

doi:10. 3969/j. issn. 2095-1035. 2015. 02. 002

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定化妆品中 铍、铬、砷、镉、碲、钕、铊、铅

赵子剑 张伟建

(怀化学院, 湖南 怀化 418008)

摘 要 建立了化妆品中铍、铬、砷、镉、碲、钕、铊、铅 8 种有害元素的测定方法, 样品采用微波消解, 以钇、锂、铟、铋为测定的内标元素, 用电感耦合等离子体质谱法测定, 结果表明, 各元素和内标元素在一定浓度范围内的质量数比值均与浓度呈良好的线性关系, 线性方程的相关系数均大于 0. 999 8, 平均加标回收率为 95%~104%, 相对标准偏差(RSD)均小于 3%。方法灵敏度高, 准确, 可为化妆品中上述元素的限量检查提供参考。

关键词 电感耦合等离子体质谱法; 化妆品; 痕量元素; 微波消解法

中图分类号: O657. 63; TH843 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2015)02-0009-03

Determination of Be, Cr, As, Cd, Te, Nd, Tl and Pb in Cosmetics by ICP-MS

ZHAO Zijian, ZHANG Weijian

(Huaihua University, Huaihua, Hunan 418008, China)

Abstract A method for simultaneous determination of eight trace elements including Be, Cr, As, Cd, Te, Nd, Tl and Pb in cosmetics was established. The samples were first decomposed by microwave digestion and then determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with Y, Li, In and Bi as internal standard elements. The results indicated that a good linear relationship between the mass ratio of the measured and internal standard elements and concentration, and the correlation coefficients were larger than 0. 999 8. The recoveries were from 95% to 104%, and the relative standard deviations were less than 3%. The method has high sensitivity and good accuracy, and can give a reference for limit test of the above-mentioned elements in cosmetics.

Keywords ICP-MS; cosmetics; trace elements; microwave digestion

0 前言

化妆品能清除皮肤和毛发上的污垢、抵御风寒、紫外线辐射、延缓皮肤衰老, 具有清洁、消除不良气味、护肤、美容和修饰等优点, 已成为人们不可或缺

的日用品之一。某些重金属盐如氯化汞、碘化汞等因能干扰皮肤中黑色素的酶转化而被用作化妆品增白剂。因化妆品在使用过程中直接接触人体, 超过限量的重金属元素对人体有极大危害。各国政府对化妆品中重金属含量有着非常严格的规定。欧盟和

收稿日期: 2015-01-19 修回日期: 2015-03-04

基金项目: 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室项目(HHUU2014-73); 怀化学院新药研究所资助项目(HHUU2014-21)资助

作者简介: 赵子剑, 男, 教授, 主要从事药理学教学、科研工作。E-mail: zzj519519@126. com。

我国化妆品卫生标准(GB7916—2007)均把铬、砷、镉、钕、铅列为禁用元素。但除砷、铅外,我国尚没有化妆品中铬、镉、钕测定的国家标准方法。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是20世纪80年代发展起来的一种将ICP的高温电离特性与质谱仪灵敏快速扫描的优点相结合的新型元素和同位素分析技术。与传统无机分析技术相比,ICP-MS法具有快速、简便、线性范围宽(可达9个数量级,pg/L到mg/L)、检出限低、干扰小、灵敏度高、可同时测定多种元素等优点,已广泛应用于地质、医药、化妆品等诸多领域的痕量分析^[1-5]。实验建立了ICP-MS法同时测定化妆品中镉、钕、铊、铬、砷、碲、钕、铅8种元素含量的方法,使用微波消解制备供试品,内标法定量。该方法灵敏度高,准确,快速。可为企业生产和药检部门对上述元素的限量检查提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器

ICAP-QC型电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞世尔科技);MARS型微波消解仪(美国CBM公司);电子分析天平(型号:AEU-210,湘仪天平仪器设备有限公司);比色管(50 mL);移液枪(1 mL,5 mL)。

1.2 试剂与药品

钕、钕元素标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,批号:GBW08657、BW3134,中国计量科学研究院);铊、碲元素标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$,批号:GBW(E)080270、GBW(E)080271、GBW(E)080548,中国计量科学研究院);锂元素标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,批号:13C07-1,国家有色金属及电子材料分析测试中心);多元标准溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$,批号:13B01,国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(优级纯);过氧化氢(30%,优级纯);分析用水(超纯水,屈臣氏);A、B品牌护肤品(国家抽查样品)。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 工作参数

