

乙酰丙酮柱后衍生法测定化妆品中游离甲醛含量

LC-220

摘要：本文采用岛津高效液相色谱仪 Nexera LC-40 XR，建立了乙酰丙酮柱后衍生法测定化妆品中游离甲醛含量的分析方法。采用外标法定量，甲醛在 0.05~50 µg/mL 浓度范围内线性良好，相关系数大于 0.9999。三个浓度下保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03~0.04% 和 0.23~1.82 % 之间。甲醛检出限为 0.013 µg/mL，定量限为 0.039 µg/mL。实际样品洗发水和婴儿沐浴露样品三个不同浓度样品加标回收率在 95.0~98.8 % 之间。

关键词：Nexera LC-40 XR 高效液相色谱 甲醛 化妆品

甲醛是一种无色刺激性气体，是世界卫生组织国际癌症研究机构确认的一类致癌物，直接接触皮肤，可能引起皮炎、色斑和组织坏死。

化妆品中的甲醛主要来源于配方中使用了甲醛缓释类防腐剂，如 DMDM 乙内酰脲，这类甲醛缓释体可以在化妆品的存储和使用过程中持续而缓慢地释放出游离甲醛，形成不利于微生物生长的环境，从而达到防腐的效果。

但游离甲醛含量过高，将威胁人体健康。我国《化妆品安全技术规范（2015年版）》中明确规定：指（趾）甲硬化产品中最大允许限用浓度（以甲醛计）应不超过 5%，如浓度超过 0.05% 时，需标注含甲醛；甲醛

和多聚甲醛用作防腐剂时，准许使用总量不超过 0.2%（以游离甲醛计），并规定禁止用于喷雾产品。

国家药品监督管理局于 2019 年 3 月 22 日发布，将《化妆品中游离甲醛检测方法》纳入《化妆品安全技术规范（2015年版）》，并规定自 2020 年 1 月 1 日起，化妆品注册、备案与监督检验相关检测应对，需采用该检测方法。

本文参考《化妆品中游离甲醛检测方法》，采用岛津高效液相色谱仪 Nexera LC-40 XR，建立了乙酰丙酮柱后衍生测定化妆品中游离甲醛的分析方法，供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 Nexera LC-40 XR。具体配置为：

系统控制器：CBM-40 Lite

输液泵：LC-40B XR

柱温箱 1：CTO-40C

柱温箱 2：CTO-40S

脱气机：DGU-403

自动进样器：SIL-40 XR

1 检测器：SPD-M40

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.98



图 1 分析装置图

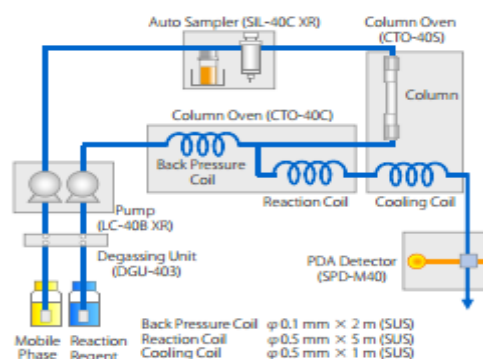


图 2 分析流路图

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shimadzu Shim-pack GIST C18-AQ 250 mm x 4.6 mm I.D., 5 μm； P/N: 227-30742-08；
岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：0.2 % 磷酸水溶液

衍生液：称取 62.5 g 乙酸铵，加 7.5 mL 冰乙酸，5 mL 乙酰丙酮，加水至 1000 mL，摇匀即得。

流速：0.7 mL/min

柱温：20 °C

衍生液流速：0.35 mL/min

衍生温度：85 °C

进样体积：10 μL

洗脱方式：等度洗脱。

检测波长：420 nm

1.3 标准溶液配制

精密量取甲醛标准物质水溶液，以 0.2% 磷酸水溶液逐级稀释为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 μg/mL 十个标准系列工作溶液，临用现配。

1.4 样品前处理

称取样品 0.2 g（精确至 0.001g）于 10 mL 具塞比色管中，加 0.2 % 磷酸水溶液至刻度，涡旋 1 min，5000 rpm 离心 5 min，取上清液经 0.45 μm 微孔滤膜（水相）过滤，取滤液尽快测定。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品和溶剂空白色谱图

