



# 中华人民共和国国家标准

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

Oral care and cleansing products—Determination of 10 elements in  
toothpastes—Inductively coupled plasma mass spectrometry

2020-04-28 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国口腔护理用品标准化技术委员会(SAC/TC 492)归口。

本标准起草单位：苏州世谱检测技术有限公司、广州华鑫检测技术有限公司、苏州绿叶日用品有限公司、苏州质量检测科学研究院、广州质量监督检测研究院、黑龙江省轻工科学研究院、无限极(中国)有限公司、江苏省产品质量监督检验研究院、河北省食品检验研究院、江苏省食品药品监督检验研究院、江苏省药品监督管理局苏州检查分局、苏州市药品检验检测研究中心、常州市食品药品监督检验中心、常州检验检测标准认证研究院。

本标准主要起草人：寻知庆、宋淑文、代丹、刘冬、李红玉、尚维、张征、刘文玉、叶竹洪、叶嘉荣、张岩、周奇、孙红梅、褚叶果、王景、李颖怡、陈卫、曹志焰、何霜、侯向昶、刘群林、施兵、李冬亮、朱丹丹、高红影、戴航、周晓媚、朱钊蓉、周飞、吴燕鹏、郭梦婷、卢剑。

# 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

## 1 范围

本标准规定了牙膏和漱口水中铅、砷、汞、硒、铁、铜、锰、镉、铬和钛 10 种金属元素的电感耦合等离子体质谱测定方法的原理、试剂或材料、仪器设备、试验数据处理、检出限与定量限和精密度。本标准适用于牙膏中铅、砷、汞、硒、铁、铜、锰、镉、铬和钛 10 种元素的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

## 3 原理

试样经消解后,用电感耦合等离子体质谱仪测定,以元素质荷比( $m/z$ )定性,采用外标法,以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

## 4 试剂或材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,用水为符合 GB/T 33087 规定的高纯水。

4.1 硝酸:优级纯或更高纯度。

4.2 30%过氧化氢:优级纯。

4.3 氢氟酸:优级纯。

4.4 硝酸溶液(5%,体积分数):准确量取 50 mL 硝酸(见 4.1),缓慢加入 950 mL 水中,混匀。

4.5 元素标准储备液(各为 1 000 mg/L):铅、砷、汞、硒、铁、铜、锰、镉、铬和钛使用具备标准物质证书的单元素或多元素标准储备液。

4.6 内标元素标准储备液(各为 1 000 mg/L):钪、锆、铟、铈、铍等使用具备标准物质证书的单元素或多元素标准储备液。

4.7 混合标准工作溶液:吸取适量元素标准储备液(见 4.5),用硝酸溶液(见 4.4)逐级稀释配成混合标准工作溶液系列,各元素质量浓度见附录 A 中 A.1。

注:根据样品消解溶液中元素质量浓度水平,适当调整标准系列中各元素质量浓度范围。

4.8 内标工作溶液:取适量内标元素储备液(见 4.6),用硝酸溶液(见 4.4)配制合适浓度的内标工作溶液,内标元素使用液参考浓度见附录 A 中 A.2。

注:内标溶液既可在配制混合标准工作溶液和样品消化液中手动定量加入,亦可由仪器在线加入。

## 5 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

- 5.2 分析天平:精密度为 0.000 1 g。
- 5.3 微波消解仪:配有聚四氟乙烯消解罐。
- 5.4 可调式控温电热板:最高温度不低于 100 ℃。
- 5.5 离心机:最高转速不低于 4 000 r/min。

## 6 试验步骤

### 6.1 试样消解

准确称取 0.1 g ~ 0.3 g(精确至 0.001 g)试样于聚四氟乙烯消解罐中,加入 6 mL 硝酸(见 4.1),混匀,然后加入 2 mL 氢氟酸(见 4.3),旋紧罐盖,按照微波消解仪标准操作步骤进行消解,微波消解参考工作条件参见附录 B 中 B.1。消解程序完成后,冷却至室温,打开消解罐,用 5 mL 水冲洗内盖,将消解罐置于控温电热板上,于 120 ℃ 加热赶酸 1 h,冷却后将消化液移至 50 mL 容量瓶中,用 15 mL 水分 3 次洗涤消解罐,洗液合并于容量瓶中,用硝酸溶液(见 4.4)定容至刻度,取部分溶液于离心管中,4 000 r/min 离心 2 min,上清液供电感耦合等离子质谱测定。

