

电感耦合等离子体质谱法测定化妆品纯露 中 10 种元素杂质的含量

葛道至, 张银秋, 沈文斌, 刘剑锋, 宋喆, 汪杰
(中国药科大学 分析测试中心, 江苏省 南京市 211198)

摘要: 针对纯露中有害元素常规监测方法耗时长、程序繁琐的现状, 将直接稀释法与电感耦合等离子体质谱法结合, 成功实现对纯露中 10 种元素杂质 (Cr、Cd、Co、Ni、V、Hg、Pb、As、Mn、Cu) 的测定。对比现行技术规范中的消解法, 直接稀释法步骤少、成本低、辅助条件要求低, 多数指标均优于消解法。在特定浓度范围内 (0~15/30/60/200 $\mu\text{g/L}$), 所有目标元素线性相关系数良好, 加标回收率 (95%~112%)、重复性、精密度等所有方法学验证评价指标均符合要求, 为纯露的元素杂质检测提供了科学、便利、高效、低成本的解决方案。

关键词: 纯露; 电感耦合等离子体质谱; 直接稀释法

Determination of 10 Impurity Elements in Hydrosols by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Direct Sampling

GE Daozhi, ZHANG Yinqiu, SHEN Wenbin, LIU Jianfeng, SONG Zhe, WANG Jie

(China Pharmaceutical University Center for Analysis and Testing, Nanjing 211198, Jiangsu China)

Abstract: Addressing the time-consuming and intricate processes of conventional detection methods for harmful elements in hydrosols, a new method that combines direct dilution with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been successfully developed for the determination of ten elemental impurities (Cr, Cd, Co, Ni, V, Hg, Pb, As, Mn, Cu) in hydrosols. In comparison to the digestion method outlined in current technical specifications, the direct dilution method exhibits fewer steps, lower costs, and reduced requirements for auxiliary conditions, with the majority of indicators surpassing those of the digestion method. Within specific concentration ranges (0–15, 30, 60, and 200 $\mu\text{g/L}$), all targeted elements exhibited good linear correlation coefficients. The method validation metrics, including recovery rates ranging from 95% to 112%, repeatability, precision, and other parameters, all met the required standards. This provides a scientific, convenient, efficient, and cost-effective solution for the detection of elemental

impurities in hydrosols.

Keywords: Hydrosol, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Direct dilution method

1 引言

随着科技的发展越来越多的香薰产品逐渐走进人们的生活。纯露是植物的水性蒸馏物，是除精油外最常见的香薰产品。它可通过涂抹、直接嗅吸、蒸汽吸入被人体吸收从而达到宁心安神、护肤保健的效果¹。传统化妆品主要依赖透皮吸收途径，但纯露却可通过吸入方式进入人体，因此，仅依据《化妆品安全技术规范》中对汞、砷、镉、铅的限量标准来评估纯露中无机杂质的安全性是不充分的，这忽略了吸入途径带来的风险。鉴于其可经由吸入途径进入人体，还应将人用药品技术要求国际协调理事会对雾化吸入药物中无机元素限度的要求³纳入评估体系，以增加对纯露中元素杂质的控制，来弥补传统质量控制体系中仅做较笼统重金属检测的不足。

因此，加强元素杂质的检测对一些新型化妆品而言具有更加重要的意义，常用的检测方法有电感耦合等离子体光谱法（ICP-OES、ICP-AES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS、ICP-MS/MS）、原子吸收光谱法等，其中电感耦合等离子体质谱法因灵敏度高、准确性好因而被广泛用于痕量元素杂质和超痕量元素杂质的定量分析及限度分析。《化妆品安全技术规范》2015 版中规定的样品前处理法为湿式消解和微波消解，但此类方法成本高，耗时长，步骤多且易在溶液转移过程中造成损失。纯露中植物油成分仅占约 0.4%，主要成分为蒸馏水，较之其他传统化妆品，具有基质简单，不含不溶性颗粒物，无机盐含量相对较低等特点，可用 2%硝酸溶液直接稀释溶解。

