

氢化物发生原子荧光光谱法测定膏类化妆品中的砷

杜英秋, 陈国友, 马永华, 刘 峰, 李 宛
(黑龙江省农业科学院农产品质量检验中心, 哈尔滨 150086)

摘要: 选择适当的化妆品前处理方法, 应用氢化物发生原子荧光光谱法对膏类化妆品中的砷进行测定。当曲线的浓度处于 $0 \sim 50 \text{ ug} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 砷的浓度与荧光强度呈良好的线性关系, 相关系数可达到 0.9999。RSD 小于 4.67%。加标回收率处于 92.4%~97.6%。方法线性范围宽, 简便快速, 稳定性好, 灵敏度高, 可广泛应用于膏类化妆品中砷的测定。实验中进一步优化实验条件, 得到了准确的测定结果, 保证回收率。

关键词: 原子荧光光谱法; 砷; 膏类化妆品
中图分类号: TQ658 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2008)06-0126-04

The Detection of Arsenic in Poultry Cosmetic and Foodstuff by Hydride Atomic Fluorescence Spectrometry

DU Ying-qiu, CHEN Guo-you, MA Yong-hua, LIU Feng, LI Wan
(Products Inspection Center of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086)

Abstract: Choosing appropriate pre-digestion method to cosmetic, detecting Arsenic in poultry cosmetic and foodstuff by hydride atomic fluorescence spectrometry was applied. Concentration of arsenic and fluorescence intensity have nicer linear when the concentration of standard curve was between $0 \sim 50 \text{ ug} \cdot \text{L}^{-1}$, the related coefficient in this scope could reach 0.9999. RSD under 4.67%. The added recovery rate was between 92.4% and 97.6%. Method was simple and fast, it with high intelligent degree, good stability and nice linearity scope, it was far-ranging applied in detection of Arsenic in the poultry cosmetic. The condition of experiment was optimized; we could receive exact result and assure the added recovery rate.

Key words: hydride atomic fluorescence spectrometry; arsenic; poultry cosmetic

随着人们生活水平的提高, 化妆品的消费和使用也日趋增多, 但是由于化妆品种类繁多, 购买渠道多样化, 品质良莠不齐, 在带给人们美丽的同时也给人们带来了健康上的危机^[1]。化妆品中的砷有增加美白的效果, 而在应用不当时带给人们更多的却是健康上的危害, 形成人们的慢性积累中毒^[2]。这些砷有些是因为原料含量过高, 由于技术原因引入产品中, 还有更多却是人为的加入产品中。对砷的检测也就成为了保证人们健康的一个不容忽视的问题, 目前氢化物发生原子荧光光谱法已成为比较稳定的分析技术, 广泛应用于各行各业^[3-5]。目前国家标准检验方法^[6]规定, 砷的预处理为 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消解法, 但这种方法处理后样品空白值相对过高, 造成样品的测量峰值相对偏低, 本文优化了试验条件, 对膏类化妆品中的砷含量进行了分析, 回收率在 95% 以上。得到准确数据的同时, 也希望在生活上能带给人们一定的帮助。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

实验仪器为 AFS-230E 原子荧光分光光度计(北京海光仪器公司), 砷高性能空心阴极灯(北京海光仪器公司); 砷标准储备液: $(1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1})$ (国家钢铁材料测试中心), 砷标准工作液: $(0.50 \text{ ug} \cdot \text{mL}^{-1})$ 用 10% HCl 将 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的砷标准储备液逐步稀释至 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。标准物质: 小麦粉 (GBW08503b), 大米粉 (GBW(E)080684) 国家标准物质研究中心提供。混酸 ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$)、硝酸与高氯酸体积比为 4:1。硫脲-抗坏血酸 ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$): 分别称取 5 g 硫脲与 5 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水中。临用前现配。硼氢化钾溶液 ($15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$): 称取 7.5 g 硼氢化钾溶于 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中, 定容至 500 mL。10% HCl, 10% HNO_3 ; 均为与纯水的体积比。

实验室用水均为超纯水, 所用试剂为分析纯以上。所用玻璃仪器用 10% HNO_3 浸泡过夜后用去离子水清洗干净。

收稿日期: 2008-04-18
第一作者简介: 杜英秋(1981-), 女, 黑龙江省绥化人, 学士, 研究实习员, 从事光谱分析研究。E-mail: duyinqiu2@163.com。

