

原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷和汞

王宏菊^① 陈旭辉 许德珍 赵琼晖

(深圳出入境检验检疫局 广东省深圳市福强路 1011 号 518045)

摘 要

研究了原子荧光光度法同时测定化妆品中的砷和汞,并试验了硼氢化钠浓度、共存离子的影响,优化了仪器条件。方法回收率分别在:As 88.7%—101.0%、Hg 97.0%—107.2%之间,砷和汞的检出限分别为 0.026 $\mu\text{g/L}$ 和 0.020 $\mu\text{g/L}$;线性范围为 As 0.5—100 $\mu\text{g/L}$ 、Hg 0.5—70 $\mu\text{g/L}$;RSD($n=6$)As 1.4%、Hg 2.5%。方法具有操作简便、快速、灵敏度高等优点,可用于化妆品中 As、Hg 的测定。

关键词 砷,汞,原子荧光光度法,化妆品。

中图分类号:O657.31

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2003)05-0735-04

1 前言

砷和汞是化妆品中必检的有害元素,GB 7916-87 中规定化妆品中的砷和汞含量分别不得超过 10 $\mu\text{g/g}$ 、1 $\mu\text{g/g}$ ^[1]。现行 GB 7917.2-87 中砷样品消化是湿式消解和干灰化法,检验方法有砷斑法、银盐法^[2]。砷斑法只能半定量,银盐法灵敏度不高,分析步骤繁琐、时间长。GB 7917.1-87 中汞样品消化是湿式消解和浸提法,采用冷原子吸收法测定^[3]。国标方法采用多次样品处理,分别应用两种不同的分析方法测定化妆品中砷和汞的含量,检验周期长,难以满足商检快速分析的要求。氢化物发生和原子荧光光谱法的联用技术已成为近几年发展较快的一种新的分析技术,广泛应用于各行各业^[4-12]。在化妆品检验中,有人采用氢化物发生 ICP-AES 法测定化妆品中 Hg、As、Pb^[13]。本文应用 AFS-230a 双道原子荧光光谱仪同时测定化妆品中的砷和汞,一次性密闭消化样品,同时测定;本法具有样品处理简单快速、节省试剂、缩短检验周期等特点,可以满足商品快速检验的需要。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

AFS-230a 双道原子荧光光度计(北京万拓仪器公司),压力消化罐 RD-100(石油化工科学研究院)。

混合酸:将硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$ 优级纯)和高氯酸(70%—72% 优级纯)按 4+1 混合;

硫脲-抗坏血酸混合液:称取 10g 硫脲(A R),10g 抗坏血酸(A R),于 150mL 烧杯中,再加入 80mL 水溶解,现配现用;

硼氢化钠溶液:称取硼氢化钠 2g,溶于 100mL 5.0g/L 氢氧化钠溶液中,现配现用;

^① 联系人,电话:(0755)83395999-1714,(0755)83395999-1705(办);传真:(0755)83371446;手机:013622389499

作者简介:王宏菊(1966—),女,湖南省衡南县人,硕士,高级工程师,从事光谱分析的检测和研究。

收稿日期:2003-03-18

砷(汞)标准储备液(1000 μ g/mL):国家标准物质研究中心提供;

砷(汞)标准使用液(1 μ g/mL):分别吸取砷和汞标准储备液 1mL 定容至 100mL 容量瓶中,再吸取该溶液 5.00mL 于 50mL 容量瓶中,定容至刻度(注:汞标液用 K₂Cr₂O₇/HNO₃ 溶液稀释,砷用水稀释);

实验用水均为去离子水,将一次蒸馏水经离子交换所得。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

称取约 0.50g 混匀的化妆品样品,置于聚四氟乙烯内胆中,同时作试剂空白。若样品含较多乙醇等溶剂,应预先于水浴上将溶剂挥发。加入 5mL 混合酸,加盖密闭,再放入不锈钢筒体内,于烘箱中烘烤(140℃,4h),冷却取出,加入 10mL 硫脲-抗坏血酸混合液,放置 1h 后,用水定容至 50mL,测定。

