

超声波辅助浸提-冷原子吸收光谱法 测定化妆品中的汞

吴庆晖^① 黄伯熹^a 张志军 荀 合 刘 军 黄璇莹

(中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室 广州市先烈中路 100 号 510070)

^a(广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心 广州市花城大道 66 号 510623)

摘 要 建立了超声波辅助浸提-冷原子吸收光谱法测定化妆品中汞的方法, 对样品前处理方法、样品取样量、盐酸羟胺、正辛醇及其他共存金属离子等影响因素进行了研究。该方法汞的检出限为 0.012 μg, 加标回收率为 87.5%—98.3%, 该方法与国标方法对照, 缩短了样品前处理时间且结果无显著性差异, 为化妆品中汞的检测与质量控制提供了一种快速、准确的分析方法。

关键词 超声波; 浸提; 汞; 冷原子吸收光谱法; 化妆品

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)06-3222-05

1 引言

化妆品(Cosmetics)是以涂抹、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^[1]。

汞是一种可以在生物体内蓄积的重金属元素, 无机汞和有机汞均能在生物体内积累, 通过生物富集作用经食物链进入人体。汞对人体具有高毒性, 长期摄入会对人体的神经系统、肾、肝脏等产生不可逆的损害^[2], 一般认为化妆品中的汞是通过皮肤吸收进入人体^[3,4]。汞在化妆品中属于限制使用的成分之一, 我国现行的化妆品卫生标准^[5]和化妆品卫生规范^[6]严格限制化妆品中汞含量不得超过 1 mg/kg。通常化妆品的生产原料中并不会含有超过限制使用标准的汞成分。但是由于汞具有快速美白增白的作用, 一般在化妆品中违法添加的是白降汞(氯化氨基汞)和升汞(氯化汞)^[7]。汞可以在短时间内使皮肤美白的原因是由于汞离子置换酪氨酸酶的阴离子使该酶失去活性, 而酪氨酸酶是黑色素代谢中目前惟一已知的酶, 酪氨酸酶活性被抑制, 黑色素细胞产生黑色素的能力就相应降低, 所以达到了快速美白祛斑的效果。但若长期使用则效果相反, 汞离子与巯基结合后, 可以解除酪氨酸酶的抑制, 酪氨酸酶活性增加, 从而产生的黑色素会更多。

目前对化妆品中痕量汞的测定方法主要有分光光度法^[8]、原子荧光光谱法(AFS)^[9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10]、冷原子吸收光谱法(CVAAS)^[11]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)^[12,13]、氢化物发生-原子吸收光谱法(HG-AAS)^[14]、冷原子荧光光谱法(CVAFS)^[15]。本文建立一种以超声波辅助浸提-冷原子吸收光谱法快速测定化妆品中汞的方法, 其具有操作简便快捷、干扰少、灵敏度高以及精密度好和检出限低等优点, 易于推广应用。

① 联系人, 电话: (020) 37656885-265; E-mail: scutgz@163.com

作者简介: 吴庆晖(1975—), 男, 广东省汕头市人, 工程师, 硕士, 主要从事食品及中药光谱分析研究工作。

收稿日期: 2011-02-01; 接受日期: 2011-03-03

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

F 732-V 智能型测汞仪(上海华光仪器仪表厂); KQ-600KDE 式高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); BS 110S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

10% 氯化亚锡溶液: 称取 10g 氯化亚锡(AR) 于 200mL 烧杯中, 加入 10mL 浓盐酸(GR), 搅拌溶解后(必要时加热溶解), 用水稀释至 100mL, 摇匀待用。

盐酸羟胺溶液(120g/L): 取盐酸羟胺(AR) 12.0g 和氯化钠(AR) 12.0g 溶于 100mL 水中, 搅拌溶解。

Hg 标准储备液(GSB G 62069-90, 1000 μ g/mL, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。硝酸(GR); 硫酸(GR); 五氧化二钒(AR)。实验用水为去离子水。所有实验器具用前均以(1+1)HNO₃ 浸泡 24h 并以去离子水洗净烘干备用。

