

文章编号: 0254 - 5357(2013)04 - 0644 - 05

悬浮进样 - 石墨炉原子吸收光谱法直接测定化妆品中的铅

林 立^{1,2}, 姚继军³, 杨仁康³, 孙继红¹

(1. 北京工业大学, 北京 100022; 2. 国家食品质量监督检验中心, 北京 100094;

3. 珀金埃尔默仪器(上海)有限公司, 上海 201203)

摘要: 化妆品样品中金属元素的分析一直存在着样品消解过程繁琐、易爆沸等问题, 前处理过程不易控制, 试剂消耗大, 同时也易带入铅的空白污染; 且现有化妆品中铅的含量远远低于国家标准规定的限量要求 ($< 40 \text{ mg/kg}$), 火焰原子吸收光谱法无法准确检测。本文建立了悬浮进样 - 石墨炉原子吸收光谱仪直接测定化妆品中铅的方法。样品无需消解, 采用 0.2% 硝酸和 0.1% 曲拉通 X-100 对样品进行悬浮后直接导入石墨炉原子吸收光谱仪进行测定。在石墨炉灰化过程中不使用常规的高纯氦气, 而是使用具有氧化能力的干燥压缩空气, 消除了单次分析超过 50 个样品时产生的碳残留, 保证长期分析的稳定性; 采用硝酸钼作为基体改进剂, 钼能与铅形成铅钼金属互化物, 非常稳定, 显著提高了原子化温度; 采用标准加入法消除基体干扰, 保证分析数据的准确性。方法检出限为 0.003 mg/kg , 加标回收率为 $91.6\% \sim 106.8\%$, 精密度为 $1.5\% \sim 2.1\%$ ($n = 6$)。该方法应用于分析国家标准物质 GBW(E) 090028 (霜铅) 和 GBW(E) 090027 (粉铅), 铅的测定值与标准值吻合; 与国家标准方法的测定结果进行比较, 无显著性差异。本方法的检出限低, 可以满足化妆品中痕量铅的检测需求。

关键词: 化妆品; 铅; 石墨炉原子吸收光谱法; 曲拉通 X-100; 悬浮进样; 标准加入法

中图分类号: TQ658; O614.433; O657.31

文献标识码: A



化妆品给人们美的装点, 受众群体大, 但产品质量令人堪忧。近年来中国消费者对化妆品质量问题的投诉占化妆品投诉总量的 50% 以上。关于化妆品中重金属超标的质量安全问题也常见报道。铅是一种具有神经毒性的重金属, 对人体神经系统、骨骼造血功能、消化系统、男性生殖系统等均有危害, 铅暴露对人体特别是妊娠和儿童发育的影响更大^[1]。目前各国对于化妆品中铅含量的规定各不相同, 中国采用的标准与欧盟一致, 2007 年版《化妆品卫生规范》^[2]明确规定铅是化妆品的禁用成分, 但考虑到存在杂质的问题, 规定铅杂质含量须低于 40 mg/kg , 这是衡量化妆品安全性的一个非常重要的指标。

《化妆品卫生规范》规定采用湿法消解 - 火焰原子吸收分光光度法进行测定铅。该方法样品前处理时间长, 且部分化妆品中含有 TiO_2 等不易消解的无机盐, 在消解过程中易造成爆沸, 一些样品还需要加入氢氟酸才能完全消解, 前处理过程很繁琐也不易控制, 试剂消耗大, 同时也易带入铅的空白污染。虽然通过优化实验条件, 火焰原子吸收分光光度法的检出限能够满足铅的限量要求 ($\leq 40 \text{ mg/kg}$), 但是现有化妆品中铅的含量远远低于 40 mg/kg 的限量。因此, 要准确检测铅含量, 对产品的安全性进行更准确的评价就需要采用更高灵敏度的检测手段。

石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)^[3-7]、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)^[8] 和电感耦合

收稿日期: 2013 - 02 - 28; 接受日期: 2013 - 03 - 13

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2012QK013)

作者简介: 林立, 高级工程师, 从事化妆品分析检测工作。E-mail: linli77422@ aliyun. com。

等离子体质谱法(ICP-MS)^[9-10]常用于铅的测定,样品采用微波消解或湿法消解,这些前处理方法操作同样繁琐,在处理过程中也易产生目标元素的损失或污染。已有文献报道了悬浮进样-GFAAS直接测定食品中的铅^[11],本文借鉴该方法,采用含有曲拉通 X-100 的硝酸溶液对膏霜类化妆品样品进行分散和悬浮进样,直接导入石墨炉原子吸收光谱仪进行测定,无需样品消解,以期解决现有方法的不足。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

