



HỘI KHOA HỌC KỸ THUẬT PHÂN TÍCH HÓA, LÝ VÀ SINH HỌC VIỆT NAM
VIETNAM ANALYTICAL SCIENCES SOCIETY

ISSN - 0868 - 3224

Tạp chí

PHÂN TÍCH

HÓA , LÝ VÀ SINH HỌC

Journal of Analytical Sciences

T - 26

Số 3B

2021

KỶ NIỆM 25 năm (1995-2020)

- * Thành lập Hội KHKT Phân tích Hóa - Lý - Sinh Việt Nam
- * Tạp Chí Phân tích Hóa - Lý - Sinh ra số đầu tiên
- * Hội nghị KH Phân tích toàn quốc lần thứ V

HA NOI

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI HÀM LƯỢNG VẾT MỘT SỐ NGUYÊN TỐ TRONG MỸ PHẨM PHẤN MÁ HỒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG PLASMA CAO TẦN CẢM ỨNG (ICP- MS)

Đến tòa soạn 28-02-2021

Nguyễn Thị Thùy Dương, Đinh Thị Trường Giang
Ngành Hóa học, Viện Sư phạm tự nhiên, Đại học Vinh

SUMMARY

STUDY ON THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF ELEMENTS IN POWDER BLUSH BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS SPECTROMETRY

Concentration of chromium, manganese, iron, cobalt, copper, zinc, arsenic, selenium, silver, cadmium, mercury, lead (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb) in some kinds of powder blush samples were determined by inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS) after dry ashing digestion combination with wet ashing digestion. The results of analysis showed that most of the elements are in the limited range of concentration according to cosmetic management regulations (06/2011/TT-BYT; Agreement on the ASEAN harmonized Cosmetic Regulatory Scheme - appendix III...). The method has low detection limits with ppt level, the relative standard deviations (% RSD) are less than 7.5%, and the recovery of elements are in the range from 63.4 % to 95.5 %, which meets AOAC requirements for trace.

Keywords: powder blush; simultaneous determination; element; ICP-MS.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sử dụng mỹ phẩm để làm đẹp là một nhu cầu hàng ngày, đặc biệt là đối với phụ nữ trong xã hội hiện đại. Một trong những sản phẩm mỹ phẩm làm đẹp được ưa chuộng nhất cũng như cơ bản nhất chính là phấn má hồng. Tuy nhiên, đối với việc ngày càng có nhiều loại phấn má hồng mang các nhãn hiệu khác nhau với chất lượng khác nhau, thậm chí không rõ nguồn gốc xuất xứ được bán cho rất nhiều người tiêu dùng. Một số nguyên tố có trong mỹ phẩm với các mục đích khác nhau [2], [5]. Zn được bổ sung vào với tác dụng là thành phần chống tia UV và diệt khuẩn. Pb, Cd có mặt trong phấn nhằm mục đích giữ màu sắc, tăng khả năng bám dính. Các hợp chất của Fe và Zn có mặt trong mỹ phẩm vì khả năng tạo màu. Trong

thành phần nguyên liệu sản xuất phấn má hồng có thể chứa một số nguyên tố khác. Tuy nhiên, sự có mặt của các nguyên tố trên phải nằm trong giới hạn cho phép nhất định. Việc phân tích và kiểm soát hàm lượng các nguyên tố nói chung và Pb, Zn, Cd, Cu, Fe, Hg, As, Cr, Mn, Se, Co, Ag nói riêng trong các loại mỹ phẩm phấn má là hết sức cần thiết, góp phần đánh giá chất lượng các loại mỹ phẩm này. Hiện nay, để xác định được hàm lượng các nguyên tố, đặc biệt là kim loại trong các mẫu phấn má hồng có nhiều phương pháp phân tích khác nhau nhưng đang được ứng dụng phổ biến đó là phương pháp phổ khối lượng plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) với độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác cao, xác định được đồng thời nhiều nguyên tố trong cùng một mẫu [5],[9],[10].

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

2.1.1. Thiết bị

Tất cả các phép đo về phổ đều được thực hiện trên máy khối phổ plasma cao tần cảm ứng ICP - MS Agilent 7800, tại Phòng thí nghiệm - Trường Đại học Vinh. Thiết bị được sử dụng để vô cơ hóa mẫu, tro hóa mẫu là lò nung Carbolite (Jencons). Tất cả các dụng cụ thủy tinh (phễu chiết, bình định mức, cốc...) đều được ngâm rửa sạch bằng nitric acid nồng độ 10% (v/v), tráng lại bằng nước cất đã loại ion, sấy khô trước khi sử dụng.

