

干法消化-原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷和铋

袁金华, 赵士权, 陈辉

摘要: [目的] 建立干法消化和氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定化妆品中砷和铋的方法。[方法] 样品先在灰化助剂保护下进行干法消化, 再加入预还原剂, 优化仪器条件, 考察常见干扰离子对测定的影响, 比较原子荧光光谱法同时测定和单独测定化妆品中砷和铋的统计学差异。[结果] 采用本方法测定, 砷的线性范围为 0.26~10.00 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 $\gamma=0.9997$, 最低检测限 $=0.050 \mu\text{g/L}$, 回收率为 92.2%~105.0%, 精密度为 2.47%~5.07%; 铋的线性范围为 0.25~10.00 $\mu\text{g/L}$, $\gamma=0.9997$, 最低检测限 $=0.050 \mu\text{g/L}$, 回收率为 94.0%~107.0%, 精密度为 2.86%~5.11%。双元素同时测定法与单元素分别测定法比较, 差异无统计学意义。[结论] 测定结果准确度高, 精密度好。测定方法简单, 虽然样品消化时间长, 但对人员操控能力要求较低, 且污染小, 适用于化妆品中砷和铋的同时测定。

关键词: 原子荧光法; 干法消化; 砷; 铋; 化妆品

Synchronous Determination of Arsenic and Bismuth in Cosmetics Using Dry Digestion and Atomic Fluorescence Spectrometry YUAN Jin-hua, ZHAO Shi-quan, CHEN Hui (Nanjing Municipal Centre for Disease Control and Prevention, Jiangsu 210003, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a method for synchronous determination of arsenic (As) and bismuth (Bi) in cosmetics using dry digestion and atomic fluorescence spectrometry (AFS). [Methods] The cosmetics samples were pre-treated with ashing auxiliaries by dry digestion, then pre-reducers were added in the samples, and instrument conditions were optimized. The influence of interfering ions on determination results was evaluated. The results of synchronous determination and separate determinations of As and (or) Bi in cosmetics by hydride generator atomic fluorescence spectrometry were compared. [Results] The linear calibration curve for As was within the range of 0.26-10.00 $\mu\text{g/L}$, with a correlation coefficient (γ) of 0.9997, and that for Bi was 0.25-10.00 $\mu\text{g/L}$, with $\gamma=0.9997$. The detection limits were 0.50 $\mu\text{g/L}$ for both As and Bi. The recovery rates for As and Bi were in the range of 92.2%-105.0% and 94.0%-107.0%, respectively. The relative standard deviations (RSDs) were 2.47%-5.07% for As and 2.86%-5.11% for Bi. No significant differences were seen between the results by simultaneous determination and individual determination. [Conclusion] The method is simple, precise, and accurate enough for the synchronous determination of As and Bi in cosmetics. It also produces less pollution and requires less manual control by operators.

Key Words: atomic fluorescence spectrometry; dry digestion; arsenic; bismuth; cosmetics

虽然我国的《化妆品卫生规范》(2007 版)规定了化妆品中砷(As)限量值(10 mg/kg)和砷标准检测方法^[1], 但仍有很多报道: 美白祛斑化妆品非法添加含砷元素的物质作为增白剂, 对人体健康造成了不可逆转的伤害。所以, 化妆品中砷检测工作任重道远。而亚硝酸铋和氯化铋等铋化合物, 也常作为颜料、漂白剂和珠光剂添加在化妆品中, 比如氯化铋添加到指甲油中可显示珍珠光泽^[2], 国内尚未界定化妆品中铋(Bi)的限值, 最近国外却报道了某浓度纳米形态铋的较强细胞生物毒性^[3]。长期服用含铋化合物的药品, 对神经系统有副作用。目前研究中, 测定化妆品中铋含量的方法多为原子荧光法, 样品

预处理方法多为湿法消解^[4-5]; 现有测砷的国家标准方法中, 原子荧光法也较为常用^[1,6]。然而, 化妆品样品前处理时, 湿法消化速度较快, 但操作难度大, 尤其是“赶酸”过程很难控制, 同时污染非常大; 而干法消化虽耗时长, 但操作相对简单, 且污染相对较少, 适用于(类)金属的原子荧光检测^[7]。因此, 本研究拟先将化妆品干法消化后, 再用氢化物发生-原子荧光光谱法测定化妆品中的砷、铋, 以期建立一种同时测定化妆品中砷和铋的有效方法, 本文报道该项研究结果。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