AA800 石墨炉原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),配有 AS800 自动进样系统,工作条件见表 1。

超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),Mili-Q Element 超纯水机(德国 Merk 公司)。

表 1 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件

Table 1 Working parameters of the atomic absorption spectrometer

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
波长	283.3 nm	信号测量	峰面积
狭缝宽度	0.7 nm	测量方式	AA-BG
灯电流	10 mA	积分时间	4 s

铅标准储备液(1000 mg/L):购自中国计量科学研究院国家标准物质研究中心。

铅标准工作液(30 μg/L):用 0.2% 硝酸和 0.1% 曲拉通 X-100 混合液(配制方法:称取 0.2 g 浓硝酸和 0.1 g 曲拉通 X-100,加入 99.7 g 超纯水),将铅标准储备液配制成铅标准工作液。

基体改进剂:10 g/L 硝酸钼溶液(B0190635,美国 PerkinElmer 公司)用 0.2% 硝酸和 0.1% 曲拉通 X-100 混合液稀释,配制成 1 g/L 的硝酸钼溶液,作为基体改进剂。

曲拉通 X-100(分析纯,进口分装):购自上海国药集团化学有限公司。

硝酸:优级纯,购自德国 Merk 公司。

1.2 样品前处理

准确称取 0.1~1.0 g 化妆品样品于聚乙烯材料的带盖 50 mL 塑料瓶中,用 0.2% 硝酸和 0.1% 曲拉通 X-100 混合液稀释定容至 25~50 mL,用力摇匀或超声,待测。同时处理空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

2.1.1 样品消解方法

炉内消解功能是 GFAAS 仪器能直接测定化妆品中金属元素的重要依据。利用样品在石墨管中干燥、灰化、原子化等步骤达到消化、分离的效果,最终获得分析结果。无需前处理中繁琐的消解过程,可以直接测定化妆品样品。该方法检出限低,快速方便、所需样品量少。

本实验从消解时间、所用器皿、所用试剂三个方面比较了直接进样和其他常规消解方法的优缺点(见表 2)。时间上,直接进样所用相对时间最少,一般只需要 10 min 左右,而其他消解方式通常需要 2 h 以上,大大提高了工作效率;另外,直接进样过程只接触具塞塑料管,此材质中可能带来的金属元素污染几乎为零,且在常温盖盖的模式下进行,在前处理过程中可能带来的损失也最小。同时,所需试剂用量仅为 0.2% 硝酸和 0.1% 曲拉通 X-100,也将试剂带来的污染的可能性降至最低。

表 2 各种消解方法所需时间、所用器皿、所用试剂的比较

Table 2 Comparison of required digestion time, utensils, reagents for different digestion methods

比较项目	直接进样	湿法消解	微波消解	浸提法
消解时间	0.2 h	2~4 h	2 h	3 h
所用器皿	具塞塑料管	聚四氟乙烯 溶样杯,容量瓶	微波消解管, 容量瓶	比色管
所用试剂	硝酸、 曲拉通 X-100	硝酸、高氯酸、 氢氟酸	硝酸、双氧水	硝酸、双氧水、 盐酸羟胺、辛醇

2.1.2 悬浮试剂的选择

在悬浮样品过程中常用的具有悬浮作用的试剂有琼脂、黄原胶、丙三醇、曲拉通 X-100^[11-15]等。本实验比较了各类试剂的悬浮效果。从稳定性角度考虑,琼脂、黄原胶能使固体样品稳定存在于溶液中的时间最长。然而对于化妆品样品来说,既有油包水型又有水包油类型,要很好地将化妆品分散于水溶液中,仅仅采用具有悬浮效果的试剂是无法完全分散样品的。曲拉通的化学名为辛基苯基聚氧乙烯醚,是一种 OP 乳化剂,具亲水端和疏水端,无论对油包水还是水包油的化妆品都能起到很好的分散作用和悬浮作用。本实验选用曲拉通作为悬浮剂。