2.1.2. Hóa chất

Tất cả các loại hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là hóa chất tinh khiết phân tích như H_2SO_4 98%, $HClO_4$ 70%, HNO_3 65%, các dung dịch chuẩn làm việc của 12 nguyên tố Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb được pha từ dung dịch chuẩn gốc chứa đồng thời các nguyên tố có nồng độ 10 mg/l của Merck, nước cất sử dụng là nước cất deion.

2.2. Chuẩn bị mẫu phân tích

Các mẫu phân má hồng được thu thập trên thị trường tại các quầy hàng của siêu thị và chợ ở Thành phố Vinh vào tháng 01/2019. Các loại mẫu sau khi lấy về phòng thí nghiệm được đặt trong túi ni lông và để nơi khô ráo thoáng mát, cân và mã hóa, ký hiệu mẫu thứ tự P1 – P6, tên và ký hiệu các mẫu được thể hiện ở bảng 3. Nhiều quy trình xử lý mẫu khác nhau đã được thử nghiệm và nghiên cứu lựa chọn

[6],[8],[10],[11], tuy nhiên quy trình phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm và đạt được kết quả chính xác là quy trình phân hủy mẫu khô – ướt kết hợp sau:

Cho vào chén sứ khoảng 3 gam mỹ phẩm phân má hồng, đẩy nắp chén lại, rồi đặt vào lò nung và tăng nhiệt độ từ từ tới $550^\circ C$ trong vòng 2 giờ (giữ ở $550^\circ C$ trong khoảng 50 phút), một số mẫu có thể sử dụng tới $650^\circ C$ mới phân hủy hoàn toàn. Mẫu lấy ra cho thêm 5 ml hỗn hợp HNO_3 đậm đặc và $HClO_4$ đặc theo tỉ lệ 4:1, đun nóng chậm trong vòng 3 giờ đến gần cạn. Có thể lặp lại quá trình bằng cách thêm hỗn hợp axit 2 – 3 lần đến khi thu được dung dịch trong suốt. Để nguội, lọc, định mức bằng nước cất deion tới 50 ml. Mẫu tráng và mẫu thêm chuẩn được tiến hành xử lý tương tự như mẫu thực[8].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu các thông số đo tối ưu để định lượng các kim loại

Các phép phân tích các nguyên tố đều được thực hiện trên máy phân tích khối phổ plasma cao tần cảm ứng ICP - MS Agilent 7800. Một số thông số đo được thay đổi và lựa chọn tối ưu (độ sâu mẫu, tốc độ khí tạo plasma, khí mang, khí phụ trợ, số khối, chế độ môi trường ion hóa), các thông số khác (tốc độ phun sương, công suất...) áp dụng theo khuyến nghị của nhà sản xuất. Các thông số đo trên máy được thống kê trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số đo tối ưu cho phép phân tích các nguyên tố

Thế cộng hưởng cuộn cảm	1,6V
Công suất cao tần	1550W
Độ sâu mẫu (sample depth)	8,0 mm
Tốc độ khí tạo plasma, Ar	15,0 lit/ph
Tốc độ khí mang (makeup gas), He	4ml/ph
Tốc độ khí phụ trợ (auxiliary gas), Ar	0,90 l/ph
Tốc độ bơm phun (nebulizer pump)	0,10 rps
Tốc độ khí phun sương	1,07 l/ph
Số khối lần lượt của Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb	52,55,57,59,63,66,75,78,107, 112, 200, 207
Chế độ môi trường ion hóa	"No gas" hoặc He

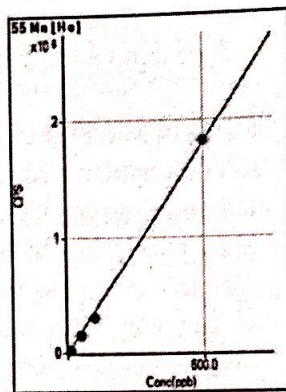
3.2. Kết quả xây dựng đường chuẩn xác định các nguyên tố

Tất cả các dung dịch chuẩn làm việc chứa đồng thời các nguyên tố phân tích bao gồm Cr, Mn, Fe, Cu, Co, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb từ nồng độ 0,5 - 500ppb, được chuẩn bị trong dung dịch HNO_3

0,1%. Đo cường độ tín hiệu phân tích (y) biến thiên theo nồng độ chất chuẩn (X) để xây dựng các đường chuẩn. Kết quả nghiên cứu xây dựng đường chuẩn thể hiện trong bảng 2; hình ảnh đại diện của một số đường chuẩn thể hiện trên hình 1.

