

ICP-MS 法测定牙膏中锂等 43 种元素

ICPMS-218

摘要： 本文参考化妆品安全技术规范《锂等 43 种元素的测定》（征求意见稿），使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列对化妆品中元素进行了测定。该方法操作简单，准确度高，43 种元素的线性相关系数 $r > 0.9996$ ，回收率在 89.9%~118%， $RSD < 5.00\%$ ($n=6$)，能够科学有效的对化妆品中锂等 43 种元素测定起到指导作用。

关键词： ICPMS-2030 系列 牙膏 化妆品 元素分析

技术特点：

- ❖ 化妆品经消解后多元素同时分析，前处理操作简单方便，节约人工和时间成本。
- ❖ ICP-MS 测试方法检出限低，可很好的满足化妆品对限量及禁用元素检测需求。

随着社会发展和科技进步，人们对美的需求日益增长，从而带动了市场对化妆品需求的持续增长。化妆品市场的增长必然将化妆品安全带入人们关注的视野。

化妆品中的金属元素，尤其是重金属元素，不一定是人为添加，有些是制作化妆品的工艺或者设备就可能存在问题，或者化妆品原料成分不纯也会导致化妆品含有重金属物质。化妆品的金属元素检测，能够及时发现化妆品金属元素含量是否超标，保证化妆品的使用安全。

近年来，我国对化妆品安全的要求日益提高，化妆品相关检测需求也日益提升，涵盖企业、第三方检测、

监管部门等。化妆品安全技术规范 2022 版要求对化妆品中锂等 37 种元素进行检测。随着检测需求的拓宽，将 37 种元素增加至 43 种元素测定，增加的元素为 B、Sb、Se、Sn、Te 及 Zr。

本文采用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列对牙膏等化妆品进行了测定。测得锂等 43 种元素的线性相关系数 $r > 0.9996$ ，回收率在 89.9~118%， $RSD < 5.0\%$ ($n=6$)。该方法灵敏度高，检出限低，能够科学有效的对化妆品中杂质元素分析起到指导作用。

实验部分

1.1 仪器

ICPMS-2030 系列电感耦合等离子质谱仪

1.2 分析条件

ICPMS-2030 系列分析条件见表 1。

表 1 ICPMS-2030 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 | 9.0 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 | 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 实验室器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 除另有规定外, 本方法所有试剂均为分析纯或以上规格;

硝酸 (0.5 mol/L): 取硝酸 3.2 mL 加入 50 mL 水中, 稀释至 100 mL;

汞标准稳定剂: 取 2 mL 金元素 (Au) 溶液 (1000 mg/L), 用硝酸稀释至 1000 mL, 用于汞标准溶液的配制;

多元素标准溶液 (100 µg/mL)。

1.4 样品前处理

称取牙膏样品 0.2 g (精确到 0.0001 g), 置于清洗好的消解罐中, 同时做试剂空白。加入硝酸 5.0 mL, 放入温度可调的 100°C 恒温电加热器, 充分作用约 30~60 min, 至无肉眼可见明显块状固体, 冷却。将消解罐轻轻晃动几次, 使样品充分浸润。把装有样品的消解罐拧上罐盖, 放进微波消解仪中按如下程序进行微波消解:

表 2 微波消解升温程序

| 步骤 | 控制温度 (°C) | 升温时间 (min) | 恒温时间 (min) |
|----|-----------|------------|------------|
| 1 | 100 | 10 | 5 |
| 2 | 130 | 5 | 5 |
| 3 | 210 | 5 | 10 |

样品冷却后取出, 开罐, 置于控温电热板上, 于 100°C 加热 30 min 赶酸至 0.5 mL 左右, 取下消解罐, 冷却后将消化液转移至 50 mL 容量瓶中, 用少量超纯水洗涤消解罐 3 次, 合并洗涤液于容量瓶中并用水定容至刻度, 混匀备用。同时做空白及标准添加样品。