本研究参照其稀释倍数采用直接稀释法进行样品前处理。称取纯露供试品 1.0 g，精密称定，置 50 ml 定量瓶中，加入 2%硝酸溶液定容至刻度，过 0.22 μm 滤膜后取滤液，再将标准溶液和内标液注入电感耦合等离子体质谱仪进行检测。通过优化检测条件，建立了一种准确快速检测纯露中镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)、铅(Pb)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铜(Cu)、锰(Mn)、汞(Hg)元素含量的方法。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪 EXPEC7200(杭州谱育科技发展有限公司);

十万分之一天平(德国赛多利斯仪器有限公司);

百分之一电子天平(德国赛多利斯仪器有限公司);

汞单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 238016-2, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

金单元素标准溶液(北京北方伟业计量技术研究院, 伟业计量标准物质, 20210624, 1000 $\mu\text{g/ml}$)

砷单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 234042-7, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

铅单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 235025-7, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

镉单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 235037-6, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

铬单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 237006-8, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

镍单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 23A002-2, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

钴单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 237039-1, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

锰单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 237012-5, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

铜单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 235043-7, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

钒单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 237008-4, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

铍、镉、铈、钕多元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 233113, 10 $\mu\text{g/ml}$);

锆单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 233026, 1000 $\mu\text{g/ml}$)

铋单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中, 唯一标识: 235012-1, 1000 $\mu\text{g/ml}$);

硝酸(国药沃凯,电子纯,批号:202404263);

谱育调谐液(杭州谱育科技发展有限公司,编号1440502403);

实验室自制去离子水(水机为密理博 Direct-Q 纯水超纯水一体机)

2.2 仪器工作条件与定量方法

模拟检测器电压 1850 V; 计数检测器电压 1800 V; RF 功率 1550 W; 采用常规模式: 雾化气(氩气)流量 1.215 L/min, 碰撞气(氦气)流量 0 ml/min; 提取时间 35 s, 提取泵速 80 r/min, 采集泵速 20 r/min; 主扫描次数为 3 次, 采集方式为跳峰扫描。待测元素/内标同位素为 $^{51}\text{V}/^{45}\text{Sc}$ 、 $^{52}\text{Cr}/^{45}\text{Sc}$ 、 $^{55}\text{Mn}/^{72}\text{Ge}$ 、 $^{59}\text{Co}/^{72}\text{Ge}$ 、 $^{60}\text{Ni}/^{72}\text{Ge}$ 、 $^{65}\text{Cu}/^{72}\text{Ge}$ 、 $^{75}\text{As}/^{72}\text{Ge}$ 、 $^{111}\text{Cd}/^{103}\text{Rh}$ 、 $^{202}\text{Hg}/^{103}\text{Rh}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{103}\text{Rh}$ 。

按照上述仪器工作条件测定, 在线加入混合内标溶液, 以标准溶液待测元素分析峰的响应值与内标元素参比峰响应值的比值为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 计算回归方程。

2.3 样品制备

供试品溶液: 称取供试品 1 g, 精密称定, 置 50 ml 量瓶中, 加 2%硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 临用现配。

空白溶液: 将去离子水代替实际样品, 置定量瓶中, 以 2%硝酸溶液定容至 50 ml 刻度, 平行配制多份。

2%硝酸溶液: 精密量取硝酸 20 ml 置于 1 L 容量瓶中, 加去离子水定容至刻度。

多元素储备溶液: 分别取适量各类单元素标准溶液配制成 ^{51}V 、 ^{202}Hg 浓度为 400 $\mu\text{g/L}$, ^{52}Cr 、 ^{59}Co 、 ^{111}Cd 浓度为 1200 $\mu\text{g/L}$, ^{60}Ni 浓度为 2400 $\mu\text{g/L}$, ^{208}Pb 浓度为 2000 $\mu\text{g/L}$, ^{55}Mn 、 ^{65}Cu 浓度为 1200 $\mu\text{g/L}$, ^{75}As 浓度为 800 $\mu\text{g/L}$ 的多元素储备溶液, 最后再加入适量金单元素标准溶液。

