附件6

化妆品、牙膏中锂等43种元素的检验方法（征求意见稿）

Li and 42 kinds of elements

1 范围

本方法规定了电感耦合等离子体质谱法测定化妆品、牙膏中锂等43种元素的含量。

本方法适用于化妆品、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，本方法定量下限和最低定量浓度见表1。

表1各元素的检出限、定量下限、检出浓度和最低定量浓度

| 元素 | 检测限 （μg/L） | 最低检出浓度（mg/kg） | 定量限 （μg/L） | 最低定量浓度（μg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锂（Li） | 0.2 | 0.05 | 0.6 | 0.15 |
| 铍（Be） | 0.2 | 0.05 | 0.6 | 0.15 |
| 硼（B） | 1 | 0.25 | 3 | 0.75 |
| 钪（Sc） | 0.06 | 0.015 | 0.18 | 0.045 |
| 钒（V） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |
| 铬（Cr） | 0.3 | 0.075 | 0.9 | 0.225 |
| 锰（Mn） | 1 | 0.25 | 3 | 0.75 |
| 钴（Co） | 0.02 | 0.008 | 0.06 | 0.015 |
| 镍（Ni） | 0.2 | 0.05 | 0.6 | 0.15 |
| 铜（Cu） | 0.2 | 0.05 | 0.6 | 0.15 |
| 砷（As） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |
| 硒（Se） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |
| 铷（Rb） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |
| 锶（Sr） | 0.3 | 0.075 | 0.9 | 0.225 |
| 钇（Y） | 0.06 | 0.015 | 0.18 | 0.045 |
| 锆（Zr） | 1.5 | 0.375 | 4.5 | 1.1 |
| 银（Ag） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |
| 镉（Cd） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铟（In） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 锡（Sn） | 0.15 | 0.038 | 0.45 | 0.11 |
| 锑（Sb） | 0.04 | 0.01 | 0.12 | 0.03 |
| 碲（Te） | 1 | 0.25 | 3 | 0.75 |
| 铯（Cs） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 钡（Ba） | 0.2 | 0.05 | 0.6 | 0.15 |
| 镧（La） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铈（Ce） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 镨（Pr） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 钕（Nd） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 钐（Sm） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铕（Eu） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 钆（Gd） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铽（Tb） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 镝（Dy） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 钬（Ho） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铒（Er） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铥（Tm） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 镱（Yb） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 镥（Lu） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 汞（Hg） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铊（Tl） | 0.02 | 0.005 | 0.06 | 0.015 |
| 铅（Pb） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |
| 铋（Bi） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |
| 钍（Th） | 0.1 | 0.025 | 0.3 | 0.075 |

3 试剂和材料

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

3.1 硝酸（HNO3），优级纯或更高纯度。

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）、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）。选用持证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）。选用持证标准溶液。

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1]，50mL。

4.4 天平。

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 | 系列6 |
| 锂（Li） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铍（Be） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 硼（B） | μg/L | 0 | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 |
| 钪（Sc） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钒（V） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铬（Cr） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锰（Mn） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钴（Co） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镍（Ni） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铜（Cu） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 砷（As） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 硒（Se） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铷（Rb） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锶（Sr） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钇（Y） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锆（Zr） | μg/L | 0 | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 |
| 银（Ag） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镉（Cd） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铟（In） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锡（Sn） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 锑（Sb） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 碲（Te） | μg/L | 0 | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 |
| 铯（Cs） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钡（Ba） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镧（La） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铈（Ce） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镨（Pr） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钕（Nd） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钐（Sm） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铕（Eu） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钆（Gd） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铽（Tb） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镝（Dy） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钬（Ho） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铒（Er） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铥（Tm） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镱（Yb） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 镥（Lu） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 汞（Hg） | μg/L | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 5 |
| 铊（Tl） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铅（Pb） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 铋（Bi） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |
| 钍（Th） | μg/L | 0 | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 |

5.2 内标使用液制备

吸取适量内标元素储备液（3.6），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2][注3]。

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。含乙醇等挥发性物质的样品先在电热板上低温加热挥发。油脂类和膏粉类等干性物质，如唇膏、睫毛膏、眉笔、胭脂、唇线笔、粉饼、眼影、爽身粉、痱子粉等，取样后先加水0.5mL~1.0mL，润湿摇匀。

根据样品消解难易程度，样品或经预处理的样品，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4]。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20min~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控温电热板上，于100℃加热30min，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5]

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6] | 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。

5.4 仪器参考条件[注7]

用调谐液调整仪器各项指标[注8]，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

标准曲线的制作：将标准系列溶液注入ICP-MS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。

试样溶液的测定：将空白溶液和试样溶液分别注入ICP-MS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。

