

文章编号: 1001-5914(2008)02-0155-04

化妆品中7种阴离子的固相萃取-离子色谱测定法

许淑霞, 刘丽梅, 张勇, 汪隼, 韩宝武, 马小童

摘要: 目的 建立化妆品中无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)的固相萃取-电导离子色谱测定方法。方法 化妆品样品经固相萃取柱(SPE)富集、净化后,在 anion dual 2 型阴离子分析柱上,以 1.0 mmol/L Na_2CO_3 +1.5 mmol/L $NaHCO_3$ 为淋洗液,流量为 0.8 ml/min,在 15 min 内 1 次进样测定了 7 种阴离子。结果 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 的线性范围分别是 0.05~3、0.125~7.5、0.125~7.5、0.25~15、0.25~15、2.5~15、0.25~15 mg/L, RSD 均小于 4.0%, 样品加标回收率在 82.0%~123.0% 之间。结论 该方法快速、灵敏、准确,可用于化妆品中 7 种阴离子的同时测定。

关键词: 化妆品; 色谱法, 离子交换; 抑制型离子色谱

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Simultaneous Determination of Seven Anions in Cosmetic by Suppressed Ion Chromatogram XU Shu-xia, LIU Li-mei, ZHANG Yong, et al. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdou University of Technology, Chengdou, Sichuan 610059, China

Abstract: Objective To develop a suppressed conduction ion chromatography (IC) for simultaneous determination of 7 anions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} and NO_3^-) in cosmetics. Methods The cosmetics samples were enriched by solid-phase extraction (SPE). The IC separation was carried out with an anion dual 2 analytical column using 1.0 mmol/L Na_2CO_3 +1.5 mmol/L $NaHCO_3$ as the mobile phase at a constant flow rate of 0.8 ml/min, then 7 anions could be determined in one injection within 15 min. Results The anions showed good linear relations in a wide range and the recovery rates ranged from 82.0% to 123.0%. The relative standard deviations (RSD) were less than 4.0% and it had been successfully applied to the routine analysis. Conclusion This method is fast, accurate, sensitive and suitable for the analysis of cosmetic samples.

Key words: Cosmetic; Chromatography, ion exchange; Suppressed ion chromatography

化妆品中无机阴离子通过皮肤渗透并与皮肤中的蛋白质、氨基酸甚至脱氧核酸连结而直接参与了皮肤中细胞的新陈代谢活动,从而在皮肤养护方面发挥了重要作用^[1,2]。如 Cl^- 是维持细胞外液渗透压的主要离子, HPO_4^{2-} 是维持细胞内液渗透压的主要离子。通常测定无机阴离子的方法有原子吸收光谱法、原子荧光法等,但这些方法大都操作繁琐,检测周期长,消除干扰困难,而离子色谱法因具有简单、快速、选择性好、灵敏度高、准确以及同时测定痕量和超痕量多组分阴离子等特点,是目前多种阴离子同时测定的首选方法^[3-5],但在测定化妆品阴离子方面鲜有报道^[1]。化妆品中油、脂含量较多,采用一般方法难以有效去除^[1,2],本实验结合化学自动再生抑制型离子色谱和固相萃取新技术,可在 15 min 的时间分离并同时检测 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 7 种阴离子,实现了化妆品中阴离子的快速、准确、灵敏的测定。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

792 Basic IC 离子色谱仪(瑞士万通公司), C_{18} -SPE 柱(瑞士万通公司), 超声波清洗器(江苏昆山超声仪

器厂), 离心机(上海手术器械厂), 真空抽滤泵(天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。氟化钠、氯化钠、亚硝酸钠、溴化钾、硝酸钠、硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钾(均为分析纯)均购自广州化学试剂厂。化妆品样品购于当地超市。标准溶液用纯水配制。

1.2 标准溶液的配制

阴离子混合标准溶液的配制: 分别量取 2.0 ml F^- 、5.0 ml Cl^- 、5.0 ml NO_2^- 、10 ml Br^- 、10 ml NO_3^- 、10 ml $H_2PO_4^-$ 、10 ml SO_4^{2-} 标准储备液置于 100 ml 容量瓶中, 稀释至刻度, 混合标准溶液中各离子浓度分别为, F^- : 2.0 mg/L; Cl^- : 5.0 mg/L; NO_2^- : 5.0 mg/L; Br^- : 10 mg/L; NO_3^- : 10 mg/L; $H_2PO_4^-$: 10 mg/L; SO_4^{2-} : 10 mg/L。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件 Anion dual 2 阴离子色谱柱, H_2O 和 60 mmol H_2SO_4 自动抑制再生系统, 淋洗液为 1.0 mmol/L Na_2CO_3 +1.5 mmol/L $NaHCO_3$, 流量为 0.80 ml/min, 反应温度为 30℃, 进样量为 50 μ l。以保留时间定性, 峰面积定量。