单元素储备液(各元素浓度 10 $\mu\text{g/ml}$): 分别精密量取单元素标准溶液镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)、铅(Pb)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铜(Cu)、锰(Mn)、汞(Hg) 0.5 ml, 各置 50 ml 定量瓶中, 分别加 2%硝酸溶液定容至刻度, 分别记为镉(Cd)标准储备溶液、铬(Cr)标准储备溶液、砷(As)标准储备溶液、铅(Pb)标准储备溶液、钒(V)标准储备溶液、镍(Ni)标准储备溶液、钴(Co)标准储备溶液、铜(Cu)标准储备溶液、锰(Mn)标准储备溶液、汞(Hg)标准储备溶液。汞标准储备溶液配制时需加入少量金单元素标准溶液。

混合系列标准溶液: 准确吸取各单元素标准储备液(10 $\mu\text{g/ml}$), 用 2%硝酸溶液配制含有

以下浓度的多元素的混合系列标准溶液：钒(V)、汞(Hg)元素的浓度为：0、2.5、5、7.5、10、12.5、15 $\mu\text{g/L}$ ；铬(Cr)、砷(As)、镉(Cd)、钴(Co)元素的浓度为：0、5、10、15、20、25、30 $\mu\text{g/L}$ ；锰(Mn)、铜(Cu)元素的浓度为：0、40、80、100、140、180、200 $\mu\text{g/L}$ ；铅(Pb)、镍(Ni)元素的浓度为：0、10、20、30、40、50、60 $\mu\text{g/L}$ 。

加标供试品溶液（直接稀释法，50%限度浓度）：称取供试品 1 g，精密称定，置 50 ml 量瓶中，再精密量取 250 μl 的多元素储备溶液，注入 50 ml 量瓶加 2%硝酸溶液稀释至刻度，摇匀，临用现配，平行配置 3 份。

加标供试品溶液（直接稀释法，100%限度浓度）：称取供试品 1 g，精密称定，置 50 ml 量瓶中，再精密量取 500 μl 的多元素储备溶液，注入 50 ml 量瓶加 2%硝酸溶液稀释至刻度，摇匀，临用现配，平行配置 3 份。

加标供试品溶液（直接稀释法，150%限度浓度）：称取供试品 1 g，精密称定，置 50 ml 量瓶中，再精密量取 750 μl 的多元素储备溶液，注入 50 ml 量瓶加 2%硝酸溶液稀释至刻度，摇匀，临用现配，平行配置 3 份。

加标供试品溶液（湿式消解法，100%限度浓度）：称取供试品 1 g，精密称定，置 50 ml 量瓶中，再精密量取 1 ml 硝酸，置 50 ml 量瓶中，再精密量取 500 μl 的多元素储备溶液，注入 50 ml 量瓶，加去离子水稀释至刻度，摇匀，临用现配，平行配置 6 份。

混合内标溶液：吸取适量钷、铋、锆、铪单元素标准溶液置 1000 ml 容量瓶中，加 2%硝酸溶液定容至刻度，即得 10 $\mu\text{g/L}$ 的钷、铋、锆、铪混合内标溶液。

限度计算：用纯露进行雾化吸入时，每日取 5 g 纯露倒入雾化器中，吸入其蒸汽,进行理疗。依据上文申供试品溶液配制方法和《ICHQ3D 元素杂质指导原则》中各元素吸入途径下的限度要求可知本实验各元素的 100%限度浓度，具体信息见表 1。

表 1 各元素浓度限度 ($\mu\text{g/L}$)

元素	限度浓度 ($\mu\text{g/L}$)
^{51}V	4
^{52}Cr	12
^{55}Mn	120
^{59}Co	12
^{60}Ni	24
^{65}Cu	120
^{75}As	8
^{111}Cd	12