但是,如果曲拉通含量过高就增大了灰化过程的负荷,本实验对曲拉通 X-100 的用量进行了选择。采用 0.05%、0.1%、0.2%、0.5%、1.0% (g/g) 的曲拉

通溶液对同一防晒化妆品进行分散,观察分散效果,进行铅含量的测定。结果表明,采用 0.1% 以上浓度的曲拉通溶液就能很容易地分散和悬浮化妆品样品。所以本实验选择了 0.1% 的曲拉通溶液作为悬浮剂。同时对其他不同种类的化妆品进行了实验,也能达到很好的悬浮效果。实验时在曲拉通溶液中加入 0.2% 的硝酸,目的在于稳定样品中的金属元素,使其不易水解,在溶液中以离子状态存在。

2.2 基体改进剂的选择

对化妆品中的铅进行检测,常规的基体改进剂是磷酸二氢铵和硝酸镁混合溶液,采用此基体改进剂基本能满足消解后的样品的检测要求。然而,采用直接进样炉内消解的模式,常规的石墨炉内的升温模式很难满足实验要求,此时只能提高灰化温度和增加灰化时间以保证化妆品中有机物和无机盐的去除。本实验采用硝酸钡作为基体改进剂,钡能与铅形成铅钡金属互化物,非常稳定,需要较高的原子化温度才能使其原子化。在这种条件下,可以提高灰化温度和灰化时间,使有机物及无机盐杂质能得到更完全的去除,降低塞曼扣背景的负担,检测结果更加准确。

正是由于钡与铅易形成稳定的金属互化物,因此作为基体改进剂使用的硝酸钡的纯度就显得尤为重要,建议在实验过程中使用尽可能高纯度的硝酸钡溶液,以降低试剂带来的铅污染,保证数据的准确性。

2.3 灰化温度和原子化温度的选择

在测定铅时,如果不采用基体改进剂,常规灰化温度为 450℃,原子化温度 1300℃,加入基体改进剂后原子化温度能提高到 1800℃,相应地就可以提高灰化温度为 600℃,有效地去除化妆品中的杂质。由于考虑到样品基体的干扰较大,本实验又增加了一步干燥程序(灰化 450℃),并在这一步骤不使用常规的高纯氩气,而是改为使用具有氧化能力的干燥压缩空气,以消除单次分析超过 50 个样品时产生的碳残留,保证长期分析检测的稳定性。GFAAS 检测条件见表 3。

2.4 定量方法的选择

化妆品样品基体复杂,含有很多有机和无机物。对于悬浮进样 GFAAS 直接测定,采用外标法定量时,由于基体抑制效应,铅的检测结果通常偏低 20%。此时较好的解决手段就是采用标准加入法进行定量。本实验室利用自动进样器的自动取样功能实现在线标准加入法,大大提高了工作效率,也避免了繁琐的操作步骤可能带来的目标元素的污染和损失。

表 3 石墨炉原子吸收光谱仪检测条件

Table 3 Measurement conditions of the graphite furnace atomic absorption spectrometer

步骤	温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	升温时间 t/s	保持时间 t/s	气流量 $v/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	气体类型
干燥	110	5	30	250	氩气
干燥	130	15	30	250	氩气
灰化	450	15	15	50	空气
灰化	600	10	20	250	氩气
原子化	1800	0	4	0	氩气
清洗程序	2500	1	5	250	氩气

将化妆品悬浮样品、稀释溶液(0.2% 硝酸和 0.1% 曲拉通 X-100 混合液)、标准溶液(30 μg/L)、基体改进剂,按表 4 设置体积,吸取各溶液于石墨管中进行分析。以样品空白、10 μg/L、20 μg/L、30 μg/L 各浓度点为横坐标,吸光度值为纵坐标绘制标准曲线,延长标准曲线与 X 轴的交点对应的浓度值即为样品中铅的含量,如图 1 所示。采用标准加入法绘制的曲线可以用于基体相似的样品分析。

表 4 自动进样器取样程序

Table 4 Sampling procedure of automatic sampler

加入的试剂	吸取体积/ μL			
	样品空白	10 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	30 $\mu\text{g/L}$
化妆品悬浮样品	12	12	12	12
稀释溶液	12	8	4	0
标准溶液	0	4	8	12
基体改进剂	5	5	5	5
采集总体积	29	29	29	29

