

化妆品中铅含量的测定方法研究

马跃新¹, 种亚男²

(1. 昆明市食品药品检验所, 云南 昆明 650032; 2. 昆明医科大学 海源学院, 云南 昆明 650106)

摘要: 为了对化妆品中铅含量的测定方法进行可行性验证, 采用微波消解仪对样品进行消解, 并使用石墨炉原子吸收分光光度计测定化妆品中的铅含量。结果表明, 铅含量在 1.0~40.0 ng/mL 范围呈良好的线性关系, 相关系数 r 为 0.999 6, 方法检出限 0.019 mg/kg, 定量限 0.057 mg/kg, 精密度为 0.7%, 回收率为 92.8%~103.8%, 达到预期的研究目的。说明该方法具有良好的精密度、准确度和重现性, 灵敏度较好, 可用于化妆品中铅含量的测定。

关键词: 微波消解; 石墨炉原子吸收分光光度法; 化妆品; 铅; 方法研究

中图分类号: O675.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639 (2018) 06-0088-03

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2018.06.017

Study the Determination Method of Lead Content in Cosmetics

MA Yuexin¹, CHONG Yanan²

(1. Kunming Food and Drug Inspection Institution, Kunming, Yunnan, China 650032;

2. Kunming Medical University Haiyuan College, Kunming, Yunnan, China 650106)

Abstract: To verify the feasibility of the method of microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of lead in cosmetics, the samples are digested with microwave digestion apparatus and measured by Graphite Furnace temperature control program to determine the content of lead in cosmetics. The result showed that the lead content presents positive linear relation in the range of 1.0—40.0 ng/mL, with the correlation coefficient $r=0.999\ 6$, the limit of detection 0.019 mg/kg, the limit of quantitation 0.057 mg/kg, the precision degree 0.7%, and the recovery range from 92.8%—103.8% and achieves the desired purpose of verification. This method is simple and quick with good precision and accuracy and it can be used as a method for the determination of lead in cosmetics.

Key words: microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry; cosmetics; lead; study method

分析方法确认是质量控制研究工作中的重要组成部分, 是确认所采用的方法在现有实验条件下所得到的各项技术指标能否满足标准方法的要求, 同时也是证实该方法在实验中是否科学、可行的过程, 只有经过验证且确认可行的方法才能用于质量控制。

铅在化妆品中的作用之一是美白, 同时也可增强护肤霜或粉底等在皮肤上的附和性。但是如果铅含量过多就会导致皮肤产生暗疮、色斑, 以及皮肤灰黄、无活力、皱纹增多等, 甚至中毒^[1]。于是《化妆品安全技术规范》^[2]根据化妆品中有关重金属及安全性风险物质的风险评估结果, 将铅的限量

由原来的 40 mg/kg 调整为 10 mg/kg, 并新增了石墨炉原子吸收分光光度法对铅含量进行检测。因此, 本研究的目的是拟证实某所在现有人员和仪器的条件下, 能否正确采用微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法检测化妆品中的铅含量, 且各项技术指标是否符合标准方法的相关要求。

1 材料与仪器

1.1 试剂和材料

实验所用试剂均为分析纯或以上规格, 水为 GB/T 6682 规定的一级水; 硝酸 ($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$, 优级纯, 重庆川东化工(集团)有限公司); 过氧

收稿日期: 2018-03-08

作者简介: 马跃新 (1979—), 男, 云南江川人, 副主任药师, 主要从事药品、保健食品和化妆品检验检测研究。

化氢 ($w = 30\%$, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 铅元素标准溶液 (中国计量科学研究院, GBW (E) 080129—15102, $100 \mu\text{g}/\text{mL}$); 样品 (某品牌化妆水, 自购3批).

