附件 9

牙膏中锂等37种元素的测定

Determination of Li and 36 kinds of elements in the toothpaste

1 范围

本方法规定了电感耦合等离子体质谱法测定牙膏中锂等37种元素的含量。

本方法适用于牙膏中锂等37种元素的测定。

本方法所指的37种元素为锂(Li)、铍(Be)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、银(Ag)、镉(Cd)、铟(In)、铯(Cs)、钡(Ba)、汞(Hg)、铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)、钍(Th)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、镝(Dy)、铒(Er)、铕(Eu)、钆(Gd)、钬(Ho)、镥(Lu)、钐(Sm)、铽(Tb)、铥(Tm)、钇(Y)和镱(Yb)。

2 方法提要

样品经酸消解处理成溶液后，经气动雾化器以气溶胶的形式进入氩气为基质的高温射频等离子体中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带正电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离，质谱积分面积与进入质谱仪中的离子数成正比。即被测元素浓度与各元素产生的信号强度 CPS 成正比，与标准系列比较定量。

若取 0.2 g 样品，定容体积（50 mL），本方法定量下限和最低定量浓度见表 1。

表 1 各种金属元素的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

| 元素 | 检测限  （μg/L） | 最低检出浓度  （μg/kg） | 定量限  （μg/L） | 最低定量浓度  (μg/kg) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锂(Li) | 0.031 | 10 | 0.104 | 33 |
| 铍(Be) | 0.011 | 5 | 0.036 | 16.5 |
| 钪(Sc) | 0.005 | 3 | 0.018 | 10 |
| 钒(V) | 0.019 | 5 | 0.064 | 15 |
| 铬(Cr) | 0.013 | 15 | 0.044 | 50 |
| 锰(Mn) | 0.059 | 50 | 0.198 | 167 |
| 钴(Co) | 0.007 | 1.5 | 0.022 | 4.5 |
| 镍(Ni) | 0.037 | 10 | 0.124 | 30 |
| 铜(Cu) | 0.114 | 80 | 0.381 | 267 |
| 砷(As) | 0.009 | 5 | 0.029 | 16.5 |
| 铷(Rb) | 0.006 | 4 | 0.020 | 13 |
| 锶(Sr) | 0.053 | 15 | 0.177 | 45 |
| 银(Ag) | 0.002 | 1 | 0.008 | 3.3 |
| 镉(Cd) | 0.001 | 1 | 0.004 | 3.3 |
| 铟(In) | 0.002 | 1 | 0.006 | 3.3 |
| 铯(Cs) | 0.001 | 1 | 0.003 | 3.3 |
| 钡(Ba) | 0.012 | 32 | 0.040 | 108 |
| 汞(Hg) | 0.002 | 1 | 0.005 | 3.3 |
| 铊(Tl) | 0.0004 | 1 | 0.001 | 3.3 |
| 铅(Pb) | 0.094 | 30 | 0.313 | 90 |
| 铋(Bi) | 0.002 | 6 | 0.005 | 20 |
| 钍(Th) | 0.004 | 4 | 0.014 | 13 |
| 镧(La) | 0.007 | 5 | 0.024 | 15 |
| 铈(Ce) | 0.001 | 1.5 | 0.005 | 4.5 |
| 镨(Pr) | 0.002 | 1 | 0.005 | 3.3 |
| 钕(Nd) | 0.002 | 1 | 0.005 | 3.3 |
| 镝(Dy) | 0.003 | 1 | 0.010 | 3.3 |
| 铒(Er) | 0.001 | 1 | 0.003 | 3.3 |
| 铕(Eu) | 0.0004 | 1 | 0.001 | 3.3 |
| 钆(Gd) | 0.002 | 1 | 0.007 | 3.3 |
| 钬(Ho) | 0.001 | 1 | 0.002 | 3.3 |
| 镥(Lu) | 0.001 | 1 | 0.002 | 3.3 |
| 钐(Sm) | 0.003 | 1 | 0.011 | 3.3 |
| 铽(Tb) | 0.001 | 1 | 0.002 | 3.3 |
| 铥(Tm) | 0.001 | 1 | 0.002 | 3.3 |
| 钇(Y) | 0.005 | 2.5 | 0.016 | 7.5 |
| 镱(Yb) | 0.002 | 1 | 0.006 | 3.3 |