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

以 1% 硝酸为介质配制 Li 等 43 种元素标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 3 所示。内标元素为如表所示, 配制浓度都为 100 µg/L。测定 11 份空白样品溶液, 以连续测定空白溶液响应值的 3 倍标准偏差 (3SD) 所对应的待测元素浓度作为检出限; 以连续测定空白溶液响应值的 10 倍标准偏差 (10SD) 所对应的待测元素浓度作为定量限。

表 3 标准溶液浓度

| 元素 | 质量数 | 内标 | 标准曲线浓度 (µg/L) | | | | | |
|----|-----|-------------------|---------------|------|------|------|------|------|
| | | | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 |
| Ag | 107 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| As | 75 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| B | 11 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Ba | 137 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Be | 9 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 10.0 | 5.00 | 100 | 200 | 500 |
| Bi | 209 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Cd | 111 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Ce | 140 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |

| | | | | | | | | |
|----|-----|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| Co | 59 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Cr | 52 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Cs | 133 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Cu | 63 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Dy | 163 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Er | 166 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Eu | 153 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Gd | 157 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Hg | 202 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 5.00 |
| Ho | 165 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| In | 115 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| La | 139 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Li | 7 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Lu | 175 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Mn | 55 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Nd | 146 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Ni | 60 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Pb | 208 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Pr | 141 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Rb | 85 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Sb | 121 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Sc | 45 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Se | 77 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Sm | 147 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Sn | 118 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Sr | 88 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Tb | 159 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Te | 125 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 10.0 | 50.0 | 100 | 200 | 500 |
| Th | 232 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Tl | 205 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Tm | 169 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| V | 51 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Y | 89 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Yb | 172 | ¹⁸⁵ Re | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.0 | 50.0 | 100 |
| Zr | 90 | ¹⁰³ Rh | 0.00 | 10.0 | 50.0 | 100 | 200 | 500 |