2.2.2 测定

以 2%硼氢化钠为还原剂,3% HNO₃ 为载流,设定好仪器最佳工作条件,并稳定 10—20min 后开始测量,连续用标准系列空白溶液进样,待读数稳定后,转入标准系列测量,绘制校准曲线,测定样品。

3 结果与讨论

3.1 仪器工作参数的选择

试验表明,砷和汞的荧光强度受许多因素的影响,如负高压、灯电流、原子化器高度、载气流量等,通过优化选择的参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

负高压(V)	240	加热温度(℃)	200
A 道(Hg)灯电流(mA)	20	载气流量(mL/min)	400
B 道(As)灯电流(mA)	60	屏蔽气流量(mL/min)	1000
进样体积(mL)	0.5	测量方法	校准曲线法
读数方式	峰面积	读数时间(s)	10
延迟时间(s)	1.0	测量重复次数	1

3.2 酸介质的选择

氢化或还原反应宜在酸性介质中进行,实验证明 HCl、HNO₃ 作为砷、汞同时测定的酸介质较好,考虑样品消化的用酸情况,我们选择 HNO₃ 作介质,又因为硝酸的浓度如果太大,会与硫脲-抗坏血酸产生激烈反应,实验中我们选用硝酸浓度为 3%左右。

3.3 硼氢化钠浓度的选择

试验表明:当 NaBH₄ 浓度为 0.8%—3%时,砷的荧光强度随着 NaBH₄ 浓度的增加而增加,当 NaBH₄ 浓度超过 3.0%时,砷的荧光强度随着 NaBH₄ 浓度的增加而减小。汞的荧光强度受 NaBH₄ 浓度的影响较小,与文献[10]报道的一致。这是因为当 NaBH₄ 浓度较低时,还原能力较弱,灵敏度低;当 NaBH₄ 浓度较高时,反应生成的大量氢气产生稀释作用,同时易引起液相干扰。在本实验条件下,兼顾砷和汞的氢化和还原能力,选择 NaBH₄ 的浓度为 2%。

3.4 预还原剂的影响

无机砷的形态以砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)存在,而砷(Ⅴ)不易形成挥发砷化氢,直接用硼氢化钠还原不完全,造成结果偏低,本文采用硫脲-抗坏血酸作为预还原剂。将高价态砷还原为三价砷需要一定的反应时间,试验证明,室温下加入硫脲-抗坏血酸后,放置 30min 以上荧光强度趋于稳定。

3.5 共存离子的影响

试验表明,铁、钙、钠等离子为砷和汞的 40—400 倍量时,未发现干扰;林燕奎等^[10]、崔海容^[11]等考察了磷、钙、铁、锑、镁、铅、锡、硒等离子对砷、汞的干扰,结果表明,在含有各种干扰离子的砷和汞标准溶液中,加入硫脲-抗坏血酸的混合液后,不产生干扰;因此,加入硫脲-抗坏血酸的混合液,

既作为预还原剂又作为掩蔽剂掩蔽一些离子的干扰。

3.6 检出限及线性范围

连续测定空白荧光值 11 次,得到方法的检出限(DL)砷为 0.026μg/L,汞为 0.020μg/L。砷和汞的浓度分别在 0.5—100μg/L(相关系数为0.9994)、0.5—70μg/L(相关系数为 0.9987)有良好的线性关系。

根据化妆品中的含量和取样量,配制砷和汞标准系列进行测定(表 2),绘制校准曲线,线性回归方程分别为: $[Hg]I_t=236.7030C+51.5738(r=0.9998)$, $[As]I_t=24.6150C-5.5622(r=0.9998)$ 。

3.7 精密度试验

为考察该方法的精密度,对同一样品平行测定 6 次,结果见表 3。

表 3 精密度试验							(μg/g)	
元 素	测 定 值						平均值	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
Hg	0.355	0.368	0.356	0.373	0.349	0.357	0.360	2.5
As	0.650	0.652	0.646	0.648	0.652	0.668	0.652	1.4

