附件8

牙膏中锂等43种元素的检验方法

Determination of Li and 42 Kinds of Elements in 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43种元素的含量。

本方法适用于牙膏中锂等43种元素的测定。

本方法所指的43种元素为锂（Li）、铍（Be）、硼（B）、钪（Sc）、钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、砷（As）、硒（Se）、铷（Rb）、锶（Sr）、钇（Y）、锆（Zr）、银（Ag）、镉（Cd）、铟（In）、锡（Sn）、锑（Sb）、碲（Te）、铯（Cs）、钡（Ba）、镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镥（Lu）、汞（Hg）、铊（Tl）、铅（Pb）、铋（Bi）、钍（Th）。

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。即待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0.2g样品，定容体积至50mL，本方法检出浓度和最低定量浓度见表1。

表1 各元素的检出限、检出浓度、定量下限和最低定量浓度

| 元素 | 检出限 （μg/L） | 检出浓度（mg/kg） | 定量下限 （μg/L） | 最低定量浓度（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锂（Li） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 铍（Be） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 硼（B） | 1.5 | 0.15 | 5 | 0.5 |
| 钪（Sc） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 钒（V） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 铬（Cr） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 锰（Mn） | 1.5 | 0.15 | 5 | 0.5 |
| 钴（Co） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 镍（Ni） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 铜（Cu） | 1.5 | 0.15 | 5 | 0.5 |
| 砷（As） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 硒（Se） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 铷（Rb） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 锶（Sr） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 钇（Y） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 锆（Zr） | 1.5 | 0.15 | 5 | 0.5 |
| 银（Ag） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 镉（Cd） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铟（In） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 锡（Sn） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 锑（Sb） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 碲（Te） | 1.5 | 0.15 | 5 | 0.5 |
| 铯（Cs） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 钡（Ba） | 1.5 | 0.15 | 5 | 0.5 |
| 镧（La） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铈（Ce） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 镨（Pr） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 钕（Nd） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 钐（Sm） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铕（Eu） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 钆（Gd） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铽（Tb） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 镝（Dy） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 钬（Ho） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铒（Er） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铥（Tm） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 镱（Yb） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 镥（Lu） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 汞（Hg） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铊（Tl） | 0.03 | 0.003 | 0.1 | 0.01 |
| 铅（Pb） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 铋（Bi） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |
| 钍（Th） | 0.3 | 0.03 | 1 | 0.1 |

3 试剂和材料

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

3.1 硝酸（ρ20＝1.42 g/mL），优级纯或以上规格。

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

3.3 汞标准稳定剂：取2mL金元素（Au）溶液（1000mg/L），用硝酸（3.2）稀释至1000mL，用于汞标准溶液的配制。

3.4 元素标准溶液（1000mg/L或100mg/L）：锂（Li）、铍（Be）、硼（B）、钪（Sc）、钒（V）、铬（Cr）、锰（Mn）、钴（Co）、镍（Ni）、铜（Cu）、砷（As）、硒（Se）、铷（Rb）、锶（Sr）、钇（Y）、锆（Zr）、银（Ag）[注1]、镉（Cd）、铟（In）、锡（Sn）、锑（Sb）、碲（Te）、铯（Cs）、钡（Ba）、镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镥（Lu）、汞（Hg）、铊（Tl）、铅（Pb）、铋（Bi）、钍（Th）。选用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准溶液。

3.5 内标元素标准溶液：铑（Rh）、铼（Re）。选用经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

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[注2]，50mL。

4.4 天平（精度0.0001 g）。

4.5 控温电热板。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

吸取适量元素标准溶液（3.4），用硝酸（3.2）逐级稀释配成混合标准工作溶液系列。其中，汞元素标准系列溶液可用汞标准稳定剂（3.3）逐级稀释配成标准工作溶液系列。各元素质量浓度见表2。

表2 标准溶液系列质量浓度

| 元素 | 单位 | 标准系列质量浓度 |
| --- | --- | --- |
| 系列1 | 系列2 | 系列3 | 系列4 | 系列5 |
| 锂（Li） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铍（Be） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 硼（B） | μg/L | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 |
| 钪（Sc） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钒（V） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铬（Cr） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锰（Mn） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钴（Co） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镍（Ni） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铜（Cu） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 砷（As） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 硒（Se） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铷（Rb） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锶（Sr） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钇（Y） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锆（Zr） | μg/L | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 |
| 银（Ag） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镉（Cd） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铟（In） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锡（Sn） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锑（Sb） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 碲（Te） | μg/L | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 |
| 铯（Cs） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钡（Ba） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镧（La） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铈（Ce） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镨（Pr） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钕（Nd） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钐（Sm） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铕（Eu） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钆（Gd） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铽（Tb） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镝（Dy） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钬（Ho） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铒（Er） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铥（Tm） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镱（Yb） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镥（Lu） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 汞（Hg） | μg/L | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 5 |
| 铊（Tl） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铅（Pb） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铋（Bi） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钍（Th） | μg/L | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |

5.2 内标使用液制备

吸取适量内标元素标准溶液（3.5），用硝酸（3.2）配制成为适当浓度的铑（Rh）、铼（Re）混合内标使用液。样液混合后的内标元素参考浓度范围为10µg/L~100µg/L[注3][注4]。

