

ICPMS-2030 系列测定表面活性剂和洗涤剂中金属元素含量

ICPMS-194

摘要： 本文参考国家标准计划草案《表面活性剂和洗涤剂中重金属含量的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定八类表面活性剂和洗涤剂中 9 种金属元素含量。实验结果表明，该方法灵敏度高，检出限低，精密度高，定量准确，可满足表面活性剂和洗涤剂中金属元素含量的测定要求。

关键词： 表面活性剂 洗涤剂 ICPMS-2030 系列 金属元素

表面活性剂和洗涤剂是人们日常生活中必不可少的日用化学品。随着生产工艺的发展，生产厂家为了提高产品性能，可能会加入对环境造成影响的有害成分，如重金属在环境中累积会对人类和动物有潜在致畸、致癌等遗传毒理学效应。从 20 世纪 60 年代起，各国就对洗涤用品中的有害成分给予了高度关注，以欧美为首的工业发达国家近年来陆续颁布了多项涉及洗涤用品的指令和标准，如欧盟发布的 2011/382/EU、2012/720/EU 等洗涤用品生态标准，美国 GS-8、GS-11 等环境标志标准。中国也颁布实施了多项国家行业标准，如 GB/T 9985-2000、HJ 458-2009 等。这些标准都对多种成分作了限定和要求，其中涉及到有害元素，主要是 Pb、Hg、As 等重金属。现表

面活性剂行业尚未对重金属含量做出明确规定，也无统一的测定方法，《表面活性剂中重金属含量的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体质谱法》标准的制定，有助于统一表面活性剂中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb、Hg 9 种重金属的测定方法，推进国内生产厂家分析技术的改进，同时为重金属含量的限值提供检测依据。

本文参考国家标准计划草案《表面活性剂和洗涤剂中重金属含量的测定 第 2 部分：电感耦合等离子体质谱法》，采用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列测定了八类表面活性剂和洗涤剂中 9 种金属元素含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪

1.2 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1 ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	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

1.3 实验器皿及试剂

实验所用的消解管及玻璃器皿均使用硝酸溶液（1+4）浸泡 24 小时后，用超纯水冲洗，干燥后备用；实验所用的 HNO₃、H₂O₂、HClO₄ 和 HF 均为优级纯或更高纯度试剂，实验用水为超纯水。

■ 样品的前处理

2.1 表面活性剂和液体清洗剂

准确称取约 0.5 g（精确到 0.0001 g）待测样品于聚四氟乙烯消解管中，加入 5 mL 硝酸、1 mL 过氧化氢，盖上内盖，将消解罐置于 90°C 的电热板上加热 120 min 充分预消解后，180°C 微波消解 20 min。消解完全结束后，取出消解罐，将消解液用少量去离子水多次洗涤并转移至 50 mL 容量瓶中，同时加入金标准溶液（溶液中 Au 元素的最终浓度为 200 μg/L），定容。同时做试剂空白和添加回收率试验。

2.2 洗衣粉、肥皂类固体清洗剂

称取约 0.5 g（精确到 0.0001 g）待测样品于聚四氟乙烯消解管中，加入 5 mL 硝酸、1 mL 过氧化氢、1 mL 氢氟酸，盖上内盖，将消解罐置于 90°C 的电热板上加热 120 min 充分预消解后，190°C 微波消解 20 min。消解结束后，取出消解罐加入 1 mL 高氯酸，置于 110°C 的电热板上赶酸。消解完全结束后，将消解液用少量去离子水多次洗涤并转移至 50 mL 容量瓶中，同时加入金标准溶液（溶液中 Au 元素的最终浓度为 200 μg/L），定容。同时做试剂空白和添加回收率测定。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线溶液配制