^{202}Hg	4
^{208}Pb	20

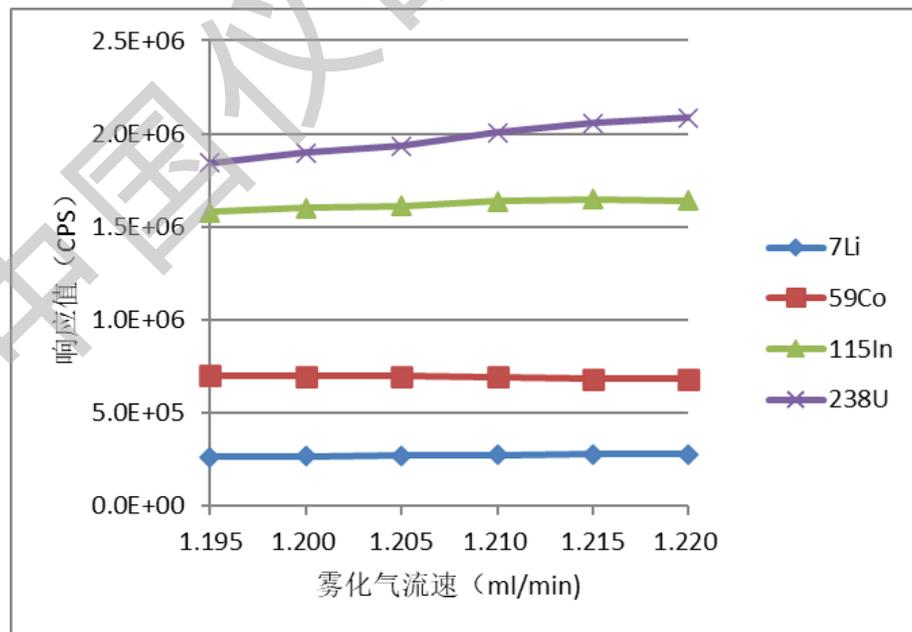
3 结果与分析

3.1 仪器工作条件的优化

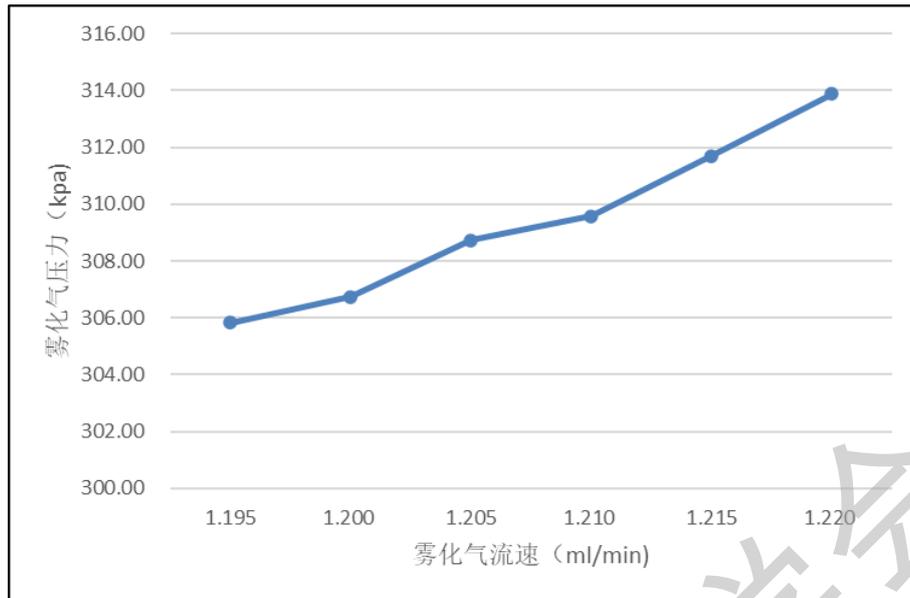
质谱调谐参数的优化与采集参数的选择将直接影响各元素响应与仪器分辨率，优化调谐参数与采集参数使质谱达到最佳性能的必要条件。针对上述情况，先用调谐液对矩管三维距离、雾化气流速、碰撞气流速等参数进行优化并确定调谐模式，再选择内标，最后进行测试。

