研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2012.08046

# 胶束电动毛细管色谱法同时测定复方化学消毒剂及日化产品中邻苯二甲醛、对氯间二甲基苯酚及三氯生

解 娜[1,2]， 丁晓静[2,3*]， 宋宝花[1,2]， 李 佳[2,3]， 王 志[1*]
(1. 河北农业大学理学院，河北 保定 071001; 2. 北京市疾病预防控制中心，北京 100013;
3. 首都医科大学公共卫生与家庭医学学院，北京 100069)

**摘要:** 建立了邻苯二甲醛(OPA)、对氯间二甲基苯酚(PCMX)和三氯生3种杀菌剂同时分离测定的胶束电动毛细管色谱(MEKC)新方法。详细研究了影响上述3种杀菌剂同时分离与准确定量的因素:如分离缓冲溶液的浓度及pH,十二烷基硫酸钠(SDS)浓度、样品缓冲溶液等。以40.2 cm(有效长度:30 cm)×50 μm未涂层熔融石英毛细管为分离柱,20 mmol/L硼砂-80 mmol/L SDS(无需调pH)为分离缓冲溶液,2 mmol/L硼砂-8 mmol/L SDS(含体积分数为10%甲醇)为样品缓冲溶液,检测波长为214 nm。3种杀菌剂的校正峰面积的相对标准偏差(RSD)在1.1%~3.8%范围内,迁移时间的RSD均小于0.9%,OPA、PCMX和三氯生的检出限(LOD,信噪比为3)分别为4.0、0.4、0.4 mg/L,定量限(LOQ,信噪比为10)分别为12、1.2、1.2 mg/L,校正峰面积与相应的质量浓度分别在12~2 000 mg/L、1.2~200 mg/L和1.2~200 mg/L范围内具有良好的线性关系,相关系数分别为0.999 4、0.999 3和0.999 5。该法前处理简单,可快速、准确地同时测定3种组分,非常适合常规实验室分析。

**关键词:** 胶束电动毛细管色谱; 邻苯二甲醛; 对氯间二甲基苯酚; 三氯生; 杀菌剂; 消毒剂; 日用化学品
**中图分类号:** O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8713(2013)01-0064-07

# Simultaneous determination of *o*-phthalaldehyde, *p*-chloro-*m*-xylenol and triclosan in compound chemical disinfectants and daily chemicals by micellar electrokinetic chromatography

XIE Na[1,2], DING Xiaojing[2,3*], SONG Baohua[1,2], LI Jia[2,3], WANG Zhi[1*]
(*1. College of Sciences, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China;*
*2. Beijing Center for Diseases Control and Prevention, Beijing 100013, China;*
*3. College of Public Health and Domestic Medicine, Capital Medical University, Beijing 100069, China*)

**Abstract:** A novel method for the separation and determination of *o*-phthalaldehyde (OPA), *p*-chloro-*m*-xylenol (PCMX) and triclosan in daily chemicals and compound chemical disinfectants in a single run by micellar electrokinetic chromatography (MEKC) was established. The factors such as the buffer concentration and pH, the concentration of sodium dodecyl sulfate (SDS), and the sample buffer, were investigated in detail. The analysis was carried out using a 50 μm uncoated capillary of 40.2 cm in total length (effective length: 30 cm). The running buffer was 20 mmol/L $Na_2B_4O_7$ and 80 mmol/L SDS. The sample buffer was 2 mmol/L $Na_2B_4O_7$-8 mmol/L SDS (without pH adjustment) containing 10% (v/v) methanol. The detection wavelength was 214 nm. The relative standard deviations (RSDs) of the corrected peak areas of the three components were in the range of 1.1% - 3.8%, and the RSDs of migration times were less than 0.9%. The limits of detection (LODs, $S/N = 3$) were 4.0, 0.4 and 0.4 mg/L, and the limits of quantification (LOQs, $S/N = 10$) were 12, 1.2, and 1.2 mg/L for OPA, PCMX and triclosan, respectively. The corrected peak areas and the concentrations of the three components showed good linear relationship within the ranges of 12 - 2 000 mg/L, 1.2 - 200 mg/L and 1.2 - 200 mg/L with the correlation coefficients of 0.999 4, 0.999 3 and 0.999 5 for OPA, PCMX and triclosan, respective-

* 通讯联系人. E-mail: dingxiaojing@gmail.com(丁晓静); E-mail: wangzhi@hebau.edu.cn(王 志).
收稿日期: 2012-08-27

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ly. The method was used for the determination of the three components in compound chemical disinfectants, hand washing liquids, soaps and a toothpaste. The results showed that the three components could be assayed in a single run with simple sample pretreatment, rapidity, accuracy and low cost, and the method is convenient for routine analysis.

