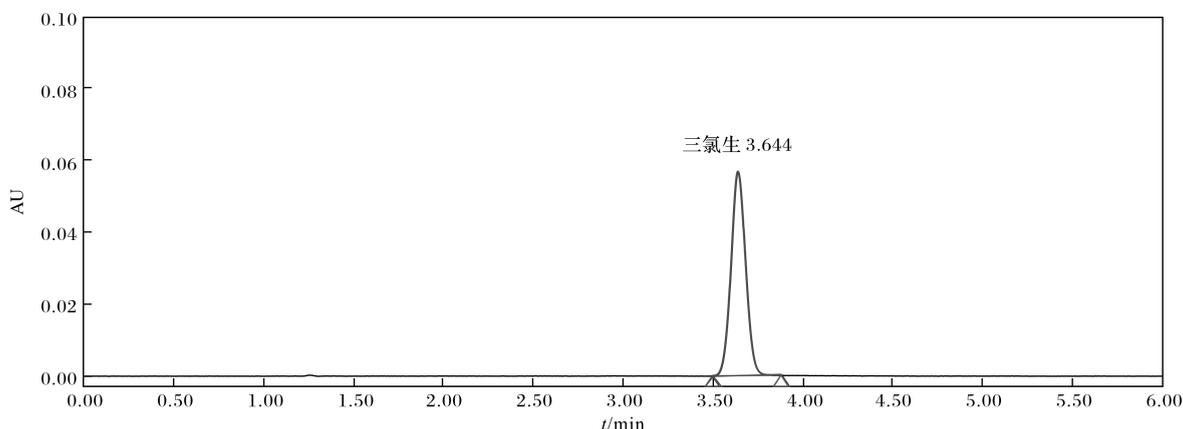


图1 50 mg/L 三氯生标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatograms of triclosan standard of 50 mg/L

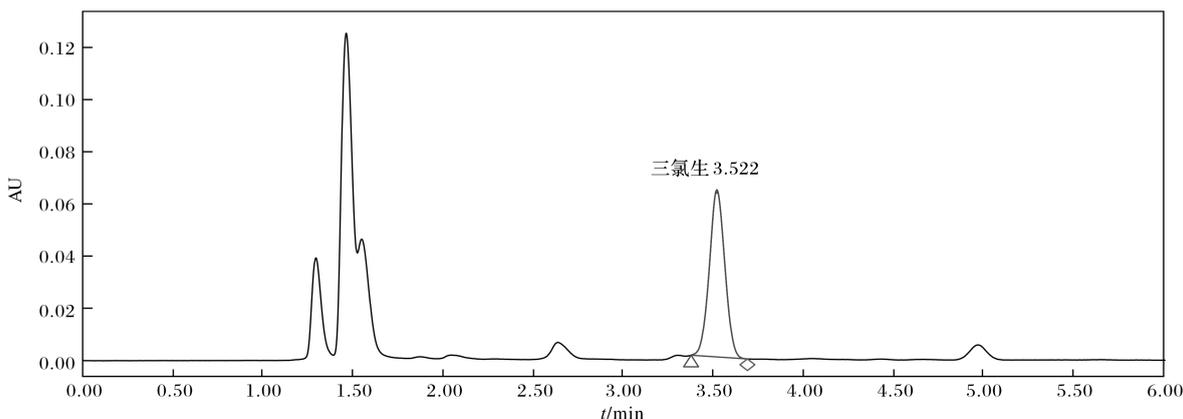


图2 湿巾样品色谱图

Fig.2 Chromatograms of sample

基线平稳,分离良好,能够保证定量结果准确。

2.2 样品提取方法的选择

2.2.1 提取液的选择

将3组湿巾样品分别采用体积比2:8、1:1、8:2的甲醇-水、乙腈-水溶液以及100%甲醇、乙腈作为提取溶剂处理,结果发现乙腈-水溶液提取样品的检测结果最低,甲醇提取样品的检测结果最高,而且色谱峰形良好,因此最终确定甲醇作为提取溶剂。根据市售湿巾样品中三氯生含量的检测结果和消毒液中三氯生的通常用量,结合标准曲线的线性范围,选择10倍的样品稀释倍数。

2.2.2 提取方式的选择

将3组湿巾样品分别称取3份,用20 mL甲醇提取3次,将3次提取液分别上机测定,结果发现第1次甲醇提取液检测结果最高,第2、3次提取液检测结果近乎为零,故确定样品经甲醇溶液提取一次后,净化上机测定。

将3组湿巾样品分别称取3份,加入20 mL甲醇,分别采用超声波提取10、20 min以及不用超声波提取,上机测定,结果发现不用超声波提取检测结果最低,提取10 min与20 min检测结果相近,故确定样品采用超声波提取10 min后净化上机测定。