1.2 仪器和设备

200 Series 原子吸收分光光度计及其配件 (美国安捷伦科技公司); Multiwave PRO 微波消解仪 (奥地利安东帕公司); AL204 天平 (梅特勒公司, 万分之一).

2 方法

2.1 铅标准溶液的制备

精密量取质量浓度为 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的铅元素标准溶液 1.00 mL , 用 2% 硝酸溶液逐级稀释至质量浓度为 $40.00 \text{ ng}/\text{mL}$ 的铅标准溶液, 并由仪器自动将溶液稀释为 $1.00, 5.00, 10.00, 20.00, 30.00, 40.00 \text{ ng}/\text{mL}$ 6 个不同的质量浓度. 同时制备标准空白溶液, 分别进样分析, 并绘制标准曲线.

2.2 样品处理 - 微波消解法

精密量取液体供试品 1.0 mL , 置于聚四氟乙烯消解罐内, 加入硝酸 5.0 mL , 过氧化氢 1.0 mL , 混匀, 浸泡过夜, 盖上内盖, 旋紧外套, 置于微波消解仪中按设置条件进行消解. 待消解罐冷却后开盖, 置于电热板低温 110°C 赶酸至近干, 待冷却. 转移至 25 mL 容量瓶中, 用 2% 硝酸清洗聚四氟乙烯消解罐数次, 并置入容量瓶中, 用 2% 硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 即得. 同法制备试样空白溶液, 然后用石墨炉原子吸收分光光度计测定. 微波消解程序见表 1.

表 1 微波消解程序

步骤	功率/W	爬坡时间/min	保持时间/min
1	600	10	10
2	900	10	15
3	60	15	0

2.3 石墨炉原子吸收分光光度计的仪器条件

由于铅元素的性质稳定, 温度选择不当, 容易对仪器造成污染, 影响检测结果的准确性. 因此, 根据仪器推荐条件对石墨炉的工作参数及升温程序进行优化. 原子吸收分光光度计的工作参数见表 2, 在此工作条件下测量峰高. 石墨炉升温程序见表 3.

表 2 原子吸收分光光度计工作条件

波长/ nm	灯电流/ mA	狭缝/ nm	进样体 积/ μL	扣背景 方式
283.3	10.0	0.5	20.0	塞曼

表 3 石墨炉升温程序

步骤	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/ s	流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	气体 类型	读数	信号 储存
1	85	5.0	0.3	氩气	否	否
2	100	40.0	0.3	氩气	否	否
3	150	20.0	0.3	氩气	否	否
4	400	5.0	0.3	氩气	否	否
5	400	1.0	0.3	氩气	否	否
6	400	2.0	0.0	氩气	否	是
7	2 100	0.9	0.0	氩气	是	是
8	2 100	2.0	0.0	氩气	是	是
9	2 300	2.0	0.3	氩气	否	是

3 结果与分析

3.1 标准曲线

以铅标准溶液质量浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标, 绘制标准曲线, 则可得到样品的质量浓度在 $1.0 \sim 40.0 \text{ ng}/\text{mL}$ 之间, 标准曲线方程为 $y = 0.01048x + 0.00594$, 相关系数 $r = 0.9996$. GB/T 27404—2008^[3] 要求: 方法确认相关系数 r 应大于 0.99 , 说明该曲线满足标准方法的要求.

3.2 检出限与定量限

取试样空白溶液按检测方法重复测量 20 次, 经计算得到检出限为 $0.019 \text{ mg}/\text{kg}$, 定量限为 $0.057 \text{ mg}/\text{kg}$. 表明结果均符合且优于 GB/T 27404—2008^[3] 中给定的检出限与定量限的要求 (取样量为 0.5 g 定容至 25 mL 时, 检出含量为 $0.05 \text{ mg}/\text{kg}$, 最低定量含量为 $0.15 \text{ mg}/\text{kg}$).

3.3 精密度实验

平行测定同一质量浓度的标准溶液 6 次, 通过计算得到其相对标准偏差 RSD 为 0.7% , 结果符合 GB/T 27404—2008^[3] 的相关要求.

3.4 加标回收实验

平行取样 9 份, 按表 4 中的质量浓度分低、中、高加入铅标准溶液, 各质量浓度均取 3 份, 按上述微波消解 - 石墨炉原子吸收分光光度法进行回收率实验. 结果表明, 回收率为 $92.8\% \sim 103.8\%$, 均符合 GB/T 27404—2008^[3] 的规定 (回收率应介于 $80\% \sim 110\%$ 之间). 结果见表 4.