1) 雾化气流速的优化

以调谐液中的 ^7Li 、 ^{59}Co 、 ^{115}In 、 ^{238}U 为考察对象，在模拟检测器电压 1850 V，计数检测器电压 1800 V，RF 功率 1550 W 下采用常规模式调谐，考察了雾化气流速对各目标元素响应值和雾化气压力的影响，结果见图 1。由图可知随着雾化气流速的升高，各元素响应值也不断增大，但为防止因蠕动泵管路压力过大而导致蠕动泵接口处崩开，通常雾化气压力需保持在 315 kpa 以下。当雾化气流速为 1.220 ml/min 时，虽然各元素响应值较高，但雾化气压力已接近 314 kpa，此时易造成管路接口崩开，故应适当降低雾化气流速。当雾化气流速为 1.215 ml/min 时，Li、Co、In、U 响应均符合要求，且雾化气压力为 311.69 kpa，因此实验所选雾化气流速为 1.215 ml/min。



(a) 响应值



(b) 雾化气压力

图 1 雾化气流速对 ^7Li 、 ^{59}Co 、 ^{115}In 、 ^{238}U 响应值和雾化气压力的影响

2) 调谐模式与内标元素的选择

仪器中可选的调谐模式有常规模式和碰撞模式，实验所测试元素有镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)、铅(Pb)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铜(Cu)、锰(Mn)、汞(Hg)。其中 ^{51}V 会受氯氧干扰， ^{75}As 会受氯干扰⁴，本实验样品基体中不存在上述干扰，且碰撞模式易致使目标元素响应降低，故选择常规模式。

在 ICPMS 测试时加入内标能起到校正响应值变化，降低干扰的作用。内标元素需与待测元素质量接近，且不存在于供试品中。先对供试品进行半定量分析，初步判断待测物元素组成，筛选出供试品中不含的元素。之后，综合考虑各元素质量，选出 ^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、 ^{209}Bi 作为内标。

3) 前处理方法(直接稀释法与国标湿法消解)的选择

选取同一批次纯露，加入适量储备溶液，分别采用直接稀释法与湿式消解进行前处理，最终配成加标供试品溶液(直接稀释法，100%限度浓度)，检测其中各元素含量，再对各组数据进行配对资料的 t 检验，对比两者结果(表 2)可知除 ^{55}Mn 与 ^{65}Cu 检测结果以外，供试品经直接稀释法处理所得检测结果与消解法相比无显著性差别，且经过直接稀释法处理的样品在加标回收率与标准差方面表现更优。再对比直接稀释法和湿式消解法的具体步骤(见图 2)可知，直接稀释法具有步骤少，不依赖消解设备等优点，故选择直接稀释法作为前处理方法。

表 2 两种不同前处理方法检测同批次纯露加标的结果 (n=6)

元素	方法	样本量	测得浓度平均值 (ppb)	标准差 (RSD)	t 值	有无显著性差别	加标回收率
⁵¹ V	湿式消解	6	4.08	1.62%	2.10	无	101.93%
	直接稀释	6	4.01	0.63%			100.32%
⁵² Cr	湿式消解	6	12.12	1.34%	1.12	无	100.98%
	直接稀释	6	12.01	0.85%			100.08%
⁵⁵ Mn	湿式消解	6	123.80	1.15%	3.97	有	103.16%
	直接稀释	6	120.96	0.47%			100.80%
⁵⁹ Co	湿式消解	6	12.48	1.04%	2.37	无	104.03%
	直接稀释	6	12.32	0.41%			102.64%
⁶⁰ Ni	湿式消解	6	23.59	1.04%	-1.99	无	98.30%
	直接稀释	6	23.83	0.39%			99.31%
⁶⁵ Cu	湿式消解	6	121.67	1.20%	3.14	有	101.39%
	直接稀释	6	119.70	0.36%			99.75%
⁷⁵ As	湿式消解	6	7.96	1.32%	1.71	无	99.45%
	直接稀释	6	7.89	0.44%			98.65%
¹¹¹ Cd	湿式消解	6	12.27	1.24%	2.03	无	102.24%
	直接稀释	6	12.16	0.41%			101.31%
²⁰² Hg	湿式消解	6	4.19	0.92%	2.40	无	104.64%
	直接稀释	6	4.15	0.78%			103.68%
²⁰⁸ Pb	湿式消解	6	20.60	1.73%	2.19	无	103.00%
	直接稀释	6	20.28	0.66%			101.42%

