

使用乙酰丙酮柱后衍生检测法分析甲醛

作为防腐剂和树脂产品的原材料，甲醛是一种有用的成分，另一方面，它也是导致病态建筑综合征的致病物质，因此，其含量受到了广泛关注。

日常使用的洗发水、化妆水、粉底一般被称为香料与化妆品，用于人的身体，因此，上述香料与化妆品的添加成分受到了严格的管制。在日本的化妆品标准（厚生省告示第 331 号）中，甲醛被列为化妆品中的禁止添加成分之一。另外，欧盟根据化妆品规则 No.1223/2009Annex III，规定在指甲油等的美甲用品中的含量应为 5% 以下。

本次按照在香料与化妆品试验法中采用的乙酰丙酮柱后衍生检测法，分析了香料与化妆品中的甲醛。

在这里为您介绍通过 Nexera™ 系列的 Nexera XR 进行甲醛分析的示例。

M. Hayashida A. Morita

■ 分析装置及分析条件

本次使用的 Shim-pack™ GIST C18-AQ 色谱柱和普通的 ODS 色谱柱相比，能更强地保留甲醛等极性化合物，即使在接近水 100% 的流动相中，也能获得良好的保留及峰形。

图 1 所示为用于本分析的装置流程图，图 2 所示为装置的外观。甲醛通过反相 ODS 色谱柱分离后，在 90℃ 条件下在线与乙酰丙酮发生反应，使用 PDA 检测器（414 nm）选择性地检测其生成物（3,5-二乙酰基-1,4-二氢二甲基吡啶）。表 1 为分析条件。在本分析中使用的 Nexera XR 的柱温箱 CTO-40C 可以在 100℃ 以内进行温度控制，因此，在本次的分析条件下可以作为化学反应箱使用。过去使用的化学反应箱（CRB-6A）不能通过工作站直接控制，而在使用 CTO-40C 时，可以通过工作站进行控制，并可以完成反应温度设置并实时测定反应温度，此外，还可以完成各种日志、消耗品使用记录等的一体化管理。

表 1 甲醛的分析条件

System	: Nexera XR
■ Separation	
Column	: Shim-pack GIST C18-AQ (150 mmL. × 4.6 mmI.D.; 5 μm)
Mobile Phase	: 6 mmol/L Na ₂ HPO ₄ (pH=2.1)*1
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 30 °C
■ Injection Vol.	: 10 μL
■ Post Column Derivatization	
Reaction Reagent	: Solution of acetyl acetone *2
Flow Rate	: 0.5 mL/min
Reaction Temp.	: 90 °C
■ Detection	: SPD-M40 at 414 nm

*1 使用磷酸调整到 pH = 2.1。

*2 乙酸铵 150g、乙酸 3mL、乙酰丙酮 2mL 溶解到超纯水中，并定容为 1000mL。

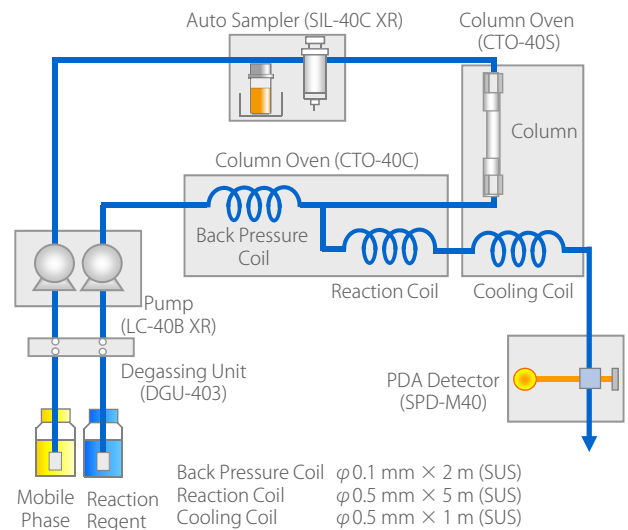


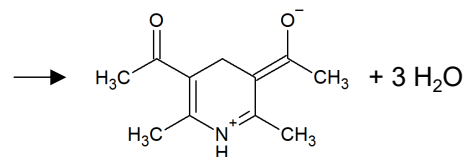
图 1 分析装置流程图



图 2 分析装置外观示意图

■ 通过乙酰丙酮使甲醛衍生化

如图 3 所示，在存在乙酸铵的情况下，甲醛与 2 分子的乙酰丙酮发生反应，生成 1 分子的 3,5-二乙酰基-1,4-二氢二甲基吡啶。利用该生成物（衍生物）进行分析。



3,5-二乙酰基-1,4-二氢二甲基吡啶
(λ_{max} = 412 - 415 nm)

图 3 甲醛与乙酰丙酮的反应

■ 甲醛标准溶液的分析

甲醛标准溶液的分析色谱图如图 4 所示。约 2.8 分时，检测到与甲醛被衍生化的 3,5- 二乙酰基 -1,4- 二氢二甲基吡啶相对应的峰。甲醛标准溶液通过超纯水稀释至 100 mg/L (水溶剂) 进行制备。因为在流动相中未包含有机溶剂，所以，如果在标准溶液中含有甲醇、乙腈等，会因为溶剂效应导致峰形不佳。在浓度范围 0.01 ~ 1.0 mg/L 下，使用 5 个标准点绘制的甲醛标准曲线如图 5 所示。在香料与化妆品试验方法中，规定在浓度范围 1 ~ 4 mg/L 制作标准曲线，但由于本次是对微量的甲醛进行定量，所以按照比试验方法更低的浓度范围制作了标准曲线。得到了 $r^2=0.9999$ 良好的线性。

