

# 电感耦合等离子体质谱法测定霜状化妆品中 铅、镉、铬、砷和汞

张 遴<sup>1\*</sup>, 钟战强<sup>1</sup>, 乔冠华<sup>1</sup>, 邓阿粉<sup>2</sup>

(1. 陕西出入境检验检疫局, 西安 710068; 2. 西安银桥贝多营养食品有限公司, 西安 710068)

**摘要:** **目的** 建立快速测定霜状化妆品中铅、镉、铬、砷和汞的分析方法。**方法** 通过微波消解进行样品前处理, 用电感耦合等离子质谱法同时测定霜状化妆品中铅、镉、铬、砷和汞。优化了仪器条件, 进行了检出限、精密度和准确性等方法学研究。**结果** 经过与《化妆品卫生规范》指定方法的比对验证, 相关系数均 > 0.999, 检出限在 0.03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ~ 0.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 相对标准偏差(RSD)在 3.5% ~ 8.1%, 回收率在 96% ~ 116%。**结论** 用不同基质的有证标准物质进行验证, 测定值均在标准值范围内, 该方法适用于霜状化妆品中铅、镉、铬、砷和汞的快速测定, 能够满足《化妆品卫生规范》要求。

**关键词:** 电感耦合等离子质谱法; 化妆品; 铅; 镉; 铬; 砷; 汞

## Determination of lead, arsenic, cadmium, chromium and mercury by inductively coupled plasma mass spectrometry in frost cosmetics

ZHANG Lin<sup>1\*</sup>, ZHONG Zhan-Qiang<sup>1</sup>, QIAO Guan-Hua<sup>1</sup>, DENG A-Fen<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China

2. Xi'an Yinqiao Paedia Nutrition Co., Ltd., Xi'an 710068, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid determination analysis method of lead, cadmium, chromium, arsenic and mercury in frost cosmetics. **Methods** By microwave digestion for sample pretreatment, lead, cadmium, chromium, arsenic and mercury in frost cosmetics were directly determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The instrument condition was optimized and the methods detection limit, precision and accuracy of methodology were researched. **Results** With the *Cosmetics Health Standard* comparison verification method, correlation coefficient > 0.999, the detection limit was between 0.03  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , relative standard deviation (RSD) was 3.5%~8.1%, the recovery was 96%~116%. **Conclusion** Verified by the standard materials with different substrates, the measurements were within the scope of the standard, which showed the method was suitable for rapid determination of lead, cadmium, chromium, arsenic and mercury in the frost cosmetics, and could satisfy the requirements of *Cosmetics Health Standard*.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma mass spectrometry; cosmetics; lead; cadmium; chromium; arsenic; mercury

\*通讯作者: 张遴, 研究员, 主要研究方向为食品、化妆品等的检验检测。E-mail: zhanglinder@163.com

\*Corresponding author: ZHANG Lin, Researcher, Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.10, Hanguang North Road, Shaanxi 710068, China. E-mail: zhanglinder@163.com

## 1 引言

随着人们生活水平的不断提高,各类化妆品已经成为生活中的必需品。由于化妆品的功能特征,人们在选择应用时往往会过分注重其美白、保湿、抗皱等功效,而很少考虑可能发生的接触性皮炎及化学品的长期积累问题。在化妆品的生产过程中,各种原辅料都不同程度地含有铅、镉、铬、砷和汞等各种有害重金属,这些有害重金属因人们长期的使用和接触,会对人体产生很大危害。因此,准确地检测其含量就显得尤为重要。在化妆品重金属检测方法中,传统的原子吸收光谱单一元素测定法,工作量大,程序繁琐<sup>[1]</sup>;等离子发射光谱法虽能同时检测多个元素,但个别元素检出限高<sup>[2]</sup>,不能满足法规的限量要求,近年来也有等离子体质谱法(ICP-MS)在食品和化妆品中应用的报道<sup>[3-13]</sup>。本文以霜状化妆品为研究对象,应用微波消解-电感耦合等离子质谱法(ICP-MS),同时测定铅、镉、铬、砷、汞,样品前处理简单,易挥发元素不损失,检出限低,且具有一次进样,多元素同时测定的特点,能够满足《化妆品卫生规范》要求。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(ELAN 6100 DRC-e)(美国 PE 公司)。

高压微波消解仪(MARSXpress)(美国 CEM 公司)。

铅、镉、铬、砷、汞、锆、铟、金标准溶液(1000 mg/L)(按照 GB/T 602 方法配置或直接使用国家标准溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院 GSB G 62071-90))。