Bảng 2. Kết quả xây dựng đường chuẩn của các nguyên tố nghiên cứu

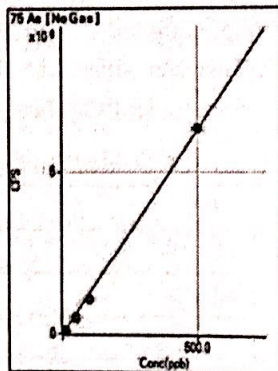
STT	Tên nguyên tố	Đường chuẩn (X:ppb)	Giá trị hệ số tương quan R
			0,9999
1	Cr	$y = 6632,6332X$	0,9995
2	Mn	$y = 3623,2773X + 140,0067$	0,9983
3	Fe	$y = 2259,0548X + 45371,1133$	1,0000
4	Co	$y = 67115,2053X$	0,9997
5	Cu	$y = 38832,4273X$	0,9994
6	Zn	$y = 14839,7520X + 29535,4067$	0,9994
7	As	$y = 12542,3216X + 26,6667$	1,0000
8	Se	$y = 1238,0321X$	0,9999
9	Ag	$y = 43929,8919X$	0,9998
10	Cd	$y = 17330,2884X$	0,9944
11	Hg	$y = 3156,7725X$	0,9996
12	Pb	$y = 26670,3141X$	



Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	0.500	19.407	14761.60		P	3.1
2	1.000	19.557	14875.13		P	2.3
3	5.000	22.474	17094.31		P	1.2
4	10.000	43.661	33208.94		P	2.4
5	50.000	73.286	55742.86		P	0.4
6	100.000	113.425	86272.86		P	0.5
7	500.000	494.082	375806.71		P	1.2

$y = 3623.2773 * x + 140.0067$
 $R = 0.9995$
 $DL = 0.0414$
 $BEC = 0.03864$
 Weight: <None>
 Min Conc: 0

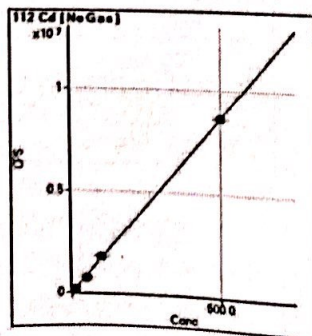
a)



Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	0.500	12.947	129643.93		P	1.6
2	1.000	15.279	152995.80		P	0.8
3	5.000	14.828	148475.14		P	0.5
4	10.000	42.501	425569.59		P	1.0
5	50.000	84.148	842590.22		P	0.9
6	100.000	117.735	1178904.36		A	1.7
7	500.000	492.249	4928998.89		A	0.9

$y = 12542.3216 * x + 26.6667$
 $R = 0.9994$
 $DL = 0.003634$
 $BEC = 0.002126$
 Weight: <None>
 Min Conc: 0

b)



Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	0.500	0.757	13113.51		P	2.6
2	1.000	1.260	21831.52		P	1.3
3	5.000	4.589	79531.24		P	2.2
4	10.000	9.579	166015.10		P	0.2
5	50.000	43.103	746989.68		P	0.7
6	100.000	104.005	1802426.59		A	1.3
7	500.000	499.901	8663404.87		A	0.8

$y = 17330.258393 * x + 0.000000E+000$
 $R = 0.9998$
 $BEC = 0$
 Weight: <None>
 Min Conc: 0

c)

Hình 1. Các đường chuẩn của Mn(a), As(b), Cd(c)

Các đường chuẩn xây dựng được đều có hệ số tương quan $R \approx 1$, thể hiện mối quan hệ tuyến tính cao giữa cường độ tín hiệu đo (CPS, Y) với nồng độ chất phân tích (X), đáp ứng điều kiện định lượng các nguyên tố nghiên cứu.

3.3. Kết quả xác định hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu mỹ phẩm phấn má hồng

Sử dụng quy trình chuẩn bị mẫu như mục 2.2, các điều kiện ghi đo thể hiện trong bảng 1 và đường chuẩn xây dựng được trong bảng 2, chúng tôi tiến hành định lượng hàm lượng 12 nguyên tố nghiên cứu trong 6 mẫu mỹ phẩm phấn má hồng, kết quả phân tích và tính toán được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu phấn má hồng (mg/kg)

