

ICP-MS 法快速测定化妆品中铬、砷、镉、钕、铅

刘江晖, 焦 红, 温巧玲, 谢湘娜, 谢玉珊

(广东出入境检验检疫局技术中心食品实验室, 广东 广州 510623)

摘要:建立化妆品中铬、砷、镉、钕、铅的电感耦合等离子体质谱测定分析方法。样品预处理采用微波消解, 以 ^{72}Ge 、 ^{115}In 、 ^{209}Bi 为内标作定量分析, 对 3 种不同基质的化妆品进行测定, 对照分析了参考标准物质。各元素平均回收率为 88.8%~108%, 相关系数均大于 0.999, 相对标准偏差(RSD)为 1.1%~8.8%。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 化妆品; 铬; 砷; 镉; 钕; 铅

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2008)03-153-04

Determination of Cr, As, Cd, Nd, Pb in Cosmetics by ICP-MS

LIU Jiang-hui, JIAO Hong, WEN Qiao-ling, XIE Xiang-na, XIE Yu-shan

(Guangdong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

Abstract: Cr, As, Cd, Nd and Pb in cosmetics were analyzed by ICP-MS, and the sample was disposed by microwave digestion. The matrix suppression effects were corrected in determination with satisfactory results by adding the internal standard elements Ge, In and Bi. Five different kinds of cosmetics were analyzed. In order to check the accuracy of method, Standard Reference Material GBW07603 Bushes, Branches and Leaves were also analyzed. The average recoveries of all elements are 90%-103%, the linear correlation is greater than 0.999, and precision is less than 10%.

Key words: ICP-MS; cosmetics; chromium; arsenic; cadmium; neodymium; lead

化妆品在使用过程中直接接触人体相应的部位,我国政府历来将化妆品列入强制性管理,对化妆品质量和安全性实施严格的监管,其中,对化妆品中重金属含量有着非常严格的规定。欧盟以及我国化妆品卫生标准(GB7916-2007)^[1]均把铬、砷、镉、钕、铅列为化妆品禁用物质。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)应用于

化妆品检测有着广泛的前景。测定浓度线性动态范围可达 9 个数量级,从 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 直接测定。与传统无机分析技术相比,ICP-MS 测定化妆品中多元素具有快速、简便、线性范围宽、检出限低、干扰小、灵敏度高等优点^[2-4]。因此,采用微波消解法进行样品预处理,应用 ICP-MS 探讨化妆品中铬、砷、镉、钕、铅的同时测定方法,对于保护人类健康,满足进出口商品检验的需要,促进对外贸易有十分重要的现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

ELAN 6000 ICP-MS 质谱仪:美国 PE 公司产品,配备 Rytom 流动雾化器和喷雾室,仪器工作条件列于表 1;MLS-1200 MEGA 微波炉:意大利 Milestone 公司产品。

表 1 ICP-MS 工作条件
Table1 Operating conditions for ICP-MS

项 目	要 求
射频功率	1 000 W
等离子体氩气流量	15 L · min ⁻¹
雾化器氩气流量	0.88 L · min ⁻¹
透镜电压	7 V
检测器模拟级电压	-2 150 V
检测器脉冲级电压	1 300 V
样品抽提速率	1 mL · min ⁻¹
扫描方式	峰跳扫
峰通道数	1
每个峰停留时间	100 ms
积分时间	1.5 s
重复次数	5

1.2 试剂

硝酸 UP 级;蒸馏水经 Millipore 公司 MILLI-Q 185 PLUS 纯水器(电阻率为 18.2 MΩ · cm⁻¹)制得;1 000 mg · L⁻¹铬、砷、镉、钹、铅、锆、铋标准溶液:国家标准物质研究中心制备;100 mg · L⁻¹钼标准溶液:国家标准物质研究中心制备;对照标准样品为国家标准物质研究中心制备的灌木枝叶标准物质(GBW07603)。

1.3 材料

实验用粉底液、面霜、爽肤水、精华素和粉饼等均为卫生监督处送检样品。

1.4 样品处理

精确称取 0.3~0.5 g 样品置于聚四氟乙烯消化罐内,加入 1 mL 水和 5 mL 硝酸,密封。分 6 个阶段微波消解:功率 250 W,5 min;0 W,2 min;250 W,5 min;400 W,5 min;550 W,5 min;650 W,5 min。排风 3 min,将消解转动器置于冷却器内,用流动水冷却 10 min。取出消化罐,置于电热板上,140 ℃赶酸 1h,再将消解液转移到 50 mL 刻度试管中,加入内标溶液,定容至刻度。同时做试剂空白实验。