甲醛标准样品（1 μg/mL）和溶剂空白（0.2% 磷酸水溶液）的重叠色谱图见图 3。

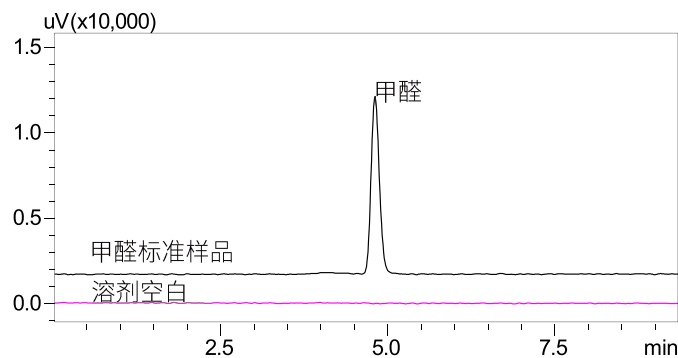


图 3 甲醛标准样品（1 μg/mL）和溶剂空白的重叠色谱图

溶剂空白在甲醛保留时间处无色谱峰，不干扰测定。

2.2 线性关系

按照 1.3 配制十个不同浓度的标准系列溶液，按照 1.2 中的分析条件进行测定。以峰面积为纵坐标，以浓度为横坐标，外标法绘制标准曲线。甲醛标准曲线见图 4，0.05 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛标准样品色谱图见图 5，线性关系、检出限 ($S/N=3$) 和定量限 ($S/N=10$) 见表 1。

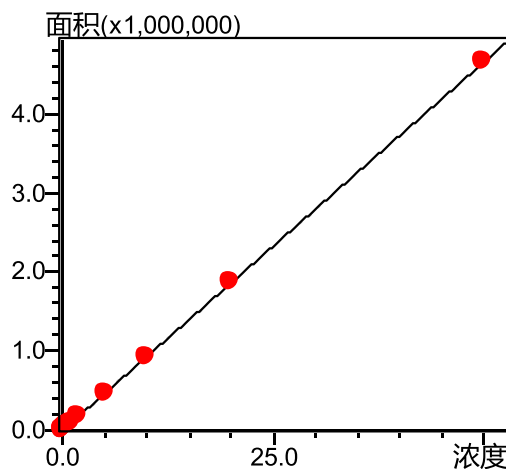


图 4 甲醛标准曲线

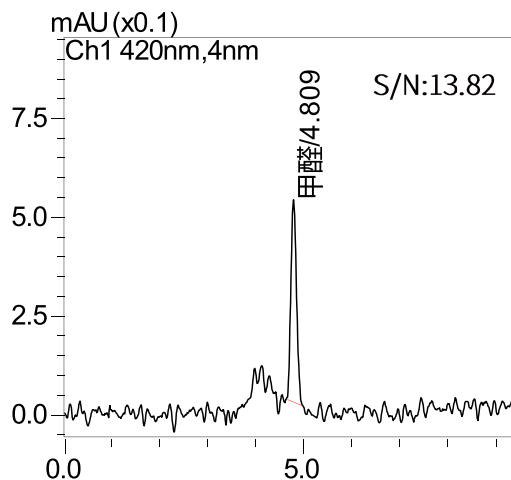


图 5 甲醛标准样品 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)

表 1 线性关系和定量限 (权重: 1/C)

名称	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	准确度 (%)	相关系数 r	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	定量限 ($\mu\text{g/mL}$)
甲醛	0.05~50	96.7~106	0.9999	0.012	0.039

2.3 精密度实验

对三个浓度的混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的精密度结果如表 2 所示。三个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03~0.04% 和 0.23~1.82 % 之间，仪器精密度良好。

表 2 精密度结果 (n=6)

名称	RSD% (0.1 $\mu\text{g/mL}$)		RSD% (1.0 $\mu\text{g/mL}$)		RSD% (10 $\mu\text{g/mL}$)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
甲醛	0.03	1.82	0.03	0.31	0.04	0.23

2.4 加标回收实验

使用本方法检测了洗发水和婴儿沐浴露样品。洗发水中检出甲醛，含量为 0.003%；婴儿沐浴露样品中有甲醛色谱峰，但低于定量限。在两种样品中分别添加三个不同浓度的标准溶液，每个浓度的加标样品平行处理两份，加标回收结果见表 3。三个不同浓度加标回收率在 95.0~98.8 % 之间，方法准确可靠。

表 3 样品加标回收率 (n=2)

样品名称	样品测定结果	回收率 (%)		
		0.0005%	0.005%	0.05%
婴儿沐浴露	低于定量限, S/N:5.15	95.0	95.8	98.8
洗发水	0.003%	97.0	98.1	98.1

■ 结论

本文参考《化妆品安全技术规范（2015年版）》中《化妆品中游离甲醛检测方法》，采用岛津高效液相色谱仪 Nexera LC-40 XR，建立了乙酰丙酮柱后衍生法测定化妆品中游离甲醛含量的分析方法。在 0.05~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内，相关系数大于 0.9999，线性范围宽，线性良好。方法定量限低至 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，是标准规定方法定量限（1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）的 1/20，灵敏度高。本方法衍生试剂、流动相和色谱柱与标准一致，线性范围宽、灵敏度高、重复性好、准确可靠，适用于化妆品中游离甲醛的含量测定。

岛津应用云