2.3 标准曲线、检出限和线性范围

对1~100 mg/L质量浓度范围的三氯生标准溶液按1.3色谱条件进行工作曲线测定,测定结果以质量浓度(ρ)为横轴,峰面积(A)为纵轴建立标准曲线,得到三氯生线性回归方程 $A=6.61\times 10^4\rho+8.23\times 10^4$,方程相关系数 $r=0.9991$ 。将甲醇空白对照与5.00 mg/L三氯生标准溶液按1.3色谱条件重复测定20次,按GB/T16631-2008《高效液相色谱法通则》中“获得最小检出限的方法”计算三氯生检出限为0.3 mg/kg。

2.4 方法精密性

取一组三氯生含量为667.5 mg/kg的湿巾样品,按试样制备与试验方法重复检测7次,计算峰面积的相对标准偏差RSD为2.3%。

2.5 回收率

取4组湿巾样品,分别准确称取4份2.00 g于50 mL离心管中,其中3份分别加入质量浓度为2、20、50 mg/L的三氯生标准工作溶液2 mL,超声混匀,1份作为空白,再按1.2样品处理步骤进行提取净化,上机检测,以外标法定量,计算样品加标回收率,结果如表1所列。由表1可以看出,4组湿巾样品不同浓度水平添加的加标回收率均在90%以上,能够满足日常样品的检测要求。

表1 湿巾样品加标回收试验结果
Table 1 Results of spiked recovery of sample

样品	本底值/(mg/kg)	添加量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%
1#	/a*	2	1.87	93.50
		20	18.33	91.65
		50	46.98	93.96
2#	/a*	2	1.85	92.50
		20	18.62	93.10
		50	46.66	93.34
3#	60.8	2	62.66	93.00
		20	79.17	91.85
		50	107.34	93.08
4#	/a*	2	1.81	90.50
		20	18.15	90.75
		50	47.12	94.24

*:未检出。

2.6 样品检测结果

对餐饮及市售领域采集的不同厂家的52种湿巾样品按上述方法进行检测,结果发现其中6种湿巾产品中添加了三氯生作为杀菌剂,但均未按规定在其产品外包装配料表内标示出含有三氯生,因此会对消费者产生误导。

3 结论

本文采用超高效液相色谱法检测湿巾中2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚的含量,前处理快捷方便,稳定性、准确度、精密度良好,检测结果准确可靠。使用该方法对市售湿巾抽样检测,发现部分湿巾中添加了三氯生但未按规定在配料表中标示,有可能误导消费者。

参考文献:

- [1] 李颖. 湿巾中含毒[J]. 中国质量万里行, 2014, 262(12): 70.
- [2] 姜淑卿,周蕾,李怡岚,等. 三氯生亚急性经口毒性的研究[J]. 中国职业医学,2006,6(33):432-434.
- [3] 姜淑青. 三氯羟基二苯醚亚急性毒性的研究[J]. 毒理学杂志,2005,S1(19):182.
- [4] 张鹏,张维,齐丽娟,等. 三氯生的急性毒性、局部毒性及亚慢性经皮毒性试验研究[J]. 毒理学杂志, 2014,5(28):413-415.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 湿巾: GB/T 27728-2011 [S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 一次性使用卫生用品卫生标准: GB 15979-2002 [S]. 北

京:中国标准出版社,2002.

- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 消费品安全标签: GB/T 25322-2010 [S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 纸巾纸: GB/T 20808-2011 [S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [9] 陆慧慧,陶冠红. 分光光度法测定日化品中的三氯生[J]. 光谱实验室,2009,3(26):487-490.
- [10] 洪麟,傅振华,洪传沪. 高效液相色谱法测定复方消毒剂中三氯生含量观察[J]. 中国消毒学杂志, 2005,2(22):179-180.
- [11] 穆江蓓,吕振波,刘梅,等. 高效液相色谱法测定洁美新消毒剂中三氯生的含量[J]. 天津药学,2004, 1(16):11-13.
- [12] 田富饶,王旭强,孙文闪. 牙膏中三氯生的高效液相色谱法检测[J]. 化学研究,2012,4(23):42-44.
- [13] 周雪飞,陈家斌,周世兵,等. 三氯生检测方法的建立与优化[J]. 中国给水排水,2010,12(26):126-129.
- [14] 王成云,钟声扬,李泳涛,等. 分光光度法快速测定纺织品中的三氯生[J]. 光谱实验室,2011,3(28): 1097-1100.
- [15] 赵海辉,李春娟. GC-MS/MS法分析日化产品中三氯生[J]. 化学工程师,2011,10(25):36-39.
- [16] Guo Jiehong, Li Xinghong, Cao Xueli, et al. Temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid phase microextraction combined with ultra-high-pressure liquid chromatography for the rapid determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in aqueous samples [J]. Science China (Chemistry), 2010, 53(12):2600-2607.