**Key words:** micellar electrokinetic chromatography (MEKC); *o*-phthalaldehyde (OPA); *p*-chloro-*m*-xylenol (PCMX); triclosan; bactericides; disinfectant; daily chemical

邻苯二甲醛(*o*-phthalaldehyde, OPA)是一种挥发性芳香醛,能溶于水和醇、醚等有机溶剂,作为消毒剂的有效成分,主要用于手术器械的消毒。其测定方法有荧光或紫外分光光度法[1,2]、高效液相色谱法(HPLC)[3]及气相色谱-火焰光度法(GC-FID)[4]。荧光法需衍生;紫外光分光光度法不能消除具有相同吸收波长的基质干扰;HPLC 法在标准品或样品配好后需室温静置 2 h,不利于常规分析;GC-FID 法对复杂样品需要前处理。

对氯间二甲基苯酚(*p*-chloro-*m*-xylenol, PCMX),微溶于水,溶于乙醇和碱性水溶液;化学性质稳定,对皮肤非常友好,低毒,以其安全高效、广谱抗菌杀菌的特点,广泛用于生活用品消毒。目前,文献报道的分析方法主要为 HPLC 法[5],该法需消耗大量有机溶剂,样品基质易吸附在色谱柱上降低柱效,造成较高的分析成本。

三氯生(triclosan)又名三氯新、玉洁新等,化学名称为 2,4,4-三氯-2-羟基二苯醚,是一种常用的消毒剂和抗菌剂,在水中的溶解度非常小,易溶于碱性水溶液、乙醇、丙酮、乙醚等。该消毒剂具有较好稳定性和使用安全性,广泛用于医疗卫生、家庭用消毒、日化用品等。目前文献报道的方法主要有气相色谱-质谱法(GC-MS)[6-12]、HPLC[13-15]、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)[16-18]、分光光度法[19]、毛细管电泳法(CE)[20]和气相色谱法(GC)[21]。GC-MS 及 LC-MS 分析成本高,样品前处理复杂,且 GC-MS 往往需要衍生后测定,多用于环境水样、生活用品等样品中三氯生的分析。CE 法的试剂和样品消耗少、成本低,但未见复方化学消毒剂及日化产品中 OPA、三氯生和 PCMX 同时测定的文献报道。

尽管目前还未见将上述 3 种或两种杀菌剂复配在一起使用的消毒剂或日化产品,但常规检测实验室经常遇到样品量较大的检测任务,若用 HPLC 单独进行测定需使用 3 种色谱条件。为免去不同杀菌剂需不同流动相平衡色谱柱而导致的分析时间的增加及大量有机溶剂的消耗,有必要建立上述 3 种消毒剂有效成分同时分析的新方法;也为将来可能出现的上述任意两种杀菌剂复配在一起使用的新产品的质量监督做好技术储备。因此本文建立了胶束电动毛细管色谱法(MEKC)同时测定复方化学消毒剂及日化产品中 OPA、PCMX 及三氯生的新方法。

## 1　实验部分

### 1.1　仪器和试剂

Beckman P/ACE MDQ 型毛细管电泳仪,配有二极管阵列检测器(DAD)(美国 Beckman 公司);数据采集与处理由 32 Karat Software Version 8.0 完成。未涂层熔融石英毛细管(40.2 cm × 50 μm,有效长度 30 cm,河北永年瑞沣色谱器件有限公司)。Waters 2690 高效液相色谱仪配有 DAD、Waters Millennium 32 工作站(美国 Waters 公司)。KQ-100E 医用超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司);Milli-Elix/RiOs 超纯水仪(美国 Millipore 公司);酸度计(F-33,北京屹源电子仪器科技公司,北京);高速离心机(Universal 32,德国 Hettich)。

硼酸($H_3BO_3$,优级纯,铁岭地区开原化工厂);硼砂($Na_2B_4O_7$,分析纯,中国医药公司北京采购供应站);氢氧化钠(NaOH,优级纯,北京化工厂);十二烷基硫酸钠(SDS,纯度≥99%,Sigma-Aldrich);甲醇、乙腈(色谱纯,Fisher Scientific, USA)。