所有化妆品样品均为送检样品。

2.2 实验方法

用超声波辅助浸提法对非蜡质样品进行预处理: 取约 0.25g 样品(精确到 0.0001g)(若样品含汞量高时可适量少取), 均匀涂覆于 50mL 比色管底部以保证酸能浸过样品, 加入五氧化二钒 50mg, 加入 3mL 硝酸, 1mL 硫酸, 于比色管管口放一小玻璃漏斗, 静置过夜。置于已预热并恒温(80℃) 数控超声波清洗器(40kHz、600W) 的水浴中, 对样品进行充分超声波浸提, 经过 60min 后, 取下漏斗, 继续进行超声水浴 5min, 以驱赶二氧化氮。原因是氮氧化物会对波长 253.7nm 的汞吸收线有吸收, 造成正干扰。然后取出冷却至室温, 加入正辛醇 1 滴, 用去离子水定容至 25mL, 摇匀, 按仪器说明书调整好测汞仪, 转移 10mL 浸提液至汞蒸气发生瓶中, 加入氯化亚锡溶液 1 mL, 迅速塞紧瓶塞, 上机测定。同时做样品空白溶液。

若样品中含有碳酸盐类或者表面活性剂类物质, 应先加入 1—2 滴正辛醇作为消泡剂, 并且在加酸时应缓慢加入, 以防止产生的二氧化碳或者表面活性剂发泡把样品冲出比色管, 造成损失。若样品含有乙醇等有机溶剂, 应先在水浴或电热板(80℃) 上低温蒸发(不得干涸)。

3 结果与讨论

3.1 校准曲线、方法检出限和重复性实验

用 5% HNO₃ 溶液把汞标准储备液逐级稀释至 0, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00ng/mL 的标准系列工作溶液。上机测定系列标准溶液, 得到线性回归方程: $I = 0.0006 + 0.0168C$, 相关系数为 0.9994。

对样品空白溶液连续测定 11 次, 方法检出限(3s/k) 为 0.012 μ g, 定量下限为 0.040 μ g。若取 0.25g 样品测定, 检出浓度为 0.048mg/kg, 最低定量浓度为 0.16mg/kg。平行处理 5 份活化更新护颈霜 A 的样品, 上机测定, 计算得出样品中汞的平均含量为 5.4mg/kg, 相对标准偏差为 4.93%。

3.2 加标回收实验

准确称取 5 份活化更新护颈霜 A 样品, 各 0.25g, 定量加入汞标液, 按 2.2 项下方法进行样品前处理, 上机测定, 汞的回收率为 87.5%—98.3%, 测定结果见表 1。

3.3 两种前处理方法的对比试验

分别用超声波辅助浸提方法和传统浸提方法^[6] 对不同化妆品样品进行前处理, 用冷原子吸收光谱法进行汞含量的测定, 结果见表 2。数据经配对设计 t 检验, 两种前处理方法的测定结果无显著

性差异($P>0.05$)。

表 1 加标回收试验结果 (n= 5)

样品测定值(mg/kg)	标准加入量(mg/kg)	加标样品测定值(mg/kg)	回收率(%)
5.4	2.0	7.3	95.0
5.4	4.0	9.0	90.0
5.4	6.0	11.3	98.3
5.4	8.0	12.4	87.5
5.4	10.0	14.3	89.0

表 2 两种前处理方法测得的汞含量对比

样品名称	汞含量(mg/kg)		相对标准偏差 (RSD, %)
	超声波辅助浸提法	传统浸提法	
活化更新护颈霜 A	5.4	5.2	2.7
活化更新护颈霜 B	20	22	6.4
化妆品①	62	67	5.3
化妆品②	52	49	4.3
白灵草加强嫩白霜	3.3×10^4	3.6×10^4	5.9
美白护肤霜	4.3×10^4	4.6×10^4	4.6