实验所用化妆品 A、B、C、D、E、F 为市场随机购买的高、中、低档六种膏类化妆品。

1.2 仪器工作条件(见表 1)

表 1 仪器工作条件					
检测项目	负高压 / V	灯电流 / mA	载气流量 / mL · min ⁻¹	屏蔽气流量 / mL · min ⁻¹	原子化器高度 / mm
As	290	60	500	900	8

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理 称取化妆品样品 0.5 g、小麦和大米国家标准物质 1.0 g 置于 250 mL 锥形瓶中, 在锥形瓶上加上弯颈小漏斗, 在特定样品中加入已计算好的砷标准溶液做样品回收, 样品中如果含有乙醇等有机溶剂, 应先在电热板上低温挥发, 但注意不能干涸。加入浓硝酸 15 mL, 放置过夜。次日, 低温消解, 严格控制温度, 防止由于化妆品中成分复杂导致碳化或是迸溅, 如果样品消解无异常现象, 继续消解到锥形瓶中剩下 3 mL 左右时取下冷却, 然后加入 25 mL 混酸, 继续加热消解, 在消解无异常现象时适当提高温度, 但注意不可过高, 防止砷挥发损失, 可以看到先是产生棕色的烟, 随着消解的继续, 棕色烟变淡, 锥形瓶中消解溶液产生沸腾现象出现大泡, 然后转变成密集的小泡, 这时要格外注意, 如果消解时所加的混酸不够, 这时很容易出现碳化变黑甚至迸溅的情况, 如果消解时所加混酸量足够, 能看到马上会变成白色烟雾, 说明有机物已经消解完全, 取下, 可以看到消解液澄清或是浅黄色, 或是浅乳白色, 稍冷后加入 5 mL 去离子水, 加热蒸发近 2 mL 后取下, 注意不可蒸干。实验中用小麦和大米国家标准物质作为参考来比较实验的准确性, 它们消解步骤完全相同于化妆品的消解步骤。用去离子水将消解液转移到 25 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL 硫脲—抗坏血酸, 定容至刻度, 摇匀, 待测。

1.3.2 标准曲线的绘制 分别移取砷标准工作液(0.50 mg · mL⁻¹) 0、0.1、0.25、0.5、1.0、2.5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 加入 2.5 mL 硫脲—抗坏血酸, 用 10% HCl 定容至刻度, 摇匀, 待测。对应 As 的浓度分别为 0、2、0.5、0、10、0、20、0、50、0 ng · mL⁻¹。

1.3.3 测定 按仪器工作条件设定好仪器, 预热 30 min 后进行曲线及样品的测定。

1.3.4 检出限与线性范围 在给定的仪器工作条件下, 对空白溶液与试验用标准溶液交替测定 11 次吸光度, 计算得出仪器总砷的检出限浓度为 0.04 ng mL⁻¹, 在特定化妆品称取 0.5 g, 定容至 25 mL 的情况下, 得到样品的最低检出限为 2.0 μg · kg⁻¹。标准曲线的线性范围为 0 ~ 50 ng · mL⁻¹, 回归方程为: If=7.802+52.226× C, 相关系数为 0.9999。

检出限的计算方法^[7]: 检出限 (ng · mL⁻¹) = C × 3σ / A, C 表示试验溶液的浓度, σ 表示 11 次测定空白溶液荧光强度值的标准偏差, A 表示试验溶液的平均荧光强度值。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的优化

化妆品中油脂类比较多, 如果直接用混酸处理, 由于混酸氧化性强, 消化反应会很剧烈, 很容易出现碳化现象甚至是迸溅, 所以先加入 HNO₃ 进行预消化, 然后在进行混酸消化。砷是易挥发元素, 因此在样品的前处理部分一定要严格的控制消化温度, 最初用 HNO₃ 进行预消化时, 保持近似微沸即可, 这时电热板的电压为 120 V, 通过沙浴测得温度约为 120℃, 刚好达到 HNO₃ 的沸点。预消化后在进行混酸消化, 这时可以适当提高温度, 但还是要根据样品情况而定, 当电热板电压为 170 V 时, 通过沙浴测得温度约为 180℃, 可以正常消化完全样品。通过回收测定, 在这个电压和温度的前提下处理的样品不会造成砷的损失。

