

化妆品中有害元素检测前处理技术进展

秋月芙蓉 (1jhc1q)

2013年5月25日

提要

- 化妆品定义和分类
- 化妆品原料组成
- 化妆品中有害元素相关标准和规范
- 化妆品中重金属检测前处理
- 化妆品中重金属检测仪器分析法
- 化妆品中铬元素的形态分析



化妆品的定义

- 我国化妆品的定义

(GB 5296.3-2008) :

以涂抹、洒、喷或其他类似方式，施于人体表

面任何部位（皮肤、毛发、指甲、口唇等）

以达到清洁、芳香、改变外观、修正人体气味、保养、保持良好状态目的的产品。



化妆品的分类

- 目前国际上对化妆品无统一的分类，各国的分类也各有不同。通常有按原料、产品生产工艺和配方特点、产品剂型、使用目的和使用部位，以及消费者年龄、性别等分类的。
- **GB/T 18670-2002《化妆品分类》**：化妆品可分为清洁类化妆品、护理类化妆品及美容/修饰类化妆品。



化妆品原料组成—基质原料

- 油质原料：油脂、蜡类、烃类、合成油脂原料。
- 粉质原料
 - 1 无机粉质原料：滑石粉、高龄土、钛白粉.....
 - 2 有机粉质原料：硬脂酸锌、硬脂酸镁.....
 - 3 其他粉质原料：尿素甲醛泡沫、微结晶纤维素.....
- 胶质原料
- 表面活性剂



化妆品原料组成—辅助原料

- 溶剂原料
- 香料和香精
- 化妆品用色素
- 防腐剂和抗氧化剂
- 酸性、碱性原料
- 其他原料



化妆品中有害元素相关标准和规范

化妆品中与重金属相关的标准分析方法			
序号	标准类别	标准号	名称
1	行标	QB/T 1864-1993	电位溶出法测定化妆品中铅
2	国标	GB/T 1917.1-1987	化妆品卫生化学标准检验方法 汞
3	国标	GB/T 1917.2-1987	化妆品卫生化学标准检验方法 砷
4	国标	GB/T 1917.3-1987	化妆品卫生化学标准检验方法 铅
5	行标	SN/T 1478-2004	化妆品中二氧化钛的测定 (ICP-AES)
6	卫生规范	化妆品卫生规范2007	卫生化学检验方法 汞
7	卫生规范	化妆品卫生规范2007	卫生化学检验方法 砷
8	卫生规范	化妆品卫生规范2007	卫生化学检验方法 铅
9	卫生规范	化妆品卫生规范2007	卫生化学检验方法 镉
10	卫生规范	化妆品卫生规范2007	卫生化学检验方法 总硒
11	卫生规范	化妆品卫生规范2007	卫生化学检验方法 硼酸和硼酸盐
12	卫生规范	化妆品卫生规范2007	卫生化学检验方法 二硫化硒
13	行标	SN/T 2228-2009	进出口化妆品中 铍、镉、铊、铬、砷、碲、钽、铅的 检测方法 电感耦合等离子体质谱法
14	行标	SN/T 2484-2010	精油中砷、钡、铋、镉、铬、汞、铅、镭 含量的测定方法 电感耦合等离子体质谱法
15	欧盟	93/73/EEC	颜料中可溶性钡、锶盐、色淀的测定
16	欧盟	93/73/EEC	非气溶胶类止汗产品中锆、铝和氯的测定

化妆品中有毒物质限量

4.3.2 化妆品中有毒物质不得超过表 1 中规定的限量。

表 1 化妆品中有毒物质限量

常见污染物	限量 (mg/kg)	备注
汞	1	含有机汞防腐剂的眼部化妆品除外
铅	40	
砷	10	
甲醇	2000	



化妆品产品的取样

- 化妆品产品的取样过程应尽可能顾及样品的代表性和均匀性，以便分析结果能正确反映化妆品的质量。
- **液体样品：**主要是指油溶液、醇溶液、水溶液组成的化妆水、润肤液等。打开前应剧烈振摇容器，取出待分析样品后封闭容器。



化妆品产品的取样

- **半流体样品：**主要是指霜、蜜、凝胶类产品。细颈容器内的样品取样时，应弃去至少1cm 最初移出样品，

挤出所需样品量，立刻封闭容器。广口容器内的样品取样时，应刮弃表面层，取出所需样品后立刻封闭容器。



化妆品产品的取样

- **固体样品：**主要是指粉蜜、粉饼、口红等。其中，粉蜜类样品在打开前应猛烈地振摇，移取测试部分。



粉饼和口红类样品应刮弃表面层后取样。

- **其它剂型样品**可根据取样原则采用适当的方法进行取样。



化妆品中重金属检测前处理

- 化妆品中重金属元素测定常用的样品前处理方法主要有：湿式消解、干法灰化和微波消解三大类。



前处理——湿法消解

- 适宜元素：汞、砷、铅等等
- 常用消化试剂： $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-H}_2\text{SO}_4$
- 常用设备：电热板、石墨消解仪
- 特点：速度慢，消化试剂用量大，批量大
- 一般要求：称量加酸后过夜冷消解，次日再加热消化。