1.2.2 标准曲线绘制 在选定的色谱条件下, F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 标准储备液(1.00 g/L) 分别用纯水稀释, 配制一系列不同浓度 7 种阴离子的混合标准溶液, 在选定色谱条件下, 测定离子的峰面积, 绘制浓度-峰面积标准曲线。

1.2.3 样品前处理 分别取化妆品膏状样品各 0.50 g,

加入 10 ml 水和 10 ml 甲醇, 超声振荡 15 min, 在 4 000 r/min 下高速离心 10 min, 过 SPE 柱及 0.45 μm 微孔滤膜后进样测定; 取化妆品水状样品 10 ml, 过 SPE 柱及 0.45 μm 微孔滤膜后进样测定。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理

化妆品中油、脂含量较高, 为避免残留油、脂污染色谱柱, 减少干扰峰的出现, 对于样品前处理有严格的要求。一般样品预处理过程为样品加水和无水乙醇溶解后, 振荡、离心, 取上清液过滤^[4], 但是在实验中发现, 经上述前处理后的样品中的油、脂等残留物质不能被有效去除。本实验将样品用甲醇溶解, 超声离心后, 上清液吸入注射器(3 ml)后与活化后的 SPE-C₁₈ 柱和 0.45 μm 一次性过滤头相连, 流出液直接注入色谱体系进行分析。经对比试验发现, 经 SPE-C₁₈ 处理后的样品溶液澄清, 而不经 SPE-C₁₈ 处理的样品溶液呈混浊状。主要是由于样品经过 C₁₈ 固相萃取柱后, 样品中的油、脂等有机残留物被吸附在萃取柱上, 而分析物在萃取柱上没有保留, 直接流出萃取柱, 所以样品处理效果较好。本实验中的萃取柱经活化处理后可重复使用, 基本上可达到在线分析, 大大节省了样品前处理时间和步骤。

2.2 淋洗液浓度的选择

在抑制型电导检测阴离子中, 淋洗液的选择只限于通过抑制反应之后能够生成低电导的化合物^[6], 目前应用最广的淋洗液是 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 混合溶液。淋洗液的浓度对阴离子的分离效果和保留时间都有影响, 当淋洗液的浓度增加时, 全部离子的保留时间都大大缩短^[6], 但淋洗液浓度太高时, 分离效果变差, 有些阴离子之间不能完全分开。在不改变淋洗液浓度比, 即淋洗液 pH 值不变的条件下, 分别选择 0.7 mmol/L Na₂CO₃+1.0 mmol/L NaHCO₃、1.0 mmol/L Na₂CO₃+1.5 mmol/L NaHCO₃、1.3 mmol/L Na₂CO₃+2.0 mmol/L NaHCO₃、1.9 mmol/L Na₂CO₃+3.0 mmol/L NaHCO₃ 4 种不同浓度淋洗液, 离子色谱图如 1 a~d 所示。实验结果表明, 当选择 1.0 mmol/L Na₂CO₃+1.5 mmol/L NaHCO₃ 作为淋洗液时, 分离效果很好, 保留时间也较短, 所以本实验选择此浓度淋洗液。

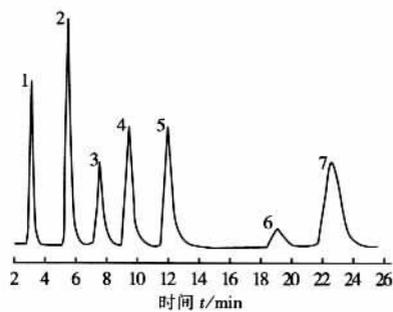
2.3 流量的选择

当选择流量为 0.40、0.60、0.80、1.00 ml/min 时, 7 种阴离子中最长保留时间依次为 28、22、16、11 min, 在低流量时, 保留时间过长; 在高流量时, 保留时间缩短, 但 NO₂⁻ 与 Br⁻ 不能分开且柱压过大。综合考虑分离性能和保留时间的因素, 本实验选择流量为 0.8 ml/min, 在 15 min 内 7 种阴离子可完全分离。