硝酸、过氧化氢为优级纯,试验用水为超纯水,电阻率为 18.5 MΩ·cm。

### 2.2 标准溶液的配 置

标准系列溶液:吸取铅、镉、铬、砷、汞标准溶液逐级配置成 1000 μg/L 混合标准溶液,吸取此混合标准溶液,逐级稀释配制浓度为 0、2.0、10.0、20.0、40.0、50.0 μg/L 的标准系列。

内标溶液:吸取锆、铟、金标准储备液逐级稀释配制成 100 μg/L 混合内标溶液。

### 2.3 试验方法

称取试样约 0.2 g(精确至 0.0001 g),置于微波消解罐中,加硝酸 6 mL 和过氧化氢 2 mL,静置 12 h 或放置过夜,放入微波消解仪按设定好的仪器工作参数进行微波消解(微波消解工作参数:各段功率均为 800 W,100%,8 min 爬坡至 120 °C,保持 2 min;8 min 爬坡至 160 °C,保持 5 min;8 min 爬坡至 190 °C,保持 20 min)。消解完后溶液呈无色或淡黄色,自动冷却至室温后,用水定容至 25 mL 容量瓶。在选定最佳化仪器工作条件下,选用在线加入内标元素的方法进行测定,同时做试剂空白对照。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品前处理的选择

霜状化妆品普遍油性大、有机物含量高,不易消解完全。传统湿法或干法消解可以消解得较为完全,但易于挥发的砷和汞容易损失,难以用于定量测定,且样品用量大。微波消解采用高压密封的消解环境,易于样品分解,易挥发元素不损失,试样用量小,特别适用于价格昂贵的化妆品,所需试剂仅为湿法和干法的四分之一,故选择微波消解。

### 3.2 仪器工作条件选择

采用仪器调谐液调节仪器的各项工作参数,使仪器的灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标符合测定要求,其中灵敏度  $^{24}\text{Mg} > 5000\text{cps}$ 、 $^{115}\text{In} > 25000\text{cps}$ 、 $^{238}\text{U} > 20000\text{cps}$ ,氧化物离子产率  $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ < 3\%$ ,双电荷离子产率  $^{69}\text{Ba}^{2+} / ^{138}\text{Ba}^+ < 3\%$ 。背景噪声  $\text{Bkgd}220 < 3\text{cps}$ , $\text{Bkgd} 8.5 < 3\text{cps}$ ,优化的仪器参数,详见表 1。

表 1 仪器参数  
Table 1 Instrument parameters

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
雾化气	0.93 L/min	RF 功率	1250 W
辅助气	1.2 L/min	双电荷电压	-1950 V
等离子气	15 L/min	脉冲电压	850 V
透镜电压	6.5 V	积分时间	1.5 s

### 3.3 同位素和内标的选择及干扰消除

ICP-MS 干扰主要有质谱干扰(同量异位数、多原

子和双电荷离子等)和非质谱干扰<sup>[14-15]</sup>, 干扰直接影响测定结果的准确性以及测定方法的可信度。选择同位素和内标元素可以有效地消除干扰, 同位素的选择遵从质谱干扰少、丰度高, 干扰无法消除情况下建立相应校正方程的原则, 待测元素同位素为 <sup>206</sup>Pb、<sup>202</sup>Hg、<sup>111</sup>Cd、<sup>75</sup>As 和 <sup>53</sup>Cr。

内标元素根据分析元素同位素的质量数大小来选择, 一般选用在其质量数±50amu 范围内的元素, 且所选内标元素为试样中没有或含量极低的元素<sup>[9]</sup>。经使用已处理好样品进行一次全谱扫描, <sup>197</sup>Au、<sup>115</sup>In 和 <sup>72</sup>Ge 满足要求, 故选择 <sup>197</sup>Au、<sup>115</sup>In 和 <sup>72</sup>Ge 为本方法内标元素。

内标元素一般可以直接加入标准和样品中, 也可以在线加入。直接加入样品中对于大量样品来说工作量大, 试剂消耗多, 对大批量样品来说不经济环保。故本方法选择在线加入, 采用同型号蠕动管经三通混合进入仪器检测, 经 10 min 进样提升量试验, 试验结果表明两管吸入之差为 0.9 mL, 经试验用两个管分别作为内标吸入管, 吸入多的管, 标准曲线相关系数 > 0.999, 吸入少的管, 个别元素相关系数 < 0.980, 故选择进样量多管作为内标元素专用管, 少的作为进样管。

### 3.4 标准曲线的绘制及检出限

使用标准系列溶液和内标溶液在上述仪器条件下绘制标准曲线。表 2 分析结果显示相关系数均 > 0.999, 检出限在 0.03 μg/kg ~ 0.12 μg/kg 之间, 能够满足检测要求。