对各元素，需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

 $ω=\frac{\left(ρ1-ρ0\right)×V×D×1000}{m×1000×1000}$

式中：$ω$ ——样品中待测元素的含量，mg/kg；

 $ρ1$ ——测试溶液中待测元素的质量浓度，μg/L；

 $ρ0$ ——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

回收率为85%~115%，相对标准偏差小于10%（n=6）

8 方法注释

注1：使用玻璃比色管时，应选用不含检测元素的玻璃材质。

注2：可根据不同型号仪器选用合适浓度的内标溶液。

注3：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4：含有硅石类原料的样品（如牙膏、粉类基质），如需消解至澄清无沉淀，可加入1.0mL~2.0mL氢氟酸。

注5：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6：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7：根据仪器型号的不同，选择适合的仪器最佳测定条件。

注8：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。

化妆品、牙膏中锂等43种元素的检验方法（征求意见稿）起草说明

为加强化妆品的监督管理，进一步提高化妆品使用安全性，中国食品药品检定研究院组织开展了化妆品、牙膏中锂等43种元素的检测方法的修订工作。现就工作有关情况说明如下：

一、起草原则

本方法修订时，延用目前化妆品实验室已普遍具有的分析仪器，以便于方法的推广、执行。本检测方法兼具先进性、准确性以及可操作性的特点，选择适宜、可行、便于操作的分析条件，保证检测方法的准确性和重现性。

二、起草过程

通过查阅国内外相关文献，梳理《化妆品禁用原料目录》（国家药监局关于更新化妆品禁用原料目录的公告，2021年第74号），结合以往工作经验和研究基础，建立了化妆品中锂等43种元素的测定方法，并完成方法验证。2023年3月委托三家实验室开展实验室间方法学验证，最终形成了《化妆品、牙膏中锂等43种元素的检验方法》。

三、与我国已有相关标准的关系

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）具有多元素同时检测的优势，灵敏度高、线性范围宽，既适用于样品中痕量元素的检测也能同时满足微量元素的测定，广泛应用于食品、化妆品、环境、冶金、地矿等领域。目前国内用于化妆品元素测定的标准主要有推荐性国家标准、技术规范性文件、出入境检验检疫行业标准，具体可参见下表。

其中，推荐性国家标准GB/T 35828-2018提供了5种重金属元素的测试方法，出入境检验检疫行业标准SN/T 2288-2009提供了8种危害明确的元素的测试方法，《化妆品安全技术规范》（以下简称“《规范》”）提供了共计37种元素的测试方法，在元素的种类和数量上更有利于未知风险的识别和评价。上述方法均未完全涵盖《规范》中的禁用元素，因此为了进一步完善化妆品中禁限用物质检测方法标准体系，加强化妆品中禁限用物质的监督管理，对化妆品中锂等元素的检测方法进行修订，主要目标是：涵盖《规范》中的禁用元素，覆盖所有化妆品基质类型优化检测条件，确定适宜的方法定性和定量限。

表1 国内相关标准

|  |  |
| --- | --- |
| 类别 | 名称 |
| 推荐性国家标准 | GB/T 35828-2018 化妆品中铬、砷、镉、锑、铅的测定 电感耦合等离子体质谱法 |
| 技术规范性文件 | 《化妆品安全技术规范》第四章1.6 锂等37种元素 |
| 技术规范性文件 | 《化妆品安全技术规范》第四章1.7 钕等15种元素 |
| 出入境检验检疫行业标准 | SN/T 2288-2009 进出口化妆品中铍、镉、铊、铬、砷、碲、钕、铅的检测方法 电感耦合等离子体质谱法 |

四、与《化妆品安全技术规范》中原方法的对比情况

本方法在《规范》中原方法的基础上进行优化，主要有以下修订：1. 将原方法中37 种元素增加至43种元素，新增硼、硒、锆、锡、锑、碲；2.样品处理中，仅保留通用的微波消解法，因湿式消解法过程中易损失，无法对汞、硼等元素准确定量；3.考虑样品基体的干扰,调整检出浓度、定量浓度。

五、实验室验证情况

根据《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》（国食药监许[2010]455），对本方法进行实验室内和实验室间方法学验证，验证参数包括线性及线性范围、检出限和定量下限、检出浓度和最低定量浓度、日内精密度和日间精密度、回收率、日内稳定性和日间稳定性、阳性样品检测等，验证基质包括膏霜乳类、液态水基类、液态油基类、凝胶类、粉剂类、块状类、泥类、蜡基类、喷雾剂类、面膜类、冻干粉类和牙膏12种基质，验证结果满足检测要求。

六、其他需说明的问题

本检测方法的体例主要参照《规范》的理化检验方法的体例要求，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。