3 试剂和材料

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 硝酸（*ρ*20＝1.42 g/mL），优级纯。

3.2 硝酸（0.5 mol/L）：取硝酸（3.1）3.2 mL 加入 50 mL 水中，稀释至 100 mL。

3.3 混合标准储备液：锂(Li)、铍(Be)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、银(Ag)、镉(Cd)、铟(In)、铯(Cs)、钡(Ba)、铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)、钍(Th)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、镝(Dy)、铒(Er)、铕(Eu)、钆(Gd)、钬(Ho)、镥(Lu)、钐(Sm)、铽(Tb)、铥(Tm)、钇(Y)、镱(Yb) [*ρ*=10.0 mg/L]。选用相应浓度的持证混合标准溶液；汞（Hg）标准溶液[*ρ*=10.0 mg/L]。

3.4 混合标准使用液：取混合标准储备液（3.3）10 mL，用硝酸（3.2）定容至 100 mL，摇匀，配成质量浓度为 1000 µg/L 的混合标准使用液。准确移取汞（Hg）标准溶液（3.3）1.0 mL，用硝酸（3.2）定容至 100 mL，摇匀，配成质量浓度为 100 µg/L 的汞标准溶液。

3.5 内标储备溶液：Re [*ρ*=10.0 mg/L]、Rh [*ρ*=10.0 mg/L]。选用相应浓度的持证混合标准溶液。

3.6 内标使用液：用硝酸（3.2）把内标储备溶液（3.5）配制成浓度为 20 µg/L 的（Re+Rh）混合内标使用液。[注 1]

3.7 质谱调谐液： 锂（Li）、钴（Co）、铟（In）、铀（U）、钡（Ba）、铈（Ce）混合溶液为质谱调谐液，浓度为 1.0 μg/L。[注 2]

4 仪器和设备

4.1 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS），微机工作站。

4.2 微波消解仪及其配件。

4.3 具塞比色管，10 mL、25 mL、50 mL。

4.4 水浴锅（或敞开式电加热恒温炉）。

4.5 天平。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

取混合标准使用液（3.4）0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.0 mL 于 100 mL容量瓶中，加硝酸溶液（3.2）至刻度，摇匀，配制成浓度分别为 0.00 μg/L、1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 的混合标准系列溶液。取汞标准溶液（3.4）0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加硝酸溶液（3.2）至刻度，摇匀，配制成浓度分别为 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 μg/L 汞元素标准系列溶液。根据待测元素的实际含量，可在此范围内选取合适的标准曲线范围。

5.2 样品处理

微波消解法

称取样品 0.2 g~0.3 g（精确到 0.0001 g），置于清洗好的聚四氟乙烯消解罐内，同时做试剂空白。

根据样品消解难易程度，样品或经预处理的样品，先加入硝酸（3.1）3.0 mL~5.0 mL，静置过夜，充分作用。放入沸水浴或温度可调的恒温电加热设备中 100 ºC 加热约 30 min 取下，冷却。把装有样品的消解罐拧上罐盖，放进微波消解仪中。同时严格按照微波消解系统操作手册进行操作。

表 2 为一般牙膏样品消解时温度—时间的程序[注 3]。

根据样品消解难易程度可在 20 min~40 min 内消解完毕，取出冷却，开罐，将消解好的含样品的消解罐放入沸水浴或温度可调的 100ºC 电加热器中数分钟，驱除样品中多余的氮氧化物，以免干扰测定。

表 2 消解时温度时间程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度（℃） | 升温时间（min） | 保持时间（min） |
| 120 | 5 | 3 |
| 160 | 5 | 3 |
| 180 | 5 | 20 |

将样品移至 50 mL 具塞比色管中，用水洗涤消解罐数次，合并洗涤液，用水定容至 50 mL，备用，定容后过滤，待测。

5.3 仪器参考条件：

用调协液调整仪器各项指标，使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等指标达到要求。

射频功率：1550 w；

等离子体氩气流速：14 L/min；

雾化器氩气流速：1 mL/min；

采样深度：5 mm；

雾化器：Barbinton；

雾化室温度：4 ℃；

采样锥与截取锥类型：镍锥；

模式：碰撞反应模式。[注 4]

5.4 测定

在“5.3”仪器条件下，引入在线内标溶液（3.6），标准和样品同时进行 ICP-MS 分析。每一样品定量需三次积分，取平均值。以各元素标准溶液浓度为横坐标，各元素与相应内标计数值的比值为纵坐标，绘制标准曲线，由工作站直接计算出待测溶液的浓度。