用硝酸溶液（5+95）将 9 种单元素标准储备液配制成多元素混合标准溶液序列，标准溶液浓度见表 2。

表 2 混合标准溶液各元素浓度

元素	内标元素	浓度 (μg/L)						
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
⁷⁵ As	⁷² Ge	0	2	5	10	20	40	100
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	0	2	5	10	20	40	--
⁵⁹ Co	⁷² Ge	0	2	5	10	20	40	--
⁵² Cr	⁴⁵ Sc	0	2	5	10	20	40	--
⁶³ Cu	⁷² Ge	0	2	5	10	20	40	--
²⁰² Hg	²⁰⁹ Bi	0	0.5	1	2	5	10	--
⁶⁰ Ni	⁷² Ge	0	2	5	10	20	40	--
²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	0	2	5	10	20	40	--
¹²¹ Sb	¹¹⁵ In	0	2	5	10	20	40	--

注：(1) 内标元素 ⁴⁵Sc、⁷²Ge 浓度为 100 μg/L，¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 浓度均为 25 μg/L，采用内标组件在线加入。

(2) Hg 元素标准曲线单独配制，并加入金标准溶液（溶液中 Au 元素的最终浓度为 200 μg/L）。

3.2 元素标准曲线

各元素标准曲线见图 1，相关系数 r 均大于 0.999。

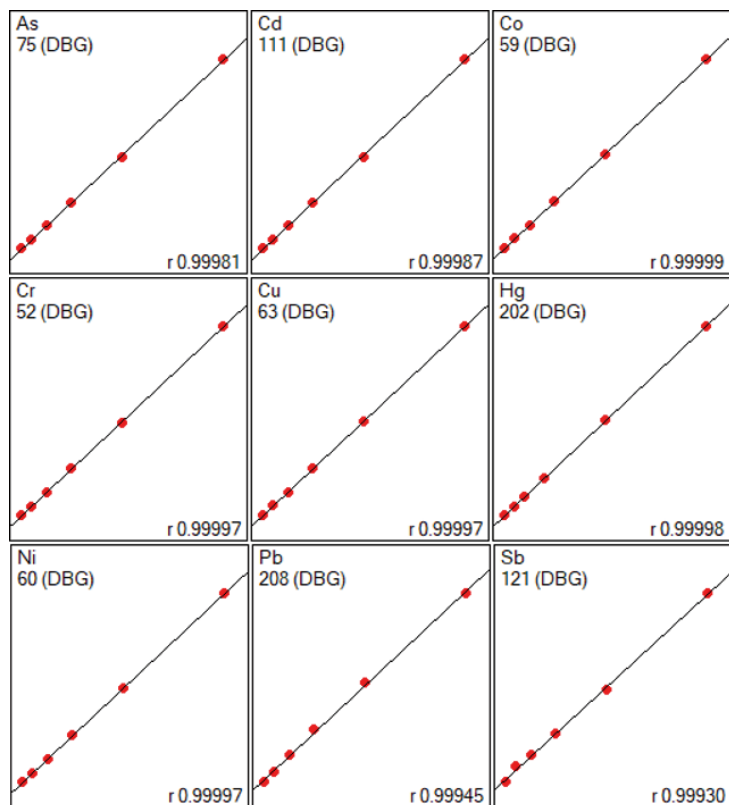


图 1 元素标准曲线图

3.3 方法检出限

对样品空白进行 7 次测定，按照样品称样量 0.5 g，定容体积 50 mL 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 3。

表 3 方法检出限和定量下限

元素	方法检出限 (μg/kg)	定量下限 (μg/kg)
As	0.055	0.182
Cd	0.008	0.027
Co	0.009	0.031
Cr	0.099	0.329
Cu	0.463	1.543
Hg	0.175	0.584
Ni	0.116	0.387
Pb	0.005	0.016
Sb	0.551	1.838

3.4 样品测定结果

使用 ICPMS-2030 系列测定标准起草单位提供的八类表面活性剂和洗涤剂中 9 种金属元素含量。样品加标回收率实验中，Hg 元素加标量为 1 μg/L，其它 8 个元素加标量均为 5 μg/L。样品结果及加标回收率见表 4。