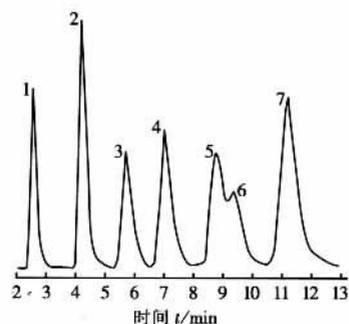
2.4 标准曲线

与非化学抑制的线性校正方程相反, 化学抑制为

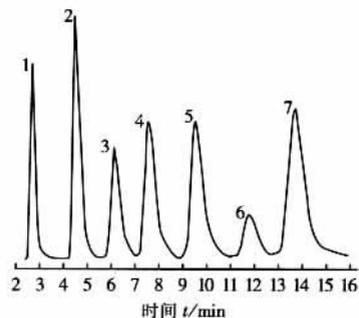
二次校正方程, 必须进行多点校正^[6]。配制一系列不同浓度的标准溶液, 在上述色谱条件下, 分别进样, 测定不同浓度点的色谱峰面积和保留时间, 以峰面积(y)对浓度(x)求二次校正方程, 阴离子混合标准溶液的校准曲线、检出限(S/N=3)和相对标准偏差见表 1。



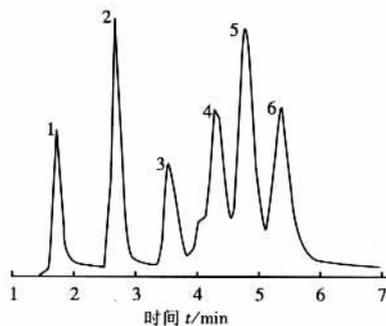
a 0.7 mmol/L Na₂CO₃+1.0 mmol/L NaHCO₃



b 1.3 mmol/L Na₂CO₃+2.0 mmol/L NaHCO₃



c 1.0 mmol/L Na₂CO₃+1.5 mmol/L NaHCO₃



d 1.9 mmol/L Na₂CO₃+3.0 mmol/L NaHCO₃

1—2.0 mg/L F⁻; 2—5.0 mg/L Cl⁻; 3—5.0 mg/L NO₂⁻; 4—10 mg/L Br⁻;
5—10 mg/L NO₃⁻; 6—10 mg/L H₂PO₄⁻; 7—10 mg/L SO₄²⁻

图 1 不同淋洗液对阴离子标准混合溶液中各阴离子分离效果和保留时间的影响

2.5 精密度试验

在选定的色谱条件下, 平行进样 9 次, 测定阴离子

混合标准溶液 (2.0 mg/L F⁻; 5.0 mg/L Cl⁻; 5.0 mg/L NO₂⁻; 10 mg/L Br⁻; 10 mg/L NO₃⁻; 10 mg/L H₂PO₄⁻; 10 mg/L SO₄²⁻), 将得到的色谱图叠加, 见图 2。可以看出, 图形重现性很好。经计算 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻ 的 RSD 值分别为 3.26%, 2.35%, 3.25%, 2.44%, 3.02%, 3.94%, 2.03%, RSD 值均小于 4%。

表 1 阴离子混合标准溶液中 7 种阴离子的线性范围、校准方程和检出限

阴离子	线性范围 (mg/L)	二次校准方程	检出限 (mg/L)	RSD (%)
F ⁻	0.050~3	y=0.000 805 3x ² +0.821 6x- 0.781 2	0.001 547	2.460
Cl ⁻	0.125~7.5	y=- 0.004 059x ² +1.524x- 2.972	0.033 54	2.209
NO ₂ ⁻	0.125~7.5	y=- 0.005 019x ² +2.425x- 0.247 3	0.010 29	1.056
Br ⁻	0.250~15	y=- 0.002 380x ² +3.409x+0.228 7	0.067 8	2.125
NO ₃ ⁻	0.250~15	y=- 0.000 550 6x ² +2.669x- 1.133	0.142 53	1.918
H ₂ PO ₄ ⁻	2.500~15	y=0.008 000x ² +1.025x- 2.064	0.985 24	1.365
SO ₄ ²⁻	0.250~15	y=- 0.000 303 1x ² +1.889x- 0.850 3	0.151 37	1.567