标准品:邻苯二甲醛(纯度≥ 98.5%,Fluka);对氯间二甲基苯酚(纯度 99%,Sigma-Aldrich);三氯生(东京化成工业株式会社)。

样品:1 ~ 3 号为消毒液;4 ~ 6 号为洗手液;7、8 号为香皂;9 号为牙膏。1 号样品由生产厂家提供,2 ~ 9 号样品购自当地超市。

### 1.2　标准储备液的配制

准确称取 100 mg OPA、50 mg PCMX 及 100 mg 三氯生分别置于 3 个 10 mL 容量瓶中,将 OPA 用超纯水溶解,PCMX 及三氯生用甲醇溶解、稀释、定容至 10 mL,涡旋混匀后,制得标准储备液的质量浓度分别为 10 g/L、5 g/L 及 10 g/L。将 3 个储备液分别转移至 15 mL 塑料离心管中于 4 ℃冰箱冷藏保存。

### 1.3　样品预处理

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

液体样品(包括黏稠液体样品或膏状样品):对1、2、3号样品,根据其标示的杀菌剂的含量,移取一定体积的样品,用样品缓冲溶液(见1.4节)将1号样品稀释10倍,3号样品稀释400倍,2号样品先用甲醇稀释10倍、再用2 mmol/L硼砂-8 mmol/L SDS稀释100倍。对4、5、6及9号样品,根据其标示的杀菌剂的含量,分别称取0.5、0.4、0.5及0.5 g,分别加样品缓冲溶液定容至10、8、10及5 mL,涡旋混匀,超声5 min;若出现沉淀或浑浊,以9 000 r/min离心5 min,取上清液直接进样分析。

固体样品:对于7、8号香皂样品,弃去表层(0.2 cm厚),用干净刀片刮成碎屑,分别称取0.2 g于15 mL塑料离心管中,用2 mL甲醇超声3 min,以9 000 r/min离心5 min,过0.45 μm有机滤膜,用2 mmol/L硼砂-8 mmol/L SDS稀释10倍。

### 1.4 电泳条件

30 cm(有效长度)×50 μm i.d.未涂敷石英毛细管;分离电压10 kV;进样时间5 s;检测波长214 nm;进样压力3.448 kPa;操作温度25 ℃。

分离缓冲溶液:20 mmol/L硼砂-80 mmol/L SDS;样品缓冲溶液:2 mmol/L硼砂-8 mmol/L SDS(含体积分数为10%的甲醇)。

新毛细管在使用前分别用1 mol/L NaOH冲洗20 min,超纯水冲洗5 min,分离缓冲液冲洗5 min。每次进样前依次用1 mol/L NaOH冲洗2 min,超纯水冲洗2 min,分离缓冲液冲洗2 min,以保证迁移时间和校正峰面积的重现性。

### 1.5 HPLC测定方法的色谱条件

#### 1.5.1 测定OPA

按文献[5]的条件。色谱柱:CAPCELL PAK $C_{18}$(150 mm×4.6 mm,5 μm,日本资生堂Shiseido);流动相:乙腈-水(30∶70,v/v),等度洗脱;流速:1 mL/min;检测波长:262 nm;柱温:25 ℃;进样量:10 μL。

#### 1.5.2 测定PCMX

按文献[5]的条件。色谱柱:CAPCELL PAK $C_{18}$(150 mm×4.6 mm,5 μm);流动相:甲醇-水(70∶30,v/v),等度洗脱;流速:1 mL/min;检测波长:280 nm;柱温:25 ℃;进样量:10 μL。

#### 1.5.3 测定三氯生

按文献[13]的条件。色谱柱:CAPCELL PAK $C_{18}$(150 mm×4.6 mm,5 μm);流动相:乙腈-水(80∶20,v/v),等度洗脱;流速:1 mL/min;检测波长:280 nm;柱温:25 ℃;进样量:10 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测波长的选择

OPA分别在220 nm、262 nm及300 nm处有3个最大吸收峰,PCMX分别在220 nm及280 nm处有两个最大吸收峰,三氯生分别在198 nm及280 nm处有最大吸收峰。为实现三者的同时测定,且在获得尽可能高的灵敏度同时避免基体干扰,本实验选择214 nm作为检测波长。