仪器工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

Table 1 ICP-MS Operating parameters

参数	数值	参数	数值
等离子气流流速	15.0 L/min	采样深度	8 mm
氩气流速	0.75 L/min	测点数	3
射频功率	800 W	分析时间	1 s
雾化室温度	0 $^{\circ}\text{C}$	重复次数	3

2.2 内标溶液的配制

用移液枪准确移取钕、锂、铊、碲标准溶液适量,置于100 mL容量瓶中,以硝酸(1%)定容至刻度,摇匀,制得浓度为20 $\mu\text{g/L}$ 的钕、锂、铊、碲混合内标溶液。

2.3 标准溶液的配制

用移液枪准确移取钕、钕、铊、铬、砷、碲、钕、铅标准溶液适量,以硝酸(1%)稀释定容,摇匀,制成10 $\mu\text{g/mL}$ 的钕、钕、铊、铬、砷、碲、钕、铅混合标准溶液;取上述混合标准溶液稀释,分别制成1, 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液。

2.4 供试品溶液的制备

称取各样品0.30~1.00 g(精确至0.000 1 g),置于微波消解仪的压力罐内,依表2加入消解试剂,浸泡30 min,以表3微波消解程序消解,消解程序完成后,将消化液移入50 mL比色管,用少量水多次洗涤内罐,洗液合并于比色管内,用水定容至刻度,混匀即得供试品溶液。

表2 不同基质化妆品的消解试剂

Table 2 Different substrates cosmetics digestion reagents of different substrates in cosmetics

类别	消解试剂	消解液
溶液	3 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2	澄清
膏霜	4 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2	澄清,有少许悬浮液
粉底	5 mL HNO_3 + 2 mL H_2O_2	澄清,有少许悬浮液

表3 微波消解程序

Table 3 Microwave digestion procedure

程序	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min
1	0~200	10~15
2	200	20

2.5 标准元素的线性关系

分别吸取0.1 $\mu\text{g/mL}$ 钕、钕、铊、铬、砷、碲、钕、铅的混合标准溶液0.50 mL;1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液0.25, 0.50 mL;10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液0.25, 0.50 mL于50 mL的容量瓶中,以硝酸(1%)定容至刻度,混匀,依表1仪器工作条件测定。以各元素的浓度为横坐标,各元素与相应内标元素的质量数比值为纵坐标进行线性回归,得回归方程及相关系数。结果见表4。

2.6 重复性实验

取B品牌的粉底0.50 g,按2.4项方法操作,平行制备供试品6份,测定,计算相对标准偏差RSD,结果见表5。

表 4 8 种元素线性回归方程及相关系数

Table 4 Linear equations and correlation coefficients of this method

元素	质量数	回归方程	相关系数
Be	9	$f(x) = 3\,132.247x + 76.667$	1.000
Cr	52	$f(x) = 17\,885.653x + 15\,953.626$	1.000
As	75	$f(x) = 2\,971.701x + 333.339$	1.000
Cd	114	$f(x) = 13\,197.583x + 22\,316.788$	1.000
Te	125	$f(x) = 119.289x + 40.000$	1.000
Nd	143	$f(x) = 9\,613.913x + 993.378$	1.000
Tl	205	$f(x) = 25\,718.286x + 133.335$	0.999
Pb	208	$f(x) = 34\,009.877x + 33\,291.570$	1.000

2.7 精密度实验

取上述线性关系测定的浓度为 0.005 μg/mL 的各元素标准溶液,按 2.1 项工作条件测定,计算各元素测定结果的相对标准偏差(RSD),结果见表 5。

2.8 加标回收实验

选取已知各元素含量的 A 品牌样品,加入一定浓度的金属元素标准溶液(加入元素量为测定获知各元素含量的 80%,100%,120%),按 2.4 项方法操作,制备供试品,测定,计算加标回收率,结果表 5。

