



电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中八种有害金属元素

刘少轻¹ 刘翠梅¹ 施燕支¹ 王英锋¹ 陈玉红²

(1 首都师范大学分析测试中心, 北京, 100037; 2 安捷伦科技有限公司, 北京, 100022)

摘 要 建立了电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 同时测定化妆品中砷、铅、汞、铬、铍、镉、锑、铊等八种有害金属元素的方法。根据化妆品种类的不同, 考察了不同的消解条件对上述元素的影响, 选择适当的样品前处理方法。方法检出限为 $0.03\text{--}6.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 加标回收率为 $91.2\%\text{--}110.8\%$ 。

关键词 ICP-MS, 化妆品, 有害金属元素。

化妆品是与人们密切相关的轻化工产品, 它以涂抹、喷洒或其它方法施于皮肤、毛发、指甲和口唇等人体表面, 以达到清洁、消除不良气味、护肤、美容和修饰的目的^[1]。近年来, 随着美容业的日益发达, 各国对化妆品的监管措施也逐步严格起来, 出台了各种相关条例对化妆品的卫生化学指标和禁用、限用物质作了严格规定, 因此, 对化妆品中有害成分的检验就显得尤为必要。

目前, 我国的化妆品检验强制性标准为《化妆品卫生标准》(GB7916—87), 该标准明确规定了化妆品中禁用、限用某些重金属元素及其化合物, 如砷 (As)、铅 (Pb)、汞 (Hg)、铬 (Cr)、铍 (Be)、镉 (Cd)、锑 (Sb)、铊 (Tl) 等, 其中汞的含量不得超过 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 砷含量不得超过 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 铅含量不得高于 $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。长期接触含以上元素的化妆品, 会对人体造成一定的伤害。例如, 汞可能引发神经衰弱、乏力、失眠、烦躁; 砷可能导致色素沉积、疼痛; 铅会引起便秘、贫血等症状; 铬为皮肤变态反应源, 可引发过敏性皮炎或湿疹, 病程长, 久而不愈。

对于化妆品中各元素的测定, 传统上往往采用单一的元素测定方法如分光光度法、原子吸收法等, 手续繁琐、分析周期长。近年来, 随着人们对化妆品安全的日益重视, 准确、快速、灵敏度高的多元素检测手段如 ICP-MS 法愈来愈受到青睐。此外, 化妆品种类繁多, 各类样品基体以及目标元素不同, 应选择适当的样品前处理方法, 才可保证分析数据的准确性。卫生部化妆品卫生规范第三部分卫生化学检验方法中推荐采用干法灰化、湿法消解和微波消解法。干法灰化、湿法消解为传统样品前处理方法, 微波消解法则是近些年来出现的一种崭新的、较有前途的前处理技术, 它结合了高压消解和微波快速加热两方面的性能。

本文在文献报道的基础上对方法进行了改进, 根据化妆品种类, 采用微波消解法处理样品, 电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 同时测定同一份消解液中的多元素, 外标法绘制工作曲线, 内标法校正基体效应。该方法不仅可以同时进行多种元素的测定, 而且灵敏度高、分析速度快、消耗样品量少、动态线性范围宽, 大大满足了法规的要求, 适用于各种种类的化妆品中有害金属元素的测定。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7500c 电感耦合等离子体质谱仪。雾化器: Babington 高盐雾化器; 雾化室: 石英双通道, Piltier 半导体控温于 $2\pm 0.1^\circ\text{C}$; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; Pt 样品锥, 采样锥孔径 1.0 mm , 截取锥孔径 0.4 mm 。

CEM MARS5 微波消解仪 (CEM, USA), 包括微波炉、聚四氟乙烯-四氟乙烯 (PTFE-TFE) 高压消解罐及固定装置。有可编程温度/压力—时间监控功能。可以在消解过程中监测压力和温度。

