

# 离子色谱法测定化妆品中氟、溴酸根和碘离子

LC-106

**摘要:** 本文使用岛津 HIC-SP 离子色谱仪建立了离子色谱法测定化妆品中氟、溴酸根和碘离子含量的方法。本方法采用阴离子交换色谱柱, 流动相为 36 mmol/L 碳酸钠缓冲液, 以电导检测器进行检测。氟、溴酸根和碘离子在一定浓度范围内线性良好, 线性相关系数 0.999 以上; 仪器检出限为 0.001~0.043 mg/L, 仪器定量限为 0.004~0.145 mg/L; 低、中、高三个浓度标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.24% ~ 3.79% 和 0.019% ~ 0.24% 之间; 化妆品样品平均加标回收率为 96.4%~107.4%。

**关键词:** 离子色谱 化妆品 氟离子 溴酸根 碘离子

化妆品中无机阴离子通过皮肤渗透并与皮肤中的蛋白质、氨基酸甚至脱氧核酸连结而直接参与了皮肤中细胞的新陈代谢活动。如果化妆品中氟离子含量过高且不断解离而渗透到皮肤深层组织, 可以溶解细胞膜, 造成表皮、真皮、皮下组织乃至肌层液化坏死, 还可干扰烯醇化酶的活性使皮肤细胞摄氧能力受到抑制, 我国化妆品卫生规范中规定化妆品中总氟离子含量不得超过 0.15%。溴酸盐具强烈毒性, 能引致短暂恶心、腹泻、中央神经系统迟缓及永久性肾衰竭与失聪, 世卫 (WHO) 将其归类为可能致癌物质及环境污染源。碘酸钠作为防腐剂, 可用于淋洗产品中, 但最大使用限量

不得超过 0.1%。碘酸钠经抗坏血酸还原后很容易生成碘化物, 通过检测碘离子的含量来检测化妆品中限用的碘酸根含量是可行的。

目前尚无直接用于化妆品中氟盐、溴酸盐和碘盐的检测方法, 仅我国《化妆品卫生规范》中规定采用分光光度法测定化妆品中的总氟。本文采用岛津离子色谱仪同时测定这三种离子, 方法简单易行, 准确度高, 干扰较小, 能够实现高通量同时测定, 可较大地提高检测效率, 为化妆品中禁限用物质的监管提供快速、准确的检测方法。

## 实验条件

### 1.1 仪器

本实验使用岛津离子色谱仪。具体配置为: HIC-SP, 包括 CBM-20A 系统控制器, LC-20AD 高精度溶液输送泵 × 1, DGU-20A3 在线脱气机, SIL-20AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CDD-10Avp 电导检测器, WLK-6A 阴离子抑制器, LCsolution Ver. 1.26 色谱工作站。

### 1.2 分析条件液相条件

色谱柱: Shim-pack IC-SA3 250 mm × 4 mm

流动相: 36 mmol/L 碳酸钠缓冲液

梯度方式: 等度洗脱

流速: 0.8 mL/min

柱温: 45°C

检测器: 电导检测器

检测器温度: 45°C; 响应: 1.0 sec; 极性: +; 增益: 1

抑制器: WLK-6A 阴离子抑制器

抑制电流: 120 mA

进样体积: 50 μL

### 1.3 样品制备

标准溶液配制: 准确吸取氟离子浓度为 1000 mg/L 的标准储备溶液 6.0 mL, 溴酸根、碘离子的浓度为 1000 mg/L 标准溶液各 30.0 mL 于 100 mL 的容量瓶中, 用 36 mmol/L 碳酸钠溶液定容至刻度, 氟离子含量为 60 mg/L, 溴酸根、碘离子含量为 300 mg/L。再用 36 mmol/L 碳酸钠溶液逐级稀释为系列标准工作溶液, 氟离子、溴酸盐、碘离子标准系列浓度见表 1。

表 1 各离子的标准系列浓度(mg/L)

浓度水平	氟离子	溴酸根	碘离子
浓度 1	0.030	0.15	0.15
浓度 2	0.060	0.30	0.30
浓度 3	0.30	1.5	1.5
浓度 4	1.2	6.0	6.0
浓度 5	2.4	12.0	12.0
浓度 6	6.0	30.0	30.0

样品前处理方法：准确称取化妆品样品 0.5 g 于 100 mL 具塞比色管中，加入 36 mmol/L 碳酸钠溶液约 30 mL 使充分混匀，超声萃取 30 min 后，用 36 mmol/L 碳酸钠溶液定容至刻度。取上清液经过脱脂柱、钠柱和 0.45 μm 滤膜过滤，滤液直接上机分析。

## 结果讨论

### 2.1 标准样品的色谱图

混合标准溶液的色谱如图 1 所示。

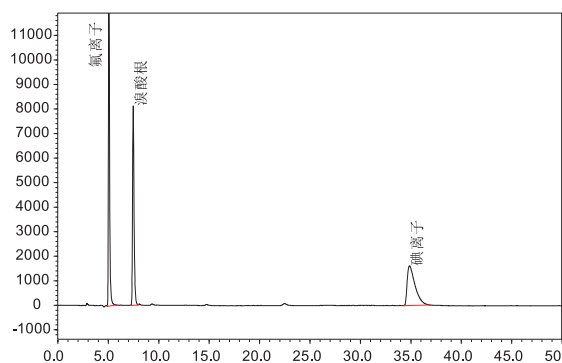


图 1 标准溶液离子色谱图

(氟离子 1.2mg/L, 溴酸根和碘离子浓度为 6 mg/L)

