

# HPLC-ICP-MS 测定化妆品中的硫柳汞和苯基汞含量

ICPMS-183

**摘要：**参考国标 GB/T 37649-2019 《化妆品中硫柳汞和苯基汞的测定 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，建立了甲醇溶液提取，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列联用分离测定化妆品中硫柳汞和苯基汞的方法。该方法线性回归系数大于 0.9995，加标回收率在 92.0~106.5% 之间，方法定量限为 0.12 mg/kg，小于标准要求的 1 mg/kg，适用于化妆品中的硫柳汞和苯基汞分析。

**关键词：**HPLC-ICP-MS 化妆品 硫柳汞 苯基汞

化妆品中的元素含量是评价其质量的重要指标，直接关系到使用者的安全，因此准确快速的对化妆品中的有毒有害元素进行测定，对于监控化妆品质量具有重要作用。

硫柳汞和苯基汞均属于汞的有机化合物，可作为防腐剂在眼部彩妆和眼部彩妆卸妆产品中使用。但汞元素在生物体内有很强的蓄积作用，长期使用含有硫柳汞和苯基汞的化妆品对人体会产生严重的潜在危害。第 31 届东盟化妆品科学机构会议决定删除这两种含汞

防腐剂的准用条款。

目前，在元素形态分析技术中，色谱与质谱的联用已成为主要趋势。参考国标 GB/T 37649-2019 《化妆品中硫柳汞和苯基汞的测定 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，建立了甲醇溶液提取，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列联用建立起了准确定量硫柳汞和苯基汞的方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 试剂

硫柳汞和苯基汞标准物质；实验用水由 Milli-Q 水净化系统经去离子与二次净化制得；甲醇、L- 半胱氨酸、乙酸铵。

### 1.2 样品

市售化妆品散粉、眼影

### 1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列联用系统。具体配置为 LC-20Ai×2 输液泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪（配备有机进样系统），LabSolutions ICPMS TRM 工作站；AUW220D 电子天平（日本岛津公司）；Advantage A10 超纯水仪（瑞士 Milli-Q 公司）。

### 1.4 分析条件

色谱条件如下：

色谱柱：Shim-pack GIST (5  $\mu$ m C18; 4.6×150 mm)

流动相：A 相：甲醇；B 相：乙酸铵水溶液 (c=60 mmol/L, 含 0.1%L- 半胱氨酸)

流速：1.0 mL/min

柱温：30°C

进样量：50  $\mu$ L

洗脱程序：梯度洗脱（洗脱程序见表 1）

表 1 HPLC 梯度洗脱程序

时间 /min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	20	80
4	100	0
7	100	0
7.01	20	80
8	20	80

质谱条件：ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表 2 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.40 Kw	等离子体气流速	20.0 L/min
辅助气流速	0.5 L/min	载气流速	0.50 L/min
混合气流速	0.15 L/min	炬管类型	有机四重炬管
雾化室	旋流	雾化器	同心雾化器
采样深度	5.0 mm	雾化室温度	-5°C
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

## ■ 样品前处理

准确称取 0.2 g（精确至 0.001 g）样品置于 15 mL 离心管中，用 10 mL 甲醇溶解，超声提取 15 min，用乙酸铵水溶液定容至 15 mL，混合均匀，置于 5000 rpm 高速离心机上离心 5 min，经 0.45 μm 滤膜过滤，滤液作为待测液备用。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性考察

对空白和硫柳汞和苯基汞溶液进样考察，排除系统干扰，并且考察硫柳汞和苯基汞的分离度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出，见图 1。

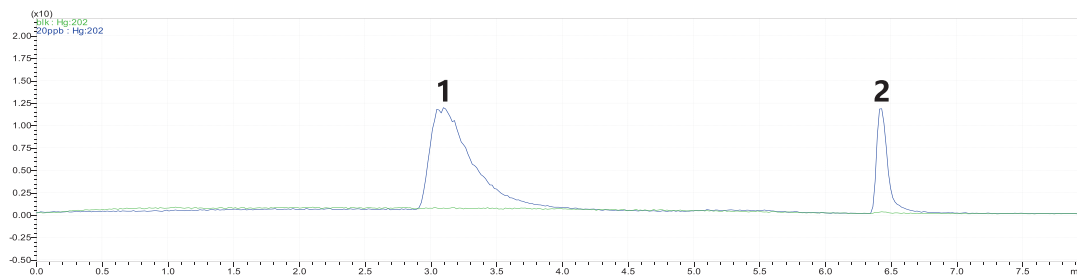


图 1 硫柳汞（1）和苯基汞（2）的色谱图

### 3.2 线性关系考察

标准溶液配制：分别准确称取适量的硫柳汞和苯基汞标准品，用甲醇溶解定容，制备成 0.50 g/L（以 Hg 计）的硫柳汞和苯基汞标准储备溶液。移取适量标准储备液于 100 mL 容量瓶中，用乙酸铵水溶液定容至刻度，使得标准溶液序列浓度分别为：0.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、20.00 μg/L、50.00 μg/L。