对每一元素，应测定可能影响数据的每一同位素，以减少干扰造成的分析误差。（推荐测定的元素同位素见表 3）

表 3 每一元素推荐测定的同位素

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量数 | 元素 | 质量数 | 元素 | 质量数 |
| Li | 7 | Ag | 107 | Sm | 147 |
| Be | 9 | Cd | 111 | Eu | 153 |
| Sc | 45 | In | 115 | Gd | 157 |
| V | 51 | Cs | 133 | Tb | 159 |
| Cr | 52 | Ba | 137 | Dy | 163 |
| Mn | 55 | La | 139 | Ho | 165 |
| Co | 59 | Hg | 202 | Er | 166 |
| Ni | 60 | Tl | 205 | Tm | 169 |
| Cu | 63 | Pb | 208 | Yb | 172 |
| As | 75 | Bi | 209 | Lu | 175 |
| Rb | 85 | Ce | 140 | Th | 232 |
| Sr | 88 | Pr | 141 |  |  |
| Y | 89 | Nd | 146 |  |  |

6 计算

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **（元素） |  | （*1**0*）*V* 1000 |
| *m*10001000 |

式中：**（元素）——样品中锂等 37 种元素的质量分数，mg/kg；

*ρ1*——测试溶液中待测元素的质量浓度，μg/L；

*ρ0*——空白溶液中待测元素的质量浓度，μg/L；

*V*——样品消化液总体积，mL；

*m*——样品取样量，g。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

7 方法注释

注1：可根据不同型号仪器选用合适浓度的内标溶液，采用在线注入方式。

注2：可根据不同型号仪器选用合适的质谱调谐液。

注3：可根据不同型号微波消解仪器的特点选择适量的消解液及最佳消解条件进行样品消解。

注 4：根据仪器型号的不同，选择适合的仪器最佳测定条件。

说明：汞元素为极易挥发元素，在样品测定前处理过程中，应尽量降低预消解温度和赶酸温度（建议 100 度以下），同时也应减少赶酸时间，赶酸至氮氧化物除去即可。

汞元素的标准溶液应现用现配，防止吸附。其他元素标液可配制后放入 4 度冰箱中（建议用塑料材质容量瓶储存），有效期一周。

牙膏中锂等37种元素的测定

起草说明

为加强牙膏的监督管理，进一步提高牙膏使用安全性，中国食品药品检定研究院组织开展了牙膏中锂等37种元素的测定方法的研究制定工作。现就工作有关情况说明如下：

一、起草原则

针对牙膏基质特性进行方法建立。样品经处理，使锂等37种元素以离子状态存在于溶液中，经ICP-MS分析，并使用内标及外标进行定量。从原理和实测数据双方面充分考量，确保方法的准确性。为保证方法适用，考查目前市场主流检测方法，兼顾先进性和可行性。

二、起草过程

化妆品标准专家委员会于2023年9月委托开展了《化妆品安全技术规范》中锂等37种元素的测定方法对牙膏产品的适用性验证工作。由中国食品药品检定研究院负责牵头验证，北京市药品检验研究院、山东省食品药品检验研究院、四川省药品检验研究院、湖南省药品检验检测研究院、广东省药品检验所、贵州省食品药品检验所、福建省食品药品质量检验研究院等7家外部实验室进行实验室间验证工作。中国食品药品检定研究院承担了《牙膏中锂等37种元素的测定》的修订工作。起草过程如下：

2023.9.5 ~ 2023.9.10 完成文献查阅、实验方案的设计、开题会议和与协作单位的分工；

2023.9.12 ~ 2023.9.15 检测方法的确定，样品采集，编写验证方案等工作；

2023.9.18 ~ 2023.10.20 实验室内检测方法的法学考察（包括线性范围、精密度、回收率、稳定性、检出限和定量限实验），及实验室间验证的实施等工作；

2023.10.23后完成实验室间比对数据的汇总和计算，根据各实验室提出的意见和建议对标准文本进行修改，形成标准征求意见稿初稿；提交相关资料。

三、与我国已有相关标准的关系

目前国内用于牙膏中的元素测定标准只有推荐性国家标准GB/T 38789-2020。GB/T 38789-2020《口腔清洁护理用品 牙膏中10种元素含量的测定电感耦合等离子体质谱法》，这些方法无法满足同时对多元素的测定。本方法前处理使用微波消解法，快速、高效、低污染，方法可满足低检出限和高回收率，满足实际检测工作需求。