### 2.2 分离缓冲溶液、pH及其浓度的选择

PCMX与三氯生都微溶于水,在稀碱溶液中,酚羟基上的氢解离,使分子带负电而有一定的溶解度。OPA为中性分子,在最简单也最常用的毛细管区带电泳(CZE)分离模式中,随电渗流一起移动,在电渗峰位置出峰,无法对其准确定量。因此,为实现3种组分的同时分析,本实验采用能够实现带电与不带电组分同时分离的MEKC模式(其中的胶束能起到增溶作用)并采用碱性分离体系。选用常用的阴离子表面活性剂SDS作胶束。在所用碱性分离缓冲液中SDS带负电,分离时其运动方向与电渗流方向相反。由于在碱性分离体系中,电渗流速度大于SDS胶束的电泳速度,因此,裹挟着待分析物的SDS胶束可以被电渗流推至检测窗口从而被检测。硼酸盐因紫外吸收低而成为CE中最常用的碱性分离缓冲体系,故本实验选用硼砂为分离缓冲体系。

pH控制着电渗流的大小,影响分析物的迁移时间和分离效率。硼砂的 $pK_a$ 为9.24,其缓冲体系的最佳缓冲范围为8.24~10.24。保持分离缓冲溶液中20 mmol/L硼砂-80 mmol/L SDS不变,用硼酸或NaOH调节pH,研究了pH 8.8、9.0、9.2、9.5、9.8对3种杀菌剂分离的影响(如图1所示)。实验发现随着pH的增加,PCMX与三氯生间分离度逐渐减小、灵敏度逐渐升高,峰形变得更尖锐,当pH增至9.8时,PCMX与三氯生达不到基线分离。使用硼酸或NaOH调节pH,迁移时间会随调节试剂含量的增加而逐渐后移,分离时间延长,主要原因是使用硼酸或NaOH调节pH,分离缓冲溶液的无机盐浓度增加,导致电渗流降低,分离时间相应增加。因此,本实验在保证分离度且分离时间尽量短的前提下优化出硼砂体系的最佳pH为9.2,即分离缓冲溶液20 mmol/L硼砂-80 mmol/L SDS,不使用硼酸或NaOH调节pH。

盐浓度也是影响待测物分离与迁移时间的关键因素,增加盐浓度可抑制吸附而增加灵敏度、降低电

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

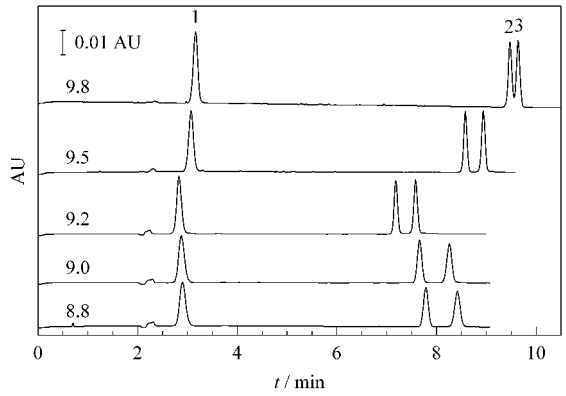


**图 1　pH 对 3 种杀菌剂混合标准溶液分离的影响**

**Fig. 1　Influence of pH on the separation of the three bactericide standards**

Uncoated capillary: 40.2 cm (30 cm to the detector) ×50 μm; injection time: 5 s; injection pressure: 3.448 kPa; detection wavelength: 214 nm; separation voltage: 10 kV; temperature: 25 ℃; running buffer: 20 mmol/L $Na_2B_4O_7$-80 mmol/L SDS.

Peaks: 1. OPA; 2. PCMX; 3. triclosan.

渗流而增加分离。保持 80 mmol/L SDS 浓度不变,分别试验了 10、20 及 30 mmol/L 硼砂对 3 种杀菌剂分离的影响(如图 2 所示):随着硼砂浓度的增加,PCMX 与三氯生之间分离度增加、灵敏度增加、迁移时间后移,当浓度大于 20 mmol/L 时各峰灵敏度基本不再增加。因此,本实验在保证分离度且分离时间尽量短的前提下优化得到硼砂最佳浓度为 20 mmol/L。

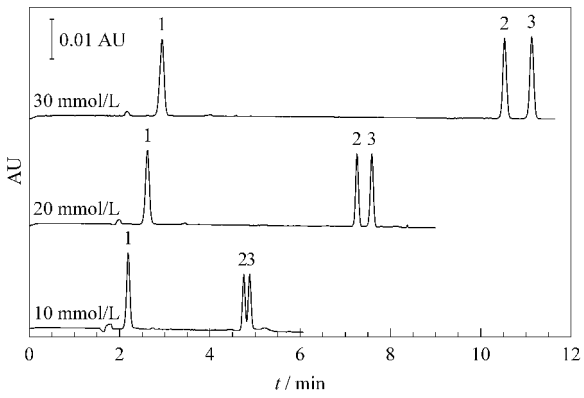


**图 2　硼砂浓度对 3 种杀菌剂混合标准溶液分离的影响**

**Fig. 2　Influence of $Na_2B_4O_7$ content on the separation of the three bactericide standards**

Running buffer: 80 mmol/L SDS-$Na_2B_4O_7$. Other MEKC conditions and specified peaks are the same as in Fig. 1.