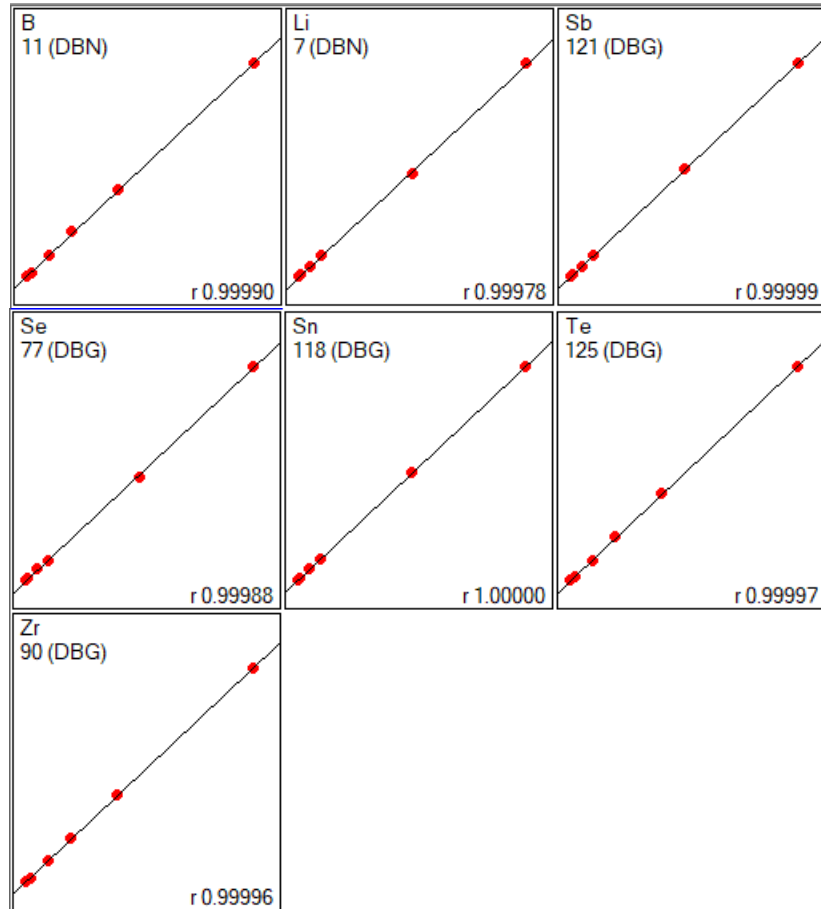


图 1 部分分析元素标准曲线

表 4 方法检出限及定量限

| 元素 | 方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 意见稿最低检出浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 方法定量浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 意见稿最低定量浓度 (mg/kg) |
|----|--------------------------------------|--|---------------------------------------|--|
| Ag | 0.04 | 2.5 | 0.1 | 7.5 |
| As | 0.6 | 2.5 | 2.2 | 7.5 |
| B | 8.7 | 25 | 29 | 75 |
| Ba | 1.8 | 5 | 6.0 | 15 |
| Be | 0.04 | 5 | 0.1 | 15 |
| Bi | 0.6 | 2.5 | 1.9 | 7.5 |
| Cd | 0.08 | 0.5 | 0.3 | 1.5 |
| Ce | 0.05 | 0.5 | 0.2 | 1.5 |
| Co | 0.06 | 0.5 | 0.2 | 1.5 |
| Cr | 2.1 | 8 | 7.0 | 22 |
| Cs | 0.03 | 0.5 | 0.09 | 1.5 |

| | | | | |
|----|-------|-----|------|-----|
| Cu | 1.1 | 5 | 3.8 | 15 |
| Dy | 0.01 | 0.5 | 0.03 | 1.5 |
| Er | 0.01 | 0.5 | 0.03 | 1.5 |
| Eu | 0.01 | 0.5 | 0.03 | 1.5 |
| Gd | 0.03 | 0.5 | 0.09 | 1.5 |
| Hg | 0.1 | 0.5 | 0.4 | 1.5 |
| Ho | 0.006 | 0.5 | 0.02 | 1.5 |
| In | 0.02 | 0.5 | 0.06 | 1.5 |
| La | 0.07 | 0.5 | 0.2 | 1.5 |
| Li | 0.2 | 5 | 0.6 | 15 |
| Lu | 0.007 | 0.5 | 0.02 | 1.5 |
| Mn | 1.0 | 25 | 3.3 | 75 |
| Nd | 0.07 | 0.5 | 0.2 | 1.5 |
| Ni | 0.6 | 5 | 1.9 | 15 |
| Pb | 1.1 | 2.5 | 3.9 | 7.5 |
| Pr | 0.02 | 0.5 | 0.06 | 1.5 |
| Rb | 0.2 | 2.5 | 0.7 | 7.5 |
| Sb | 0.6 | 1 | 2.1 | 3 |
| Sc | 0.4 | 1.5 | 1.3 | 4.5 |
| Se | 0.3 | 2.5 | 0.9 | 7.5 |
| Sm | 0.03 | 0.5 | 0.1 | 1.5 |
| Sn | 0.5 | 3.8 | 1.6 | 11 |
| Sr | 1.0 | 7.5 | 3.3 | 22 |
| Tb | 0.007 | 0.5 | 0.02 | 1.5 |
| Te | 0.7 | 25 | 2.4 | 75 |
| Th | 0.03 | 2.5 | 0.1 | 7.5 |
| Tl | 0.009 | 0. | 0.03 | 1.5 |
| Tm | 0.006 | 0.5 | 0.02 | 1.5 |
| V | 0.2 | 2.5 | 0.6 | 7.5 |
| Y | 0.05 | 1.5 | 0.2 | 4.5 |
| Yb | 0.02 | 0.5 | 0.05 | 1.5 |
| Zr | 0.1 | 38 | 0.5 | 112 |

