

别让甲醛“潜伏”在化妆品里！超高效液相色谱 - 紫外检测法为你揭秘甲醛含量的真相

一、引言

在化妆品中，甲醛的存在是有可能的。它通常以微量形式存在，主要来源于防腐剂的释放，而不是直接添加。根据法规要求，化妆品中甲醛的最大允许浓度为 0.2%。虽然在合规范范围内使用的甲醛致癌风险较低，但仍可能对某些人群产生过敏反应。此外，一些牙膏中也添加了甲醛释放体，在特定的条件下会缓慢释放出甲醛。虽然含量微小，但长期使用仍可能对身体造成损害。因此应尽量选含甲醛少或者不含甲醛的化妆品和牙膏。

本应用参照《化妆品安全技术规范》2015 版，对某品牌化妆水和牙膏分别进行了柱前衍生和柱后衍生两种方法的测定，并进行了两种方法的对比。

二、实验条件

1. 仪器设备：Leaps 高效液相色谱仪

P60 输液泵、A50CV 自动进样器、C10V2 柱温箱、D10 紫外检测器、R10 柱后衍生装置

2. 柱前衍生

2.1 标准溶液的配制：准确量取甲醛标准品溶液适量于 10 mL 容量瓶中，加乙腈水溶液稀释至刻度，摇匀，得到浓度为 1.04 mg/mL 的储备液。

2.2 标准系列溶液的配制：将甲醛标准储备液用乙腈水分别配制成 1.3 $\mu\text{g/mL}$ 、2.6



$\mu\text{g/mL}$ 、 $5.2 \mu\text{g/mL}$ 、 $10.4 \mu\text{g/mL}$ 、 $52 \mu\text{g/mL}$ 、 $104 \mu\text{g/mL}$ 、 $130 \mu\text{g/mL}$ 的标准系列液。配制好后，各取甲醛标准系列溶液 1 mL ，加入 2 mL 水，涡旋 2 min ，使混匀， 5000 r/min 离心 5 min ，精密量取上清液 1 mL 置于 10 mL 离心管中，加 2, 4-二硝基苯肼盐酸溶液 0.4 mL ，涡旋 1 min ，静置 2 min ，加磷酸缓冲液 0.4 mL ，加氢氧化钠溶液约 1.9 mL 调至中性，涡旋 10 s ，然后加 4 mL 三氯甲烷，涡旋 3 min ，离心（ 5000 r/min ） 5 min ，取三氯甲烷层溶液 1 mL 置于离心管中，氮吹吹干后加入 1 mL 甲醇，溶解，离心（ 5000 r/min ） 5 min ，取上清液作为待测液。

2.3 样本前处理：称取 0.2 g （精确到 0.0001 g ）的牙膏或化妆品样品，加乙腈水溶液定容至 2 mL ，涡旋 2 min ，使混匀， 5000 r/min 离心 5 min ，精密量取上清液 1 mL 置于 5 mL 离心管中，加水 2 mL ，涡旋 30 s ，必要时离心（ 5000 r/min ） 5 min ，精密量取上清液 1 mL 置于 10 mL 离心管中，加 2, 4-二硝基苯肼盐酸溶液 0.4 mL ，涡旋 1 min ，静置 2 min ，加磷酸缓冲液 0.4 mL ，加氢氧化钠溶液约 1.9 mL 调至中性，涡旋 10 s ，然后加 4 mL 三氯甲烷，涡旋 3 min ，离心（ 5000 r/min ） 5 min ，取三氯甲烷层溶液 1 mL 置于离心管中，氮吹吹干后加入 1 mL 甲醇，溶解，离心（ 5000 r/min ） 5 min ，取上清液作为样品待测溶液。

3. 柱后衍生

3.1 标准溶液的配制：准确量取甲醛标准品溶液适量于 10 mL 容量瓶中，用磷酸溶液稀释至刻度，摇匀，得到浓度为 $500 \mu\text{g/mL}$ 的储备液。

3.2 标准系列溶液的配制：分别量取一定量甲醛标准储备液配制成 $1.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $2.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $5.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $10 \mu\text{g/mL}$ 、 $20 \mu\text{g/mL}$ 、 $50 \mu\text{g/mL}$ 的甲醛标准系列溶液。



3.3 样本前处理：称取 0.2 g（精确到 0.0001g）的牙膏或化妆品样品于 10 mL 的具塞比色管中，用磷酸溶液定容至刻度。涡旋 1 min，5000 r/min 离心 5 min，上清液经 0.45 μ m 水相滤膜过滤（必要时上清液加 10 mL 二氯甲烷，振荡，静置分层，上清液经 0.45 μ m 水相滤膜过滤）。

三、色谱条件

1. 柱前衍生

1.1 色谱柱：Lotus C18 (4.6*250 mm, 5 μ m)

1.2 柱温：30 $^{\circ}$ C

1.3 进样体积：10 μ L

1.4 波长：355 nm

1.5 流动相 A：超纯水 流动相 B：甲醇

1.6 柱前衍生梯度表：

时间 (min)	泵 (mL/min)	A%	B%
0.0	1.0	90	10
12	1.0	10	90
15	1.0	90	10
20	1.0	90	10

2. 柱后衍生



2.1 色谱柱：Lotus AQ C18 (4.6*250 mm, 5 μ m)

