

碰撞池-电感耦合等离子体质谱法快速检测 化妆品中重金属

庞艳华, 董振霖, 那 晗, 王 楠, 曹际娟*

(辽宁出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 大连 116001)

摘要: **目的** 建立碰撞池—电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定复杂基质化妆品中铬、镍、砷、镉、汞、铅等重金属含量的快速检测方法。**方法** 样品经过微波消解处理, 用 ICP-MS 进行分析, 八级杆碰撞反应池结合屏蔽炬技术消除质谱干扰, 在线加入内标元素 ^{72}Ge 、 ^{115}In 和 ^{209}Bi 校正基体干扰。**结果** 各元素校正曲线的相关系数均大于 0.9992, 方法检出限为 0.4~2.2 ng/g, 相对标准偏差小于 5.69%, 加标回收率为 85.8%~104.2%, 有证标准参考物质的测定结果与标准值相符。**结论** 该方法前处理步骤简便快速, 适用于复杂基质化妆品中多种有害元素的快速准确测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 碰撞池; 微波消解; 化妆品; 重金属

Determination of heavy metals in cosmetics by inductively coupled plasma mass spectrometry with octopole reaction system

PANG Yan-Hua, DONG Zhen-Lin, NA Han, WANG Nan, CAO Ji-Juan*

(Technology Centre of Inspection and Quarantine, Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for rapid determination of Cr, Ni, As, Cd, Hg and Pb elements in cosmetics with complex matrix by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with octopole reaction system. **Methods** The samples were determined by ICP-MS after microwave digestion. Internal standard elements of germanium (^{72}Ge), indium (^{115}In) and bismuth (^{209}Bi) were used to correct matrix interference, and the octopole reaction system (ORS) was used to eliminate mass spectrum interferences. **Results** The linear standard curves were obtained with the correlation coefficients above 0.9992. The detection limits of this method were 0.4~2.2 ng/g, and the relative standard deviations were less than 5.69%. The recovery rates were in the range of 85.8%~104.2%. The experimental results of standard reference materials were in good consistent with the certified values. **Conclusion** The method is simple and fast, and it is suitable for accurate quantitative analysis of heavy metals in cosmetics.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; octopole reaction system; microwave digestion; cosmetic; heavy metal

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201310141)、国家质检总局科研专项(2015IK169)和辽宁出入境检验检疫局科研项目(LK08-2008)

Fund: Supported by Special Fund for Quality Inspection Research in Public Interest (201310141), Scientific Research Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (2015IK169) and Project of Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (LK08-2008)

*通讯作者: 曹际娟, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: caojijuanlnciq@163.com

*Corresponding author: CAO Ji-Juan, Researcher, Technical Center of Liaoning Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.60, Changjiang East Road, Zhongshan District, Dalian 116000, China. E-mail: caojijuanlnciq@163.com

1 引言

随着社会经济的飞速发展,化妆品的使用安全性得到社会广泛关注,我国国家标准对化妆品中重金属含量有非常严格的规定^[1,2]。通常我国化妆品中铅、镉、汞的测定采用“化妆品检验规范”方法,采用的是原子吸收和原子荧光光度法,被测元素只能单个进行检测,我国在这方面的标准方法缺失已影响到化妆品的安全使用。对于重金属的测定,大多采用原子吸收光谱法^[3-6]、原子荧光光度法^[7-9]、化学比色法^[10,11]等,样品分析手续繁琐,分析周期长,难以满足简便、快速的要求,而且对于含有油脂、蜡类、色素、香精、防腐剂等复杂基质的乳液类、膏状类化妆品和高黏度洗护用品,背景值较高,常规方法难以准确测定。因此,建立一种快速、准确、简便的测定复杂基质化妆品中重金属元素的方法,对于加强化妆品的卫生监督,保证化妆品的质量和使用安全具有重要意义。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、动态线性范围宽、检测限低、样品前处理方法简单等优点,在痕量无机元素分析领域具有广阔的应用前景^[12-14]。配备八级杆碰撞反应池系统(octopole reaction system, ORS)的ICP-MS通过气体的碰撞反应来抑制离子气、空气、水、试剂以及复杂基体产生的多原子离子干扰物,从而改善信噪比,是目前消除质谱仪多原子离子干扰的最先进技术。本研究通过在线加入内标克服基体干扰,建立微波消解复杂基质化妆品样品,结合碰撞反应池技术的ICP-MS快速测定化妆品中铬、镍、砷、镉、汞、铅等重金属含量的分析方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7700x型电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司);配屏蔽炬装置、八级杆碰撞池;雾化器:同心雾化器;雾化室:石英双通道;雾化室温度:2℃;炬管:石英一体化,中心通道2.5 mm;Ni样品锥,采样锥孔径1.0 mm,截取锥孔径0.4 mm。ETHOS I微波消解系统(意大利Milestone公司);配微波炉、聚四氟乙烯高压消解罐及固定装置。

Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司)。

标准溶液:铬、镍、砷、镉、汞、铅标准储备溶液1000 μg/mL,国家标准物质研究中心,标准溶液系列由标准储备溶液逐级稀释配制,介质为5%硝酸。在线内标液(⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi)(1 μg/mL,美国Agilent公司);质谱调谐液(⁷Li、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce、²⁰⁵Tl)(10 μg/L,美国Agilent公司)。硝酸(优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司);双氧水(优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司)。纯水(电阻率18.0 MΩ·cm)。

2.2 试验方法

称取样品0.500 g于100 mL聚四氟乙烯消化罐中,加入5.0 mL浓HNO₃浸泡30 min后,再加入2.0 mL H₂O₂,按照表1设定的微波消解程序消解样品,冷却后取出消化液,用纯水定容至50 mL供上机测定。

表1 微波消解程序
Table 1 Microwave digestion procedure

项目	微波消解				
	1	2	3	4	5
微波功率/W	250	0	250	450	600
加热时间/min	1	2	5	5	5

3 结果与讨论

3.1 仪器条件的优化

ICP-MS的工作参数由仪器自动调谐给出,以灵敏度、背景、氧化物和双电荷等为考察指标,优化后的参数见表2。

表2 ICP-MS仪器参数
Table 2 Conditions and parameters of ICP-MS

参数	数值	参数	数值
射频功率	1500 W	反射功率	2 W
采样深度	7.0 mm	冷却气体流速	15.0 L/min
载气流速	0.80 L/min	辅助气流速	0.20 L/min
He模式	5 mL/min	重复次数	3
氧化物(CeO/Ce)	<3.0%	双电荷(Ce ²⁺ /Ce)	<1.0%

3.2 干扰及其校正

内标加入法是基体效应校正最常用的方法^[15]。选取内标元素的电离能要与待测元素接近,本文采用在线加入多元素内标法对基体效应进行校正,测定过程中内标元素⁷²Ge对Cr、Ni、As, ¹¹⁵In对Cd, ²⁰⁹Bi对Hg、Pb分别起到了稳定作用。

质谱干扰主要来自于多原子离子、双电荷离子以及由载气(Ar)和水溶液构成的多种复合离子形成的背景质谱。本研究通过在八级杆池内充入氦气模式,考察待测元素背景等效浓度(BEC)的变化情况,通过多原子离子与气体的碰撞来减少多原子离子的干扰,结合屏蔽炬技术达到有效去除质谱干扰的目的。结果表明,在氦气碰撞模式下,易受干扰的元素背景等效浓度大幅度降低,提高了低含量元素测定的准确度。各待测元素同位素的干扰情况和内标的选择见表3。

表 3 同位素的选择
Table 3 Selection of isotopes

同位素	分子离子干扰	内标元素
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H, ³⁶ Al ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ NH	Ge
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ²³ Na ³⁵ Cl, ⁴² Ca ¹⁶ O	Ge
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl	Ge
¹¹¹ Cd	⁹⁵ Mo ¹⁶ O, ⁷⁹ Br ³² S	In
²⁰² Hg	¹⁸⁶ W ¹⁶ O	Bi
²⁰⁸ Pb	¹⁹² Os ¹⁶ O	Bi

3.3 工作曲线及检出限

根据各元素的含量, 测定浓度范围为 0~100 μg/L 的标准溶液系列, 仪器自动给出各元素的校准方程, 各元素相关系数均大于 0.9992, 检出限为空白溶液 11 次测量值的标准差的 3 倍, 实验结果如表 4 所示。

