

原子荧光法测定化妆品中砷的能力验证

王 瑾

(陕西省产品质量监督检验研究院, 陕西 西安 710048)

摘要: 在能力验证试验中, 采用微波消解-原子荧光光度法测定了化妆品中的砷含量, Z 值为 -0.81 , $|Z| < 2$, 采用稳健统计“ Z 比分值”来评价和判定检测结果, 结果满意. 采用加标回收和精密度试验进行质量控制, 并就如何提高试验准确度及需注意的问题进行了讨论.

关键词: 化妆品; 原子荧光; 砷; 能力验证

中图分类号: O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2018)02-0120-04

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2018.02.010

Determination of Arsenic in Cosmetics by Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Jin

(Shaanxi Product Quality Supervision and Inspection Research Institute, Xi'an 710048, China)

Abstract: The arsenic content in cosmetics was determined by atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion method. The international general robust statistics “ Z ratio score” is -0.81 , $|Z| < 2$, the proficiency testing is satisfactory. Standard spiked recovery test and precision were used for quality control. How to improve the accuracy of the experiment and the problems needing attention in the experiment were discussed.

Key words: cosmetics; atomic fluorescence; arsenic; proficiency testing

能力验证是通过实验室间测试结果的比对来判定实验室能力的合格评定活动. 通过开展能力验证, 可证实实验室检测质量和监控实验室的运行状态, 提高实验室检测能力和检测水平, 确保检测结果的质量. 本实验室于 2017 年 9 月参加了由中国合格评定国家认可委员会能力验证计划提供者组织的—CNAS PT0031-1730 化妆品中砷能力验证项目, 其中, Z 值为 -0.81 , $|Z| < 2$, 结果为满意. 通过参加此次化妆品中砷的能力验证, 总结经验, 为提高实验室检测水平提供了参考.

1 试验部分

1.1 仪器

AFS-9330 型原子荧光光度计(北京吉天仪器

有限公司); BP221S 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司); UPT-I-10T 超纯水机(四川优普超纯科技有限公司); 微波消解仪(美国 CEM 公司); 所用玻璃器皿及自动进样器皿使用前均经过 10% 硝酸浸泡 24h 后用超纯水洗净, 烘干待用.

1.2 试剂

试验用水: 超纯水; 盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3): 优级纯; 载流为 5% HCl; 氢氧化钾(KOH)、硼氢化钾(KBH): 分析纯, 纯度高于 98%; 还原剂为 0.5% KOH + 1% KBH, 现用现配; 抗坏血酸、硫脲: 分析纯.

1.3 标准溶液配制

砷标准储备液 1 000 $\mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心提供, 批号为: 173071-1), 采用逐级稀释的方法(稀释液: 5% HCl + 1% 硫脲-抗

坏血酸试剂)将溶液稀释到 10 μg/mL.

1.4 样品来源

由宁波出入境检验检疫局检验检疫中心石油化工品安全监测分中心提供砷考核样品,样品装在棕色玻璃瓶并放置在塑料试管中,样品状态为液态.

1.5 标准分析条件

仪器分析条件如表 1 所列.

表 1 仪器条件
Table 1 Conditions of instrument

参数	设置值
价态	三价
负高压/V	280
原子化器高度/mm	8
灯电流/mA	30
载气流量/(mL/min)	400
屏蔽气流量/(mL/min)	800

1.6 试验方法

此次能力验证推荐的方法有《化妆品安全技术规范 2015》和 GB7917.2-87《化妆品卫生化学标准检验方法 砷》. 本实验室选用《化妆品安全技术规范 2015》1.4 第一节氢化物原子荧光光度法进行测量. 样品采取微波消解法进行预处理.

称取 0.3 g 试样于聚四氟乙烯的消解罐中,加入硝酸 3 mL,静置过夜充分反应,第二天加入 2 mL 双氧水,摇动消解罐使样品与试剂混匀,并在水浴上加热 20 min 后取下,用 1 mL 超纯水冲洗试管口合并入消解罐,拧紧罐盖,按照表 2 的程序进行消解. 待消解结束冷却后,缓慢拧松罐盖于通风橱下,20 min 后打开盖子清洗盖塞和瓶口并用超纯水转移至 250 mL 容量瓶中,加入硫脲-抗坏血酸溶液 5.0 mL,用 5% HCl 溶液定容,混匀待测,同时做两份空白试样,方法如上. 上机测定后,判断待测样所含砷元素的浓度范围,再按测定值决定取样量和定容体积和后续的稀释比例,上机顺序为:标准系列曲线,空白试样,稀释至曲线的考核样品,与考核样品判断值接近浓度的标准点,并按照测定方法操作.