四、国际相关标准情况

目前，国际通行的牙膏管理法规为ISO 11609-2017 《Dentistry – Dentifrices - Requirements, test methods and marking》。检测方法推荐使用美国药典、英国药典或日本药典所载的重金属总量检测方法。尚未见国外关于牙膏中各单元素测定方法及限值的标准。

五、实验室验证情况

选取3种待考察样品基质，采用微波消解前处理方法，分别对方法进行验证。起草单位与6家实验室检测锂等37种元素在线性范围内线性关系良好，相关系数均大于0.99；检出限和定量限见表1，各检测化合物的灵敏度均能达到方法检测限和定量下限要求；方法精密度良好，RSD值：0.3% ~ 10%；各添加水平的平均回收率范围为80% ~ 120%，均能满足检测方法规定的回收率要求；方法在0~48小时内稳定可靠。起草单位与6家验证单位的样品测定结果基本一致。

表1 检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

| 被测物质名称 | 检出限（μg/L） | 定量下限（μg/L） | 检出浓度（μg/kg） | 最低定量浓度（μg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 汞(Hg) | 0.002 | 0.005 | 1 | 3.3 |
| 锂(Li) | 0.031 | 0.104 | 10 | 33 |
| 铍(Be) | 0.011 | 0.036 | 5 | 16.5 |
| 钪(Sc) | 0.005 | 0.018 | 3 | 10 |
| 钒(V) | 0.019 | 0.064 | 5 | 15 |
| 铬(Cr) | 0.013 | 0.044 | 15 | 50 |
| 锰(Mn) | 0.059 | 0.198 | 50 | 167 |
| 钴(Co) | 0.007 | 0.022 | 1.5 | 4.5 |
| 镍(Ni) | 0.037 | 0.124 | 10 | 30 |
| 铜(Cu) | 0.114 | 0.381 | 80 | 267 |
| 砷(As) | 0.009 | 0.029 | 5 | 16.5 |
| 铷(Rb) | 0.006 | 0.020 | 4 | 13 |
| 锶(Sr) | 0.053 | 0.177 | 15 | 45 |
| 银(Ag) | 0.002 | 0.008 | 1 | 3.3 |
| 镉(Cd) | 0.001 | 0.004 | 1 | 3.3 |
| 铟(In) | 0.002 | 0.006 | 1 | 3.3 |
| 铯(Cs) | 0.001 | 0.003 | 1 | 3.3 |
| 钡(Ba) | 0.012 | 0.040 | 32 | 108 |
| 铊(Tl) | 0.0004 | 0.001 | 1 | 3.3 |
| 铅(Pb) | 0.094 | 0.313 | 30 | 90 |
| 铋(Bi) | 0.002 | 0.005 | 6 | 20 |
| 钍(Th) | 0.004 | 0.014 | 4 | 13 |
| 镧(La) | 0.007 | 0.024 | 5 | 15 |
| 铈(Ce) | 0.001 | 0.005 | 1.5 | 4. 5 |
| 镨(Pr) | 0.002 | 0.005 | 1 | 3.3 |
| 钕(Nd) | 0.002 | 0.005 | 1 | 3.3 |
| 镝(Dy) | 0.003 | 0.010 | 1 | 3.3 |
| 铒(Er) | 0.001 | 0.003 | 1 | 3.3 |
| 铕(Eu) | 0.0004 | 0.001 | 1 | 3.3 |
| 钆(Gd) | 0.002 | 0.007 | 1 | 3.3 |
| 钬(Ho) | 0.001 | 0.002 | 1 | 3.3 |
| 镥(Lu) | 0.001 | 0.002 | 1 | 3.3 |
| 钐(Sm) | 0.003 | 0.011 | 1 | 3.3 |
| 铽(Tb) | 0.001 | 0.002 | 1 | 3.3 |
| 铥(Tm) | 0.001 | 0.002 | 1 | 3.3 |
| 钇(Y) | 0.005 | 0.016 | 2.5 | 7.5 |
| 镱(Yb) | 0.002 | 0.006 | 1 | 3.3 |

六、其他需说明的问题

本检测方法的体例主要参照《化妆品安全技术规范》的卫生化学检验方法的体例要求，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。