1.5 测定方法

1.5.1 测量同位素的选择 选用相对丰度值较大,干扰较小的⁵³Cr、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、¹⁴³Nd、²⁰⁸Pb 作为测量同位素。各元素的同位素选择,干扰以及修正方程列于表 2。

表 2 铬、砷、镉、钹、铅的选择同位素、干扰及修正方程
Table 2 Isotope selection, interfering ions and correction equations of all elements

元素	质量数	相对丰度	干 扰	修 正 方 程
Cr	53	9.5	HSO ArC	
Ge	72	28	ArS	
As	75	100	ArCl	-3.12 * ArCl77+2.57 * Se82
Cd	114	13	MoO	
In	115	96	Sn MoO	-0.014 038 * Sn118
Nd	143	12		
Pb	208	52		
Bi	209	100		

1.5.2 分析方法 定量分析采用⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi作内标的校正方式,实验中使用浓度均为 20 μg · L⁻¹。实验中待测元素分三组:一组 ⁵³Cr、⁷⁵As,内标⁷²Ge;二组¹¹⁴Cd、¹⁴³Nd,内标¹¹⁵In;三组²⁰⁸Pb,内标²⁰⁹Bi。标准系列使用液以 1%硝酸稀释成四级混合溶液,Cr、Nd、Pb 浓度分别为 0.0、1.0、10.0、100.0 μg · L⁻¹;As、Cd 浓度分别为 0.0、1.0、5.0、10.0 μg · L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 样品预处理

2.1.1 消化试剂的选择 样品预处理采用微波消解,实验中针对化妆品基质,分别应用硝酸-水、硝酸-氢氟酸-水等消化试剂进行比对。实验证明,硝酸-水消化试剂可以满足分析要求,不必使用腐蚀性较强的氢氟酸。

2.1.2 消解压力和消解时间对消化效果的影响 若消解压力过高,反应剧烈而使消化罐压力过大,易引起消化罐泄漏,影响消解效果。本实验在消解过程的第二阶段增加“0 W(功率),2 min”程序,使消化罐内样品在低温消解过程产生的氮、碳、氧气体的反应有缓冲时间,不使消化罐内压力过大,再做进一步消解,以得到满意的效果。

2.2 质谱的干扰与校正

2.2.1 质谱干扰 质谱干扰是指待测元素的离子与其他离子或多原子离子的质谱峰之间的相互重叠,这种干扰对于低分辨率的四极杆质谱仪来说,需要认真判断。通过分析待测元素的丰度值及其多原子分子的干扰情况,实验选择⁵³Cr、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、¹⁴³Nd、²⁰⁸Pb 作为分析元素,并对需要作多原子分子修正的元素列出修正方程,见表 2。值得一提的是,多数化妆品样品均含有相当高浓度的 Cl,其浓度随基体的不同变化较大,使其检测结果误差较大。为解决这一问题,通过经验以及理论计算,利用分子离子在待测元素质量数处,与其在质量数处存在的一定理论相关关系或经验相关关系(如⁷⁵As,受⁴⁰Ar³⁵Cl 干扰),推

导出一些修正方程来扣除干扰分子离子的影响^[5]。

2.2.2 非谱干扰 非谱干扰主要指基体效应,通过减少基体成分的绝对浓度(经过稀释),把抑制效应减少到无关紧要的水平。同时,选择适当的内标元素可较好地校正基体效应。实验选择⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi,有效补偿质量数 53、74、114、143、208 的待测元素,由于基体效应引起的测量偏差。

2.3 线性方程、相关系数、检出限、回收率和精密度

铬、砷、镉、钕、铅的一元线性回归方程,相关系数和仪器检出限列于表 3。采用在样品中添加标准溶液的方法,对化妆品溶液类、膏霜类和粉饼等 3 种不同基质样品中铬、砷、镉、钕、铅含量进行添加回收率实验,结果列于表 4。可见,3 种不同基质样品中铬、砷、镉、钕、铅各浓度点平均回收率在 90%~103%之间,相对标准偏差(RSD)在 2.1%~8.5%之间。以样品空白溶液所产生信号响应的标准偏差(σ)3 倍所对应的待测元素浓度表示检出限,检出限在 0.002~0.061 μg · L⁻¹之间。