3.4 方法的精密度

选取市售的化妆品样品, 采用微波消解处理, 使用

ICP-MS 测定样品中有害元素的含量, 测定结果如表 5 所示, 每一样品平行测定 6 次, 相对标准偏差为 1.99%~5.69%。

3.5 添加回收实验

为检验方法的准确性, 在样品中定量添加 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 标准溶液, 测定样品中各元素的加标回收率, 回收率范围为 85.8%~104.2%, 方法加标回收结果如表 6 所示。

表 4 方法的检出限
Table 4 Detection limits of method

同位素	相关系数(<i>r</i>)	检出限(ng/g)
⁵² Cr	0.9999	2.2
⁵⁸ Ni	1.0000	1.8
⁷⁵ As	0.9995	1.2
¹¹¹ Cd	0.9998	0.8
²⁰² Hg	0.9992	1.1
²⁰⁸ Pb	0.9995	0.4

表 5 方法的精密度(*n*=6)
Table 5 Precision of the method (*n*=6)

样品	Cr	Ni	As	Cd	Hg	Pb	
乳液	测定结果(ng/g)	9	12	32	3	10	82
	RSD(%)	3.65	2.12	4.65	3.28	5.69	3.91
洗发水	测定结果(ng/g)	29	166	49	6	6	119
	RSD(%)	2.82	1.99	4.09	2.95	3.47	2.68

表 6 方法的加标回收率
Table 6 Recoveries of the method

样品	Cr	Ni	As	Cd	Hg	Pb	
乳液	背景(ng/g)	9	12	32	3	10	82
	加标量(ng/g)	10	10	10	10	10	10
	回收率(%)	90.2	96.2	92.2	100.2	96.8	86.9
	加标量(ng/g)	50	50	50	50	50	50
	回收率(%)	90.3	92.3	89.2	87.3	93.2	89.6
	背景(ng/g)	29	166	49	6	6	119
洗发水	加标量(ng/g)	10	10	10	10	10	10
	回收率(%)	90.2	95.6	104.2	91.6	88.6	89.2
	加标量(ng/g)	50	50	50	50	50	50
	回收率(%)	86.6	91.1	91.6	88.6	85.8	99.8

3.6 标准物质验证

采用蜜类化妆品成分分析标准物质(GBW 09303)和茶叶成分分析标准物质(GBW 10023)作为样品,用上述实验方法测定标准物质中各元素的含量,结果如表7所示,测定结果与标准物质各元素的标准值相符。

表7 标准物质验证实验
Table 7 Verification results of standard reference materials

标准物质	元素	测定值(mg/kg)	标准值(mg/kg)
GBW09303	As	10.09	10.2±0.2
	Hg	1.312	1.33±0.06
	Cr	0.422	0.45±0.10
	Ni	3.22	3.4±0.3
GBW 07605	As	0.085	0.09±0.01
	Cd	0.061	0.062±0.004
	Hg	0.004	0.0038±0.0008
	Pb	1.51	1.5±0.2

3.7 实际样品分析

按照上述实验方法,测定市售不同品牌的化妆品样品,部分样品中汞、铅有害元素的含量较高,见表8。所测定的样品中,有害元素含量均符合《化妆品卫生规范》的要求。

表8 实际样品测定结果(ng/g)
Table 8 Detection results of cosmetic samples (ng/g)

样品	Cr	Ni	As	Cd	Hg	Pb
爽肤水	12	11	29	3	3	29
乳液1	9	12	32	3	10	82
乳液2	5	29	65	4	69	102
护肤霜	20	19	66	2	29	108
美颜霜	39	66	92	6	202	229
美白日霜	62	126	86	6	396	292
洗发水	29	166	49	6	6	119
护发素	36	92	66	4	11	92

4 结论

本文建立了碰撞池—电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中铬、镍、砷、镉、汞、铅等重金属含量的快速检测方法。通过在线加入内标元素⁷²Ge、¹¹⁵In和²⁰⁹Bi校正基体效应,八级杆碰撞反应池结合屏蔽炬技术去除质谱干扰,各元素校正曲线的相关系数均大于0.999,方法的检出

限0.4~2.2 ng/g,相对标准偏差小于5.69%,加标回收率为85.8%~104.2%,标准参考物质的测定结果与标准值相符。该方法的前处理简便快速,样品消耗量少,准确度和精度较高,可以用于化妆品中有害元素的快速测定,实验选择的市售化妆品样品中重金属的含量均未超过我国化妆品卫生标准限量。