前处理——湿法消解

- $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消化：准确称取混匀试样1.00g，置于50ml石墨消解管中。随同试样做试剂空白。样品如含有乙醇等有机溶剂，先在水浴或电热板上低温挥发（不得干涸）。加入硝酸10ml消化，待样液近干时，滴加30% H_2O_2 0.5~1ml，消解至样液澄明。
- 油脂类和膏粉类等干性物质，如唇膏、睫毛膏、眉笔、胭脂、唇线笔、粉饼、眼影、爽身粉、痱子粉等， $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 能达到完全消解。



前处理——干法灰化

- 适宜元素：砷、铅等
- 常用消化试剂：氧化镁、硝酸镁、 HNO_3 、 HCl
- 常用设备：马福炉、电热板
- 特点：速度慢，消化试剂用量小，批量小
- 由于灰化时间较长，需要控制好工作时间，以免马福炉过夜



前处理——干法灰化

- 准确称取混匀试样约1.00g，置于50ml 坩埚中，同时作试剂空白。加入氧化镁1g，硝酸镁溶液2ml，充分搅拌均匀，在水浴上蒸干水分后微火炭化至不冒烟。
- 移入马福炉，在550℃下灰化4h~6h。取出，向灰分中加少许水使润湿，然后用盐酸（1+1）20ml分数次溶解灰分，加水定容至50ml，待测。



前处理——微波消解

- 适宜元素：汞、砷、铅等等
- 常用消化试剂： $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 等
- 常用设备：微波炉、赶酸设备
- 特点：速度快，消化试剂用量小
- 含有乙醇等挥发性原料的样品需低温赶去挥发性物后，方能用于微波消解。
- 压力罐消解等同于微波消解



前处理——微波消解

- 准确称取混匀试样约0.5~1g 于聚四氟乙烯罐内，含乙醇等挥发性原料的化妆品如香水、摩丝、沐浴液、染发剂、精华素、刮胡水、面膜等，先放入温度可调的100°C 恒温电加热器或水浴上挥发（不得蒸干）。
- 油脂类和膏粉类等干性物质，取样后先加0.5~1.0ml水润湿摇匀，再加入消化酸。



前处理——微波消解

- 基于不同基质样品消解的难易程度，分别加入硝酸 2~6ml 和 30% H_2O_2 1~2ml，将消解罐晃动几次，使样品充分浸没，置微波炉中消解。



前处理——微波消解

- $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 微波消解：对于不同基质的化妆品出现不同程度的沉淀，基于沉淀物中不含目标元素，可取上清液上机测定。

表 A.1 不同基质化妆品消解试剂

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, 有悬浮液和少许沉淀
粉底	5 mL HNO_3 , 2 mL H_2O_2	澄清, 有少许悬浮液和沉淀