3.8 回收率试验

在样品中加入适量的 Hg、As 标准溶液,测定加标回收率,结果见表 4。

表 4 回收率试验 (n=3, μg/L)								
样品名称	原含量		加标量		测定值		回收率(%)	
	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As
指甲油	0.001	0.090	2.800	7.000	3.002	6.371	107.2	89.7
粉 饼	0.265	0.082	2.800	7.000	3.159	6.260	103.4	88.3
洗发液	0.184	0.011	4.000	10.00	4.131	9.462	98.7	94.5
护发素	0.100	0.000	4.000	10.00	3.981	10.100	97.0	101.0

3.9 标准物质的测定

本方法测定了由国家标准物质研究中心提供的蜜类化妆品标准物质(GBW 09303)中的砷和汞,6 次测定结果见表 5。

表 5 标准物质的测定										(μg/g)	
标 准 值		测 定 值						平均值		RSD(%)	
Hg	As	Hg			As			Hg	As	Hg	As
1.57±0.12	8.77±0.32	1.52	1.74	1.48	8.66	8.78	8.31	1.56	8.61	4.4	2.8
		1.54	1.48	1.61	8.65	8.34	8.90				

参考文献

[1] 中华人民共和国国家标准汇编. 化妆品卫生标准[S]. GB 7916-87. 北京: 中国标准出版社, 1995. 109—110.

[2] 中华人民共和国国家标准汇编. 化妆品卫生化学标准检验方法砷[S]. GB 7917. 2-87. 北京: 中国标准出版社, 1995. 144-148.

[3] 中华人民共和国国家标准汇编. 化妆品卫生化学标准检验方法汞[S]. GB 7917. 1-87. 北京: 中国标准出版社, 1995. 141-143.

[4] 汤毅珊. 微波消解-原子荧光法测定中药中的汞、砷[J]. 中药新药与临床药理, 1999, 11(3): 177—179.

[5] 江志刚. 氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷[J]. 分析测试学报, 1999, 18(1): 58—60.

[6] 江志刚. 氢化物-原子荧光法测定海产品中的微量砷[J]. 光谱实验室, 1999, 16(3): 333—336.

[7] 谢永臻. 流动注射氢化物发生原子荧光法测定中药中的微量 As、Hg[J]. 分析科学学报, 1997, 13(4): 296—299.

[8] 韩宏伟等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定保健品中砷、汞的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2000, 12(5): 133—136.

[9] 王永芳. 氢化物发生原子荧光法在食品分析中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(5): 633—634.

[10] 林燕奎, 赵琼晖, 郑卫平. 原子荧光光谱法同时测定食品中的砷和汞[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2000, 22(3): 63—65.

[11] 崔海容, 陈建华. 氢化物发生-原子荧光法测定磷矿中砷和汞[J]. 光谱实验室, 2000, 17(6): 694—696.

[12] 陈隽,张平等. 氢化物发生-原子荧光光度法测定净水剂中砷[J]. 环境与健康,2001,18(1):45—46.
[13] 范哲峰. 化妆品中 Hg、As 和 Pb 的微波消解-氢化物发生 ICP-AES 法测定[J]. 分析测试学报,2001,20(1):55—57.

Simultaneous Determination of As & Hg in Cosmetics by Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Hong-Ju CHEN Xu-Hui XU De-Zhen ZHAO Qiong-Hui
(Testing and Technology Centre for Industrial Products,Shenzhen Entry-Exit
Inspection and Quaranties Bureau,Shenzhen,Guangdong 518045,P. R. China)

Abstract

The amounts of As & Hg in cosmetics were determined by AFS under optimized experimental conditions. The influence of operation conditions such as NaBH₄ concentration and coexisting ions were also investigated. The recovery, detection limit and liner range are 88. 7%—101. 0%, 0. 026μg/L and 0. 5—100μg/L for As, and 97. 0%—107. 2%, 0. 020μg/L and 0. 5—70μg/L for Hg, respectively. The method is simple and rapid with high sensitivity, and was applied to the determination of As & Hg in cosmetics.

