

压力自控密闭微波消解化妆品砷、汞、铅的方法研究

赵根英 张昀

上海市疾病预防控制中心

化妆品由奢侈品逐渐为人们生活的日常用品，为了限制化妆品因原料或工艺生产过程中砷、汞、铅的引入和污染。我国化妆品卫生标准中规定了砷、汞、铅的限量，在卫生标准检验方法中，干湿消解和浸提法对样品前处理存在很多不足之处，用微波消解化妆品弥补了以前不足之处。微波消解系统从第一代 MK 系列产品已发展到第四代 MDS-2002A 型产品。MDS-2002A 产品是在原 MK-III 型光纤控压密闭微波消解基础上改进的，采用单片机微机控制，取消了取消了调零、调满度操作，可储存多达九个压力和时间设定的工步，具有五米遥控操作和多项智能化预、报警提示功能（温度过热，消解罐位置偏差，操作顺序颠倒等等）。我们用第四代产品消解化妆品样品近二年，种类涉及 13 类，800 种样品。此方法已列入化妆品卫生规范中，全过程具有时间短、消耗试剂少、元素损失少的优点。又可快速对化妆品进行准确的测定，是一个很有前途的方法。我们用新仪 MDS-2002A 型压力自控密闭微波消解系统对化妆品进行前处理消解，取得了很大的效果。

1. 仪器设备

1.1 MK-I、II、III、MDS-2002A 型压力自控密闭微波炉（上海新仪微波化学科技有限公司）

1.2 AFS-230 型双道原子荧光光度计

1.3 原子吸收 AA 300

2. 试剂

2.1 硝酸（优化纯）

2.2 过氧化氢（优化纯）

2.3 盐酸（优化纯）

3. 实验室结果

3.1 方法精密度与正确度

3.11 取化妆品样品 0.50g，加入不同浓度的 As、Hg、Pb 标准，用微波消解方法消解后用原子吸收、原子荧光法测 As、Hg 可以得到满意的回收率。

加标量 (μ g/g)	测定值						X	S	CV%	回收率%	
	1	2	3	4	5	6					
膏	0	0	0	0	0	0	0				
	20	20.6	19.86	20.4	17.68	19.3	20.0	19.64	1.06	5.5	98.2
类	40	38.2	39.2	38.8	38.8	39.8	38.6	38.9	0.548	1.4	97.3
霜	0	0	0	0	0	0	0				
	20	19.38	19.38	20.4	19.38	19.94	19.94	19.74	0.43	2.2	98.7
类	80	79.6	79.6	82.2	78.4	79.0	79.6	79.7	1.3	1.6	99.6

As 原子荧光分光法

霜类	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	测定值						X	S	CV%	回收率 %
		1	2	3	4	5	6				
第 0	0	0	0	0	0	0	0	0			
一 *2	1.98	2.07	2.00	1.93	2.05	2.0	2.01	0.051	2.54	101	
次 *4	21.38	20.86	21.14	20.66	21.34	20.44	20.97	0.38	1.81	105	
第 0	-0.16	-0.016	-0.013	0.067	-0.0184	-0.12	-0.051	0.081			
二 *2	2.434	1.782	2.244	2.144	2.098	2.055	2.126	0.516	10	106	
次 *8	17.88	19.98	16.62	19.37	17.3	19.16	18.22	1.12	6.2	91.1	

* 扣空白平均值后

Hg 原子荧光分光法

霜类	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	测定值						X	S	CV%	回收率 %
		1	2	3	4	5	6				
0	0.004	0.024	0.002	-0.008	-0.012	-0.01	0	0.013			
*0.2	0.142	0.156	0.18	0.208	0.206	0.212	0.185	0.036	16	92	
*2	1.58	1.56	1.68	1.54	1.46	1.40	1.54	0.098	6.3	77	

* 扣空白平均值后

与国标法比较：实验室发现 Pb GB7913.3—87 中干湿法消解有问题，因此用微波消解法与其作比较。

标准参考结果

	1	2	平均值	相对回收率%*
1# 干湿法	40.9	39.3	40.1	77.9
微波法	51.1	51.8	51.5	100
2# 干湿法	32.2	32.2	32.2	78.3
微波法	40.0	42.1	41.1	100
3# 干湿法	31.5	28.0	29.8	63.5
微波法	45.9	47.9	46.9	100

* 以微波法消解回收率%为 100 计

4. 微波消解条件的选择

4.1 消解剂及其用量的影响

仅使用 HNO_3 做消解剂即使用量 10ml，消化液大多呈浑浊状，消化效果不满意，2ml $\text{HNO}_3/2\text{mlH}_2\text{O}_2$ 可消化香水，洗护发类、奶类化妆品但对粉类化妆品，由于消化液酸度较低 ($\text{pH}=5$) 可导致粉末残留物对待测定元素的吸附，增加到 3ml $\text{HNO}_3/2\text{ml H}_2\text{O}_2$ 可解决这个问题，对含脂类、蜡质较多的化妆品，消解液含一定量脂质蜡质。与国标消解结果一样，在消解剂中加入 0.25—0.5ml H_2SO_4 可提高消解体系温度，油脂与蜡质量有所减少，但彻底使其消解仍有困难。这与脂质蜡质的相对惰性的化学性质有关。