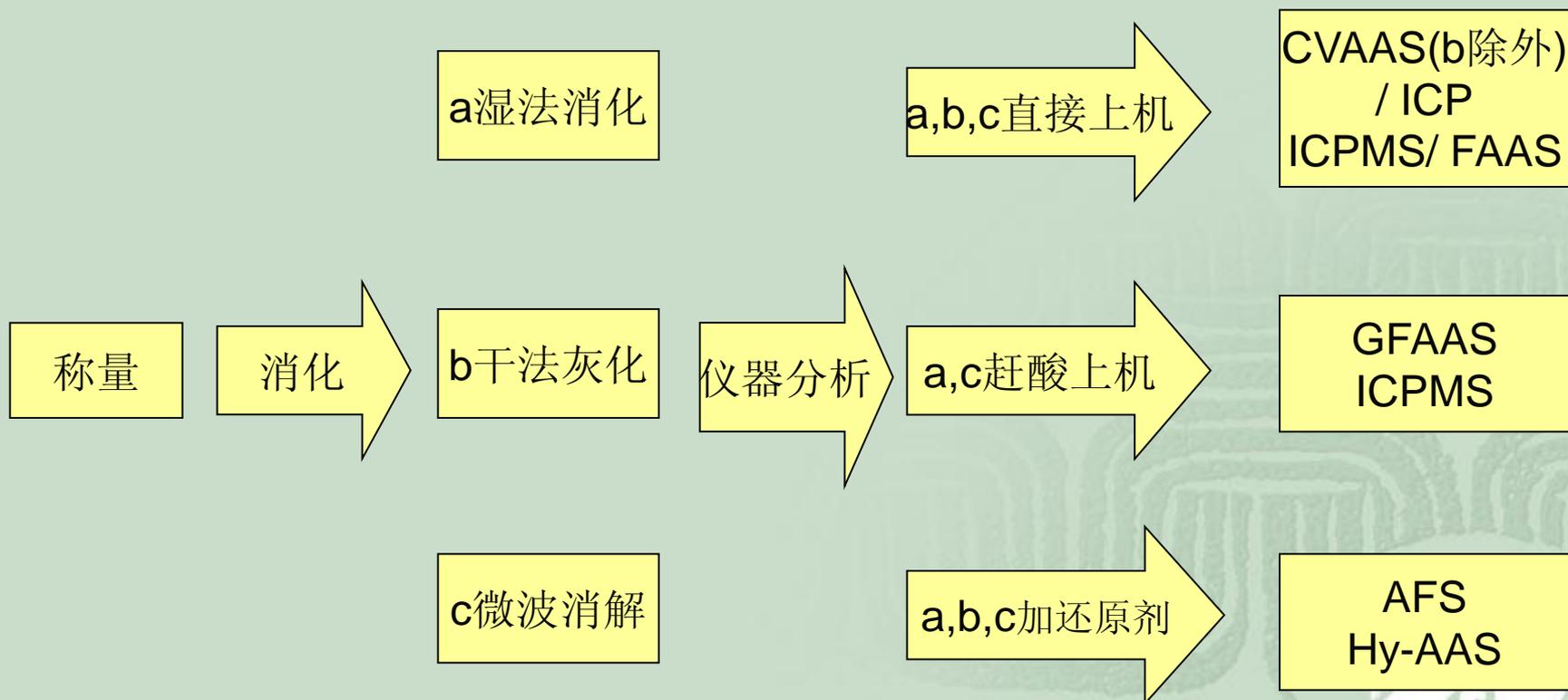
三类样品前处理优缺点

三类样品前处理优缺点

	湿式消解	干法灰化	微波消解
样品适用范围	宽	较宽	宽
消化速度	慢	慢	快
操作要求	繁琐	繁琐	简便
试剂用量	多	较少	少



化妆品中原子光谱检测流程



化妆品中有害元素仪器分析法

化妆品中重金属及元素标准分析法

元素	冷原子吸收	原子荧光	火焰原子吸收	氢化物原子吸收	分光光度法	电位溶出法	离子色谱
汞	◆	◆					
砷		◆		◆	◆		
铅			◆		◆	◆	
镉			◆				◆
总砷		◆					
硼酸和硼酸盐					◆		
二硫化砷		◆					
镉			◆			◆	



化妆品中有害元素仪器分析法

化妆品中重金属及元素分析法										
元素	冷原子吸收	原子荧光	火焰原子吸收	氢化物原子吸收	分光光度法	电位溶出法	离子色谱	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
汞	◆	◆								◇
砷		◆		◆	◆				◇	◇
铅			◆		◆	◆			◇	◇
镉			◆				◆		◇	◇
总硒		◆							◇	◇
硼酸和硼酸盐					◆				◇	◇
二硫化硒		◆							◇	◇
镉			◆			◆		◇	◇	◇
铈		◇								◇
钡									◇	
铝									◇	
锆									◇	



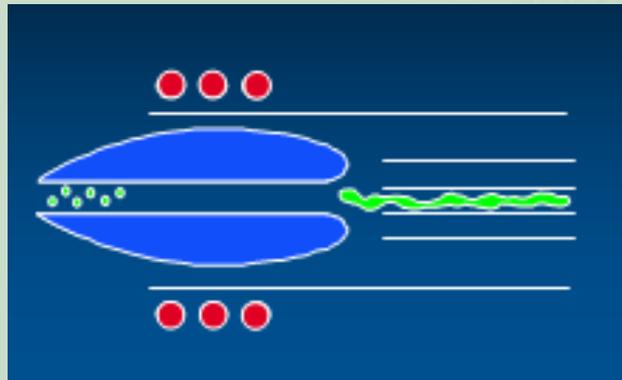
ICP法应用于化妆品的测定

- 由于化妆品中锶、钡、硒、硼酸和硼酸盐、铝、锆的限量高，应用**ICP-AES**检测满足要求。
- 注意点：
 - 1、完全消化
 - 2、基体匹配
 - 3、溶质比