2.2 柱温：30 $^{\circ}$ C

2.3 进样体积：10 μ L

2.4 波长：420 nm

2.5 流动相：0.2 %磷酸水溶液

2.6 流速：1.0 mL/min

四、实验结果

1. 标准溶液谱图

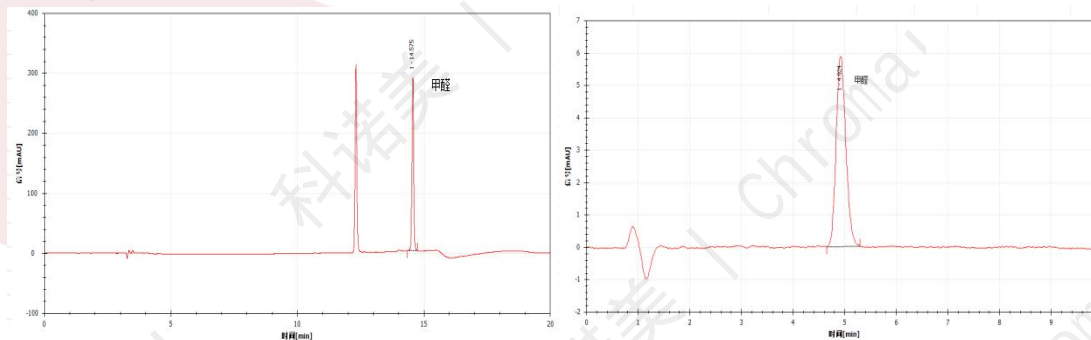


图 1 标准溶液色谱图（左图：柱前衍生；右图：柱后衍生）

2. 线性关系

按照标准溶液浓度由低到高依次进样，以不同浓度为横坐标，以每个浓度甲醛衍生物峰面积为纵坐标绘制标准曲线。甲醛衍生物在线性范围内，线性相关系数均大于 0.9999。

表 1 甲醛标准曲线结果表



方法	化合物	浓度范围 (μg/mL)	回归方程	相关系数
柱前衍生	甲醛	1.3~130.0	$Y=9.7928X+2.6003$	$r=0.9999$
柱后衍生	甲醛	1.0~20.0	$Y=54.753X-4.7544$	$r=0.9999$

3. 重复性

一浓度的标准溶液分别进样 6 次, 甲醛保留时间 RSD% 均小于 0.07%, 峰面积 RSD% 小于 0.98%。

表 2 甲醛重复性结果表

方法	化合物	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
柱前衍生	甲醛	0.03	0.98
柱后衍生	甲醛	0.07	0.80

4. 检出限、回收率

甲醛检出限和回收率结果见表 3, 在牙膏样品中添加一定浓度的甲醛标准溶液计算加标回收率, 加标回收率范围为 100.56 %~103.00 %。

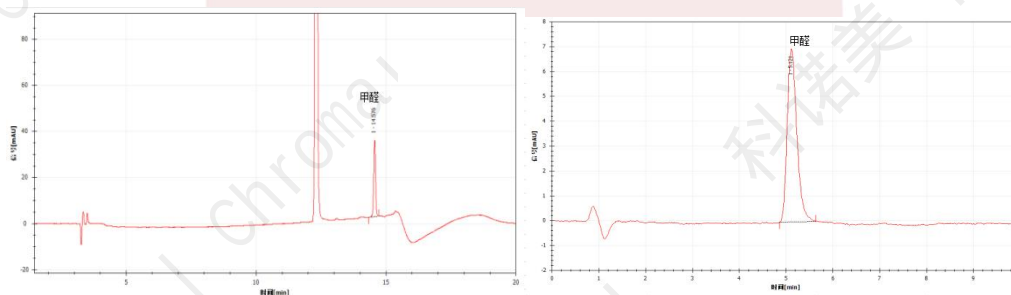


图 2 牙膏样品加标回收色谱图 (左图: 柱前衍生; 右图: 柱后衍生)



方法	样品类型	检出限(mg/kg)	回收率%
柱前衍生	牙膏	10	100.56
	化妆品水	10	101.79
柱后衍生	牙膏	30	103.00
	化妆品水	30	101.20

五、结论

本应用案例使用科诺美 Leaps 超高效液相色谱-紫外检测器, 柱前衍生和柱后衍生分别测定甲醛含量, 两种方法线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.9999。实际样品牙膏两种衍生方法的加标回收率均在 100.56 %~103.00 %之间, 化妆品水的回收率范围在 101.20 %~101.79 %之间。柱前衍生和柱后衍生的检出限分别为 10 mg/kg 和 30 mg/kg, 均符合《化妆品安全技术规范》要求。柱前衍生法由于衍生条件和衍生试剂的选择更优, 因此其检出限更低, 但由于需要人工进行衍生操作, 容易引入人为误差。柱后衍生法自动化程度更高, 检测结果更稳定。