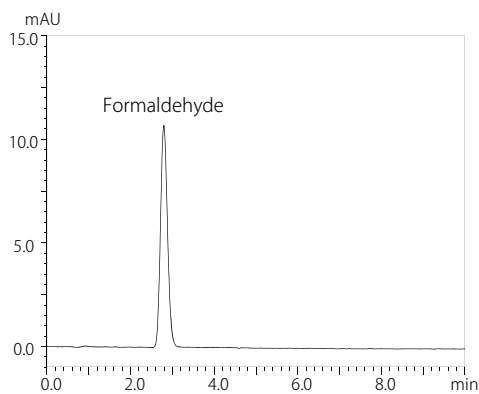


图 4 甲醛标准溶液 (1.0 mg/L) 的色谱图

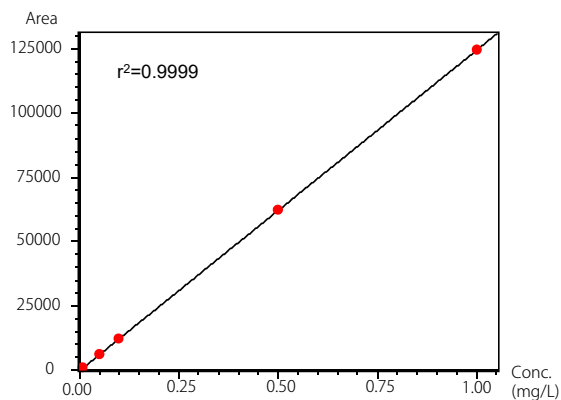


图 5 甲醛标准溶液的标准曲线

■ 洗发水、护发素及化妆水中的甲醛分析

本次选取在日本市售的 3 种洗发水、护发素和化妆水，分别用水进行萃取后进行了分析。如上所述，在日本国内制造、销售、流通的香料与化妆品中禁止添加福尔马林。

图 6 ~ 图 8 分别为将洗发水、护发素、化妆水进行预处理后萃取的溶液以及在该溶液中添加甲醛，使之达到 0.1 mg/L 浓度的各试样的色谱图，表 2 表示加标回收试验结果。洗发水、护发素及化妆水的甲醛浓度均为香料与化妆品试验方法中规定的校准点的最低浓度 (1 mg/L) 以下。

预处理方法是，在各试样 1g 中加入超纯水 100mL，进行搅拌后，使用膜过滤器 (0.45 μ m) 进行过滤。

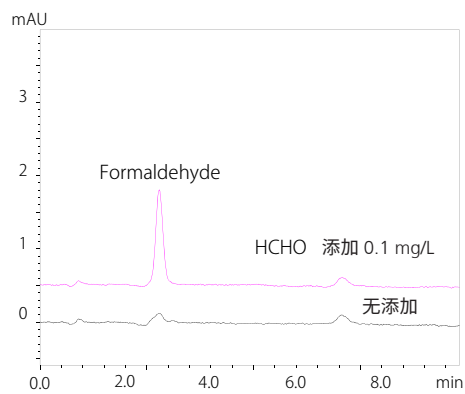


图 6 市售洗发水的色谱图

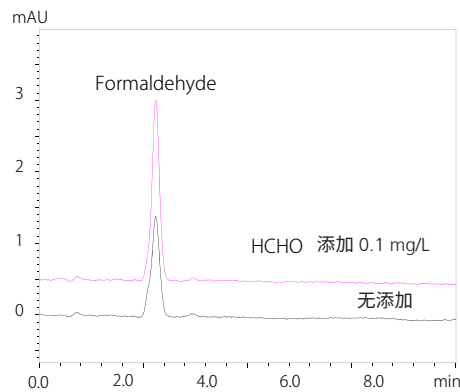


图 7 市售护发素的色谱图

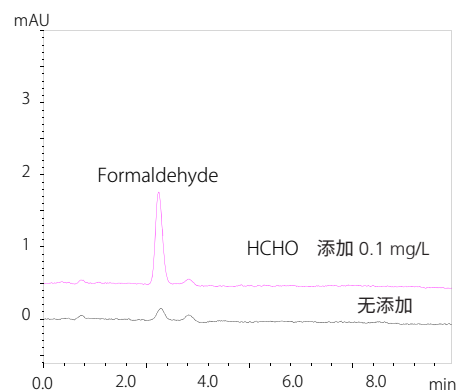


图 8 市售化妆水的色谱图

表 2 洗发水护发素、化妆水的定量值和加标回收率

品类	定量值 (mg/L)	加标回收率 (%)
洗发水	0.025	101
护发素	0.167	104
化妆水	0.018	109

■ 总结

利用乙酰丙酮柱后衍生检测法，通过 Nexera XR 对甲醛进行了测定。通过甲醛的衍生化，可使用选择性较高的波长进行检测，不易受到试样杂质的影响。

岛津应用云



Nexera 和 Shim-pack 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 3 月