2 试验结果

2.1 线性范围

考虑到化妆品中的砷指标及测定要求,化妆品

表 2 化妆品微波消解程序
Table 2 Microwave digestion program of cosmetics

步骤	时间/min	温度/℃
升温 1	8	100
升温 2	5	120
升温 3	8	160
降温 1	10	80
降温 2	10	35

安全技术规范 20151.4 中砷的标准曲线质量浓度范围为 0~80 μg/L,在最佳仪器条件下测定,曲线方程为 $I = 399.045 \times C - 17.700$, 砷的相关系数为 0.999 6.结果如表 3 所列.

表 3 标准曲线系列
Table 3 Standard curve series

As 质量浓度/(μg/L)	As 荧光强度 I_f
1.00	378.13
2.00	753.62
4.00	1 562.20
8.00	3 256.54
10.00	3 919.43

2.2 检出限

根据仪器设定的测定检出限程序,连续测定空白溶液 12 次,用 3 倍空白样品荧光值的标准偏差除以标准曲线斜率即为本方法最低检出限,砷为 0.002 3 mg/kg,满足化妆品中砷测试的要求.

2.3 精密度试验

对考核样品进行连续测定 6 次,测定结果的相对偏差为 2.83%,精密度较好,表明试验方法满足测定要求,结果如表 4 所列.

2.4 回收率试验

在线性范围内,对样品中加入不同浓度的标准溶液测定回收率,回收率分别为 96.8%~101.4%,测定结果如表 5 所列.

2.5 考核试样测定结果

此次能力验证经组织者通过稳健"Z 比分数"统计方法^[1]对砷的检测结果进行分析检验,结果为满意并提供能力验证合格实验室证书(编号为:RCNAS PT0031-1730-16),结果如表 6 所列.

表 4 精密度试验结果($n=6$)
Table 4 Precision test results($n=6$)

样品	测定结果/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	RSD/(%)
考核样	20.19, 21.25, 20.69, 19.98, 20.21, 19.61	20.32	2.83

表 5 加标回收试验结果
Table 5 Test results of spiked standard recovery

样品编号	本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	加标测定值/(mg/kg)	回收率/(%)
1	20.19	5.0	25.03	96.8
2	21.25	5.0	26.11	97.20
3	19.61	5.0	24.68	101.4

表 6 化妆品砷含量能力验证结果
Table 6 Test results of arsenic content in cosmetics

样品	检测项目	实验室结果/(mg/kg)	指定值/(mg/kg)	能力评定标准差	Z 值
化妆品	砷	20.32	21.5	1.46	-0.81

注: $|Z| \leq 2$ 为满意结果, $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果, $|Z| \geq 3$ 为不满意结果.

3 讨论

3.1 样品前处理方法的选择

化妆品中砷的前处理方法有:湿式消解法、干灰化法和微波消解法等. 样品前处理的好坏对结果的准确度有一定影响. 如果样品消解不完全、温度过高造成损失或者样品浸提的不完全,都有可能影响到检测结果的准确性. 微波消解具有测定周期短、操作简单、样品需要量少和试验过程所需试剂量小等特点,此外,微波消解的封闭体系更适合同易挥发的砷元素测定,因此,本文选择微波消解方法. 考虑到微波消解的特性,本文选择氧化性较强的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系^[2].

3.2 采取加标回收试验提高准确度

本次能力验证我们未选取质控样是因为化妆品中基质复杂,无法找到与能力验证样品基质相近或相同的样品,因而采用加标回收方法作为准确度的控制措施. 采样相同的处理方法和进样条件,既经济简单又有效.