砷标准储备液: 100 mg/L [国家标物中心, GBW(E)080117]; 铋标准储备液: 1000 mg/L (国家标物中心, GSB04-1719-2004); 0.10 mg/L 砷标准使用液 [介质为稀盐酸(浓盐酸+水=5+95)]; 0.10 mg/L 铋标准使用液 [介质为稀盐酸(浓盐酸+水=5+95)]; 预还原剂: 硫脲(A.R.)+抗坏血酸(A.R.)溶液(50 g/L+

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2014.0114

[基金项目] 南京市医学科技发展资金项目(编号: QRX11129)

[作者简介] 袁金华(1970—), 女, 博士, 副主任技师; 研究方向: 卫生理化检测; E-mail: njcdckitty@163.com

[作者单位] 南京市疾病预防控制中心, 江苏 210003

50 g/L); 硼氢化钾溶液[10 g/L, 介质为氢氧化钠(G.R.)溶液 5 g/L]; 盐酸(G.R.); 氧化镁(A.R.); 硝酸镁(A.R.)溶液(10 g/L); 超纯水(18.2 M Ω .cm)。

1.2 仪器

AFS-9130 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); 砷特种空心阴极灯(北京有色金属研究总院); 铋特种空心阴极灯(北京有色金属研究总院); AE200 电子天平(瑞士梅特勒公司); Milli-Q 纯水器(法国密理博公司)。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品溶液制备 称取 0.5 g 样品(精确至 0.1 mg)于 50 mL 坩埚中, 加入 2 mL 硝酸镁溶液及 0.5 g 氧化镁静置过夜, 放沸水浴上蒸干, 于电热板上加热炭化, 炭化完全后置 500℃高温电炉中灰化 5 h, 冷却至室温, 加少许盐酸(5+95)润湿灰分, 加 5 mL 盐酸中和碱性物质, 直至样品全部溶解, 转入 50 mL 容量瓶中, 加入预还原剂 4 mL, 用盐酸(5+95)定容至刻度, 摇匀备用。同时, 向空白 50 mL 坩埚中加入上述试剂, 按同样方法制备试剂空白溶液。

1.3.2 仪器分析条件 砷特种空心阴极灯电流 50 mA; 铋特种空心阴极灯电流 60 mA; 负高压 280 V; 原子化器高度 8 mm; 载气流量 300 mL/min; 屏蔽气流量 800 mL/min; 读数方式: 峰面积; 延迟时间 0.5 s; 读数时间 10 s; 进样体积 0.5 mL。

1.3.3 标准曲线的绘制 先配制 0.10 mg/L 砷标准使用液和 0.10 mg/L 铋标准使用液, 介质为盐酸(5+95), 再分别吸取浓度为 0.10 mg/L 砷和 0.10 mg/L 铋标准使用液各 5.00 mL 于 50.00 mL 容量瓶中, 加入预还原剂 4.00 mL, 用盐酸(5+95)定容至刻度, 摇匀得到溶液为含砷和铋均为 10.00 μ g/L 的混和标准溶液, 同时配制标准空白。利用 AFS9130 仪器自动稀释功能, 自动绘制 2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 μ g/L 标准曲线, 并进行线性回归。

1.3.4 样品测定与结果计算 将备用样品溶液及混和标准溶液系列同时测定, 仪器软件自动分析处理, 直接得到检测结果。

2 结果

2.1 仪器条件的选择

砷和铋特种空心阴极灯电流强度分别为 50 mA 和 60 mA 时, 即可得到良好的荧光强度和信噪比。为保证荧光的寿命, 氩气的纯度在 99.99% 以上, 并选择载气流量 300 mL/min、屏蔽气流量 800 mL/min, 使火焰中原子的浓度有最佳信号。实验发现: 当盐酸浓度在 5%~10% 范围时, 砷、铋荧光强度(I_f)较高, 载流选用 5% 盐酸溶液。硼氢化钾浓度太高, 会产生大量氢气稀释待测组分, 使荧光强度降低; 浓度太低, 不利于待测组分还原为氢化物。实验比较了当硼氢化钾浓度分别为 5、10、15、20、25、30 g/L 时, 对同一溶液中砷和铋浓度测定结果的影响。实验表明, 当硼氢化钾浓度逐步增大时, 砷和铋的荧光强度逐渐上升; 当硼氢化钾浓度升为 10 g/L 时, 砷和铋的荧光强度均达到最大值; 随着硼氢化钾浓度的进一步升高, 砷和铋的荧光强度则逐渐下降。以下实验选用的硼氢化钾浓度均为 10 g/L。