3.4 样品分析

按 2.2 实验方法对以下化妆品样品进行平行样测试, 分别计算出汞的平均含量见表 3。检测结果表明部分化妆品存在汞超标情况。

表 3 样品分析结果 (n= 2)

样品名称	汞含量(mg/kg)	样品名称	汞含量(mg/kg)
雅姿沐浴乳	< 0.05	舒适仕剃须啫喱	< 0.05
雅姿润肤霜	< 0.05	优诗曼婴儿洗发沐浴露	< 0.05
雅姿磨砂膏	< 0.05	帝宁男士古龙水沐浴露	< 0.05
活化更新护颈霜 A	5.4	护肤品(1)	0.12
活化更新护颈霜 B	20	护肤品(2)	7.6×10^2
多效美白祛斑精华霜	< 0.05	护肤品(3)	0.64
白灵草加强嫩白霜	3.3×10^4	护肤品(4)	2.8×10^4
西珂琳娜玫瑰全效菁华眼霜	< 0.05	化妆品①	62
西珂琳娜玫瑰美白抗衰菁华霜	< 0.05	化妆品②	52
雅姿滋养夜间护肤乳液	< 0.05	化妆品③	2.4×10^3
雅姿滋养夜间活肤乳霜	< 0.05	化妆品(艾妃)	2.7×10^4
雅姿滋养日间防护乳霜	< 0.05	化妆品男用面膜(1)号	85
美白护肤霜	4.3×10^4	化妆品男用面膜(2)号	1.3×10^2
Lipid(膏)	8.3×10^3	化妆品男用面膜(3)号	< 0.05
汉方育发精华素	< 0.05	慧纳矿物泥美白面膜	< 0.05
海伦美肤精华露	< 0.05	XSKN 氟离子眼贴膜	< 0.05
高露洁洁齿液	< 0.05	雅姿玑因 14 活颜眼膜	< 0.05
晶莹粉底液	< 0.05	慧纳一洗黑固发露	< 0.05
雅姿紧致淡纹精华液	< 0.05	染发剂	< 0.05
慧纳美白软化精化液	< 0.05	YiQi	2.9×10^4
植物美白凝露	< 0.05	丝感晶莹两用粉饼-象牙	< 0.05
美国达莲娜精油	< 0.05	丝感晶莹两用粉饼-绯红	< 0.05

3.5 样品前处理方法的选择

化妆品中汞的样品前处理可用湿式回流消解法、湿式催化消解法、浸提法、微波消解法^[6]。一般常用的方法是湿式催化消解法和湿式回流消解法, 这两种方法均需时较长。微波消解法^[10,11]虽然可以把样品消解完全, 但仪器较贵, 受条件限制, 不适用于大批量样品的检测。本方法利用超声波辅

助水浴浸提, 提高了样品前处理效率, 缩短了试验时间。超声波浸提技术主要是利用超声波的空化作用及所产生的机械振动、乳化、扩散、击碎等次级效应使溶剂更快地进入样品内部^[16], 空化现象^[17]时产生的微小气泡增加了两相间(样品与酸)的接触面积, 气泡的产生和破碎非常迅速, 导致高频振荡, 加速了分子间的碰撞与摩擦, 同时会产生局部的高温高压, 使相对时间内浸提液温度上升较快, 超声波持续作用于物料产生的热效应使热动力扩散系数增大, 也加速酸(硫酸、硝酸)与样品的接触与反应, 十分有利于待测成分的消解、浸出, 使样品消解完全。此外, 本方法与传统浸提法相比, 还加入了五氧化二钒作为样品消解反应的催化剂, 缩短了样品前处理时间。该方法与传统浸提法相比具有提取时间短, 温度低, 汞不易损失, 浸提效率高的特点。

3.6 样品取样量影响

超声波在传播过程中遇到不同声阻抗的介质时, 将产生散乱反射(即散射), 发生散射衰减, 由于样品与酸不是一均匀整体, 所以到达样品内部的超声能量会有一定程度的衰减, 影响浸提效果。当样品取样量大时, 则涂覆的厚度大, 到达样品内部的超声能量衰减也就越大, 提取效果变差。因此, 在满足分析要求的情况下, 样品取样量越少, 超声波浸提效率越高, 为满足样品代表性, 最少取样量应不少于 0.10g。