MilliQ 超纯水系统 (Millipore, Bedford MA)。

硝酸, 德国 Merck 公司, G.R.; 过氧化氢 (30%), 北京化学试剂研究所, 电子纯 (MOS); 氢氟酸 (40%), 北京化学试剂研究所, 电子纯 (MOS); 标准贮备液: $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液 (其中含砷、铅、铬、铍、镉、锑、铊), Agilent 公司, 标准溶液系列由标准贮备液逐级稀释配得, 介质为 5% Merck 级硝酸。汞标准贮备液, $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 国家标准物质研究中心, 标准溶液系列由标准贮备液逐级稀释配得, 介质为 5% Merck 级硝酸; 调谐溶液, $10\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 锂、钴、钇、铈、铊混合标准溶液 (2% 硝酸介质) (Agilent Part# 5184-3566); 在线内标溶液: $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Rh 与 Re 国家钢铁研究总院; 超纯水, 电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 由 MilliQ 超纯水系统制得, 用于配置标准溶液与样品溶液。

1.2 实验方法

称取 0.1—0.3g 样品, 精确至 0.0001g, 置于酸煮洗净的聚四氟乙烯-四氟乙烯 (PTFE-TFE) 高压消解罐中, 加入 5mL 浓硝酸 (必要时需加入少量氢氟酸)。加盖将消解罐置于电热板上预消化 (80℃) 30—40min, 再使其充分冷却。按预先设定好的消解程序加热消解。消解程序结束后, 冷却至常温后, 打开密闭消解罐, 样品消解液转移至干净的 50mL PET 塑料瓶, 以少量超纯水洗涤消解罐与盖子 3—4 次, 洗液合并至 PET 瓶中, 定重至 50.00g, 混匀。

随同样品进行空白试验。

1.3 ICP-MS 工作条件

ICP-MS 仪器的工作参数为仪器全自动调谐优化给出, 满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标。具体参数如下:

功率: 1200W; 冷却气流速: $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 辅助气流速: $1.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 载气流速: $1.10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 采样深度: 6.7 mm; 分析模式: 全定量; 氧化物: $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 0.6\%$; 双电荷: $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ < 3\%$; 内标加入方式: 在线内标加入, 以 ^{103}Rh 与 ^{185}Re 作为内标元素。待测元素同位素选择如下: ^9Be , ^{53}Cr , ^{75}As , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{202}Hg , ^{205}Tl , ^{208}Pb 。

2 结果与讨论

2.1 消解方法选择

目前, 化妆品常用的前处理方法主要有干法灰化、湿法消解以及微波消解法。其中, 干法灰化是用高温将化妆品灼烧, 除去有机成分, 再用酸复溶。该方法虽可使样品完全打开, 但易造成某些挥发性元素如汞、砷等的损失。湿法消解与微波消解法则均采用强酸消化处理样品, 本实验分别比较了此二种方式对各种不同基体的化妆品的消解效果, 发现二者的结果无显著性的差异。但前者耗时长, 空白高, 易引入污染, 汞存在一定程度的损失; 而后者耗时短, 空白低, 汞未损失。因此, 文中采用微波消解法进行样品处理。

此外, 由于化妆品中有机基体含量较高, 为防止消解过程中反应过于剧烈产生大量气体, 致使罐内压力过大造成爆膜甚至爆罐而损失样品, 应对样品进行预消化。

2.2 取样量的确定

化妆品以有机基质为主, 采用强酸进行消解时, 取样量过大会导致消解过于剧烈, 产生大量气体, 造成反应失控, 故实验中将取样量控制在 0.3g 以内。分别对市售的多种品牌的爽肤液、营养霜、保湿露、粉底液、面膜精华素、粉底、眼影等不同种类的化妆品进行了详细考察, 发现对于某些类型的化妆品, 因基体较为复杂, 在相同条件下, 取样量少时样品的消解质量则更佳一些。因而实验确定一般的膏类化妆品称样量约为 0.3g, 而眼影与粉底类约为 0.1g。

2.3 不同消解体系的比较

根据化妆品卫生规范, 微波消解多数采用硝酸或者硝酸-双氧水体系进行消解, 实验中亦发现多数样品采用硝酸或硝酸-双氧水体系即可完全溶解, 且二者的消解效果并无明显差异。但随化妆品种类甚至品牌的不同, 上述体系并不能满足所有样品的分析要求。例如, 对于某些粉底、眼影及霜类化妆品而言, 该体系并不能将所有目标元素有效地释放出来。原因在于上述化妆品中可能含有某些难溶的无机化合物, 单用硝酸或硝酸-双氧水体系, 溶液中存在一些沉淀物或悬浊物, 样品为不完全消解。