2.2 标准曲线与检出限

砷在 0.26~10.00 μ g/L 的线性范围内, 回归方程为 $\hat{Y}=74.67X-$

7.08, 相关系数 $\gamma=0.9997$ 。由 11 次空白测试结果得: 砷的标准偏差(S)=1.25, 最低检测限=0.050 μ g/L(仪器自动给出), 按 10 倍标准差计算, 砷定量检出下限为 0.26 μ g/L, 以取样量 0.5 g 计, 定容至 50 mL, 样品的最低检出量为 5.0 μ g/kg; 同时得出: 铋在 0.25~10.00 μ g/L 线性范围内, 回归方程为 $\hat{Y}=92.32X-7.24$, $\gamma=0.9997$ 。由 11 次空白测试结果得: $S=1.54$, 最低检测限=0.050 μ g/L(仪器自动给出), 同上述砷计算法, 铋定量检出下限为 0.25 μ g/L, 样品的最低检出量为 5.0 μ g/kg。

2.3 共存离子的干扰

氢化物发生-原子荧光常见的化学干扰^[8], 对 500 倍钾(K^+)、钠(Na^+)、钙(Ca^{2+})、镁(Mg^{2+}), 50 倍的铁(Fe^{3+})、锰(Mn^{2+})、锌(Zn^{2+}), 10 倍的铬(Cr^{3+})、铅(Pb^{2+})、镉(Cd^{2+})、镍(Ni^{2+})、铜(Cu^{2+})、硒(IV 价)(SeO_3^{2-})、锑(Sb^{3+})、汞(Hg^{2+})进行干扰试验, 均不干扰 0.5 μ g/L 的砷和铋混和液的测定。

2.4 精密度与准确度

以化妆品润肤蜜作样品本底, 在其中 18 份样品中分别加入高、中、低 3 种浓度的砷铋混和标准溶液, 经消解、还原、定容后进行测定。实验首先选用单道分别测定砷、铋(以下分别称单测法 I、单测法 II), 然后再选用双道同时测定砷、铋(以下称实验法), 而且单道与双道测定时所选用的仪器条件均一致, 环境条件控制基本相同。三种实验方法结果均列入表 1 中, 结果表明, 该方法的平均回收率为 92.2%~107.0%, 相对标准偏差(RSD)值为 2.47%~5.11%, 精密度与准确度均较为理想。

表 1 加标回收率和精密度的测试结果($n=6$)

元素	方法	本底值 (μ g/L)	加标量 (μ g/L)	平均测定值 (μ g/L)	回收率 (%)	RSD (%)
砷	实验法	0.000		2.000	92.2~104.5	5.07
	单测法 I	0.000	2.00	1.998	93.8~107.0	4.71
	实验法	0.000		4.040	96.8~105.0	2.99
	单测法 I	0.000	4.00	4.023	96.9~106.2	3.31
	实验法	0.000		8.015	96.9~103.8	2.47
	单测法 I	0.000	8.00	8.020	95.2~105.7	3.57
铋	实验法	0.000		2.041	96.0~107.0	3.86
	单测法 II	0.000	2.00	1.967	94.2~102.4	3.46
	实验法	0.000		3.898	94.0~103.0	5.11
	单测法 II	0.000	4.00	3.929	92.3~105.0	4.65
	实验法	0.000		7.887	94.9~102.6	2.86
	单测法 II	0.000	8.00	7.909	95.5~102.1	2.41

2.5 实验法与单测法的统计学比较

分析单元素测定和双元素同时测定实验结果的可靠性与差异性。将表 1 中加标量砷、铋均为 4.00 μ g/L 的数据扣除空白后进行统计处理, 结果如表 2 所示。根据 F 检验值计算公式^[9], 获得双元素同时测定数据与单元素测定数据的 F 检验值: 砷为 1.21, 铋为 1.18, 均小于查表所得 5.05(自由度 $f_{\text{大}}=f_{\text{小}}=5$, $P=0.95$), 说明两组数据的标准偏差比较差异无统计学意义; 基于 F 检验结果, 根据公式计算出两组数据的平均偏差, 砷和铋分别为 0.0804、0.1210; 将相关数据代入 t 检验公式计算, 实验法与单测法所得数据的 t 检验结果, 砷和铋分别为 0.366、0.444, 也均低于查表值 2.23($P=0.95$), 即证明实验法与单测法

测定结果无系统误差, 差异无统计学意义。

表 2 实验法与单测法的 *F* 检验与 *t* 检验

元素	方法	测定次数	平均值	标准差	<i>F</i>	平均标准偏差	<i>t</i>
砷	实验法	6	4.040	0.121	1.21	0.0804	0.366
	单测法 I	6	4.023	0.133			
铋	实验法	6	3.898	0.199	1.18	0.1210	0.444
	单测法 II	6	3.929	0.183			

2.6 化妆品测定应用

用本实验方法同时对常见化妆品进行分析测试, 其中砷和铋的测定结果见表 3。

表 3 不同化妆品中砷和铋的测定结果 (mg/kg)