3.7 盐酸羟胺的影响

传统的浸提法在浸提完成后还需要加入盐酸羟胺溶液 1.0mL, 然后放置 15—20min, 以分解浸提液中剩余的氧化剂, 否则由于溶液中氧化剂的氧化能力比汞离子强, 当加入 SnCl_2 后将首先和氧化剂反应, 消耗了部分 SnCl_2 , 可能会影响汞的还原, 使测定结果偏低。此外, 由于盐酸羟胺中含有 Cl^- , 与氧化剂反应后可能会产生 Cl_2 , 同样会对波长 253.7nm 的汞吸收线有吸收, 造成正干扰。所以盐酸羟胺的加入量要比较适合。本方法与传统浸提法相比取样量减少, 所以消解用的硝酸量也减少。而且由于比色管和小漏斗的回流作用, 减少了硝酸的直接蒸发, 提高了硝酸的使用效率, 这两个因素使硝酸的使用量减少, 降低了最终残留在浸提液中的硝酸浓度, 使仅仅加入 SnCl_2 就可以足够还原氧化剂和汞离子。通过实验表明, 在样品前处理后不加入盐酸羟胺溶液的方法与加入盐酸羟胺溶液的方法在灵敏度与准确度上无明显差别, 均能满足分析的要求。故本文选择不加盐酸羟胺, 这样节约了试剂和操作时间。

3.8 正辛醇的影响

正辛醇是作为消泡剂使用, 它可以减小溶液的表面张力, 使气泡无法形成和稳定, 从而防止气泡产生。实验表明, 样品浸提液中仅加 1 滴正辛醇, 然后摇匀即可消除反应瓶中气泡的产生。若正辛醇的量加得过多, 溶液会产生有机相与无机相分层现象, 影响测定结果。因此, 正辛醇消泡剂的用量要适宜, 一般 1—2 滴即可。

3.9 共存金属离子的影响

文献[18]指出金、钡、铂、硒等对汞的测定有一定干扰。在化妆品中使用的无机粉质原料一般有: 滑石粉、高岭土、膨润土、碳酸钙、碳酸镁、钛白粉、硅藻土等。有机粉质原料有硬脂酸锌、硬脂酸镁、聚乙烯粉、纤维素微珠、聚苯乙烯粉等。此外还有油质原料、水溶性高分子化合物的胶质原料、表面活性剂、溶剂原料、香精香料、染料、颜料以及防腐剂、抗氧化剂等。化妆品中共存的金属离子主要是钠、钾、钙、镁、锌、铝、钛、硅、铁等, 其它金属离子均属痕量。按实验方法对 5.00ng/mL 汞标准溶液进行测定, 以相对偏差 10% 为判定标准, 以下含量的共存金属离子: Na^+ (30.0 $\mu\text{g/mL}$)、 K^+ (30.0 $\mu\text{g/mL}$)、 Ca^{2+} (20.0 $\mu\text{g/mL}$)、 Mg^{2+} (20.0 $\mu\text{g/mL}$)、 Zn^{2+} (20.0 $\mu\text{g/mL}$)、 Al^{3+} (10.0 $\mu\text{g/mL}$)、

Ti^{4+} (10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、 Si^{4+} (5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、 Fe^{3+} (5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 对测定无干扰。究其原因, 在冷原子吸收光谱法中, 汞蒸气从被测溶液中发生及分离, 这种气液分离的测定方式可以有效地避免样品的基体干扰, 使方法对汞元素有很高的选择性。