5. 消解功率时间的影响

化妆品消化较一般生物样品时间长，在低功率档消化 5min 仅罐体微热，继续于中低和中功率档消化 5min 罐体烫手，消解液澄清、效果满意，继续加大功率，增长消化时间，没有必要，因此

我们选用

消解时压力时间程序

压力档	1	2	3
压力 (Mpa)	0.5	1.0	1.5
保压累加时间 (min)	1.5	3.0	5.0

6. 微波消解法

6.1 样品预处理：准确称取已均匀的样品约 0.5g — 1g 于清洗好的聚四氟乙烯溶样杯内，如果含酒精等挥发性原料的化妆如香水、摩丝、沐浴液、染发剂、精华素、刮胡水、面膜等，则先放[^]温度可调的恒温电加热器 100℃或水浴上挥发(不得蒸干)，油脂类和膏粉类等干性物质，如唇膏、睫毛膏、眉笔、胭脂、唇线笔、粉饼、眼影、爽身粉、痱子粉等，取样后先加 0.5ml~1.0ml 去离子水，润湿摇匀。

6.2 消解：根据样品消解难易程度，样品或经预处理样品，先加入 2.0ml~3.0mlHNO₃(3.1)，静止过夜，充分作用。然后再依次加入 1.0ml — 2.0ml 过氧化氢(3.2)，盖上聚四氟乙烯内盖，将溶样杯晃动几次，使样品充分浸没。放入沸水浴或温度可调的恒温电加热设备中 100℃加热 20min 取下，冷却。如溶液的体积不到 3ml 则补充去离子水，否则微波消解时压力可能升不上去。同时严格按照微波溶样系统操作手册的操作步骤进行操作。

6.3 把装有样品的溶样杯放进预先准备好的干净的高压密闭溶样罐中，拧上罐盖(注意：不安拧得过紧)。

6.4 表 1 为一般化妆品消解时压力—时间的程序。如果化妆品是油脂类、中草药类、洗涤类，可适当提高防爆系统灵敏度，以增加安全度。

根据样品消解难易程度可在 5min~20min 内消解完毕，取出冷却，开罐，将消解好的含样品的溶样杯放入沸水浴或温度可调的 100C 电加热器中数分钟，驱除样品中多余的氮氧化物，以防止干扰测定。

7. 注意事项

7.1 采用微波消解时，如操作不当，除出现消解不完全和消解罐变形外，还可能出现溶样杯密封碗变形，引发消解罐爆裂。采用 MDS-2002A 型压力自控密闭微波消解系统时，其压力按预先设置的程序自动运行，当出现异常时，会自动报警此时可以关闭运行。

7.2 注意微波运行正常，如果压力测定 1 档，从微波加热开始到表中(5)档设定压力的时间超过 1min，应立即切断微波，检查溶样罐是否泄漏或者消解样体积不够。

7.3 防止消解罐损坏：消解罐局部表面曾被污染后，或消解罐内尚残余微量水分，在微波作用下，将使消解罐局部温度超过其耐温的极限而软化甚至融化。此时，罐内外的压力差就使罐的局部变形(如鼓包)或炸裂。在加压过程中，显示屏数字不但不上升，反而不动或下降，也应立即关掉微波，防止烧坏溶样罐，检查溶样杯密封是否完好，溶样罐中是否忘了垫块，溶料罐盖内的弹性体是否失效。

7.4 微波加热结束后，不要急于打开炉门，应先关掉微波开关，再空转 2min，目的是排除炉内的氮氧化物，并使罐内压力下降，待 2min 结束后可开启炉门，取出溶样罐，置于通风柜中冷却，待冷却到快恢复原形，此时罐内基本没有压力，才可取出溶样杯。

7.5 用毕的消解罐最好冲洗干净，置于 105℃~100℃烘箱内烘干(8 小时以上)其主要防止再次污染，保持其清洁。

8. 我科用微波消解法消解的化妆品种类

8.1 霜类：日霜、晚霜、冷霜、保湿霜、柔肤霜、眼霜、营养霜、防皱霜、活力霜、祛斑霜、美白霜、洁面霜；

- 8.2 乳液类：保湿霜润肤乳、清爽润肤乳、营养润肤乳；
- 8.3 精华素：防皱精华素、营养樱花素、面膜精华素；
- 8.4 膏类：唇膏、睫毛膏、染发膏、剃须膏；
- 8.5 笔类：眉笔、唇线笔、眼线笔；
- 8.6 胭脂：粉饼、眼影粉、胭脂粉、爽身粉、痱子粉
- 8.7 洗发香波、淋浴露、各种香皂、洗面奶；
- 8.8 摩丝、刮胡泡；
- 8.9 发乳、头油；
- 8.10 香水、花露水、空气清新剂；
- 8.11 洁肤水、柔肤水、化妆水、毛孔收敛露；
- 8.12 各种面膜；
- 8.13 各种基质牙膏

9. 小结

用微波消解消解了 800 多种各类化妆品的经验体会，提出一个安全、无后顾之忧的最佳方法，还对微波消解法在此化妆品分析中的应用起到很好的作用。