元素	润肤蜜 (2 份)	晚霜	面膜	洗面奶	洗发液	口红	唇线	粉底	腮红	眉笔
砷	0.00	0.00	0.00	0.22	0.10	0.00	0.00	17.60	30.20	0.00
铋	0.00~0.03	0.01	0.00	0.09	0.01	0.02	0.91	0.35	3.15	0.06

根据中国卫生部的标准规定^[1]: 化妆品中有毒物质限量, 砷 ≤ 10 mg/kg。有文献提到: 日本化妆品卫生标准规定铋最大允许用量为 3%^[5]。所测化妆品中, 除粉底和腮红产品中砷超标外, 其他砷和铋含量均低于限值。

3 讨论

本研究对化妆品进行干法消化预处理, 建立了用氢化物发生—原子荧光法同时测定化妆品中砷和铋的方法。实验发现, 消化助剂在干法消化过程中对砷和铋起到了良好的保护作用, 高、中、低 3 种浓度的回收率和精密度都很理想; 但在使用预还原剂时, 曾在以往研究中对砷和铋能起到增敏作用的 L- 半胱氨酸^[7]却会严重影响铋的检测。实验还比较了化妆品微波消解方法与干法消化的精密度, 在相同本底中进行等量加标,

干法消化能得到较好的回收率和精密度, 而微波消解则由于受“赶酸”的影响, 很难控制测定的重复性, 故尚有待进一步研究。综上所述, 采用助剂保护的干法消化, 能成功实现用原子荧光法同时对化妆品中砷和铋含量的检测, 这将对化妆品的卫生监督有重要意义。

· 作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

[1] 中华人民共和国卫生部. 化妆品卫生规范[S]. 北京: 军事医学科学出版社, 2007.

[2] 周公度, 叶宪曾, 吴念祖. 化学元素综论[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 115-118, 270-273.

[3] LUO Y, WANG C, QIAO Y, et al. *In vitro* cytotoxicity of surface modified bismuth nanoparticles[J]. J Mater Sci Mater Med, 2012, 23 (10): 2563-2573.

[4] 徐保权, 郭淑英, 边疆. 原子荧光法同时测定化妆品中铋和汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17 (4): 742-743.

[5] 姜凤华. 高压消解—原子荧光法测定化妆品中铋[J]. 中国卫生工程学, 2009, 8 (4) 242-244.

[6] 中华人民共和国卫生部. GB/T 7917.2—1987 化妆品卫生化学标准检验方法 砷[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.

[7] 陈辉, 袁金华, 刘振林. 干法消化—原子荧光光谱法同时测定螺旋藻粉中砷和铋[J]. 现代预防医学, 2012, 39 (7): 1758-1760.

[8] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 208-210.

[9] 徐书坤. 分析化学(第 3 版, 上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 57-63.

(收稿日期: 2013-12-12)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 张晶; 校对: 葛宏妍)

【精彩预告】

火车司机职业安全态度与安全驾驶行为关系调查

赵永, 吴林雄, 郭美华, 李健, 惠兆斌, 沈若威, 周梅

为了解火车司机职业安全态度与安全驾驶行为之间的关系, 分析、探讨职业安全态度的影响因素, 为改善火车司机安全驾驶行为、控制安全隐患提供科学依据, 提出切实有效的干预措施。研究人员对某铁路局 2000 多名火车司机进行问卷调查, 调查内容包括社会人口学特征、职业安全态度和安全驾驶行为。采用线性回归分析职业安全态度与安全驾驶行为的关系及消极态度的影响因素。本次研究调查共发放 2244 份问卷, 有效问卷 2135 份, 有效回收率为 95.14%; 调查对象均为男性; 调查对象平均年龄 (36.86 ± 7.68) 岁; 平均工龄 (18.34 ± 7.95) 年; 多重线性回归分析发现, “操作安全”与“对安全政策的态度”的关联有统计学意义; “个人防护”与“消极态度”、“对安全政策的态度”关联有统计学意义; “工作中卫生习惯”与“消极态度”、“对管理者支持的态度”、“乐观主义态度”关联有统计学意义; 高工时、高年龄、低学历、已婚或存在婚姻问题是火车司机态度消极的主要影响因素 (*P* < 0.05)。火车司机安全驾驶行为与职业安全态度有关, 周工时、婚姻状况、年龄、教育程度、合同类型是影响火车司机树立积极职业安全态度的因素。应在促进职业安全与健康的工作中注重改善火车司机的职业安全态度, 以提高火车司机安全驾驶行为。

此文将于近期刊出, 敬请关注!