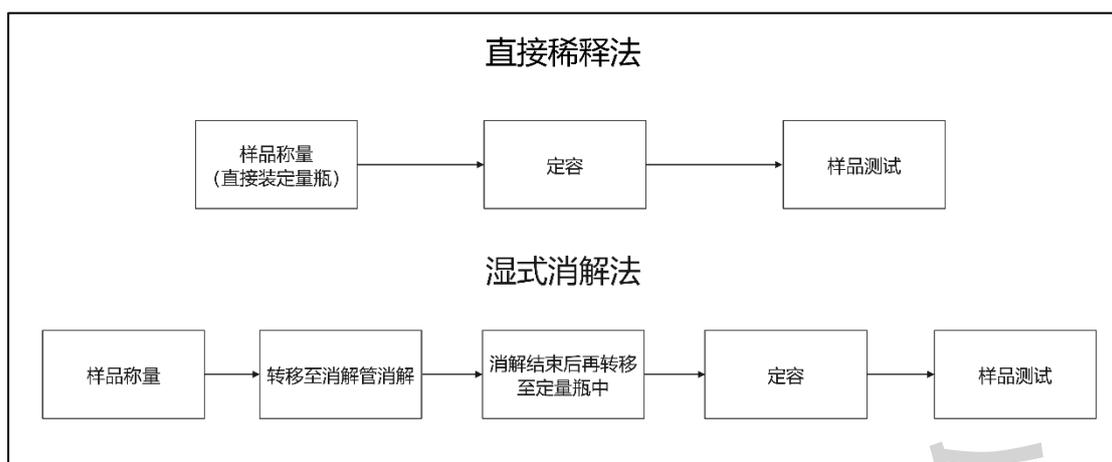


图2 直接稀释法与湿式消解法的步骤

3.2 方法开发、方法验证和样品测试

1) 检测限和定量限

方法检测限以 11 次过程空白的 3 倍标准偏差乘以稀释倍数(1000 mg 样品定容到 50 ml, 稀释倍数为 50)计算,定量限以 11 次样品空白的 10 倍标准偏差乘以稀释倍数计算,各元素定量限与检测限见表 2。结果显示,各元素的检测限小于 100%限度浓度的 10%,定量限小于 100%限度浓度的 20%,说明该方法可满足纯露中各元素含量检测的灵敏度要求。

表 2 各元素检测限与定量限

元素	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占限度浓度 的比重 (%)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	占限度浓度 的比 (%)
^{51}V	0.68	0.34%	6.76	3.38%
^{52}Cr	1.97	0.33%	19.68	3.28%
^{55}Mn	0.14	0.002%	1.35	0.02%
^{59}Co	0.13	0.02%	1.26	0.21%
^{60}Ni	0.30	0.02%	2.95	0.25%
^{65}Cu	0.57	0.01%	5.67	0.09%
^{75}As	0.39	0.10%	3.91	0.98%
^{111}Cd	0.05	0.01%	0.48	0.08%
^{202}Hg	0.09	0.04%	0.86	0.43%
^{208}Pb	0.30	0.03%	2.99	0.30%

2) 专属性

取过程空白溶液和 100%限度浓度对照品溶液,依法测定,记录各元素的响应值,过程空白溶液与 100%限度浓度对照品溶液的待测元素响应值比值应不大于 10%。专属性测定结

果见表 3，所测结果远低于 10%，说明专属性良好。

表 3 各元素专属性

元素	响应值 比值
⁵¹ V	4.56%
⁵² Cr	3.50%
⁵⁵ Mn	0.05%
⁵⁹ Co	0.03%
⁶⁰ Ni	0.33%
⁶⁵ Cu	0.08%
⁷⁵ As	0.37%
¹¹¹ Cd	0.02%
²⁰² Hg	0.57%
²⁰⁸ Pb	0.35%