因此, 实验中尝试采用硝酸-氢氟酸体系对此类化妆品进行前处理, 并与硝酸体系的结果进行了比较。结果表明, 硝酸-氢氟酸体系可将目标元素更为完全地释放出来, 数据更为准确。

2.4 工作曲线与方法检出限

ICP-MS 具有着极宽的线性动态范围 (最高可高达 9 个数量级)^[2]。本实验根据各元素的含量范围, 测定浓度范围为 0—50ng·mL⁻¹ 的标准溶液系列, 各元素的相关系数均大于 0.999。

根据检出限的定义, 取 11 次平行测定试剂空白溶液的结果及 3 次平行测定一定浓度各元素标准溶液的结果, 按下式计算, 结果见表 1。

$$\text{检出限} (\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}) = [\delta / (S - B)] \times C \times D$$

式中, δ 为试剂空白平行测定 11 次的标准偏差; S 为各元素标准溶液的 CPS (counts per second, 信号强度单位); C 为各元素标准溶液的浓度 (采用 10ng·mL⁻¹ 测定); B 为试剂空白的 CPS; D 为稀释因子。

表 1 方法检出限 (单位: ng·g ⁻¹)								
元素	Be	Cr	As	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
检出限	1.2	0.2	6.0	1.4	0.03	3.6	0.2	0.03

2.5 回收率实验

以眼影样品打底, 添加适当浓度的混合标准溶液, 测定加标回收率, 结果均在 91.2%—110.8% 之间 (见表 2)。

2.6 实际样品分析

样品均为市售的不同品牌的眼影、粉底以及膏类化妆品。其中样品 1、2、3 为粉底, 4、5、6 为眼影, 7、8、9 为膏类样品, 分析结果见表 3。由表 3 可知, 上述样品中膏类化妆品中的有害金属元素含量均较低, 而眼影与粉底中的有害金属元素含量相对要高些, 但均符合国家规定的限量标准。

表 2 样品加标回收率

元素	Be	Cr	As	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
本底值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2.06	8.32	0.26	0.06	2.39	0.02	0.53	6.21
加标值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	4.00	10.00	10.00
测定值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	11.18	18.91	9.94	9.69	13.47	4.14	11.17	17.16
回收率 /%	91.2	105.9	96.8	96.3	110.8	104.1	106.4	109.5

表 3 实际样品分析 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9
Be	2.06	1.65	0.5547	4.54	3.18	2.06	N. D.	N. D.	N. D.
Cr	8.32	7.64	3.452	19.58	5.62	8.32	0.05	0.05	0.04
As	0.26	1.84	N. D.	0.86	0.61	0.03	N. D.	N. D.	N. D.
Cd	0.06	0.53	0.2796	0.25	0.94	0.06	N. D.	N. D.	N. D.
Sb	2.39	10.38	3.869	1.24	5.17	2.39	0.08	0.63	0.29
Hg	0.02	N. D.	0.2350	0.09	N. D.	0.02	N. D.	N. D.	N. D.
Tl	0.53	1.13	0.3666	1.40	1.60	0.53	N. D.	N. D.	N. D.
Pb	6.21	2.60	1.141	8.11	5.07	6.21	N. D.	N. D.	N. D.

3 结论

本实验采用微波消解对样品进行前处理，并选择适当的消解体系进行样品全消解，ICP-MS法测定样品中的砷、铅、汞、铬、铍、镉、锑、铊等八种有害金属元素。方法快速、准确，消耗样品量少，结果令人满意。

参 考 文 献

[1] 代春吉, 董文宾, 苗晓洁, 日用化学品科学. 2005 28 (10) : 31—33
[2] K E贾维斯, A L格雷, R S霍克著, 尹明, 李冰译, 电感耦合等离子体质谱手册. 北京: 原子能出版社: 1997