3.3 消除离子干扰提高准确度

无机砷分为三价和五价两种价态^[3],加硫脲和抗坏血酸的目的除了将五价砷还原成三价砷,还可消除 Cu、Co、Ni 等杂质元素对 As 元素的检测. 这是

由于氢化物发生法生成的氢化物浓度含量若高于一定含量,则其产生的荧光或散射现象将会导致荧光光谱的真值受到影响. 硫脲对 Cu、Co、Ni 等金属离子有掩蔽作用,抗坏血酸可以抑制其他金属离子的干扰,起到稳定作用,与重金属元素形成螯合物掩蔽重金属元素的干扰^[4].

4 应注意的问题

(1)为防止样品的突发性剧烈反应而导致消解罐损坏或引起爆炸,在样品加消解试剂放入微波炉前,建议先放水浴中加热预处理 20 min,以缓解样品微波消解时产生的压力.

(2)样品稀释:本文先将消化液定容到 250 mL,这样既易于操作,又便于将消化液完全洗入容量瓶中. 预试验判定值时,将样品稀释 500~1000 倍,从低浓度到高浓度进行测试,确定样品适合的稀释倍数,以免造成仪器污染.

(3)微波消解后应赶酸,同时使样品与标准溶液的酸度浓度匹配.

(4)要有充分的还原时间. 应保障 30 min 以上,若是较寒冷的温度,还原时间应适当延长.

(5)选用优级纯盐酸,尽量减少载液盐酸对空白的影响. 原子荧光光度计属于痕量检测仪器,而

其所用到的酸可能含有其可检测的元素,会产生背景干扰. 因此应尽可能地选用经空白试验验证合格的优级纯酸,且所用玻璃器皿均需用 10% HNO_3 浸后用去离子水清洗干净再用,以免污染,从而降低试剂空白值,以利提高测量的稳定性^[5].

参考文献:

[1] 中国实验室国家认可委员会. GB/T15483.1-1999 利用实验室间比对的能力验证第 1 部分: 能力验证计划的建立和运作[S].北京:中国标准出版社. 1999, [China national accreditation board for laboratories. GB/T15483.1 - 1999 Validation of first parts using inter-laboratory comparisons: the establishment and operation of the capability verification plan[S] Beijing. Standards Press of China.1999]

[2] 尉洪超,吕达.原子荧光测定玉米中总砷的前处理方法比对—湿法消解与微波消解[J].农业技术与装备,2017(8):10-11. [WEI Hong - chao, LV Da. Comparison of pretreatment methods - Determination of total arsenic in corn by wet digestion and atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion[J]. Agricultural Technology and Equipment, 2017(8):10-11.]

[3] 王佩强,方正斌,黄超,等.参加化妆品中砷的测定能力验证体会[J].医学动物防制,2013,29(6):707-708.[WANG Pei-qiang, FANG Zheng-bin, HUANG Chao, et al. Experience of determination of arsenic in cosmetics in proficiency testing[J]. Journal of Medical Pest Control, 2013,29(6):707-708.]

[4] 胡玥,丁玉竹,高旭东,等.微波消解-高分辨连续光源原子吸收光谱法测定锁阳和韭菜籽中的重金属元素含量[J].分析测试技术与仪器,2016,22(2):90-95.[HU Yue, DING Yu-zhu, GAO Xu-dong, et al. Determination of heavy metal elements in cynomorium and leek seeds by high resolution continuum digestion atomic absorption spectrometry with microwave digestion [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2016,22(2):90-95.

[5] 杨贵生,祝建国,毛振才.兰州市城区垃圾存储场渗透污水中砷的氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定[J].分析测试技术与仪器,2016,22(01):48-50. [YANG Gui-sheng, ZHU Jian-guo, MAO Zhen-cai. Rapid determination of arsenic by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in sewage from the municipal solid waste storage site of Lanzhou city[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2016,22(1):48-50.]

声明

我部近日接到作者反映,有不法机构冒充我部编辑,将作者所投论文截留并收取审理费用. 在此郑重声明,我部在稿件审理阶段是不收取任何费用的,待收到录用通知和校对清样后,才会收取版面费,敬请广大作者周知!

投稿请登录我部官方网站 (<http://www.fxcsjsyyq.net>) 进行,若有疑问,请拨打我部电话: (0931)4968280,13008723850.

《分析测试技术与仪器》编辑部
通讯地址:兰州市天水中路 18 号 中科院兰州化学物理研究所
邮政编码: 730000
E - mail: fxcs@licp.cas.cn
联 系 人: 张晓鸿