STT	Ký hiệu (tên mẫu)	P1 (3CE)	P2 (Aprilskin)	P3 (Chanel)	P4 (Esance)	P5 (Resplendent)	P6 (Sexy check)
	Nguyên tố						
1	Cr	0,195	0,094	0,781	0,117	0,111	0,116
2	Mn	1,234	0,699	0,823	0,573	0,101	0,588
3	Fe	16,959	15,254	10,775	23,545	8,104	19,593
4	Co	0,005	0,003	0,003	0,003	0,001	0,003
5	Cu	0,037	0,041	0,021	0,019	0,051	0,013
6	Zn	0,775	0,520	0,280	1,461	0,655	0,368
7	As	0,005	0,004	0,005	0,003	0,003	0,003
8	Se	0,104	0,112	0,108	0,008	0,168	0,123
9	Ag	0,002	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002
10	Cd	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
11	Hg	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
12	Pb	0,138	0,049	3,451	0,044	0,020	0,019

Theo thông tư số 06/2011 Quy định về quản lý mỹ phẩm của Bộ y tế; chỉ dẫn của ASEAN về giới hạn nhiễm trong mỹ phẩm [1],[4], hàm lượng Pb, Cd, As, Hg trong mỹ phẩm lần lượt không được vượt quá 20, 5, 5, 1(ppm,mg/kg). Hàm lượng Zn, Se trong mỹ phẩm theo phụ lục III (danh mục các chất sử dụng hạn chế) của hiệp định ASEAN về mỹ phẩm không được vượt quá 1% (10gam/kg) [3]. Hàm lượng Ag như là chất tăng cường màu dạng bạc nitrat không được vượt quá 4%; trong khi tại Canada cũng được thiết lập 1% [9]. Ngoài vai trò của Zn được bổ sung với tác dụng là thành phần chống tia UV và diệt khuẩn; Pb, Cd có mặt trong phấn nhằm mục đích giữ màu sắc, tăng khả năng bám dính thì Fe, Cr có trong mỹ phẩm chủ yếu được bổ sung trong việc tạo màu sắc, Se là khoáng chất

có tác dụng chống lão hóa da, Cu có hiệu quả trong việc chống oxi hóa và kháng các gốc tự do, Mn kích thích củng cố màng collagen, ngăn ngừa da bị oxi hóa và lão hóa do ánh nắng, Ag có vai trò như một chất kháng khuẩn và tăng cường màu sắc. Với kết quả phân tích thể hiện trong bảng 3, ta thấy trong 6 mẫu phấn má hồng thì hàm lượng kim loại Fe là cao nhất, hàm lượng Cd là thấp nhất (ngoại trừ mẫu P1), không có kim loại nào vượt ngưỡng cho phép. Với mẫu phấn 3CE (P1) có hàm lượng hầu hết các kim loại vượt trội so với các mẫu phấn khác. Tuy chưa tìm thấy tài liệu nào quy định về giới hạn cho phép sự có mặt của Fe, Cu, Mn trong mỹ phẩm nói chung cũng như phấn má hồng nói riêng, nhưng kết quả phân tích đã được so sánh với một số công trình khác cho kết quả tương đồng hoặc thấp hơn [9],[11].

3.4. Đánh giá kết quả và phương pháp phân tích

Độ lặp lại của các kết quả phân tích được thể hiện qua các giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD%) của 10 phép đo lặp lại tại nồng độ 0,5ppb của các nguyên tố trong dung dịch chuẩn.

Độ đúng của quá trình phân tích và phương pháp phân tích được thể hiện qua giá trị hiệu suất thu hồi. Tiến hành xác định hiệu suất thu hồi bằng cách thêm một lượng dung dịch chuẩn đã biết trước nồng độ vào mẫu P2, sau

đó xác định hàm lượng các nguyên tố nghiên cứu trong mẫu thêm chuẩn này.

Độ nhạy của phương pháp phân tích được phản ánh qua giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) theo quy tắc 3 σ . Các giá trị này thu được từ thực nghiệm qua việc sử dụng đường chuẩn và kết quả đo RSD ở vùng nồng độ thấp gần với mẫu trắng. Kết quả thực nghiệm và tính toán độ lặp lại (RSD%), hiệu suất thu hồi (H%), độ nhạy (LOD, LOQ) được tổng hợp ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả tính toán các giá trị đánh giá kết quả và phương pháp phân tích

STT	Thông số Nguyên tố	RSD (%)	Hiệu suất thu hồi (%)	LOD (ppt)	LOQ(ppt)
1	Cr	3,490	70,1	0,8956	2,9853
2	Mn	3,458	66,5	2,8164	9,3880
3	Fe	6,569	68,1	0,7304	2,4347
4	Co	3,704	90,3	0,0295	0,0983
5	Cu	6,457	64,6	0,0509	0,1697
6	Zn	7,269	85,3	0,2446	0,8153
7	As	5,882	95,5	0,4210	1,4033
8	Se	5,645	80,7	17,3259	57,7530
9	Ag	4,383	86,5	0,0451	0,1503
10	Cd	7,083	73,3	0,4951	1,6503
11	Hg	5,301	92,1	8,2584	27,5280
12	Pb	7,206	63,4	0,1234	0,4113

Độ lệch chuẩn lớn nhất của 10 phép đo lặp lại của các nguyên tố nghiên cứu từ 3,490-7,269%, đáp ứng tốt yêu cầu theo tiêu chuẩn AOAC (<30 % với vùng nồng độ 1 ppb) [7].