ICPMS法应用于化妆品的测定

- 化妆品中镉、锑的限量低，宜用ICP-MS同时测定，满足分析要求。
- 注意点
 - 1、完全消化
 - 2、内标法
 - 3、溶质比



化妆品中铬元素的形态分析进展

- 铬化合物的常见价态有三价和六价，三价铬是生物体所必须的微量元素之一，铬对人体的危害主要是六价铬化合物所致。
- 化妆品卫生标准（**GB7916-2007**）中规定允许使用含微量的氢氧化铬绿和氧化铬绿作为着色剂，但不可用于口腔及唇部化妆品，以防止过多的铬进入人体内。



HPLC-ICP/MS联用技术检测化妆品中Cr(III)和Cr(VI)的方法



铬元素的形态分析前处理

- 称取0.5g样品于50ml塑料比色管，加入10ml提取液(20mm EDTA 10ml+0.2ml甲醇)置于恒温摇床，于210 rpm/min，25~30 °C振动0.5h；
- 再在水浴60°C恒温1.5 h，然后加热煮沸，保持1min；最后在高速离心机上，于10000 rpm/min，25~30°C离心10~15 min，取上清液过0.45 μm膜。



HPLC-ICP/MS联用图片



ICP-MS仪器工作参数

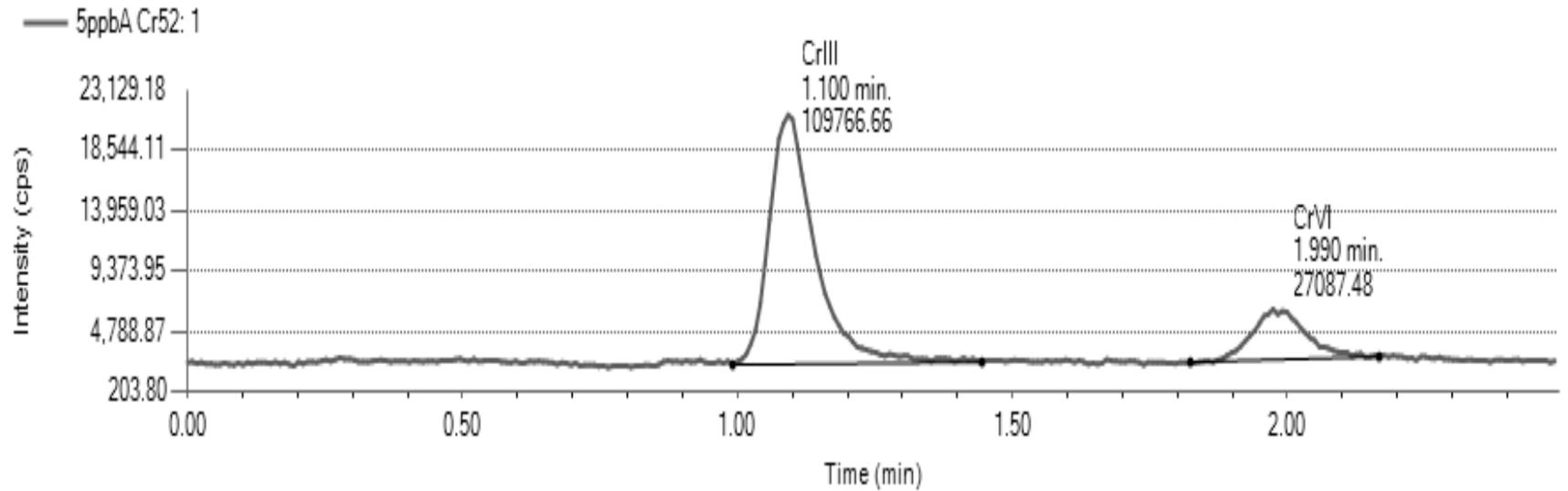
仪器	ELAN DRC e
雾化器	PFA同心雾化器
雾室	PC3半导体制冷旋流雾室
射频功率	1450 瓦
反应气(O ₂)流量	0.55ml/min
质量通带带宽(RPq)	0.5
分析物	Cr ⁺ (m/z 52)
分析时间	3 min



HPLC仪器工作参数

色谱配置	PerkinElmer 200型四元泵, 柱温箱, 自动进样器
色谱柱	PE C8 3X3mm
流动相	5% v/v methanol, 2mm TBAOH+0.5mm EDTA(2K-salt)
柱温	20°
Separation Scheme	Isocratic
pH 校准	6.9 (稀 HNO ₃ , NH ₄ OH)
流速	1.5 ml/min
进样量	80 ul

化妆品中Cr(III)和Cr(VI)色谱图



谢谢

 *Merci*