## 2.3　分离缓冲溶液中 SDS 浓度的选择

离子表面活性剂浓度大于其临界胶束浓度时形成胶束,促进待测物的溶解,在 CE 分离中起到增溶和增加分离的作用。保持分离缓冲液中 20 mmol/L 硼砂浓度不变,试验了 40、60、80 及 100 mmol/L SDS 对 3 种杀菌剂分离的影响(见图 3):随着 SDS 浓度的增加,3 种组分电泳峰的灵敏度增加、迁移时间增加、OPA 与系统峰之间的分离度增大、PCMX 与三氯生之间的分离度减小;当 SDS 浓度大于 80 mmol/L 时,灵敏度基本不再增加且峰形展宽。因此,在保证分离度且分离时间尽量短、灵敏度较高的前提下,优化得到最佳 SDS 浓度为 80 mmol/L。

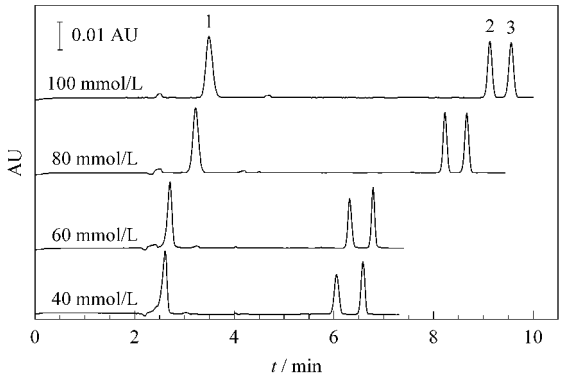


**图 3　SDS 浓度对 3 种杀菌剂混合标准溶液分离的影响**

**Fig. 3　Influence of SDS concentration on the separation of the three bactericide standards**

Running buffer: 20 mmol/L $Na_2B_4O_7$-SDS. Other MEKC conditions and specified peaks are the same as in Fig. 1.

## 2.4　样品缓冲溶液的选择

样品缓冲溶液在 CE 准确定量中起着极其重要的作用:合适的样品缓冲溶液既可增加分离及定量重现性,还可增加检测灵敏度[22]。由于 PCMX 与三氯生都微溶于水,样品缓冲溶液中需加入少量甲醇以更好地对样品进行有效提取。另外,将不导电的甲醇加入样品缓冲溶液后,可以降低样品溶液的电导值,从而使样品溶液电导值≤分离缓冲溶液电导值。为进一步降低样品溶液的电导值,以促进电泳区带聚焦,使峰形更窄更锐,利于准确定量,最简单的做法是将分离缓冲液稀释 10 倍[23] 后再与不同比例的甲醇混合作为样品缓冲溶液。在最佳分离条件下,试验了在被稀释 10 倍的分离缓冲溶液中加入不同体积分数(4%、10%、20%)的甲醇用作样品缓冲溶液时对 3 种杀菌剂分离的影响(如图 4 所示):当样品缓冲溶液中甲醇的体积分数小于 10% 时,3 种杀菌剂的峰形都很尖锐,有很好的分离;当甲醇含量大于 10% 时,PCMX 与三氯生的峰明显展宽、达不到基线分离、灵敏度降低,故样品缓冲溶液中甲醇的最佳含量为 10%。此外,由图 4 中的 b、d 对比看出,若直接用分离缓冲溶液与 10% 甲醇混合后作样品缓冲溶液,则峰展宽变形,证明不宜用分离缓冲溶液直接与 10% 甲醇混合后用作样品缓冲溶液。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

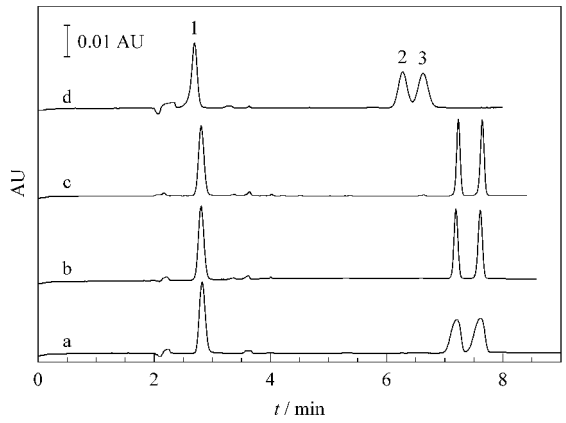


**图 4 样品缓冲溶液对 3 种杀菌剂分离的影响**

**Fig. 4 Influence of sample buffer on the separation of the three bactericide standards**

Sample buffer: 2 mmol/L $Na_2B_4O_7$-8 mmol/L SDS (without pH adjustment) containing (a) 20%, (b) 10% and (c) 4% (v/v) methanol; d. 20 mmol/L $Na_2B_4O_7$-80 mmol/L SDS, containing 10% (v/v) methanol. Other MEKC conditions and specified peaks are the same as in Fig. 1.