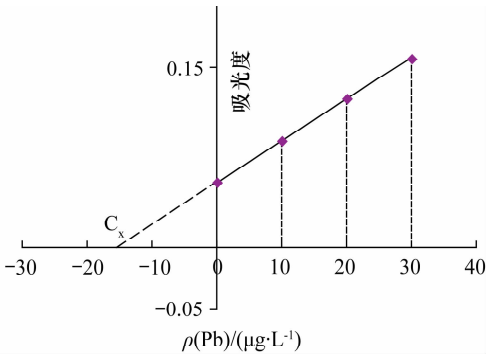


图 1 标准加入法曲线示意图
Fig. 1 Curve diagram of standard addition method

2.5 方法检出限

连续测定 11 个样品空白(稀释液),以测定结果的

3 倍标准偏差计算得到方法检出限为 0.12 μg/L,当称样量为 1.0 g,定容至 25 mL,则方法检出限为 0.003 mg/kg,能够满足化妆品中痕量铅的检测要求,检出限远远低于国家限量要求(≤40 mg/kg)。

2.6 不同前处理方法测定结果对比和加标回收率

采用直接进样和湿法消解两种检测手段对同一样品进行分析,表 5 表明二者的测定结果无显著性差异。当样品中铅含量较低时,采用湿法消解由于消解

过程中所用试剂较多,可能带来的试剂空白较高,以及消化过程中器皿等可能的损失污染等因素,导致测定结果不稳定;而采用直接进样,省略了繁琐的前处理过程,引入的本底较低,测定结果相对更加稳定。

同时进行了直接进样法加标回收率的测定,在不同的化妆品本底中加入约等倍和二倍于本底值两个梯度的铅含量,此方法的加标回收率在 91.6% ~ 106.8% 之间(见表 5)。

表 5 采用两种不同前处理手段检测结果对比

Table 5 Analytical results of Pb in different samples with two different pretreatment methods

样品名称	直接进样			湿法消解		
	测试值(mg/kg)	加标量(mg/kg)	回收率/%	加标量(mg/kg)	回收率/%	测试值(mg/kg)
丁家宜防晒修颜隔离霜	0.970	1.0	98.0	2.0	99.6	0.987
李氏防晒霜	0.432	0.5	102.6	1.0	105.3	0.457
红景天幼白抗氧修颜乳	0.140	0.2	106.8	0.4	101.6	0.142
美加净保湿润肤霜	0.0076	0.05	97.5	0.10	98.5	0.00316
李医生美白润肤水	0.0075	0.05	91.6	0.10	92.6	0.00258
隆力奇蛇油膏	0.0124	0.05	97.3	0.10	98.4	0.037
雅漾防晒霜	0.512	0.5	99.6	1.0	101.6	0.509
GBW(E) 090027(粉铅)	15.9	-	-	-	-	15.5
GBW(E) 090028(霜铅)	30.2	-	-	-	-	30.5

注:“-”表示未检测。

2.7 化妆品标准物质分析和方法精密度

采用本文建立的方法对国家标准物质 GBW(E) 090028(霜铅)、GBW(E) 090027(粉铅)进行测定,无论是霜类还是粉类化妆品,其测试值均在标准值的允许范围内。

对每个样品进行了 6 次平行实验,测定结果见表 6,计算方法的精密度(RSD)在 1.5% ~ 2.1% 之间。

表 6 国家标准物质的检测结果和方法精密度

Table 6 Analytical results of Pb in national standard reference materials and the precision of the method

标准物质 编号	$w(\text{Pb})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$							RSD/%
	标准值		本法分次测定值					
GBW(E) 090028 (霜铅)	31.0 ± 2.4	30.2	31.5	29.9	31.2	30.1	30.8	2.1
GBW(E) 090027 (粉铅)	16.1 ± 2.2	16.5	16.4	15.9	16.0	16.4	16.2	1.5

3 结语

采用 0.2% 硝酸和 0.1% 曲拉通 X-100 混合液对化妆品样品进行分散和悬浮,样品无需消解,直接进样,配合优化的石墨炉检测条件,测定结果稳定准确,是一种简便、快速、有效的测定化妆品中铅含量

的方法。采用此方法进行测定,基本解决了化妆品中铅检测的难点,提高了检测结果的准确性和检测效率,显著降低了方法检出限(远远低于国家标准限量),减少了分析成本。本文建立的悬浮进样技术可以拓展到化妆品中其他重金属物质检测领域,值得推广。

4 参考文献

[1] 田丽丽. 镉、铅暴露对妊娠结局和儿童发育的影响[D]. 北京:协和医科大学,2009.