### 6.2 测定

#### 6.2.1 仪器参考工作条件

仪器参考工作条件,应根据各自仪器性能调至最佳状态。仪器操作参考条件参见附录 B 中 B.2,元素分析模式参见附录 B 中 B.3。

对没有合适消除干扰模式的仪器,应采用干扰校正方程对测定结果进行校正。铅、镉、砷、硒等元素干扰校正方程参见附录 B 中 B.4。

#### 6.2.2 测定参考条件

测定参考条件,使用调谐液调整仪器各项指标,使灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求后,编辑测定方法,根据待测元素的性质选择相应的内标元素,待测元素推荐选择的质荷比( $m/z$ )和内标元素见附录 A 中 A.2。

#### 6.2.3 标准曲线的制作

将混合标准工作溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,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。

#### 6.2.4 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。试样溶液中被测物的响应值均应在标准曲线的线性范围之内,超出线性范围的试样溶液可用硝酸溶液(见 4.4)稀释后进行测定。

### 6.3 空白实验

除不称取试样外,均按 6.1 ~ 6.2 进行测定。

## 7 试验数据处理

试样中待测元素的含量,计算见式(1):

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1\,000}$$

.....( 1 )

式中：

$X_i$  ——试样中待测元素含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

$\rho_i$  ——试样溶液中被测元素质量浓度,单位为微克每升(μg/L)；

$\rho_0$  ——空白液中被测元素质量浓度,单位为微克每升(μg/L)；

$V$  ——试样消化液定容体积,单位为毫升(mL)；

$m$  ——试样质量,单位为克(g)；

$f$  ——试样稀释倍数。

计算结果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,结果保留三位有效数字。

8 检出限与定量限

牙膏样品以 0.2 g 定容体积至 50 mL,本方法各元素的检出限和定量限见表 1。

表 1 方法检出限及定量限

| 序号 | 元素名称 | 元素符号 | 检出限<br>mg/kg | 定量限<br>mg/kg |
|----|------|------|--------------|--------------|
| 1  | 钛    | Ti   | 0.1          | 0.3          |
| 2  | 铬    | Cr   | 0.1          | 0.3          |
| 3  | 锰    | Mn   | 0.1          | 0.3          |
| 4  | 铁    | Fe   | 1            | 3            |
| 5  | 铜    | Cu   | 0.1          | 0.3          |
| 6  | 砷    | As   | 0.05         | 0.2          |
| 7  | 硒    | Se   | 0.1          | 0.3          |
| 8  | 镉    | Cd   | 0.05         | 0.2          |
| 9  | 汞    | Hg   | 0.05         | 0.2          |
| 10 | 铅    | Pb   | 0.05         | 0.2          |

9 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值的范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限( $r$ )。超过重复性限( $r$ )的情况不超过 5%,重复性限( $r$ )按以下数据采用线性内插法求得：

|                |      |      |     |
|----------------|------|------|-----|
| 被测元素含量(mg/kg)： | 0.1  | 1    | 100 |
| $r$ (mg/kg)：   | 0.02 | 0.15 | 10  |

附 录 A  
(规范性附录)

标准工作溶液以及内标使用液信息

### A.1 元素标准工作溶液系列质量浓度

元素标准工作溶液系列质量浓度见表 A.1。

表 A.1 元素的标准工作溶液系列质量浓度

| 序号 | 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  |
| 1  | Ti | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |
| 2  | Cr | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |
| 3  | Mn | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |
| 4  | Fe | $\mu\text{g/L}$ | 50.0     | 250  | 500  | 2 500 | 5 000 |
| 5  | Cu | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |
| 6  | As | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |
| 7  | Se | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |
| 8  | Cd | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |
| 9  | Hg | $\mu\text{g/L}$ | 0.500    | 1.00 | 1.50 | 2.00  | 5.00  |
| 10 | Pb | $\mu\text{g/L}$ | 1.00     | 5.00 | 10.0 | 50.0  | 100   |

### A.2 内标元素使用液参考浓度、待测元素推荐选择的质荷比( $m/z$ )和内标元素

由于不同仪器采用的蠕动泵管内径不同,当在线加入内标时,需考虑内标元素在样液中的浓度,样液混合后的内标元素使用液参考浓度范围为  $25.0 \mu\text{g/L} \sim 100 \mu\text{g/L}$ ,低质量数元素可以适当提高使用液浓度。待测元素推荐选择的质荷比( $m/z$ )和内标元素见表 A.2。