### 2.5 标准曲线、线性范围、检出限、精密度及回收率

#### 2.5.1 标准曲线、线性范围及检出限

在上述最佳电泳条件下，分别将 3 种杀菌剂的标准储备液用样品缓冲溶液逐级稀释，配制成混合标准溶液，其中 OPA 的质量浓度分别为 12、100、250、500、1 000、2 000 mg/L，PCMX 及三氯生的质量浓度均分别为 1.2、10、25、50、100、200 mg/L，依次进样分析，外标法定量，校正峰面积[24] ($y$) 与质量浓度($x$，mg/L) 具有良好的线性关系。线性回归方程、线性范围、相关系数($r$)、检出限(LOD，信噪比为 3) 及定量限(LOQ，信噪比为 10) 见表 1。

#### 2.5.2 仪器精密度

在最佳的电泳条件下，将低、中、高 3 个质量浓度水平的混合标准工作液连续进样 7 次，得到 3 种杀菌剂的迁移时间和校正峰面积的相对标准偏差(RSD) 列于表 2，满足仪器定性重复性小于 1.5% 及定量重复性小于 5% 的要求。

**表 1 3 种杀菌剂的线性回归方程、线性范围、相关系数、检出限及定量限**

**Table 1 Linear regression equations, linear ranges, correlation coefficients ($r$), limits of detection (LODs, $S/N=3$) and limits of quantification (LOQs, $S/N=10$) of the three bactericides**

| Compound | Regression equation | Linear range/(mg/L) | $r$ | LOD/(mg/L) | LOQ/(mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| OPA | $y=104.23x+2172.6$ | 12 – 2000 | 0.9994 | 4.0 | 12 |
| PCMX | $y=277.96x+822.28$ | 1.2 – 200 | 0.9993 | 0.4 | 1.2 |
| Triclosan | $y=272.52x+320.51$ | 1.2 – 200 | 0.9995 | 0.4 | 1.2 |

$y$: corrected peak area; $x$: mass concentration, mg/L.

**表 2 仪器精密度($n=7$)**

**Table 2 Results of instrumental precision ($n=7$)**

| Compound | $\rho$(Compound)/(mg/L) | RSD/% | |
|---|---|---|---|
| | | Migration time | Corrected peak area |
| OPA | 12 | 0.29 | 2.1 |
| | 500 | 0.28 | 1.2 |
| | 1000 | 0.31 | 1.7 |
| PCMX | 1.2 | 0.52 | 2.1 |
| | 50 | 0.37 | 2.0 |
| | 100 | 0.78 | 2.1 |
| Triclosan | 1.2 | 0.52 | 2.0 |
| | 50 | 0.44 | 1.8 |
| | 100 | 0.89 | 3.8 |

#### 2.5.3 方法精密度

从市场上采购到分别含有 3 种杀菌剂的某品牌消毒产品及日化产品，进行方法精密度试验，考察方法的适用性。按照 1.3 节方法对样品进行处理，每个样品平行处理 7 份。在最佳 MEKC 条件下进样测定，计算测定结果的 RSD，考察方法的日内精密度。按上述方法在一周内每日平行处理两个样品并分别测定一次，取两次平行测定的平均值，计算其 RSD，考察方法的日间精密度。OPA、PCMX 及三氯生含量的日内精密度分别为 1.6%、3.4% 及 5.0%，日间精密度分别为 2.4%、3.2% 及 7.6%。

#### 2.5.4 加标回收率

以只含 OPA 的 1 号样品为本底，分别在低、中、高 3 个浓度水平进行加标回收试验。移取 0.5 mL 1 号样品于 15 mL 塑料离心管中，再分别加入适量 OPA、PCMX 及三氯生标准储备液，用样品缓冲溶液溶解、稀释至 5 mL，配成加标质量浓度分别为: OPA 150、600、1 200 mg/L，PCMX 及三氯生 10、100、200