3) 系统适用性

取 100%限度浓度对照品溶液连续测定 6 次，待测元素响应值与内标元素响应值比值 RSD 见表 4。各元素响应值与内标元素响应值比值 RSD 都小于 3%，符合系统适用性要求。

表 4 系统适用性结果

元素	响应值 比值的 RSD
⁵¹ V	1.22%
⁵² Cr	0.27%
⁵⁵ Mn	1.09%
⁵⁹ Co	1.17%
⁶⁰ Ni	1.09%
⁶⁵ Cu	0.84%
⁷⁵ As	1.14%
¹¹¹ Cd	1.08%
²⁰² Hg	2.78%
²⁰⁸ Pb	1.25%

4) 各元素线性方程和线性范围

按照上文选出的 ICP-MS 测试条件测定混合标准溶液系列,以各元素的质量浓度为横坐标,各元素信号强度与内标元素信号强度的比值为纵坐标绘制标准曲线,所得线性方程见表 5。

^{51}V 、 ^{202}Hg 线性范围是0~15 $\mu\text{g/L}$ ， ^{52}Cr 、 ^{59}Co 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 线性范围是0~30 $\mu\text{g/L}$ ， ^{60}Ni 、 ^{208}Pb 线性范围是0~60 $\mu\text{g/L}$ ， ^{55}Mn 、 ^{65}Cu 线性范围是0~200 $\mu\text{g/L}$ 。10种元素的相关系数R均在0.999以上（符合中国药典2020版第四部通则0412电感耦合等离子体质谱法的规定），各元素线性范围均包含0%到200%限度浓度值，且在此浓度范围内线性关系良好。

表5 各元素线性方程和线性范围

元素	线性方程	相关系数 (R)	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)
^{51}V	$y = 1.032 \times 10^{-1}x + 5.363 \times 10^{-3}$	1.0000	0~15
^{52}Cr	$y = 1.033 \times 10^{-1}x + 4.493 \times 10^{-2}$	1.0000	0~30
^{55}Mn	$y = 1.127 \times 10^{-1}x - 5.139 \times 10^{-3}$	0.9996	0~200
^{59}Co	$y = 9.064 \times 10^{-2}x + 2.556 \times 10^{-4}$	1.0000	0~30
^{60}Ni	$y = 1.894 \times 10^{-2}x + 9.607 \times 10^{-4}$	1.0000	0~60
^{65}Cu	$y = 2.235 \times 10^{-2}x + 1.892 \times 10^{-3}$	0.9998	0~200
^{75}As	$y = 1.154 \times 10^{-2}x + 1.778 \times 10^{-4}$	1.0000	0~30
^{111}Cd	$y = 1.114 \times 10^{-2}x + 1.180 \times 10^{-5}$	1.0000	0~30
^{202}Hg	$y = 1.093 \times 10^{-2}x + 4.258 \times 10^{-5}$	0.9999	0~15
^{208}Pb	$y = 6.241 \times 10^{-2}x + 1.173 \times 10^{-3}$	0.9998	0~60