表 A.2 待测元素推荐选择的质荷比( $m/z$ )和内标元素

| 序号 | 元素 | $m/z$ | 内标                                               | 序号 | 元素 | $m/z$       | 内标                                               |
|----|----|-------|--------------------------------------------------|----|----|-------------|--------------------------------------------------|
| 1  | Ti | 48    | $^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$                  | 6  | As | 75          | $^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$ |
| 2  | Cr | 52/53 | $^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$                  | 7  | Se | 78          | $^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$ |
| 3  | Mn | 55    | $^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$                  | 8  | Cd | 111         | $^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$                |
| 4  | Fe | 56/57 | $^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$                  | 9  | Hg | 200/202     | $^{185}\text{Re}/^{209}\text{Bi}$                |
| 5  | Cu | 63/65 | $^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$ | 10 | Pb | 206/207/208 | $^{185}\text{Re}/^{209}\text{Bi}$                |

附 录 B  
(资料性附录)  
仪器参考条件

B.1 微波消解参考工作条件

微波消解参考工作条件见表 B.1。

表 B.1 微波消解升温程序

| 程序 | 温度/℃      | 升温时间/min | 恒温时间/min |
|----|-----------|----------|----------|
| 1  | 0 ~ 130   | 10       | 10       |
| 2  | 130 ~ 165 | 10       | 5        |
| 3  | 165 ~ 180 | 10       | 30       |

B.2 仪器操作参考条件

仪器操作参考条件见表 B.2。

表 B.2 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件

| 参数名称            | 参数    | 参数名称    | 参数       |
|-----------------|-------|---------|----------|
| 射频功率/W          | 1 550 | 雾化器     | 高盐/同心雾化器 |
| 等离子体气流量/(L/min) | 15    | 采样锥/截样锥 | 镍/铂锥     |
| 载气流量/(L/min)    | 0.80  | 采样深度/mm | 8 ~ 10   |
| 辅助器流量/(L/min)   | 0.40  | 采样模式    | 跳峰       |
| 氦气流量/(mL/min)   | 4 ~ 5 | 检测方式    | 自动       |
| 雾化室温度/℃         | 2     | 每峰测定点数  | 1 ~ 3    |
| 样品提升速率/(r/s)    | 0.3   | 重复次数    | 2 ~ 3    |

B.3 元素分析模式

元素分析模式参见表 B.3。

表 B.3 电感耦合等离子体质谱仪 10 种元素分析模式

| 序号 | 元素名称 | 元素符号 | 分析模式  |
|----|------|------|-------|
| 1  | 钛    | Ti   | 碰撞反应池 |
| 2  | 铬    | Cr   | 碰撞反应池 |

表 B.3 (续)

| 序号 | 元素名称 | 元素符号 | 分析模式     |
|----|------|------|----------|
| 3  | 锰    | Mn   | 碰撞反应池    |
| 4  | 铁    | Fe   | 碰撞反应池    |
| 5  | 铜    | Cu   | 碰撞反应池    |
| 6  | 砷    | As   | 碰撞反应池    |
| 7  | 硒    | Se   | 碰撞反应池    |
| 8  | 镉    | Cd   | 碰撞反应池    |
| 9  | 汞    | Hg   | 普通/碰撞反应池 |
| 10 | 铅    | Pb   | 普通/碰撞反应池 |

## B.4 元素干扰校正方程

元素干扰校正方程参见表 B.4。

表 B.4 元素干扰校正方程

| 同位素                                                                                                                                                        | 推荐的校正方程                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $^{75}\text{As}$                                                                                                                                           | $[^{75}\text{As}] = [75] - 3.127\ 8 \times [77] + 1.017\ 7 \times [78]$     |
| $^{78}\text{Se}$                                                                                                                                           | $[^{78}\text{Se}] = [78] - 0.186\ 9 \times [76]$                            |
| $^{114}\text{Cd}$                                                                                                                                          | $[^{114}\text{Cd}] = [114] - 1.628\ 5 \times [108] - 0.014\ 9 \times [118]$ |
| $^{208}\text{Pb}$                                                                                                                                          | $[^{208}\text{Pb}] = [206] + [207] + [208]$                                 |
| <p>注 1: <math>[X]</math> 为质量数 <math>X</math> 处的质谱信号强度。</p> <p>注 2: 对于同量异位数干扰能够通过仪器的碰撞/反应模式得以消除的情况下, 除铅元素外, 可不采用干扰校正方程。</p> <p>注 3: 低含量铬元素的测定采用碰撞/反应模式。</p> |                                                                             |