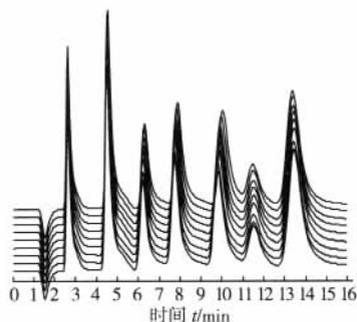


图 2 阴离子混合标准溶液 9 次平行进样叠加色谱图

2.6 回收率实验

为验证方法的准确性, 测定化妆品原样及加标样的 7 种阴离子含量, 原样及加标样按样品前处理方法方法预处理后测定 7 种阴离子含量, 计算结果平均值和平均回收率, 结果见表 2、3。样品加标平均回收率为 82.0%~123.0%。

表 2 水状化妆品中 7 种阴离子的加标回收率测定结果 (n=6)

阴离子	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	平均回收率 (%)
F ⁻	74.9	50	124	98.2
		100	168	93.1
Cl ⁻	125	50	166	82.0
		100	248	123.0
NO ₂ ⁻	0	1	0.96	96.0
		10	9.27	92.7
Br ⁻	0	1	0.98	98.0
		10	9.72	97.2
NO ₃ ⁻	0	1	1.1	110.0
		10	10.1	101.0
H ₂ PO ₄ ⁻	0	1	0.96	96.0
		10	10.6	106.0
SO ₄ ²⁻	29.2	1	30.2	100.0
		20	48.7	97.5

表 3 膏状化妆品中 7 种阴离子的加标回收率测定结果 (n=6)

样品	阴离子	本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	测定均值 (mg/kg)	平均回收率 (%)
膏样 1	F ⁻	28.3	3	31.1	93.3
			50	73.6	90.6
	Cl ⁻	0.491	0.1	0.58	89.0
			0.4	0.902	103.0
	NO ₂ ⁻	0	0.1	0.090 1	90.1
			1	0.915	91.5
	Br ⁻	1.51	0.5	1.93	84.0
2			3.31	90.0	
NO ₃ ⁻	0	0.1	0.101	101.0	
		1	0.984	98.4	
H ₂ PO ₄ ⁻	0	1	1.04	104.0	
		10	9.23	92.3	
SO ₄ ²⁻	4.72	0.1	4.81	90.0	
		3.4	8.19	102.0	
膏样 2	F ⁻	0.917	0.1	1.01	93.0
			0.5	1.39	94.6
	Cl ⁻	55.3	1	56.2	90.0
			37	95.3	108.0
	NO ₂ ⁻	0	1	0.932	93.2
			10	9.29	92.9
	Br ⁻	0.174	0.05	0.221	94.0
0.1			0.267	93.0	
NO ₃ ⁻	0.0492	0.01	0.059 8	106.0	
		0.04	0.088 6	98.5	
H ₂ PO ₄ ⁻	0	1	0.904	90.4	
		10	9.31	93.1	
SO ₄ ²⁻	93.4	10	102	86.0	
		100	196	103.0	

2.7 样品分析

分别选择膏状和水状样品进行测定, 其中一种样品的色谱图见图 3。

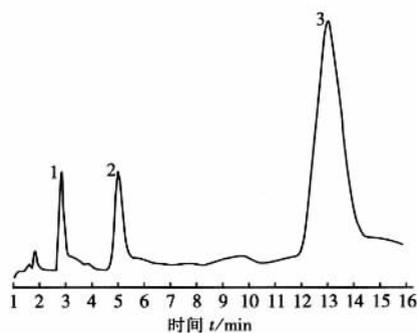


图 3 化妆品样品色谱图

3 小结

建立了抑制型离子色谱法测定化妆品中 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻ 7 种阴离子的方法。该方法具有灵敏度高、准确性好、操作简便、分离效果好、可同时测定多种阴离子等优点, 具有较高的应用价值。

文章编号: 1001-5914(2008)02-0158-02

空气中碲的微波消解-氢化物发生原子荧光测定法

杨丽君, 贾树松, 郭维静

摘要: 目的 研究氢化物发生原子荧光法测定工作场所空气中碲的前处理方法。方法 将微孔滤膜经微波消解后, 应用氢化物发生原子荧光法测定碲的含量。结果 线性范围为 0.11~40.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.11 $\mu\text{g/L}$, 最低检出浓度为 9×10^{-5} mg/m^3 (以采集 30 L 空气样品计), 样品加标回收率为 95.5%~98.2%, $\text{RSD} < 3\%$ 。结论 微波消解-氢化物发生原子荧光法快速准确, 灵敏度高, 精密度好, 可用于工作场所空气中碲的测定。

关键词: 分光光度法; 微波消解; 氢化物发生原子荧光光谱法; 碲

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

Determination of Tellurium in Workplace Air by Microwave Digestion-HG-AFS YANG Li-jun, JIA Shu-song, GUO Wei-jing
Dalian Center for Disease Control and Prevention, Dalian, Liaoning 116021, China