5.3 样品处理

称取样品0.2g~0.5g（精确到0.0001g），置于清洗好的消解罐内，同时做试剂空白。

根据样品消解难易程度，先加入硝酸（3.1）2.0mL~8.0mL，放入温度可调的100ºC恒温电加热器，充分作用约30min~60min，至无肉眼可见明显块状固体，冷却。按照微波消解系统操作建议，可加入1.0mL~2.0mL过氧化氢[注5]。将消解罐轻轻晃动几次，使样品充分浸没。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。

根据样品消解难易程度可在30min~60min内消解完毕，冷却后取出，开罐，将消解好的含样品的消解罐放置于控温电热板上，于100℃加热数分钟，驱除样品中多余的氮氧化物。表3为样品消解时温度—时间的参考程序[注6]

表3 消解时温度时间参考程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度（℃） | 升温时间（min） | 保持时间（min） |
| 100 | 10 | 5 |
| 130 | 5 | 5 |
| 180[注7] | 5 | 15 |

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。如样品消解后存在一些沉淀物或悬浊物，定容后过滤，待测。若待测溶液超出标曲范围，可根据实际浓度进行适当再稀释。

5.4 仪器参考条件[注8]

用调谐液调整仪器各项指标[注9]，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；

雾化室温度：4 ℃；

采样锥与截取锥类型：镍/铂锥；

模式：碰撞反应模式。

5.5 测定

在“5.4”仪器条件下，引入在线内标使用液（5.2），取“5.1”项下的标准系列溶液和“5.3”项下待测溶液同时进行ICP-MS分析。每一样品定量需三次积分，取平均值。以标准溶液质量浓度为横坐标，待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线。按“6”计算样品中各组分的含量。

对各元素，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。表4中下划线为推荐用于定量的同位素质量数。

表4 推荐测定的同位素

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量数 | 元素 | 质量数 |
| 锂（Li） | 7 | 铯（Cs） | 133 |
| 铍（Be） | 9 | 钡（Ba） | 137 |
| 硼（B） | 11 | 镧（La） | 139 |
| 钪（Sc） | 45 | 铈（Ce） | 140 |
| 钒（V） | 51 | 镨（Pr） | 141 |
| 铬（Cr） | 52 53 | 钕（Nd） | 143 145 146 |
| 锰（Mn） | 55 | 钐（Sm） | 147 149 |
| 钴（Co） | 59 | 铕（Eu） | 151 153 |
| 镍（Ni） | 60 | 钆（Gd） | 155 157 |
| 铜（Cu） | 63 | 铽（Tb） | 159 |
| 砷（As） | 75 | 镝（Dy） | 161 163 |
| 硒（Se） | 77 | 钬（Ho） | 165 |
| 铷（Rb） | 85 | 铒（Er） | 166 167 |
| 锶（Sr） | 88 | 铥（Tm） | 169 |
| 钇（Y） | 89 | 镱（Yb） | 171 172 173 |
| 锆（Zr） | 90 | 镥（Lu） | 175 |
| 银（Ag） | 107 | 汞（Hg） | 202 |
| 镉（Cd） | 111 | 铊（Tl） | 205 |
| 铟（In） | 115 | 铅（Pb） | 208 |
| 锡（Sn） | 118 | 铋（Bi） | 209 |
| 锑（Sb） | 121 | 钍（Th） | 232 |
| 碲（Te） | 125 |  |  |

6 计算

 $ω=\frac{\left(ρ\_{1}−ρ\_{0}\right)×V×D×1000}{m×1000×1000}$

式中：$ω$ ——样品中待测元素的含量，mg/kg；

 $ρ\_{1}$ ——测试溶液中待测元素的质量浓度，μg/L；

 $ρ\_{0}$ ——空白溶液中待测元素的质量浓度，μg/L；

*V* ——样品消化液定容体积，mL；

*D* ——试样稀释倍数；

*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。

样品中待测元素含量大于1mg/kg时，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10%；小于或等于1mg/kg且大于0.1mg/kg时，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15%；小于或等于0.1mg/kg时，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 回收率和精密度

多家实验室的回收率为85.2%~115%，相对标准偏差小于10%（n=6）。

8 方法注释

注1：银的测定时溶液中氯离子对其有干扰，应尽可能去除，如：避免使用含盐酸的标准溶液。如不可去除（如样品中有含氯化合物原料），应对方法的准确性进行验证。

注2：使用玻璃比色管时，应经过空白测试，验证其适用性。

注3：可根据不同型号仪器选用合适浓度的内标溶液。

注4：仅检测部分元素时，可视检测元素的特性和检验需要，选用钪（Sc）、锗（Ge）、铟（In）、铋（Bi）等作为内标，但应证明样品溶液中不含所选用内标元素。

注5：含有硅石类原料的样品，如需消解至澄清无沉淀，可加入0.5mL~2.0mL氢氟酸。

注6：可根据不同型号微波消解仪器的特点选择消解条件进行样品消解。

注7：如样品难以消解，可调整最高温度至210℃~270℃，同时不应超过微波消解系统操作手册规定最高温度。

注8：根据仪器型号的不同，选择适合的仪器最佳测定条件。

注9：根据不同型号仪器选用质谱调谐液。

说明：以汞标准稳定剂（3.3）配制的汞标准溶液，置塑料瓶中常温密封条件下，有效期三天。其他元素标准溶液配制后，置塑料瓶中常温密封条件下，有效期一周。