### 2.2 线性关系

将氟离子浓度为 0.03, 0.06, 0.3, 1.2, 2.4, 6 mg/L 相应溴酸根和碘离子的浓度为 0.15, 0.3, 1.5, 6, 12, 30 mg/L 的标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，如图 2~4 所示。3 种离子在一定浓度范围内校准曲线线性良好，线性方程和相关系数见表 2。

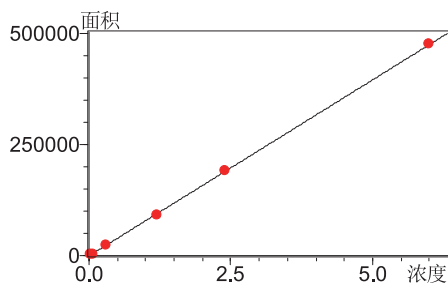


图 2 氟离子标准曲线

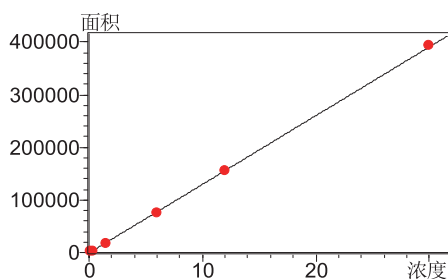


图 3 溴酸根离子标准曲线

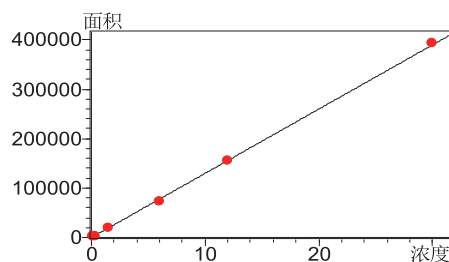


图 4 碘离子标准曲线

表 2 3 种离子的校准曲线参数

组分	校准曲线	相关系数
氟离子	$Y = (79348.6)X + (-587.351)$	0.9998
溴酸根	$Y = (13054.5)X + (-812.619)$	0.9998
碘离子	$Y = (13016.5)X + (-444.926)$	0.9997

### 2.3 检出限和定量限

根据标准曲线中的最低点计算仪器的灵敏度，通过 LCsolution 软件计算信噪比，仪器检测限（3 倍噪声计算）、定量限（10 倍噪声计算），结果见表 3。

表 3 仪器信噪比、检出限和定量限

组分	信噪比	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
氟离子	82.53	0.001	0.004
溴酸根	41.94	0.011	0.036
碘离子	10.35	0.043	0.145

### 2.4 精密度实验

对 3 个离子高中低浓度混合标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度水平标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.24% ~ 3.79% 和 0.019% ~ 0.24% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (0.06 mg/L)		RSD% (0.3 mg/L)		RSD% (2.4 mg/L)	
	Area	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.
氟离子	2.69	0.034	0.45	0.011	0.34	0.045
	RSD% (0.3 mg/L)		RSD% (1.5 mg/L)		RSD% (12 mg/L)	
	Area	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.
溴酸根	2.41	0.019	0.94	0.017	0.24	0.041
碘离子	3.79	0.24	2.82	0.095	0.92	0.066

## 2.5 基质加标实验

按照 1.3 所述方法处理水样化妆品基质，上机测试，未检出氟、溴酸根和碘离子。在水样化妆品样品中添加高中低 3 个浓度水平标样，平行 3 次。化妆品样品色谱图如图 5 所示。化妆品样品加标色谱图如图 6 所示。基质加标回收结果如表 5 所示。

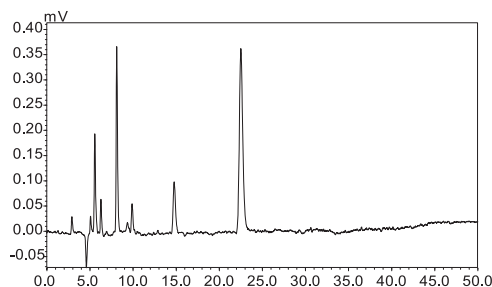


图 5 化妆品样品的离子色谱图

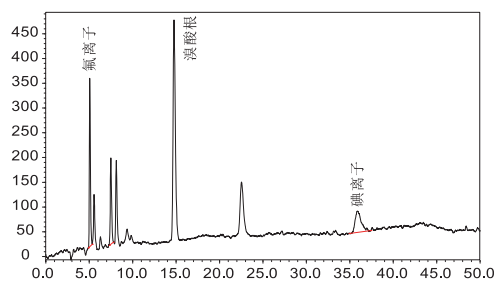


图 6 化妆品样品加标样品的色谱图 (加标浓度氟离子 6 mg/kg, 溴酸根和碘离子 30 mg/kg)

表 5 基质加标回收结果(n=3)

组分	样品含量 (mg/kg)	平均回收率(%)		
		6 mg/kg	120 mg/k g	1200 mg/k g
氟离子	ND	102.2	103.0	107.4
组分	样品含量 (mg/kg)	平均回收率(%)		
		30 mg/kg	600 mg/k g	6000 mg/k g
溴酸盐	ND	100.9	96.4	103.6
碘离子	ND	98.0	97.2	105.9

## 结论

本文建立了一种使用岛津离子色谱仪测定化妆品中氟、溴酸根和碘离子的方法。3 种离子在一定范围内线性良好，相关系数均大于 0.999；仪器检出限为 0.001~0.043 mg/L，仪器定量限为 0.004~0.145 mg/L；低中高三个浓度标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别少于 3.79% 和少于 0.24%；化妆品样品平均加标回收率为 96.4%~107.4%。