

# HPLC-ICP-MS 测定化妆品中的六价铬含量

## ICPMS-136

**摘要：**参考轻工行业标准《QB / T 5291-2018 化妆品中六价铬含量的测定》第二法，建立了碱性溶液提取，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 联用分离测定化妆品中六价铬 [Cr( VI )] 含量的方法。该方法线性范围在 1~50  $\mu\text{g/L}$  范围内回归系数大于 0.9995，加标回收率在 90~99% 之间，重现性 0.9~6.9%，方法定量限为 0.021 mg/kg，小于标准要求的 0.033 mg/kg，适用于化妆品中的六价铬含量分析。

**关键词：**HPLC-ICP-MS 化妆品 六价铬

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微量元素进行测定，对于监控化妆品质量具有重要作用。

铬 (Cr) 在自然界中主要以三价铬 [Cr( III )] 和六价铬 [Cr( VI )] 两种形态存在。三价铬 [Cr( III )] 是生物体必需的微量元素，而六价铬 [Cr( VI )] 的毒性比三价铬 [Cr( III )] 高 100 倍，为致畸致癌物质，易被人体吸

收并富集在体内。因此，化妆品中六价铬 [Cr( VI )] 的含量是异常受到关注的项目。

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。本文根据在阴离子交换色谱体系中，三价铬无保留，六价铬在系统内有保留的原理，选用阴离子交换色谱柱，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 联用建立起分离准确定量六价铬的方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 标准品

三价铬 [Cr( III )] 和六价铬 [Cr( VI )] 标准物质

### 1.2 样品

市售化妆品散粉

### 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 联用系统。具体配置为 LC-20Ai $\times$ 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 电感耦合等离子体质谱仪，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 试剂

实验用水由 Milli-Q 水净化系统经去离子与二次净化制得；硝酸、氨水、六水合氯化镁，氢氧化钠、无水碳酸钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、及其他试剂购自国药集团。

## ■ 方法

### 2.1 样品前处理

**提取液：**称取 20 g 氢氧化钠和 30 g 无水碳酸钠，用水溶解后移入 1000 mL 容量瓶并稀释至刻度，混匀后转入塑料瓶中存放。

**缓冲液：**溶解 8.71 g 磷酸氢二钾和 6.80 g 磷酸二氢钾于水中，移入 100 mL 容量瓶并用水稀释至刻度。

**流动相：**准确移取 4 mL 硝酸和 6 mL 氨水溶液于烧杯中加水至约 1000 mL，混匀。用硝酸或氨水调节 pH 至 9.4。移入 1000 mL 容量瓶中用水定容至刻度线。

**样品前处理：**准确称取 0.5000 g 样品于 50 mL 刻度离心管中，加入 0.5 mL 缓冲液，0.4 g 六水合氯化镁，加入 2.5 mL 提取液，加水至 25 mL。涡旋混合后，转速 6500 rpm 下离心 5 min。取上清液过微孔滤膜，待上机测定。

## 2.2 标准溶液配制

分别吸取 0.0、0.1、0.5、2.0、5.0 mL 的 [Cr(VI)] 标准中间溶液 (250 µg/L) 于 50 mL 离心管中。分别加入 0.5 mL 缓冲液, 0.4 g 六水合氯化镁, 2.5 mL 提取液, 加水定容至 25 mL, 混匀。转速 6500 rpm 下离心 5 min。取上清液过微孔滤膜, 待上机测定。

## 2.3 色谱条件

色谱条件参见表 1

表 1 HPLC 分析条件

参数	参数设定
色谱柱	Hamilton PRP-X100 (250*4.1mm; 10 µm)
流动相	56 mmol/L 硝酸 -80mmol/L 氨水, pH=9.4
流速	1.0 mL/min
柱温	35°C
进样量	100 µL
洗脱程序	等度洗脱

## 2.4 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
高功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
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

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性考察

对空白和 [Cr(III)]、[Cr(VI)] 溶液进样考察, 排除系统干扰, 并且考察 [Cr(VI)] 与其他形态铬的分离度, 以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出, 见图 1。

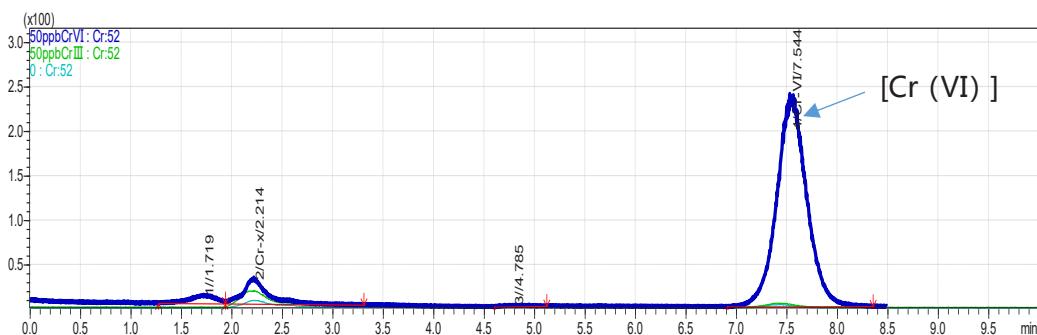


图 1 三价铬和六价铬的色谱图

### 3.2 线性关系考察

按“2.2 标准溶液的配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，测试各浓度点 [Cr( VI )] 色谱峰的面积，以 [Cr( VI )] 浓度与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线，结果见图 2 所示。