参考文献

- [1] GB 7916-1987 化妆品卫生标准[S].
GB 7916-1987 Hygienic standard for cosmetics [S].
- [2] 化妆品卫生规范[S].
Hygienic standard for cosmetics [S].
- [3] Zhanga DQ, Yanga LL, Sun HW. Determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry with derivative signal processing [J]. Anal Chim Acta, 1999, 395(1-2): 173-178.
- [4] Cha NR, Lee JK, Lee YR, et al. Determination of iron, copper, zinc, lead, nickel and cadmium in cosmetic matrices by flame atomic absorption spectroscopy [J]. Anal Lett, 2010, 43(2): 259-268.
- [5] 崔新玲, 张金芳, 马果花, 等. 火焰原子吸收光谱法测定化妆品中痕量汞[J]. 光谱实验室, 2006, 23(4): 707-710.
Cui JL, Zhang JF, Ma GH, et al. Indirect determination of trace mercury in cosmetic by flame AAS [J]. Chin J Spectr Lab, 2006, 23(4): 707-710.
- [6] 师东阳, 王学锋, 刘国华. 原子吸收光谱法测定化妆品中铅、镉、铬、锌、铜和锰[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47: 736-737.
Shi DY, Wang XF, Liu GH. Determination of lead, cadmium, chromium, zinc, copper and manganese in cosmetics by atomic absorption spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2011, 47: 736-737.
- [7] 王健, 杜洪凤, 高志强. 原子荧光光谱法同时测定食品、水、化妆品及生物材料样品中的锡和汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(7): 1249-1268.
Wang J, Du HF, Gao ZQ. Synchronizing determination of tin and mercury in food, water, cosmetics and organisms sample by atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(7): 1249-1268.
- [8] 李淑娜. 氢化物原子荧光光谱法测化妆品中的砷、汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(6): 1296-1300.
Li SN. Determination of arsenic and hydrargyrum in cosmetics by using hydride atomic fluorescence spectroscopy [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(6): 1296-1300.
- [9] 吴峥, 郑洪涛, 高金飞, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定化妆品中痕量砷和铅[J]. 分析实验室, 2007, 26(S): 264-267.
Wu Z, Zheng HT, Gao JF, et al. Determination of arsenic and lead in cosmetics by using hydride atomic fluorescence spectroscopy [J]. Chin J Anal Lab, 2007, 26(S): 264-267.
- [10] 赵红, 于丽华, 刘欣, 等. 新银盐比色法快速测定化妆品中砷元素[J]. 微量元素与健康研究, 2001, 18(4): 63-64.
Zhao H, Yu LH, Liu X, et al. Rapidly detecting arsenic in cosmetic by colorimetry with new silver salt [J]. Study Trace Element Health, 2001, 18(4): 63-64.
- [11] 郭春梅, 庞燕军, 李莹, 等. 直接测汞仪法测定化妆品中汞的研究[J]. 香精香料化妆品, 2016, (3): 39-43.

- Guo CM, Pang YJ, Li Y, *et al.* Determination of mercury in cosmetics by direct mercury analyzer [J]. *Flavour Frag Cosmet*, 2016, (3): 39–43.
- [12] Hieftje GM, Vickers GH. Developments in plasma source/mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 1989, 216(1–2): 1–24.
- [13] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- Li B, Yang HX. Inductively coupled plasma mass spectrum principle and application [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.
- [14] 陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津. 电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J]. *分析化学*, 2001, 29(5): 592–560.
- Chen HT, Cao SQ, Zeng XJ. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in biological samples analysis [J]. *Chin J Anal Chem*, 2001, 29(5): 592–560.
- [15] 王楠, 庞艳华, 孙瑶, 等. 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法检测海藻食品中重金属[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(1): 48–53.
- Wang N, Pang YH, Sun Y, *et al.* Determination of heavy metals in Seaweed food by inductively coupled plasma mass spectrometry with

octopole reaction system [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(1): 48–53.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



庞艳华, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: pyh_lnciq@126.com



曹际娟, 博士, 研究员, 主要从事食品安全检测与研究。

E-mail: caojijuanlnciq@163.com