



安捷伦 (Agilent)  
环境科学专栏

## 润肤霜类化妆品中金属元素的测定及砷形态初探

林 立<sup>1</sup> 陈 光<sup>1</sup> 陈玉红<sup>2</sup>

(1 国家食品质量监督检验中心, 北京, 100094 2 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

**摘 要** 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定化妆品中的金属元素铝、铬、镍、铜、锌、砷、硒、镉、锡、锑、钡、镧、铈、镨、钕、钐、汞、铅的总量, 并结合液相色谱(HPLC)-ICP-MS联用技术考察了化妆品中的砷形态。研究表明, 金属指标不合格的化妆品多为汞含量超标; 此外, 化妆品中的砷多以无机砷形式存在。

**关键词** HPLC, ICP-MS, 化妆品, 金属元素, 无机砷。

2007年卫生部根据欧盟的《化妆品卫生规程》, 发布了新的《化妆品卫生规范》。该规程修订了化妆品禁限用物质名单, 增加了 790种禁用物质, 现共有禁用物质 1286种, 不仅对某些有毒有害重金属元素如汞、铅、砷、镉的限量进行了严格的规定, 还对其它一些有害金属元素如镉、硒等元素及其化合物亦有相应的限制与规定。随着对金属元素毒理研究的深入, 化妆品中需要关注的有害元素种类不断增加; 并且, 现有国家标准对金属元素的限量及相应的检测方法多是针对元素的总量, 而某些元素总量的测定已不能满足安全监管的要求, 上述观点在化妆品的安全性评价中已被一些专家提出。例如, 近年来各种研究表明, 砷的各种化合物中, 无机砷的毒性最大, 如 As(III)与 As(V), 有机砷的毒性较小, 如 MMA, DMA, 而 AsB, AsC和砷糖常被认为是无毒的<sup>[1-2]</sup>。因此, 对化妆品中总砷的检测并不能完全真实地反映化妆品中砷毒性的高低。

润肤霜是应用较为广泛的一种化妆品, 在日常生活中基本上天天都有接触。采用微波消解-ICP-MS法同时测定市售润肤霜类化妆品中的铝、铬、镍、铜、锌、砷、硒、镉、锡、锑、钡、镧、铈、镨、钕、钐、汞、铅等金属元素, 并利用 HPLC-ICP-MS法考察了润肤霜类化妆品中的砷形态。所建方法具有灵敏度高、同时多元素分析、准确、实时、快速等优点。本文对部分市售润肤霜类化妆品中的金属元素与砷形态进行分析, 对化妆品进行更加科学的安全性评价提供了基础数据。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Agilent 1200高效液相色谱仪, 四元梯度泵, Milli-Q 超纯水系统(Millipore Element), Agilent 7500a/ce 电感耦合等离子体质谱仪, 色谱柱: 阴离子保护柱 IonPac AG 19 (50 mm × 4 mm, 11 $\mu$ m); 阴离子分析柱 IonPac AS 19 (250 mm × 4 mm, 7.5 $\mu$ m)。

流动相: A相(2 mmol/L 磷酸二氢钠/0.2 mmol/L 乙二胺四乙酸二钠/10 mmol/L 无水乙酸钠/3 mmol/L 硝酸钾, pH=10.5-11.3); B相(无水乙醇); A+B(99%+1%)混合等度淋洗; 流速 1.0 mL/min; 进样量: 10  $\mu$ L 砷甜菜碱(AsB)、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷酸根(AsIII)、亚砷酸根(AsV)的标准储备溶液, 混合标准溶液系列由标准贮液以超纯水逐级稀释配得。水相滤膜: 0.45 $\mu$ m。

#### 1.2 样品处理方法

##### 1.2.1 总量分析

称取润肤霜类化妆品样品 0.5g 于微波消解管中, 加入 4mL 浓硝酸, 放置过夜, 设定适合的微波消解程序, 样品消解后定容至 25mL 比色管中。样液导入电感耦合等离子体质谱仪中进行测定。

##### 1.2.2 砷形态分析

称取润肤霜类化妆品样品 2.0g 于锥形瓶中, 加入 20 mL 0.07 mol/L 的盐酸溶液, 涡旋混匀后, 超声萃取 40 min, 在电热板加热, 刚煮沸后立刻趁热过滤, 滤液过 0.45  $\mu$ m 滤膜于 1.5 mL 离心管中, 以 8000 r/min 转速于 4℃ 离心 10 min, 吸取清液注入液相色谱仪进行分析。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 润肤霜中金属元素总量分析结果

按 1.2.1 的样品处理方法对市售的 30 种不同品牌的润肤霜, 采用微波消解-ICPMS 法对其中的铝、铬、镍、铜、锌、砷、硒、镉、锡、锑、钡、镧、铈、镨、钕、钐、汞、铅等元素进行总量测定. 结果见表 1.

表 1 市售 30 种化妆品中各金属元素的含量

元素	含量 /mg·kg <sup>-1</sup>	元素	含量 /mg·kg <sup>-1</sup>
铝	0—5 (24个); 300—500 (6个)	锡	0.003—0.51
铬	0.003—0.27	锑	0.001—0.050
镉	0.008—0.026	钡	0.005—3.0 (28个); 500—600 (2个)
铅	0.02—0.68	镧	未检出—0.080
镍	0.02—0.33	铈	0.0009—0.2
铜	0.03—5.2	镨	未检出—0.02
锌	0.8—66	钕	0.0009—0.080
砷	0.04—1.2	钐	未检出—0.02
硒	0.005—0.1	汞	未检出—0.03 (22个); 16—15000 (8个)

由上表可知, 化妆品中汞含量超标的现象最为严重 (国家标准限量为 1 mg·kg<sup>-1</sup>); 个别样品中的铝和钡含量较高. 此外, 国家标准对化妆品中砷的限量为 10 mg·kg<sup>-1</sup>, 所考察的样品中砷虽未超标, 但某些样品中还是检出了一定量的砷. 鉴于砷存在多种不同的形态, 有些毒性极大 (如无机砷), 而有些对人体损害较小, 因此有必要进一步对化妆品中的砷形态进行进一步考察.