Các giá trị LOD của các nguyên tố từ 0,0295 đến 17,3259 ppt; LOQ đạt từ 0,0983- 57,7530 ppt. Qua kết quả thực nghiệm và tính toán các giá trị LOD, LOQ của các nguyên tố đều đạt ngưỡng nồng độ ppt nên phương pháp ICP-MS có độ nhạy cao.

Kết quả thực nghiệm và tính toán hiệu suất thu hồi 12 nguyên tố có giá trị từ 63,4- 95,5 (%). Theo tiêu chuẩn AOAC [7] về hiệu suất thu hồi vùng nồng độ nghiên cứu 1 -10 ppb là 60 - 115 %, vì thế phương pháp phân tích ở trên có đủ tin cậy.

4. KẾT LUẬN

Quy trình phân tích đồng thời 12 nguyên tố bằng phương pháp phân tích khối phổ ICP-MS sử dụng phương pháp phân hủy mẫu khô - ướt kết hợp đã được xây dựng và đánh giá, cho độ chính xác và độ lặp cao, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng đạt đến mức nồng độ ppt, đáp ứng yêu cầu phân tích lượng vết các nguyên tố trong mỹ phẩm nói chung và mỹ phẩm phấn má hồng nói riêng, đồng thời tiết kiệm thời gian phân tích và hóa chất sử dụng. Kết quả phân tích 6 mẫu phấn má hồng cho thấy các nguyên tố phân tích có hàm lượng trong giới hạn cho phép theo các giới hạn trong và ngoài nước, tuy nhiên hàm lượng một số nguyên tố kim loại như Fe, Cu, Mn chưa tìm

thấy tài liệu nào quy định về giới hạn cho phép sự có mặt, nhưng kết quả phân tích đã được so sánh với một số công trình khác ([9],[11]) cho kết quả tương đồng hoặc thấp hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Công văn số 3716/QLD của Cục quản lý dược Việt nam. "*Công bố tiêu chuẩn chất lượng mỹ phẩm*".
2. Vương Ngọc Chính (2013), *Hương liệu và mỹ phẩm*, NXB Đại học Quốc Gia TP HCM.
3. Phụ lục III. Hiệp định ASEAN về mỹ phẩm, "*Quy định về danh sách các chất không được chứa hoặc sử dụng hạn chế trong sản phẩm mỹ phẩm*".
4. ASEAN(2017), "*Asean guidelines on limits of contaminants for cosmetics*".
5. Amparo Salvador and Alberto Chisvert (2007), "*Analysis of cosmetic products*", Elsevier.
6. ACM THA 05 (2006), "*Determination of heavy metals (arsenic cadmium, lead and mercury) in cosmetic products*".
7. AOAC international (2016), "*Appendix F: guidelines for standard method performance requirement*".
8. Ali Sani, Maryam Bello Gaya, Fatima Aliyu Abubakar (2016). "*Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria*". Elsevier, Toxicology reports (3) pp.866-869
9. Chukwujindu M.A. Iwegbue, Francisca I. Bassey, Grace Obid, Godswill O. Tesia, Bice S. Martincigh (2016), "*Concentrations and exposure risks of some metals in facial cosmetics in Nigeria*", Elsevier, Toxicology reports (3) pp.464-472
10. Hepp, N. M., Mindak, W.R., and Cheng, J.(2009), "*Determination of total lead in lipstick: Development and validation of a microwave-assisted digestion, inductively coupled plasma-mass spectrometric method*", Journal of cosmetic science, 60, pp.405-414.
11. Hamna Arshad, Moniba Zahid Mehmood, Munir Hussain Shah, Arshad Mehmood Abbasi (2020), "*Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment*", Saudi Pharmaceutical Journal, 28, pp.779-790.

Tạp chí

PHÂN TÍCH HÓA , LÝ VÀ SINH HỌC

Journal of Analytical Sciences

In 500 cuốn, khổ 19 x 27 cm. Giấy phép xuất bản số 445/GP-BTTTT cấp ngày 24/9/2016.
Chỉ số: ISN 0868 - 3224. In xong và nộp lưu chiểu tháng 12 năm 2021