表4 加标回收实验结果

样品号	理论值/ (ng · mL ⁻¹)	实测值/ (ng · mL ⁻¹)	样品值/ (mg · L ⁻¹)	加标回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
1-1		4.104		102.6		
1-2	4.000	3.873	未检出	96.8		
1-3		4.055		101.4		
2-1		6.125		102.1		
2-2	6.000	5.567	未检出	92.8	99.1	3.7
2-3		5.756		95.9		
3-1		7.735		96.7		
3-2	8.000	7.980	未检出	99.8		
3-3		8.308		103.8		

3.5 样品测定

仪器工作条件同标准系列. 分别制备9份供试品溶液和试样空白液各20 μL, 注入普通石墨管, 测定其吸光度值, 代入铅标准曲线计算得到供试品溶液中的铅含量, 结果见表5.

表5 样品测定结果

样品序号	取样量/mL	定容体积/mL	实测值/ (μg · L ⁻¹)	样品平均含量/ (mg · L ⁻¹)
1-1	1.0	25.0	-0.009 5	
1-2	1.0	25.0	-0.008 9	未检出
1-3	1.0	25.0	-0.010 5	
2-1	1.0	25.0	-0.004 3	
2-2	1.0	25.0	-0.005 4	未检出
2-3	1.0	25.0	-0.004 7	
3-1	1.0	25.0	-0.007 8	
3-2	1.0	25.0	-0.006 6	未检出
3-3	1.0	25.0	-0.008 1	
样品空白	-	25.0	-0.004 5	-

4 结论与讨论

4.1 结论

采用微波消解法消解样品, 可以最大限度减少目标元素的损失. 而石墨炉原子吸收分光光度法测定铅含量具有良好的精密性、准确度和重现性. 因此, 某所在现有人员和仪器的条件下, 按方法要求进行了化妆品中铅含量的测定方法研究, 结果表明, 该化妆品铅含量质量浓度在1.0~40.0 ng/mL之间, 标准曲线的相关系数 r 为0.999 6, 方法检出限为0.019 mg/kg, 定量限为0.057 mg/kg, 精密性为0.7%, 回收率为92.8%~103.8%, 各项技术指标均符合且优于GB/T 27404—2008^[3]的相关

要求, 达到了预期的验证目的. 由此可见, 该所在现有实验条件下, 可采用石墨炉原子吸收分光光度法测定化妆品中的铅含量.

4.2 讨论

1) 在石墨炉原子吸收分光光度法测定铅含量实验中, 灯电流、灰化温度、原子化温度等因素对测定结果均有一定的影响^[4]. 实验中发现, 灯电流采用推荐值就能得到较好的检测结果, 而灰化温度、原子化温度则需根据实验检测结果进行适当优化.

2) 实验中采用微波消解在高压、高温条件下消解样品, 具有快速、完全、低空白等优点.

3) 在2015年版《化妆品安全技术规范》中, 石墨炉原子吸收分光光度法和火焰原子吸收法是测定铅含量的常用方法, 但二者在检测样品的质量浓度上不同. 火焰原子吸收法主要用于检测较高单位质量浓度(μg级)的物质含量, 而石墨炉原子吸收分光光度法宜用于检测较低质量浓度(ng级)的物质含量.

[参考文献]

- [1] 李国荣, 施冠橙. 有害化妆品对人体的影响 [C] // 中国保健科技学会医学美容学会. 第九届东南亚地区医学美容学术交流会议论文集. 2006: 24-29.
- [2] 中国国家标准编制委员会. 化妆品安全技术规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [3] 全国认证认可标准化技术委员会. 实验室质量控制规范食品理化检测: GB/T 27404—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 黄浩, 罗丽娟. 化妆品中铅含量测定方法的改进 [J]. 海峡药学, 2010, 22 (1): 60-61.