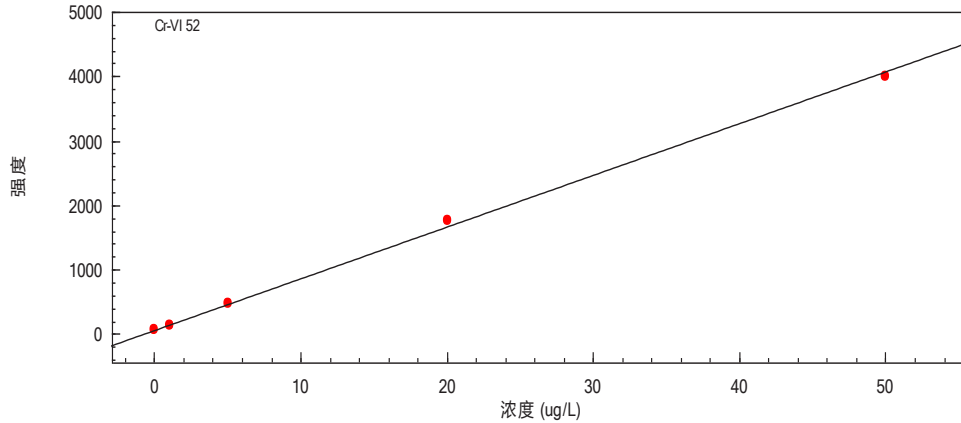


图 2 Cr( VI ) 校准曲线  $r=0.99964$   
 $Conc.=0.0122335*I-0.9029426$

### 3.3 检出限考察

在进样体积为 100  $\mu\text{L}$  时，对浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  样品溶液考察六价铬的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时为仪器检出限，并依据样品前处理过程计算方法检出限，结果如下：

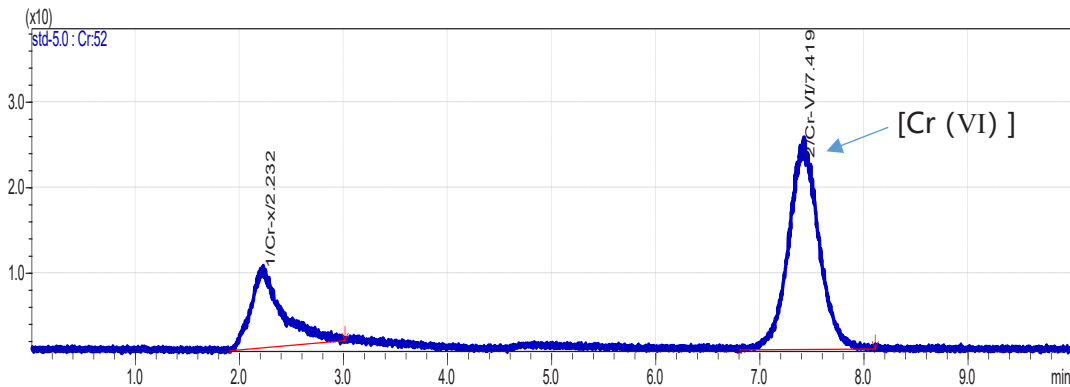


图 3 5.0  $\mu\text{g/L}$  六价铬标准溶液的色谱图

表 3 检出限考察结果

名称	仪器检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	方法检出限 ( $\text{mg/kg}$ )	定量下限 ( $\text{mg/kg}$ )
[Cr( VI )]	0.13	0.0065	0.021

### 3.4 样品分析结果

使用 HPLC 分离三价铬和六价铬，ICPMS-2030 测定了化妆品中碱性溶液提取的六价铬含量，并进行加标回收率实验。同一样品重复进样 3 针考察测量重复性。实验结果见表 4：

表 4 回收率考察结果 (%)

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 (%)	RSD (n=3) (%)
[Cr(VI)]	0.18	0.50	0.63	90	0.9
		1.00	1.17	99	6.9

## ■ 结论

本文参考轻工行业标准《QB / T 5291-2018 化妆品中六价铬含量的测定》第二法，将高灵敏度的 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，利用阴离子交换色谱分离的机理，建立了快速测定化妆品中六价铬的分析方法。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。且具有灵敏度高，检出限低，易于操作的特点，方法定量下限为  $0.021 \text{ mg/kg}$ ，低于标准要求的定量下限，适用于化妆品中六价铬的含量分析。

岛津应用云