### 3.5 准确性试验

按本方法对国家标准物质大米(GBW10010)和茶叶(GBW10016)中的铅、镉、铬、砷、汞 5 种元素进行验证。所有测定样品平行测定 3 次, 取均值见表 3。由表 3 可知: 大米和茶叶标准物质测定值均在认定范围之内, 说明本方法结果可靠准确。

### 3.6 样品检测结果

用本方法对国内外 8 种市售霜类化妆品进行检测, 结果满意, 均符合国家《化妆品卫生规范》的要求, 可见国内化妆品在重金属控制方面还是很有效的, 检测结果见表 4。

### 3.7 回收率及精密度试验

按试验方法对美加净保湿护手霜样品进行 6 次平行测定, 计算相对标准偏差, 并做加标回收试验, 各元素的回收率在 96% ~ 116% 之间, 相对标准偏差在 2.2% ~ 8.1% 之间, 结果见表 5。

表 2 线性回归方程、相关系数及检出限(μg/kg)  
Table 2 Linear regression equation, correlation coefficient and detection limit (μg/kg)

元素	线性回归方程	相关系数	仪器检出限
Pb	$Y=1.8615X+561.582$	0.9999	0.03
Hg	$Y=1.8896X+134.545$	0.9997	0.08
Cd	$Y=0.7259X+174.504$	0.9999	0.03
As	$Y=0.3331X+107.895$	0.9999	0.06
Cr	$Y=0.3976X+81.629$	0.9999	0.12

表 3 标准物质验证结果(mg/kg)  
Table 3 Standard material verification results (mg/kg)

元素	大米标	参考值	茶叶标	参考值
Pb	0.082	0.08±0.03	1.56	1.5±0.2
Hg	0.0052	0.0053±0.0005	0.0042	0.0038±0.0008
Cd	0.090	0.087±0.005	0.066	0.062±0.004
As	0.098	0.102±0.008	0.24	0.23±0.03
Cr	0.078	(0.09)	0.39	0.45±0.10

表4 样品检测结果(mg/kg)  
Table 4 Sample test results (mg/kg)

国别	元素	Pb	Cd	Cr	As	Hg
进口	迪奥保湿面霜	0.148	0.0070	0.422	0.0187	0.016
	雅诗兰黛面霜	0.084	0.0117	0.546	0.0204	0.011
	兰蔻保湿霜	0.155	0.0274	0.544	0.0221	0.007
	倩碧防晒霜	0.145	0.0105	0.332	0.0741	0.006
国产	美加净保湿润肤霜	0.159	0.0635	0.783	0.0109	0.0074
	凡士林润肤霜	0.117	0.0605	0.686	0.0251	0.0095
	百雀灵滋润护手霜	0.125	0.0655	0.818	0.0142	0.0038
	美加净保湿护手霜	0.103	0.0467	0.367	0.0217	0.083

表5 回收率和精密度试验结果(mg/kg)  
Table 5 Recovery rate and precision test results (mg/kg)

元素	样品	加入量	测定值	回收率	RSD%
Pb	0.103	0.020	0.123	98	3.5
Hg	0.0828	0.010	0.0931	103	7.5
Cd	0.0467	0.010	0.0563	96	2.2
As	0.0217	0.010	0.0322	105	8.1
Cr	0.367	0.100	0.483	116	5.3

## 4 结论

通过对国内外市售8种化妆品进行试验,结果表明:用微波消解化妆品,样品消解完全,消解后的溶液澄清透明,有效地消除了有机质对元素测定的影响,通过在线加内标元素的方法有效消除了同位素和质谱的干扰,经过标准物质验证和回收率试验,证明该方法能够满足对化妆品中铅、镉、铬、砷、汞5种元素测定,从而建立了霜状化妆品中重金属元素快速测定的新方法。