[2] 中华人民共和国卫生部. 化妆品卫生规范(2007 版)[S]. 2007.

[3] 冯利,陈中兰,曾森. 石墨炉原子吸收法测定美白化妆品中铅和镉[J]. 分析科学学报,2004,24(4): 461 - 463.

[4] 郭金英,李丽,刘开永,李松彪,侯玉泽,宋立霞,刘松利. 石墨炉原子吸收光谱直接进样法测定红葡萄酒中铅[J]. 食品科学,2009, 30(18): 233 - 236.

[5] 孙杰,朱佳. 石墨炉原子吸收直接进样测定酒中铅[J]. 化工时刊, 2010,24(9): 23 - 25.

[6] Soares A R, Nascentes C C. Development of a simple method for the determination of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Talanta,2012,18(9): 1 - 6.

- [7] Damin I C F, Dessuy M B, Castilhos T S, Silva M M, Vale M G R, Welz B, Katskov D A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64: 530–536.
- [8] 魏灵巧,付胜波,罗磊,黄小华,龙安应,帅琴. 电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定锑矿石中锑砷铜铅锌[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 967–970.
- [9] 林立,陈玉红,田艳玲,张曼玲. 电感耦合等离子体质谱法直接测定酱油中的铅[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 410–412.
- [10] 李刚,高明远,诸堃. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 17–22.
- [11] 金晓艳,黄正杰. 原子吸收法悬浮液直接进样测定鱼样中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(8): 1442–1444.
- [12] 刘保军,殷海霞,贾美霞,连靠奇. 微量悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定霜类化妆品中的铅[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2592–2594.
- [13] 牛草原,宛新生,宁爱民,郑先福,冯朝岭. 超声波处理悬浮液直接进样火焰原子吸收光谱法测定土壤中的铅[J]. 光谱实验室, 2004, 21(5): 1034–1036.
- [14] 王小燕,丁晓梅,施汉新. 火焰原子吸收光谱法直接测定化妆品中的铅[J]. 日月化学工业, 1999, 6(3): 42–44.
- [15] 孙汉文,温晓华,梁淑轩. 悬浮体进样-基体改进效应石墨炉原子吸收光谱法直接测定土壤中的铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 950–954.

Direct Determination of Pb in Cosmetics by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Suspension Sampling

LIN Li^{1,2}, YAO Ji-jun³, YANG Ren-kang³, SUN Ji-hong¹

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. China National Food and Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China;

3. Perkin Elmer Instruments (Shanghai) Co., LTD, Shanghai 201203, China)

Abstract: There have been many difficulties surrounding cumbersome digestion processes and explosive boiling when attempting to detect metal elements in cosmetics. It is difficult to control the pretreatment process and it is necessary to use a lot of reagents, which easily leads to the high reagent blank. Content of lead (Pb) in cosmetics is far below the national limits (≤ 40 mg/kg), which cannot accurately be determined by flame atomic absorption spectrometric. In this paper a method is described for direct determination of Pb in cosmetics by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with suspension sampling. Sample digestion was not required as the cosmetics samples to be determined were directly placed into the Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer after suspension by 0.2% nitric acid and 0.1% Triton X-100. The instrument conditions were optimized and high pure argon was added to the drying compressed air in the graphite furnace ashing process, in order to eliminate the carbon residue when the number of samples was over 50, and to ensure the stability for long-term analysis. The matrix modifier was palladium nitrate. Palladium and Pb can form a stable palladium Pb metal compound, and significantly improve the atomic temperature. Standard addition method was conducted to eliminate the matrix interference. The detection limit of this method was 0.003 mg/kg. The recovery of Pb was in the range of 91.6%–106.8%, precision was in the range of 1.5%–2.1% ($n=6$). National standard reference materials GBW (E) 090028 (cream) and GBW (E) 090027 (powder) were determined by using this method and the results were consistent with the standard value. Compared with the results using the national standard method for detection, the results showed no significant difference. This method has low detection limit, can meet the testing requirements of trace Pb in cosmetics.

Key words: cosmetics; lead; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry; Triton X-100; suspension sampling; standard addition method