在混酸的选择上, 初步尝试了 HNO₃-HClO₄, HNO₃-H₂SO₄ 和 HNO₃-H₂O₂ 这 3 种体系进行消化处理, 在原子荧光光谱仪仪器工作条件一致的前提下, 3 种处理方式产生的样品空白荧光强度见表 2。

表 2 混酸体系的选择			
项目	HNO ₃ -HClO ₄	HNO ₃ -H ₂ SO ₄	HNO ₃ -H ₂ O ₂
样品空白值	102.603	309.156	205.589

结果表明: 当样品空白值太高时, 可以看到样品空白的测试峰很高, 样品测试峰高度相对过小, 误差变大, 在用 HNO₃-H₂SO₄ 和 HNO₃-H₂O₂ 两种体系处理时, 处理的 6 种化妆品中有一种出现碳化的现象, 而使用 HNO₃-HClO₄ 处理时均无碳化现象, 使用 HNO₃-HClO₄ 体系来消解样品为最优。

2.2 载流介质及载流浓度的选择

2.2.1 载流介质的选择 在原子荧光光谱仪仪器工作条件一致的前提下, 分别使用 10% HCl 和 10% HNO₃ 为载流介质, 对同一样品进行测定, 结果见表 3。

表 3 载流介质的选择			
项目	标准值	使用 10% HCl 测得值 / mg · kg ⁻¹	使用 10% HNO ₃ 测得值 / mg · kg ⁻¹
GBW(E)080684	0.11 ± 0.02	0.107	0.081
		0.109	0.079

结果表明: 使用 HNO₃ 溶液为载流, 导致测定结果偏低。试验当样品体系为硝酸体系时, 然后在向体系中加入硫脲, 能看到产生白色的固体沉淀, 过滤除去白色沉淀, 上机测定几乎检测不出砷, 可知硝酸

会与硫脲反应,无法进行砷的测定,而 10% HCl 无此现象,以 10% HCl 溶液做载流为宜。

2.2.2 载流浓度的选择 在原子荧光光谱仪工作条件一致的前提下,使用不同浓度的盐酸溶液作为载流,对同一浓度的 A_s 标液进行测定,荧光强度结果见表 4。

表 4 载流浓度的选择

HCl 浓度	2%	5%	10%	15%
空白溶液 If 值	67	93	102	209
20ppbAs If 值	900	953	1430	1440

结果表明:使用 10% HCl 溶液作为载流溶液,对应的空白值和最高点浓度值都是比较理想的。

2.3 硼氢化钾溶液浓度的选择

作为预还原剂硼氢化钾的浓度选择很重要,如果浓度太低,还原能力弱,灵敏度低,浓度过高时,产生的大量氢气会稀释砷化氢气体造成灵敏度降低,通过对不同浓度: 5、10、15、20 $g \cdot L^{-1}$ 的硼氢化钾溶液进行试验(见图 1)。结果表明, 15 $g \cdot L^{-1}$ 的硼氢化钾溶液为最佳还原剂浓度。

2.4 共存元素的影响

针对化妆品中的常见元素,考察了 100 $ug \cdot mL^{-1}$ 的 Sn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} , 20 $ug \cdot mL^{-1}$ 的 Cu^{2+} , 10 $ug \cdot mL^{-1}$ 的 Sb^{2+} , 4 $ug \cdot mL^{-1}$ 的 Bi^{2+} 对 20 $ng \cdot$