## 2.2 润肤霜中砷的形态分析

选择上述 30 种润肤霜中含有砷的 5 种样品, 按照 1.2.2 的方法进行砷形态分析. 对于本文所选的砷形态分析色谱条件的优化可参见文献 [3-4]. 因化妆品在提取过程中易于乳化, 本文着重研究了此类样品的前处理方法.

### 2.2.1 砷形态分析前处理方法

对润肤霜类的化妆品来说, 或多或少都含有一定的乳化剂, 这些乳化剂易在提取过程中使溶液形成乳浊液, 从而导致难以分层过滤. 常用的乳化方式有添加氯化钠、加温或在冰箱中静置<sup>[5]</sup>. 其中, 添加氯化钠的方式会造成样品溶液中盐分含量增加, 同时氯化物对砷的检测可能造成一定影响<sup>[6]</sup>, 且乳化效果并不十分理想. 本文通过对以上几种破乳化方式的尝试, 最终选择加热的方式破乳化. 发现大部分样品均能满足要求, 只有极少数样品还是不能达到破乳的要求. 对加热后未完全破乳化的样品热滤后以 8000 r·min<sup>-1</sup> 转速于 4℃ 离心 10 min, 取清液上机进行检测. 由于破乳化过程中对样品进行了加热, 将 5 种砷的化合物混合标准溶液按上述步骤平行处理后上机检测, 考察该过程中各种砷形态的损失与转化情况. 结果表明, 所考察的无机砷与有机砷在该条件下不会相互转化, 但是三价砷会部分氧化为五价砷, 即无机砷彼此之间互相转化; 该处理过程不会造成砷的损失, 完全满足实验的要求.

### 2.2.2 实际样品分析

按照所建立的方法对已检出砷的 5 种润肤霜进行砷形态分析, 结果见表 2. 由表 2 可知, 化妆品中的砷主要以无机砷形式存在, 其含量接近于总砷含量.

表 2 润肤霜样品中砷的含量 /mg·kg<sup>-1</sup>

序号	As(III)	As(V)	无机砷	总砷
1	0.021	0.128	0.149	0.168
2	0.004	0.311	0.315	0.309
3	0.135	1.125	1.260	1.210
4	0.006	0.069	0.075	0.082
5	0.003	0.095	0.098	0.105

### 2.2.3 无机砷回收率测定

以某品牌的润肤霜打底, 进行无机砷的加标回收试验. 准确称取多份平行样, 分别添加不同浓度水平的 As(III) 与 As(V) 标准溶液, 使得最终定容溶液中 As(III) 与 As(V) 的加标浓度各为 5.0 与 100.0 ng·mL<sup>-1</sup>, 按 1.2.2 处理后上机测定. 计算样品中无机砷的回收率, 结果详见表 3. 由表 3 可知, 各加标水平的回收率在 88.2%—109.9%, 相对标准偏差为 3.2%—3.9% (n=6).

表 3 润肤霜中无机砷的加标回收率 (%) (n=6)

平行次数	各加标 5.0 ng·mL <sup>-1</sup>	各加标 100.0 ng·mL <sup>-1</sup>
1	109.9	91.7
2	105.7	98.5
3	101.7	93.7
4	100.8	92.4
5	105.4	96.6
6	102.3	88.2
平均回收率 %	104.3	93.5
相对标准偏差 %	3.2	3.9

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Beard C, Lyerly A, Separation of Arsenic from Antimony and Bismuth by Solvent Extraction [ J ] . *Anal. Chem.*, 1961, **33** ( 12 ) : 1781—1782
- [ 2 ] Zhang X, Vandebiesen V, Cuyber A D, Accumulation of Arsenic Species in Serum of Patients with Chronic Renal Disease [ J ] . *Clin. Chem.*, 1996, **42** ( 8 ) : 1231—1237
- [ 3 ] 林立, 陈光, 陈玉红, 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法联用测定白酒中的无机砷. *环境化学*, 2008, **27** ( 6 ) : 150—152
- [ 4 ] 林立, 陈光, 陈玉红, 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法联用测定海产品的无机砷. *环境化学*, 2009, **28** ( 1 ) : 149—152
- [ 5 ] 李正要, 汪莉, 采存义等. 乳化液废水处理方法, *北京科技大学学报*, 2003, **25** ( 3 ) : 203—206
- [ 6 ] 王小如, 电感耦合等离子体质谱应用实例. 化学工业出版社, 2005, 263

## DETERMINATION OF METAL ELEMENTS AND INVESTIGATION ON ARSENIC SPECIES IN CREAM COSMETICS

LI N<sup>1</sup> CHEN Guang<sup>1</sup> CHEN Yuhong<sup>2</sup>

( 1 China Food Quality Safety Supervision and Inspection Center, Beijing, 100094 China

2 Agilent Technologies Co., Ltd., Beijing, 100022 China)

### ABSTRACT

The determination method of the total metal elements including Al, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Hg, Pb and arsenic species in cosmetics was developed by using inductively coupled plasma mass spectrometry ( ICP-MS ) and HPLC-ICPMS respectively. It was found that the content of mercury was usually at high levels and arsenic species was mainly inorganic in most cosmetics products.

**Keywords** ICPMS, HPLC-ICPMS, cosmetics, inorganic arsenic.