表 4 样品结果及加标回收率

样品	测试结果	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb
合成酯	样品测定值(μg/L)	N.D.	0.005	0.286	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.48
	样品含量(μg/kg)	N.D.	0.5	28.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	248.0
	RSD(% <i>n</i> =3)	--	0.44	2.23	--	--	--	--	--	1.00
	加标回收率(%)	111	103	106	101	104	102	101	106	103
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.18	1.14	0.48	0.99	2.69	1.95	1.79	0.61	1.60
聚醚	样品测定值(μg/L)	N.D.	N.D.	0.168	0.0756	N.D.	0.0067	N.D.	N.D.	2.30
	样品含量(μg/kg)	N.D.	N.D.	16.8	7.6	N.D.	0.7	N.D.	N.D.	230.0
	RSD(% <i>n</i> =3)	--	--	1.06	1.27	--	3.63	--	--	1.17
	加标回收率(%)	111	103	108	99	104	102	98	106	106
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.18	1.14	0.47	1.01	2.69	1.97	1.84	0.61	1.54
阴离子表面	样品测定值(μg/L)	59.8	N.D.	0.240	0.436	17.1	0.0356	N.D.	N.D.	7.14
	活性剂	5980.0	N.D.	24.0	43.6	1710.0	3.6	N.D.	N.D.	714.0
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.22	--	0.84	0.51	1.17	1.95	--	--	1.06
	加标回收率(%)	99	95	106	98	95	93	98	100	107
	RSD(% <i>n</i> =3)	3.08	0.79	0.22	1.24	2.42	0.61	1.54	0.31	1.08
阳离子表面	样品测定值(μg/L)	N.D.	0.0100	0.323	0.0196	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.62
	活性剂	N.D.	1.0	32.3	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	262.0
	RSD(% <i>n</i> =3)	--	0.52	1.42	4.95	--	--	--	--	1.21
	加标回收率(%)	98	96	97	97	96	100	96	102	91
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.24	0.43	0.54	0.52	0.75	0.58	0.83	0.41	0.13
洗洁精	样品测定值(μg/L)	N.D.	N.D.	0.0978	1.24	N.D.	0.0508	N.D.	N.D.	1.60
	样品含量(μg/kg)	N.D.	N.D.	9.8	123.7	N.D.	5.1	N.D.	N.D.	160.0
	RSD(% <i>n</i> =3)	--	--	1.65	0.69	--	1.67	--	--	1.56
	加标回收率(%)	98	89	105	103	97	98	109	107	97
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.59	0.60	1.34	1.27	1.77	0.59	1.42	0.19	0.52
洗衣液	样品测定值(μg/L)	N.D.	N.D.	0.324	0.0776	N.D.	0.0465	N.D.	N.D.	1.65
	样品含量(μg/kg)	N.D.	N.D.	32.4	7.8	N.D.	4.7	N.D.	N.D.	165.0
	RSD(% <i>n</i> =3)	--	--	1.04	1.00	--	4.46	--	--	1.60
	加标回收率(%)	94	93	98	95	93	108	92	110	104
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.93	0.37	0.77	0.44	1.08	0.53	1.98	0.56	0.22
肥皂	样品测定值(μg/L)	2.95	0.0170	0.427	3.67	0.215	0.0692	N.D.	0.679	2.20
	样品含量(μg/kg)	295.0	1.7	42.7	366.7	21.5	6.9	N.D.	67.9	220.0
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.44	0.24	2.65	0.89	2.45	1.79	--	3.33	1.42
	加标回收率(%)	97	88	92	105	82	106	84	110	97
	RSD(% <i>n</i> =3)	1.14	0.47	0.22	0.57	0.24	0.94	0.69	0.21	0.32

	样品测定值(μg/L)	0.795	0.0110	0.477	2.09	1.22	0.0303	N.D.	2.38	0.379
	样品含量(μg/kg)	79.5	1.1	47.7	208.7	122.0	3.0	N.D.	238.0	37.9
洗衣粉	RSD(% <i>n</i> =3)	2.48	1.13	1.71	3.49	5.43	2.66	--	1.29	2.04
	加标回收率(%)	112	97	109	88	88	88	92	109	113
	RSD(% <i>n</i> =3)	0.45	1.32	1.05	2.31	2.65	0.40	1.76	0.84	1.74

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪测定八类表面活性剂和洗涤剂中 9 种金属元素含量。实验结果表明，该方法灵敏度高，检出限低，精密度高，定量准确，可满足表面活性剂和洗涤剂中金属元素含量的测定要求。

岛津应用云