测试各浓度点硫柳汞及苯基汞色谱峰的面积，以标液浓度与峰面积绘制标准曲线，结果见图 2、图 3 所示。

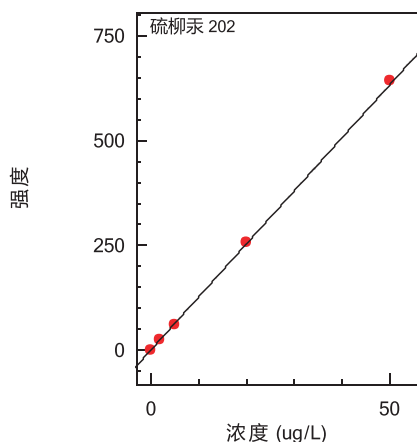


图 2 硫柳汞校准曲线  $r=0.99983$

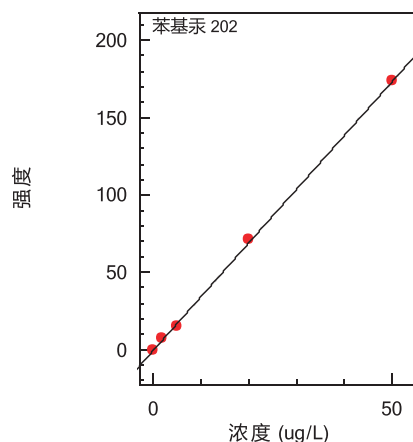


图 3 苯基汞校准曲线  $r=0.99957$

### 3.3 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu\text{L}$  时，对浓度为 2.0  $\mu\text{g/L}$  样品溶液考察硫柳汞及苯基汞的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时为仪器检出限（硫柳汞：0.6  $\mu\text{g/L}$ ；苯基汞：0.5  $\mu\text{g/L}$ ）及  $S/N=10$  时为仪器定量限（硫柳汞：2  $\mu\text{g/L}$ ；苯基汞：1.5  $\mu\text{g/L}$ ），并依据样品前处理过程计算方法检出限，结果见表 3。

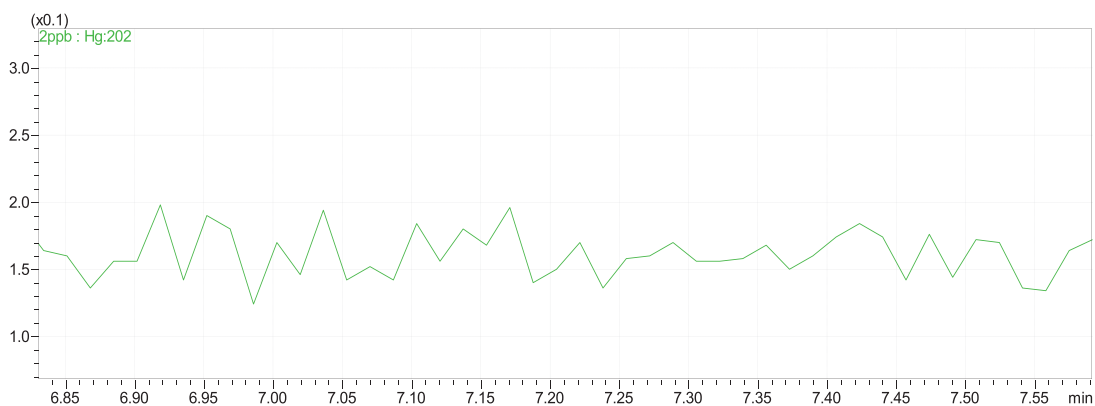


图 4 基线考察

表 3 检出限考察结果

名称	方法检出限 (mg/kg)	标准检出限 (mg/kg)	方法定量下限 (mg/kg)	标准定量下限 (mg/kg)
硫柳汞	0.04	0.30	0.12	1.00
苯基汞	0.03	0.30	0.09	1.00

### 3.4 样品分析结果

使用 HPLC 分离硫柳汞和苯基汞，ICPMS-2030 系列测定了化妆品中甲醇溶液提取的硫柳汞和苯基汞含量，并进行加标回收率实验，实验结果见表 4。

表 4 回收率考察结果 (%)

样品名称	分析项目	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标后测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
散粉	硫柳汞	N.D.	5.00	4.99	99.8
	苯基汞	N.D.	5.00	5.05	101.0
眼影	硫柳汞	N.D.	2.00	1.84	92.0
	苯基汞	N.D.	2.00	2.13	106.5

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

参考国标 GB/T 37649-2019《化妆品中硫柳汞和苯基汞的测定 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，建立了甲醇溶液提取，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 系列联用分离测定化妆品中硫柳汞和苯基汞的方法。分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9995$ ，加标回收率良好，方法准确、可靠。该方法具有灵敏度高，检出限低，易于操作的特点，方法定量下限为 0.12 mg/kg，低于标准要求的定量下限，适用于化妆品中硫柳汞和苯基汞含量的分析。

岛津应用云