Abstract: Objective To establish a method for determination of tellurium (Ti) in the air of workplace by microwave digestion-HG-AFS. Methods The air samples were collected by micropore filters and the concentration of tellurium was determined by microwave digestion-HG-AFS. Results In this method, the linear range was 0.11-40.0 $\mu\text{g/L}$, the detection limit was 0.11 $\mu\text{g/L}$, the lowest detected concentration of tellurium was 0.000 09 mg/m^3 (based on 30 L air sample), the rate of recovery was in the range of 95.5%-98.2%, the RSD was less than 3%. Conclusion The method is rapid, accurate, sensitive and suitable for the determination of tellurium in the air of workplace.

Key words: Spectrophotometry; Microwave digestion; Hydride generation atomic fluorescence spectrometry; Tellurium

碲是微量元素, 属微毒, 主要对呼吸道、皮肤和消化道等产生刺激作用, 可引起肺水肿、皮肤黏膜灼伤及过敏等症状。碲属慢性毒物, 急性中毒较少见。碲在合金、橡胶、玻璃、陶瓷和电子等行业使用较为普遍, 可能危害工人的健康^[1]。因此, 监测工作场所空气中碲的浓度非常重要。目前, 国家职业卫生标准中测定碲的方法为氢化物-原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法, 但对空气采样滤膜的前处理还是传统常压湿法消化^[2], 需要数小时, 耗时耗能, 环境污染严重, 结果重复性差^[3]。微波消解是一种崭新的样品前处理技术, 因其具有节能、省时、污染少、不易损失和分解完全等特点, 已成为样品消解不可缺少的手段之一^[4]。笔者探讨了利用微波消解前处理微孔滤膜后应用氢化物发生-原子荧光光谱法测定工作场所中碲的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

AFS-3100 型双道原子荧光光度计 (北京科创海光

仪器有限公司), MWS-2 型红外测温微波压力消解仪 (德国 Berghof 公司) 配套 DAP-60K 型压力消解罐, AS-2 型碲高性能空心阴极灯。本实验用水为去离子水, 实验所用玻璃器皿均用 20% 硝酸浸泡过夜处理。100 $\mu\text{g/ml}$ 的碲标准储备液 [国家标准物质研究中心, GBW(E) 080548], 碲标准使用液 (将碲标准储备液逐级稀释为 1 $\mu\text{g/ml}$), 硝酸 (优级纯), 过氧化氢 (分析纯), 1.2 mol/L 盐酸溶液 [吸取 10 ml 盐酸 (优级纯) 加水至 100 ml], 1 g/L 三氯化铁溶液 [称取 1.0g 三氯化铁 (分析纯) 溶于 1 000 ml 去离子水中], 20 g/L 硼氢化钾溶液 [称取 10.0 g 硼氢化钾 (分析纯) 溶于 5 g/L 氢氧化钠溶液 500 ml 中, 临用现配]。

1.2 实验方法

1.2.1 采样方法 将装好微孔滤膜的采样夹, 以 2 L/min 的流量采集 15 min 空气样品, 将滤膜的接尘面朝里对折 2 次后, 放入滤膜盒中保存。不连接空气采样器采集空白对照。

1.2.2 样品消解 将采样后的微孔滤膜置于酸浸洗净干燥的 Teflon® TFM 压力消解罐中, 加入 3 ml HNO_3 和 2 ml H_2O_2 , 按照预先设定好的消解程序加热消解。

参考文献:

- [1] 高建国, 王英杰, 陈世山. 化妆品中阴阳离子的快速测定及其用于化妆品鉴别的研究[J]. 色谱, 2004, 22(1): 68-71.
- [2] 杜达安, 钟志雄, 姚敬. 化妆品等健康相关产品中 BrO_3^- 、 IO_3^- 的离子色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(2): 168-171.
- [3] Kenji Y, Miho O, Miki I, et al. Ion chromatographic determination of organic acids in food samples using a permanent coating graphite carbon column[J]. Talanta, 2007, 72: 305-309.

- [4] Miskaki P, Lytras E, Kousouris L, et al. Data quality in water analysis: validation of ion chromatographic method for the determination of routine ions in potable water[J]. Desalination, 2007, 213: 182-188.
- [5] 李淑敏, 岳银铃, 鄂学礼, 等. 饮用水中痕量溴酸盐的离子色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(1): 66-68.
- [6] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 57-61.