Key words Arsenic,Mercury,Atomic Fluorescence Spectrometry,Cosmetics.

欢迎您到邮局订阅

中国科学院主管 中国科学核心期刊
科学出版社出版 国内外公开发行

保质、高效的期刊

《光谱实验室》

邮发代号:82-863

《光谱实验室》是中国科学院主管、科学出版社 出版、国内外公开发行的中国科学核心期刊之一,由光谱学科上第一项中国国家发明奖获得者中的第一发明人周开亿教授(编审)担任专职主编。

《光谱实验室》主要刊登光谱学:等离子体发射光谱学、原子吸收光谱学、原子发射和火焰发射光谱学、红外光谱学、X射线光谱学、拉曼光谱学、原子和分子荧光光谱学、磷光和化学发光光谱学、紫外光和可见光吸收光谱学、激光光谱学等;能谱学:X 射线光电子能谱学、俄歇电子能谱学(表面分析)、穆斯

堡尔能谱学等;波谱学:核磁共振波谱学、顺磁共振波谱学等;质谱学、色谱学等谱学学科方面的学术论文。录用论文重开拓性、创造性和实用价值。欢迎大专院校、科研院所、工矿企业、质检商检、环境保护、农林、医药等部门从事谱学研究和理化分析的科技人员订阅,欢迎投稿。

《光谱实验室》具有保质、高效的办刊特色,即在严格保证质量的前提下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。论文发表正常周期为 2—6 个月,特快稿件可 0.5—1 个月发表。这为作者的发明创造成果获得“优先权”荣誉奠定了基础——发明创造成果的“优先权”通常是以出版时间为准的。具体措施是:“主编专职”、“主编持证上岗”、“联合办刊”、“经费自筹”、“不设挂名编委”等。

《光谱实验室》为 16 开版,每册 180—196 页(2004 年起),70 克胶版纸印刷,定价 25 元。

《光谱实验室》为双月刊,每期单月 25 日出版;国内统一刊号:CN 11-3157/O4,国际标准刊号:ISSN 1004-8138;国际刊名代码 CODEN:GUSHEH;国外发行代号:DK 11013。

《光谱实验室》由北京报刊发行局发行,国内邮发代号:82-863,欢迎您到邮局订阅。漏订者可与本刊联络(投稿)处联系订阅,地址:北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林,电话:(010)62452937,邮政编码:100095。电子信箱 E-mail: 1) gpss@chinajournal. net. cn; 2) gpsys@263. net; 3) gpsys81@citiz. net; 4) gpsys@periodicals. net. cn; 网址: http://gpss. chinajournal. net. cn;http://gpsys. periodicals. net. cn。国外由中国出版对外贸易总公司发行。

《光谱实验室》编辑部

原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷和汞

作者: [王宏菊](#), [陈旭辉](#), [许德珍](#), [赵琼晖](#)
作者单位: [深圳出入境检验检疫局, 广东省深圳市福强路1011号, 518045](#)
刊名: [光谱实验室](#) 
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF SPECTROSCOPY LABORATORY](#)
年, 卷(期): 2003, 20(5)
被引用次数: 5次

参考文献(13条)