**表 3 加标回收率试验测定结果($n=5$)**

**Table 3 Results of the method recovery test ($n=5$)**

| Compound | Background/(mg/L) | Added/(mg/L) | Recovery/% | RSD/% |
|---|---|---|---|---|
| OPA | 574.8 | 150 | 97.7 | 5.2 |
| | | 600 | 94.9 | 2.4 |
| | | 1200 | 95.9 | 2.3 |
| PCMX | 0 | 10 | 101.7 | 2.5 |
| | | 100 | 96.9 | 4.0 |
| | | 200 | 100.4 | 2.1 |
| Triclosan | 0 | 10 | 105.8 | 2.7 |
| | | 100 | 106.2 | 1.6 |
| | | 200 | 101.7 | 4.0 |

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

mg/L的加标样品溶液,每个加标水平样品平行处理5份,3种杀菌剂的加标回收率见表3。

### 2.6　样品测定

按1.3节所述样品前处理方法对样品进行处理,每个样品平行处理5份,按1.4节进行测定,测得样品中各杀菌剂的含量见表4,其中7号样品的电泳图见图5。

为进一步确认方法的准确性,同时进行了HPLC法测定,测定结果见表4,7号样品的色谱图见图6。

表4　MEKC和HPLC测定得到的样品中OPA、PCMX及三氯生的含量

Table 4　Contents of OPA, PCMX and triclosan in samples determined by MEKC and HPLC

| Sample | No. | Compound | MEKC ($n=5$) | | HPLC | Specified |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Content/(g/L) | RSD/% | Content/(g/L) | content/(g/L) |
| Disinfectants | 1 | OPA | 5.98 | 1.9 | 6.11 | 5.0–6.0 |
| | 2 | PCMX | 44.0 | 3.0 | 44.0 | 43.0–53.0 |
| | 3 | PCMX | 24.6 | 1.7 | 24.4 | 22.0–25.0 |
| Washing liquids | 4 | PCMX | 3.00 | 2.0 | 2.93 | 2.0–4.0 |
| | 5 | PCMX | 1.95 | 2.0 | 1.65 | 1.0–2.0 |
| | 6 | triclosan | 3.02 | 1.7 | 3.07 | 2.5 |
| Soaps | 7 | PCMX | 1.91 | 2.9 | – | yn |
| | 8 | Triclosan | 0.73 | 2.6 | – | yn |
| Tooth paste | 9 | Triclosan | 2.62 | 2.5 | 2.48 | yn |

–: Cannot be quantified due to interferences. yn: The content was not specified.

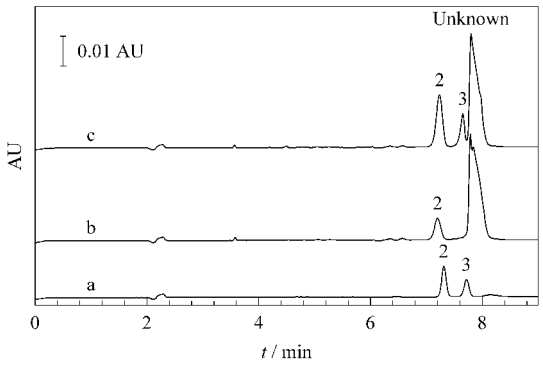


图5　(a) 20 mg/L PCMX及20 mg/L三氯生混合标准溶液、(b) 7号样品及(c)7号样品加标的电泳图

Fig. 5　Electropherograms of (a) a standard mixture of 20 mg/L PCMX and 20 mg/L triclosan, (b) sample 7# and (c) sample 7# spiked with standards

The specified peaks are the same as in Fig. 1.

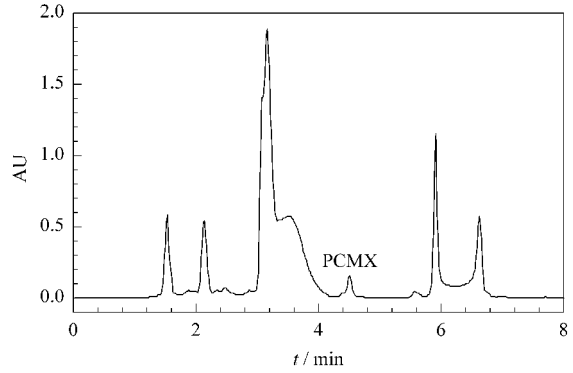


图6　7号样品的色谱图

Fig. 6　Chromatogram of sample 7#

表4数据显示: 对于1~6号和9号样品,MEKC和HPLC测定的结果基本吻合,且与标识值接近; 7号和8号为固体香皂样品,用文献[5,13]中HPLC的前处理方法处理后检测,待测物峰受杂质峰干扰,无法准确定量,如图6所示。