表 3 线性方程、相关系数和检出限
Table 3 Linear equations, interrelated coefficients and detection limits

元素	m/z	一元线性方程	相关系数 r	检出限 / (μg · L ⁻¹)
Cr	53	$Y=0.0117X$	0.99970	0.039
As	75	$Y=0.0309X$	0.99967	0.061
Cd	114	$Y=0.00422X$	0.99985	0.002
Nd	143	$Y=0.00495X$	0.99980	0.005
Pb	208	$Y=0.02985X$	0.99978	0.014

2.4 标准物质对照实验

采用同样的样品前处理方法,对灌木枝叶标准物质作定量分析,检测数据列于表 5,结果较好。

表 4 溶液类(A)、膏霜类(B)、粉底类(C)样品各元素回收率和精密度

Table 4 Recoveries and precision experiment of all elements in liquid cosmetics (A), cream cosmetics (B) and foundations (C)(n=6)

元素	原始含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			测得值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			回收率/%			RSD/%		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Cr	—	2.1	22	5.0	5.0	10.0	5.12	6.55	32.8	102	89.0	108	8.8	7.2	5.4
As	—	—	10	5.0	5.0	10.0	5.10	4.44	20.5	102	88.8	105	5.2	6.3	4.2
Cd	—	—	—	5.0	5.0	10.0	4.92	4.90	9.90	98.4	98.0	99.0	2.1	1.1	3.1
Nd	—	—	42	5.0	5.0	10.0	4.95	5.11	52.3	99.0	102	103	2.2	2.5	3.2
Pb	—	4.3	24	5.0	5.0	10.0	4.96	9.18	34.1	99.2	97.6	101	2.3	2.0	2.8

注:“—”表示未检出,方法检出限 $<0.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

表 5 标准物质中各元素的测定结果/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 7 Analytical results of reference materials /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

元素	标准值	测定值	元素	标准值	测定值
Cr	2.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2	Nd	1.0 ± 0.1	0.90 ± 0.11
As	1.25 ± 0.15	1.14 ± 0.12	Pb	47 ± 3	48.6 ± 1.1
Cd	0.38	0.42 ± 0.2			

3 结 论

本实验方法能快速、准确地测定化妆品中铬、砷、镉、钕、铅含量,样品预处理采用微波消解,该方法简便、快捷、仪器分析灵敏度高、检出限低,可满足化妆品卫生标准(GB7916-2007)的要求。回收率实验、标准物质对照实验均能说明本方法行之有效,是一项值得向广大分析工作者

推荐的分析技术。

参考文献:

[1] GB7916-2007,化妆品卫生标准.

[2] 梁旭霞,陈 玮,钟志雄,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定牙膏和化妆品中的锑和其它 8 种元素. 中国卫生检验杂志[J]. 2005, 12(15): 1 404-1 412.

[3] 刘江晖,谢守新,胡 思,等. ICP-MS 法测定化妆品中铬的方法[J]. 应用化学, 2007, 11(24): 1 340-1 342.

[4] 刘少轻,刘翠梅,施燕支,等. 电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中的十四种稀土元素[J]. 环境化学, 2007,26(1):116-118.

[5] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 266.

(上接第 146 页)

参考文献:

[1] 欧育湘. 国外阻燃剂发展动态及对发展我国阻燃剂工业之浅见[J]. 阻燃材料与技术,2003,2:125.

[2] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[3] 马承银,杨翠纯. 磷系阻燃剂的发展动向[J]. 现代塑料加工应用,2001,13(2):38-41.

[4] YE Y, LI P, HU X L, et al. The synthesis of dialkoxyposphorylcarboxamides [J]. Phosphorus

Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2008.

[5] 叶 勇,曹立峰,牛明玉,等. 三聚吡咯/丝组缀合物的电喷雾电离质谱裂解规律研究[M]. 质谱学报,2006, 27(4): 203-208.

[6] YE Y, NIU M Y, YIN Q, et al. Electrospray ionization tandem mass spectrometric characteristics of hairpin artifical minic polypeptide [J]. J Mass Spectrom, 2005,40(5): 690-692.