4 结论

本文建立了一种通过超声波辅助水浴浸提出化妆品中的汞, 然后用冷原子吸收光谱法对其中的汞含量进行测定的方法。本方法具有操作简便、快速准确、干扰少等优点, 提高了工作效率, 减少了酸的用量及其对环境的污染, 适用于批量样品的测定。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. 消费品使用说明化妆品通用标 签[S]. GB 5296. 3-2008. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 王夔. 生命科学中的微量元素(上卷)[M]. 北京: 中国计量出版社, 1991. 323—327.
- [3] 郑星泉. 化妆品 卫生检验[M]. 天津: 天津大学出版社, 1994. 32—37.
- [4] 姜淑艳, 李连重, 申振元等. 化妆品使用人员 76 例尿汞含量调查[J]. 职业与健康, 2006, **22**(18): 1478.
- [5] 中华人民共和国国家标准. 化妆品 卫生标准[S]. GB 7916-1987. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 化妆品 卫生规范(2007 年版)[M]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2007. 162—164.
- [7] 徐良, 步平. 美白祛斑化妆品及其未来发展[J]. 日用 化学 工业, 2001, **31**(2): 42—45.
- [8] 李在均, 潘教麦. 化妆品中汞的光度分析方法研究及其应用[J]. 日用 化学 工业, 2002, **32**(4): 65—67.
- [9] 王萍, 张冠英, 王岳等. 硼氢化钾还原-无色散原子荧光法测定化妆品中痕量汞[J]. 中国公共 卫生, 1998, **14**(9): 523.
- [10] 陈向阳, 余淑媛, 刘贤杰等. 电感耦合等离子体质谱法测定精油中砷、钡、铋、镉、铬、铅、锑、汞含量[J]. 分析试验室, 2009, **28**(增刊): 246—248.
- [11] 代春吉, 董文宾, 梁西爱等. 微波消解-冷原子吸收光谱法测定化妆品中的汞[J]. 日用 化学 品 科学, 2006, **29**(11): 22—23.
- [12] 宋国玺, 郑红文, 王新潮等. ICP-AES 法同时测定化妆品中汞砷铅[J]. 理化检验(化学分册), 2000, **36**(3): 118—120.
- [13] 方红, 杨晓兵. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定化妆品中砷、铅、汞[J]. 光谱实验室, 2002, **19**(1): 74—77.
- [14] 张宇红. 氢化物发生-冷原子吸收光谱法测定化妆品中汞[J]. 理化检验(化学分册), 2004, **40**(9): 519—520.
- [15] 张霞, 王国玲, 史晓等. 冷原子荧光法测定化妆品中微量汞[J]. 日用 化学 工业, 1996, (4): 38—39.
- [16] Patist A, Bates D. Ultrasonic Innovations in the Food Industry: From the Laboratory to Commercial Production[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2007, **7**(4): 1—8.
- [17] Mason T. J. *Chemistry with Ultrasound [Critical Reports on Applied Chemistry (vol. 28)]* [M]. London and New York: Elsevier Science Publishers Ltd., 1990. 4—6.
- [18] 徐红. 冷原子吸收法快速测定水中汞[J]. 安徽预防医学杂志, 2001, **7**(3): 208—209.

Determination of Mercury in Cosmetics by Cold Atomic Absorption Spectrometry with Ultrasonic Wave Assisted Extraction

WU Qing-Hui HUANG Bo-Xi^a ZHANG Zhi-Jun XUN He LIU Jun HUANG Xuan-Ying
(Guangzhou National Analytical Center, Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology,
Guangzhou 510070, P. R. China)

^a(Technology Center of Inspection and Quarantine, Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,
Guangzhou 510623, P. R. China)

Abstract A method of determination of mercury in cosmetics by cold atomic absorption spectrometry with ultrasonic wave assisted extraction was established. The influence factors such as the methods of sample pretreatment, sampling amount, hydroxylamine hydrochloride and n-octanol, other coexistent metal element ions were discussed. The detection limit of mercury in the method is 0.012 μg . The recovery of standard addition is 87.5%—98.3%. This method can shorten the sample pretreatment time and the results were not significant difference compared with the national standard method. It provides a rapid and accurate analytical method for detection and quality control of mercury in cosmetics.

Key words Ultrasonic Wave; Extraction; Mercury; Cold Atomic Absorption Spectrometry;