mL^{-1} 的砷的荧光强度的影响,在预还原剂仅为硫

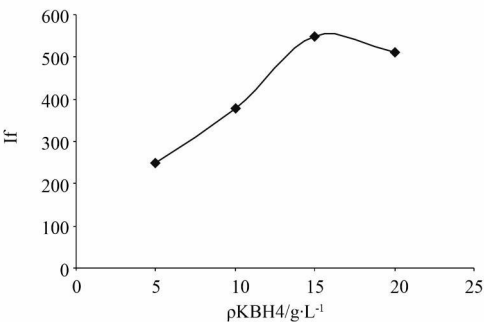


图 1 硼氢化钾浓度对信号的影响

脲没有加入抗坏血酸时,可以看到它们对砷的荧光强度有着不同的影响,选择(50 $g \cdot L^{-1}$ + 50 $g \cdot L^{-1}$) 硫脲—抗坏血酸时可以有效消除干扰;林燕奎等^[8]、崔海容等^[9]考察了磷钙铁锑镁铅锡硒等离子对砷的影响,结果表明,在含有各种干扰离子的砷标液中,加入硫脲—抗坏血酸的混合溶液后,不产生干扰,因此,硫脲—抗坏血酸的混合液,即可作为预还原剂又可作为掩蔽剂掩蔽若干离子的干扰。

2.5 精密度和准确性

2.5.1 精密度 按照本试验测定方法,对一定浓度的供试样品以及国家标准物质进行 7 次平行测定,测定结果及相对标准偏差见表 5。

表 5 精密度试验

样品	测定值/ $mg \cdot kg^{-1}$							标准偏差	RSD/ %
GBW(E)080684	0.107	0.109	0.105	0.111	0.103	0.112	0.104	0.0026	3.26
化妆品 A	0.056	0.058	0.054	0.053	0.055	0.059	0.060	0.0034	4.67

2.5.2 准确度 GBW(E)080684、GBW08503b 为自有的两种国家标准物质,标准值及对两种国标物质 3 个平行样品测定的平均值见表 6。

2.5.3 回收率实验 向已有的国家标准物质和所检测的 6 种膏类化妆品中分别添加标准溶液,在同

样试验条件下,所做的添加回收率试验结果见表 7。

表 6 准确度

样品	标准值/ $mg \cdot kg^{-1}$	3 个平行样的平均值
GBW(E)080684	0.11±0.02	0.108
GBW08503b	0.32±0.07	0.315

表 7 回收率试验

样品	标准值	样品测得值	加标量	加标样品测得值	加标回收率/ %
$mg \cdot kg^{-1}$					
G BW(E)080684	0.11±0.02	0.108	0.125	0.225	93.6
			0.250	0.346	95.2
GBW08503b	0.32±0.07	0.315	0.250	0.546	92.4
化妆品 A	—	0.059	0.250	0.300	96.4
化妆品 B	—	0.041	0.250	0.284	97.2
化妆品 C	—	0.081	0.250	0.319	95.2
化妆品 D	—	0.124	0.250	0.365	96.4
化妆品 E	—	0.482	0.250	0.719	94.8
			0.500	0.967	97.0
化妆品 F	—	0.165	0.250	0.407	96.8
			0.500	0.653	97.6

3 结论

采用湿法消解膏类化妆品,氢化物原子荧光光度法对化妆品中的砷进行测定,方法简单,实用性

强,在严格控制消化温度的基础上,优化了实验条件,可以得到准确可靠的实验结果,实验中比较了硼氢化钾溶液最佳浓度的选择、载流介质和载流浓度

的选择等因素, 并通过国家标准物质和添加回收率试验验证了该方法研究对膏类化妆品中砷测定的准确性、可靠性。

参考文献:

[1] 江元汝. 生活中的化学—环境与健康[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004: 33-35.

[2] 张金良, 郭新彪. 居住环境与健康[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 81-82.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 陈隼, 张平, 王红, 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.

[6] GB 7917-1987 化妆品卫生化学标准检验方法砷[S].

[7] 谷历, 覃毅磊. 氢化物原子荧光光度法测定食品、化妆品中砷含量[J]. 东莞理工学院学报, 2004, 11(3): 31-33.

[8] 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.