### 参考文献

- [1] 化妆品卫生规范[S]. 2010.  
The Cosmetics health standards [S]. 2010.
- [2] 倪伟红, 陈美春, 贾彦博, 等. 微波消解 ICP-OES 同时测定化妆品中的 Pb As Hg[J]. 分析实验室, 2008, 27(增刊): 326-328.  
Ni WH, Chen MC, Jian YB, *et al.* Determination of Pb As Hg using microwave digestion in Cosmetics [J]. Anal Lab, 2008, 27(增刊): 326-328.
- [3] SN/T 0448-2011 进出口食品中砷、汞、铅、镉的检测方法 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法[S].  
SN/T0448-2011 Determination of arsenic, lead, mercury, cadmium in foodstuffs-ICP-MS method [S].
- [4] 戴京晶, 刘奋, 梁伟, 等. ICP-MS 法测定化妆品中铅砷镉汞[J]. 实用预防医学, 2010, 10(3): 322-324.  
Dai JJ, Liu F, Liang W, *et al.* The determination of Pb, As, Cd, Hg elements in cosmetics by Inductively coupled plasma-MS spectrometry [J]. Pract Prev Med, 2010, 10(3): 322-324.
- [5] 王丙涛, 颜冶, 林燕奎, 等. ICP-MS 检测奶粉中多元素干扰的研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2), 721-723.  
Wang BT, Yan Z, Lin YK, *et al.* Determination of elements in milk powder by ICP-AES and Disturbance evaluation [J]. Spectrosc Lab, 2010, 27(2): 721-723.
- [6] 刘江晖, 焦红, 温巧玲, 等. ICP-MS 法快速测定化妆品中铬、砷、镉、钷、铅[J]. 质谱学报, 2008, 29(3): 153-156.  
Liu JH, Jiao H, Wen QL, *et al.* Determination of Cr, As, Cd, Nd, Pb in cosmetics by ICP-MS [J]. Mass Spectrom Soci, 2008, 29(3): 153-156.
- [7] 刘淑君, 平庆杰, 杨雪娇, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定黄豆中硒[J]. 食品工业, 2012, 2: 137-139.  
Liu SJ, Ping QJ, Yang XJ, *et al.* Determination of selenium in soybean using microwave digestion-ICP-MS [J]. Food Ind, 2012, 2: 137-139.

- [8] 王颖, 郭艳丽, 袁洪林, 等. 凝胶电泳与激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱联用测定蛋白质中微量元素的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32, 1: 223-228.  
Wang Y, Guo YL, Yuan HL, *et al.* Progress in combination of gel electrophoresis and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for trace elements determination in proteins [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2012, 32(1): 223-228.
- [9] 于宙, 江志刚, 张帅, 等. 乳化辅助微波消解-ICP-ORS-MS 快速测定霜膏类化妆品中 17 种微量元素[J]. 分析试验室, 2011, 30(8): 104-107.  
Yu Z, Jiang ZG, Zhang S, *et al.* Rapid determination of 17 trace elements in cream cosmetics By ORS-ICP-MS with emulsion assistant microwave digestion [J]. Anal Lab, 2011, 30(8): 104-107.
- [10] 苏莉. ICP-MS 法测定延胡索中 5 种金属元素的含量[J]. 广州化工, 2012, 40(1): 94-95.  
Su L. Five kind of metal elements content in rhizoma corydalis by icp-ms method [J]. Guangzhou Chem Ind Technol, 2012, 40(1): 94-95.
- [11] 刘小芳, 薛长湖, 王玉明, 等. 两种海胆矿质元素的 ICP-MS 法测定分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 313-316.  
Liu XF, Xue CH, Wang YM, *et al.* Determination of mineral elements in two kinds of sea urchin by ICP-MS method [J]. Food Sci Technol Ind, 2012, 33(3): 313-316.
- [12] 徐进勇, 王彤, 陈杜军, 等. 光诱导蒸气发生-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定汞形态[J]. 分析化学, 2012, 40(1): 169-172.  
Xu JY, Wang T, Chen DJ, *et al.* Determination of mercury species by high performance liquid Chromatography on-line coupled with inductively coupled plasma-mass spectrometry based on UV-induced chemical vapor generation interface [J]. Anal Chem, 2012, 40(1): 169-172.
- [13] 薛秀生, 徐勇猛, 张海茹, 等. ICP-MS 法测定不同产地鸦胆子药材中有害元素的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(2): 132-135.  
Xue XS, Xu YM, Zhang HR, *et al.* Determination of hazardous elements in Bruceae Fructus by ICP-MS [J]. Shenyang Pharm Univ, 2012, 29(2): 132-135.
- [14] 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八种有害金属元素[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 802-804.  
Liu SQ, Liu CM, Shi YZ, *et al.* Inductively coupled plasma mass spectrometry determination of eight kinds of harmful metal elements in cosmetics [J]. Environ Chem, 2006, 25(6): 802-804.
- [15] 林立, 陈光, 陈玉红. 润肤霜类化妆品中金属元素的测定及砷形态初探[J]. 环境化学, 2010, 1: 149-151.  
Lin L, Chen G, Chen YH. Determination of metal elements and investigation on arsenic species incream cosmetics [J]. Environ Chem, 2010, 1: 149-151.

(责任编辑: 白洪健)

## 作者简介



张 遴, 研究员, 主要研究方向为食品、化妆品等的检验检测。  
E-mail: zhanglinder@163.com