2.2 样品测定结果及加标回收率

样品按照前处理程序处理后，使用内标法，在线内标测定，测定结果见表 6，平行样品加入的标液进行测试，所得的样品加标回收率为 89.9%~118%。

表 5 样品测定结果及加标回收率

| 元素 | 样品分析结果 ($\mu\text{g/L}$) | 加标量 ($\mu\text{g/L}$) | 实测浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 回收率 (%) | RSD (n=6, %) |
|----|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------|
| Ag | 0.826 | 5.00 | 5.32 | 89.9 | 0.79 |
| As | 0.230 | 5.00 | 5.41 | 104 | 1.66 |
| B | 0.844 | 50.0 | 55.4 | 109 | 4.89 |
| Ba | 15.1 | 5.00 | 20.7 | 111 | 1.72 |
| Be | N.D. | 5.00 | 4.73 | 98.2 | 4.22 |
| Bi | 0.242 | 5.00 | 5.28 | 101 | 2.08 |
| Cd | N.D. | 5.00 | 5.08 | 102 | 1.53 |
| Ce | 0.177 | 5.00 | 5.63 | 109 | 1.41 |
| Co | N.D. | 5.00 | 5.74 | 116 | 0.40 |
| Cr | 2.81 | 1.00 | 3.98 | 117 | 1.63 |
| Cs | 0.210 | 5.00 | 5.42 | 104 | 1.86 |
| Cu | 0.427 | 5.00 | 6.16 | 115 | 0.99 |
| Dy | 0.190 | 5.00 | 5.54 | 107 | 2.20 |
| Er | 0.050 | 5.00 | 5.56 | 110 | 1.24 |
| Eu | 0.050 | 5.00 | 5.48 | 109 | 1.73 |
| Gd | N.D. | 5.00 | 5.50 | 112 | 1.55 |
| Hg | 0.006 | 1.00 | 0.925 | 91.9 | 2.49 |
| Ho | 0.046 | 5.00 | 5.42 | 107 | 1.50 |
| In | 0.396 | 5.00 | 5.64 | 105 | 1.04 |
| La | 0.181 | 5.00 | 5.47 | 106 | 1.55 |
| Li | 0.315 | 5.00 | 5.75 | 109 | 4.14 |
| Lu | N.D. | 5.00 | 5.50 | 115 | 1.57 |
| Mn | 3.33 | 10.0 | 15.0 | 117 | 2.26 |
| Nd | 0.005 | 5.00 | 5.52 | 110 | 2.41 |
| Ni | 0.917 | 5.00 | 6.75 | 117 | 0.54 |
| Pb | 0.800 | 5.00 | 5.96 | 103 | 2.46 |
| Pr | N.D. | 5.00 | 5.40 | 108 | 1.54 |
| Rb | 0.026 | 5.00 | 5.46 | 109 | 2.91 |
| Sb | 0.621 | 5.00 | 6.52 | 118 | 3.74 |
| Sc | N.D. | 5.00 | 5.02 | 104 | 1.38 |
| Se | 3.57 | 5.00 | 8.99 | 108 | 2.39 |
| Sm | N.D. | 5.00 | 5.44 | 110 | 2.04 |
| Sn | 3.70 | 5.00 | 8.93 | 105 | 0.98 |
| Sr | 1.72 | 5.00 | 7.31 | 112 | 2.39 |
| Tb | 0.028 | 5.00 | 5.48 | 109 | 2.12 |

| | | | | | |
|----|-------|------|------|------|------|
| Te | 2.25 | 50.0 | 48.0 | 91.3 | 3.86 |
| Th | N.D. | 5.00 | 5.41 | 115 | 3.14 |
| Tl | 0.191 | 5.00 | 5.04 | 97.0 | 3.66 |
| Tm | 0.091 | 5.00 | 5.48 | 108 | 1.56 |
| V | 0.544 | 5.00 | 5.46 | 98.2 | 0.48 |
| Y | N.D. | 5.00 | 5.71 | 115 | 1.85 |
| Yb | 0.212 | 5.00 | 5.60 | 108 | 1.65 |
| Zr | 6.05 | 50.0 | 61.0 | 110 | 0.72 |

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

参考化妆品安全技术规范《锂等 43 种元素测定》征求意见稿，使用岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪对化妆品中的锂等 43 种元素进行测定。实验结果表明，该方法灵敏度高，准确度好，线性相关系数 $r > 0.9996$ ，回收率在 89.9%~118%，RSD < 5.00% (n=6)，能够科学有效的对化妆品中锂等 43 种元素的测定起到指导作用。

岛津应用云