1. GB7916-1987. 化妆品卫生标准 1987
2. GB7917. 1-1987. 化妆品卫生化学标准检验方法 汞 1987
3. GB7917. 2-1987. 化妆品卫生化学标准检验方法 砷 1987
4. [范哲峰](#) 化妆品中Hg、As和Pb的微波消解—[期刊论文]-[分析测试学报](#) 2001(01)
5. [陈隽](#); [张平](#) 氢化物发生-原子荧光光度法测定净水剂中砷[期刊论文]-[环境与健康杂志](#) 2001(01)
6. [崔海容](#); [陈建华](#) 氢化物发生-原子荧光法测定磷矿中砷和汞[期刊论文]-[光谱实验室](#) 2000(06)
7. [林燕奎](#); [赵琼晖](#); [郑卫平](#) 原子荧光光谱法同时测定食品中的砷和汞[期刊论文]-[湘潭大学自然科学学报](#) 2000(03)
8. [王永芳](#) 氢化物发生原子荧光法在食品分析中的应用[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2000(05)
9. [韩宏伟](#) 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定保健品中砷、汞的研究[期刊论文]-[中国食品卫生杂志](#) 2000(05)
10. [谢永臻](#) 流动注射氢化物发生原子荧光法测定中药中的微量As、Hg 1997(04)
11. [江志刚](#) 氢化物-原子荧光法测定海产品中的微量砷[期刊论文]-[光谱实验室](#) 1999(03)
12. [江志刚](#) 氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷[期刊论文]-[分析测试学报](#) 1999(01)
13. [汤毅珊](#) 微波消解—原子荧光法测定中药中的汞、砷[期刊论文]-[中药新药与临床药理](#) 1999(03)

本文读者也读过(10条)

1. [王萍](#), [柳玉红](#), [刘非](#), [吴大南](#) 浸提-原子荧光光度法测定化妆品中汞方法改进[期刊论文]-[中国公共卫生](#) 2004, 20(2)
2. [陈旭辉](#), [王宏菊](#), [许德珍](#) 化妆品前处理的研究[期刊论文]-[光谱实验室](#) 2002, 19(4)
3. [陈旭辉](#), [王宏菊](#), [许德珍](#) 化妆品中汞和砷同时测定的研究[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2003, 13(3)
4. [王莉坤](#), [Wang Likun](#) 原子荧光光谱法快速检测化妆品中的砷和汞[期刊论文]-[现代科学仪器](#) 2007(3)
5. [代春吉](#), [董文宾](#), [梁西爱](#), [苗晓洁](#), [DAI Chun-ji](#), [DONG Wen-bin](#), [Liang Xi-ai](#), [MIAO Xiao-jie](#) 微波消解-冷原子吸收光谱法测定化妆品中的汞[期刊论文]-[日用化学品科学](#) 2006, 29(11)
6. [彭谦](#), [张德云](#) 微波消解-原子荧光光谱法测定化妆品中痕量汞[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2004, 14(5)
7. [赖芳华](#) 冷原子吸收分光光度法测定化妆品中汞的不确定度分析[期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2003, 13(5)
8. [吴丽燕](#), [游雄](#), [曹丹](#), [WU Li-yan](#), [YOU Xiong](#), [CAO Dan](#) 化妆品中汞测定结果的不确定度评定[期刊论文]-[现代测量与实验室管理](#) 2009, 17(1)
9. [王立波](#), [常金良](#) 用原子荧光光度计测定化妆品中的汞、砷含量[期刊论文]-[科技信息](#) 2009(29)

10. [鲁兵](#), [潘振球](#), [王春娥](#), [卢岚](#), [曹华娟](#) [酸浸提-原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷和汞](#) [期刊论文]-[实用预防医学](#) 2008, 15 (3)

引证文献(5条)

1. [石昕](#), [朱胜杰](#) [微波消解-原子荧光光谱法测定砷价态的变化](#) [期刊论文]-[青岛职业技术学院学报](#) 2008 (4)
2. [韩丽荣](#), [胡清秀](#), [杨小红](#), [李力](#) [微波消解-原子荧光光谱法测定平菇和小棕蘑菇中总砷](#) [期刊论文]-[食用菌学报](#) 2008 (2)
3. [李松青](#), [冯慧予](#), [吴颖虹](#) [原子荧光技术在卫生检验领域中的应用](#) [期刊论文]-[中国卫生检验杂志](#) 2006 (7)
4. [李为理](#), [侯海鸽](#), [梁克利](#), [董艳萍](#) [氢化物发生-无色散原子荧光分析法进展及在中药微量元素分析中的应用](#) [期刊论文]-[世界科学技术-中医药现代化](#) 2005 (4)
5. [黄宗平](#) [化妆品中微量砷的检测方法](#) [期刊论文]-[微量元素与健康研究](#) 2005 (3)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gpsys200305026.aspx