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

(上接第 125 页)

粉面包总评分最高, 较面包专用粉(金像粉)高 3.5 分。其次为龙麦 30 与克丰 11 60% : 40%比例搭配

表 3 龙麦 30 不同配粉比例面包烘焙品质结果

配麦比例	重量 /g	体积 /mL	体积评分 (35 分)	表皮色泽 (5 分)	形状及表皮质地 (5 分)	面包心色泽 (5 分)	面包心平滑度 (10 分)	结构 (25 分)	弹柔性 (10 分)	口感 (5 分)	总评分
金像粉(CK)	152.5	795	30	4.0	4.0	4.0	8.0	22	8.0	4.5	84.5
龙麦 30+克丰 6 号(40 : 60)	151.2	750	28	4.0	4.0	4.0	6.0	18	6.0	4.5	74.5
龙麦 30+克丰 6 号(50 : 50)	150.0	775	30	4.0	4.0	4.0	7.0	19	7.0	4.5	79.5
龙麦 30+克丰 6 号(60 : 40)	154.1	835	34	4.0	4.5	4.0	8.0	21	8.0	4.5	88.0
龙麦 30+克丰 11(40 : 60)	154.0	790	30	4.0	4.0	4.0	6.5	18	6.5	4.5	77.5
龙麦 30+克丰 11(50 : 50)	159.5	810	32	4.0	4.0	4.0	7.0	18	7.0	4.5	80.5
龙麦 30+克丰 11(60 : 40)	154.3	810	32	4.0	4.0	4.0	7.5	19	7.5	4.5	82.5
龙麦 30+克丰 10 号(40 : 60)	156.2	835	34	4.0	4.0	4.0	6.5	18	7.0	4.5	82.0
龙麦 30+克丰 10 号(50 : 50)	150.4	850	34	4.0	4.5	4.0	6.5	18	6.5	4.5	82.0
龙麦 30+克丰 10 号(60 : 40)	151.9	850	34	4.0	4.5	4.0	6.5	18	6.5	4.5	82.0
龙麦 30	145.8	755	28	4.0	4.0	4.0	7.0	18.0	7.0	4.5	76.5

3 结果与讨论

3.1 龙麦 30 属于硬质强筋类型小麦, 单一品种不能满足面包专用粉加工的需求, 适合于做配麦加工。龙麦 30 适合与高面筋含量, 拉伸阻力适中, 延伸性长的小麦搭配, 搭配比例为 60% : 40%较为适宜。配粉后湿面筋含量和延伸性显著增加, 导致面包芯部平滑度、弹柔性以及芯部结构均有所改善, 可起到互补互作的效应。

3.2 龙麦 30 与克丰 10 号搭配后, 湿面筋数量略有增加, 面团稳定时间、拉伸阻力、延伸性变化不显著。由于两个品种的品质指标较为接近, 互补作用不明显, 所以面包烘焙品质变化不大。

3.3 硬质强筋小麦适合与相对软质和偏弱的小麦搭配, 有利于面团在发酵过程中面筋充分延伸, 面团易起发, 使面包体积增大。

3.4 面包专用粉需要各项品质指标的均衡性好。面粉达到一定面筋强度的基础上, 需要增加蛋白质

的面包总评分为 82.5 分(见表 3)。

和湿面筋含量及提高面团延伸性指标, 是保证加工优质面包的基础。

参考文献:

[1] 周光俊, 唐瑞明. 美国加利福尼亚亚洲低蛋白质硬红麦、硬白麦实用性研究[J]. 中国粮油学报, 1995(1): 14-21.

[2] 马传喜, 徐风, 董召荣, 等. 面包小麦掺混品质品种间差异的初步研究[J]. 麦类作物, 1997(5): 3-5.

[3] 马传喜, 董召荣, 姚大年, 等. 配麦面包烘烤品质变化规律的研究[J]. 粮食与饲料工业, 1997(5): 1-2.

[4] 李兴林, 马传喜, 徐风, 等. 小麦品质性状的搭配效应研究[J]. 粮食与饲料工业, 2000(10): 1-3.

[5] 徐志祥, 董海洲. 配粉对小麦粉烘烤品质的影响作用[J]. 粮油加工, 2004(4): 5-7.

[6] 赵乃新, 兰静, 王乐凯, 等. 利用配麦技术改善面粉质量的初步研究[J]. 麦类作物, 1997(3): 20-22.

[7] 赵友梅, 李伟莉, 曲成伟, 等. 以品质不同的小麦为原料搭配生产面包专用粉研究[J]. 粮食储藏, 1990, 19(3): 3-6.

[8] 杨淑岩, 王子霞, 海热古力, 等. 面包小麦新春 9 号及其配粉效果的研究[J]. 新疆农业科学, 2003, 40(6): 337-339.