## 3　结论

本文建立了消毒剂及日化产品中3种杀菌剂OPA、PCMX及三氯生同时分离测定的MEKC新方法,对实际样品的分析结果与HPLC法基本吻合。然而,MEKC法前处理简单,大多数样品直接用样品缓冲溶液溶解后,取上清液可以直接进样,得到的电泳图基本无干扰。用HPLC法测定复方化学消毒剂或日化样品中的上述3种杀菌剂,则需要3种色谱分离条件,且均需消耗大量有机溶剂,样品中的基体也极易不可逆地吸附在色谱柱填料表面,污染色谱柱,造成较高的分析成本。因此MEKC方法可以作为同时分离与检测复方化学消毒剂或日化样品中OPA、PCMX及三氯生的首选方法,该法检测成本远低于HPLC,且简单、快速、准确,非常适合常规实验室分析。

## 参考文献:

[1] Zheng H, Zhu G H. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (郑洪、朱广华. 光谱实验室), 2003, 20(4): 533

[2] Tian P Y, Li J, Wei J R, et al. Chinese Journal of Disinfection (田佩瑶, 李洁, 魏建荣, 等. 中国消毒学杂志), 2004, 21(4): 316

[3] Che Y P, Ding X J, Zhao S, et al. Chinese Journal of Disinfection (车宜平, 丁晓静, 赵珊, 等. 中国消毒学杂志), 2006, 23

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(3): 215
[4] Zhou X Y, Ma T J, Zhao L W. Chinese Journal of Disinfection (周香玉, 马腾蛟, 赵立文. 中国消毒学杂志), 2006, 23(4): 308
[5] Zhang X B, Liu J Q, Bai Y. Chinese Journal of Disinfection (张向兵, 刘吉起, 白燕. 中国消毒学杂志), 2010, 27(4): 425
[6] Buth J M, Ross M R, McNeill K, et al. Chemosphere, 2011, 84(9): 1238
[7] Kawaguchi M, Ito R, Honda H, et al. J Chromatogr B, 2008, 875: 577
[8] Canosa P, Rodriguez I, Rubi E, et al. J Chromatogr A, 2008, 1188: 132
[9] Montes R, Rodríguez I, Rubí E, et al. J Chromatogr A, 2009, 1216: 205
[10] Diao C P, Zhao R S, Shi J B, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (刁春鹏, 赵汝松, 时军波, 等. 分析化学), 2009, 37(1): 131
[11] Gonzalez-Marino I, Quintana J B, Rodriguez I, et al. Anal Chim Acta, 2011, 684: 59
[12] Ramaswamy B R, Shanmugam G, Velu G, et al. J Hazard Mater, 2011, 186: 1586
[13] Technical Standards for Disinfection, Sanitary Insecticide and Rodenticide, Equipment Test. Beijing: Beijing Municipal Health Bureau (北京市消毒与卫生杀虫灭鼠剂、器械实验技术规范. 北京: 北京市卫生局), 2002: 26
[14] Guo J H, Li X H, Cao X L, et al. J Chromatogr A, 2009, 1216: 3038
[15] Yang Y W, Zhu Y. Chinese Journal of Disinfection (杨艳伟, 朱英. 中国消毒学杂志), 2010, 27(3): 277
[16] Chu S G, Metcalfe C D. J Chromatogr A, 2007, 1164: 212
[17] Silva A R M, Nogueira J M F. Talanta, 2008, 74: 1498
[18] Hua W Y, Bennett E R, Letcher R J. Environ Int, 2005, 31: 621
[19] Lu H H, Tao G H. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (陆慧慧, 陶冠红. 光谱实验室), 2009, 26(3): 487
[20] Mao H X, Li Y Q, Zou X L, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (毛红霞, 黎源倩, 邹晓莉, 等. 分析试验室), 2005, 24(6): 50
[21] Zhou X F, Chen J B, Zhou S B, et al. Environmental Chemistry (周雪飞, 陈家斌, 周世兵, 等. 环境化学), 2011, 30(2): 506
[22] Song B H, Ding X J, Li J, et al. Chinese Journal of Chromatography (宋宝花, 丁晓静, 李佳, 等. 色谱), 2012, 30(9): 943
[23] Wang P, Ding X J, Li Y, et al. J AOAC Int, 2012, 95(4): 1069
[24] Ding X, Li Y, Song B, et al. Dairy Sci & Technol, 2011, 91(6): 759

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net