表 5 各元素精密度、重复性、回收率结果

Table 5 Precision, reproducibility and recovery

tests of the method			(n=6)
元素	RSD/%	重复性/%	回收率/%
⁹ Be	0.81	2.81	95.62
⁵² Cr	0.62	1.42	102.45
⁷⁵ As	0.75	0.96	101.27
¹¹⁴ Cd	0.43	2.15	98.43
¹²⁵ Te	0.79	0.88	103.51
¹⁴³ Nd	1.5	1.23	102.66
²⁰⁵ Tl	1.1	1.05	102.97
²⁰⁸ Pb	1.8	1.08	99.66

2.9 样品测定

取 A、B 两个品牌化妆品的粉底和膏霜若干批,按上述工作条件测定,计算两个品牌粉底和膏霜中 8 种金属元素的含量,结果见表 6。

3 结语

我国化妆品标准规定,化妆品中铍、铈、铬元素的限量为 0.1 mg/kg,镉、碲、砷、钨、铅元素的限量为 0.5 mg/kg^[6]。测定结果表明,B 品牌化妆品中镉、碲、铈等元素的含量未检出,铍、砷、钨、铅 4 种元素的含量在规定的限量以下。而 A 品牌化妆品中各种元素都有检出,除铬外,各种元素含量都在限量以下。A 品牌和 B 品牌化妆品中铬元素的含量都超出了规定的限量值,虽然三价的铬元素对人体不产生毒害作用,但铬元素进入人体后被清除的速度

表 6 样品中 8 种元素测定结果

Table 6 Analytical results of 8 elements in cosmetics samples /(mg·kg⁻¹)

元素	含量					
	A 品牌			B 品牌		
	粉底	膏霜	平均值	粉底	膏霜	平均值
⁹ Be	Q 037 2	Q 039 5	Q 038	Q 007 47	Q 007 12	Q 007 3
⁵² Cr	Q 456	Q 430	Q 44	Q 549	Q 435	Q 49
⁷⁵ As	Q 077 8	Q 076 4	Q 077	Q 323	Q 297	Q 31
¹¹⁴ Cd	Q 010 1	Q 008 13	Q 009 12	-	-	
¹²⁵ Te	Q 007 94	Q 008 32	Q 008 1	-	-	
¹⁴³ Nd	Q 161	Q 152	Q 16	Q 000 69	Q 001 10	Q 000 90
²⁰⁵ Tl	Q 0101	Q 008 88	Q 009 5	-	-	
²⁰⁸ Pb	Q 208	Q 193	Q 20	Q 017 9	Q 018 0	Q 018

慢,其会存积于人体组织中。而六价铬有强氧化作用,且能透过细胞膜,可对肝、肾、肺和内分泌腺造成损害,化妆品中铬元素的超标有可能对人体产生损害^[7]。为保证使用人群的健康,化妆品中铬元素超标问题应引起相关部门的重视。

本实验建立了采用硝酸-双氧水体系微波消化化妆品,ICP-MS 测定化妆品中 8 种有害元素的方法。方法精密度、加标回收率、重复性良好,能快速、准确地测定出化妆品中铍、镉、铈、铬、砷、碲、钨、铅含量。该法测定化妆品中有害元素既具有操作简单、快速,结果可靠的特点,又克服了常规消解制样方法带来的污染影响,符合绿色环保要求。可为企业生产和药检部门监控市售化妆品的质量提供参考。

参考文献

[1] María Palomo, Ana M. Gutiérrez, Yolanda Madrid, et al. Se metallomics during lactic fermentation of Se-enriched yogurt[J]. Food Chemistry, 2014, 164, 371-379.

[2] 冯先进,屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2011, 1(1): 46-52.

[3] 陈阳,金薇,杨永健. 电感耦合等离子体质谱法测定培菲康胶囊中 4 种有害元素[J]. 药物分析杂志(Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis), 2014, 34(1): 136-139.

[4] 李金英,石磊,鲁盛会,郭冬发. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)及其联用技术研究进展[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2012, 2(2): 1-5.

[5] 吴祖军,梁书怀,蒙华毅,廖艳华. 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定膨化食品中的铝[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2014, 4(4): 7-10.

[6] 于晓瑾,穆同娜. 国内外化妆品禁限用物质检测方法相关法规和标准综述[J]. 日用化学工业(China Surfactant Detergent Cosmetics), 2013, 43(6): 463-468.

[7] 姜红. 化妆品中的不安全因素[J]. 安全(Safety), 2007(4): 53-54.