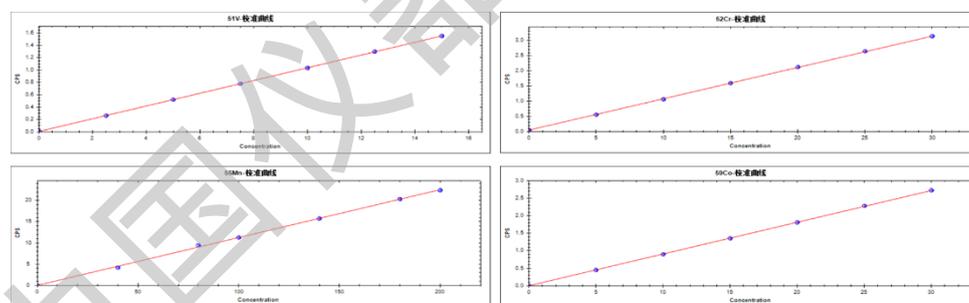


图3 各元素校准曲线1

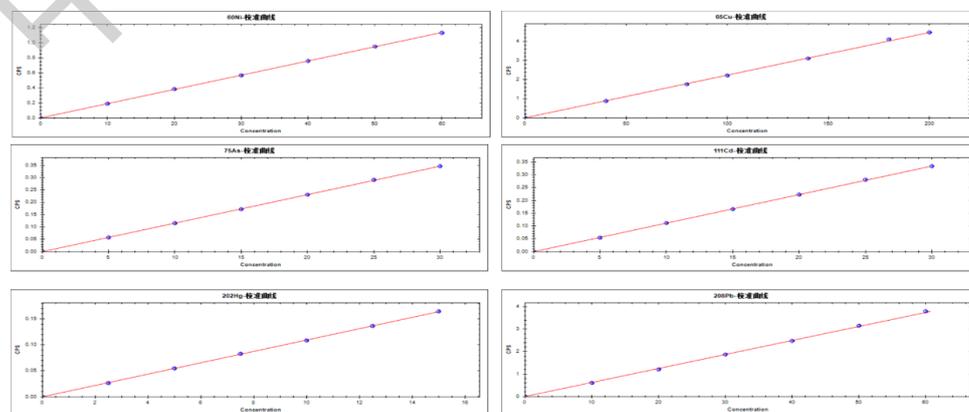


图4 各元素校准曲线2

5) 重复性

平行配制 6 份供试品 100%限度浓度加标供试品溶液，按上文所述条件进行测定，结果见表 6。各元素 RSD 均小于 5%，重复性良好。

表 6 各元素重复性结果 (n=6)

元素	测定浓度 (µg/L)						平均值	RSD (%)
⁵¹ V	4.004	4.013	4.048	4.076	4.037	4.034	4.04	0.64%
⁵² Cr	11.939	11.935	12.107	12.059	12.072	12.079	12.03	0.62%
⁵⁵ Mn	119.290	119.200	119.300	120.180	119.910	120.790	119.78	0.53%
⁵⁹ Co	11.953	11.923	11.921	12.026	12.022	11.990	11.97	0.39%
⁶⁰ Ni	23.745	23.702	23.665	23.941	23.844	23.876	23.80	0.45%
⁶⁵ Cu	117.150	116.950	117.880	117.870	116.990	117.310	117.36	0.36%
⁷⁵ As	7.631	7.735	7.736	7.748	7.740	7.713	7.72	0.57%
¹¹¹ Cd	11.848	12.088	12.079	11.940	12.179	11.996	12.02	0.98%
²⁰² Hg	4.308	4.266	4.082	3.994	4.005	3.920	4.10	3.84%
²⁰⁸ Pb	20.061	19.551	19.706	19.797	19.879	19.625	19.77	0.93%

6) 中间精密度

在不同时间进行另一次重复性试验，将此 6 份结果连同重复性考察的 6 份结果共 12 份结果进行合并统计以评价此方法的中间精密度，结果见表 7。各元素中间精密度均小于 5%，精密度良好。

表 7 中间精密度结果

第/次 测试	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁷⁵ As	¹¹¹ Cd	²⁰² Hg	²⁰⁸ Pb
1	3.965	11.874	118.670	12.139	22.943	117.950	7.631	11.981	3.759	20.030
2	3.954	11.932	118.900	12.171	23.014	118.240	7.735	11.938	3.860	20.094
3	3.999	11.954	118.500	12.089	22.860	118.130	7.736	12.052	3.833	20.229
4	3.993	11.974	119.580	12.238	23.084	117.820	7.748	12.054	3.721	20.347
5	3.992	11.970	119.440	12.212	23.179	118.860	7.740	11.993	3.896	20.300
6	4.004	11.979	119.110	12.137	23.028	118.660	7.713	12.072	3.821	20.239
7	4.004	11.939	119.290	11.953	23.745	117.150	7.844	11.848	4.308	20.061
8	4.013	11.935	119.200	11.923	23.702	116.950	8.007	12.088	4.266	19.551
9	4.048	12.107	119.300	11.921	23.665	117.880	7.804	12.079	4.082	19.706
10	4.076	12.059	120.180	12.026	23.941	117.870	8.057	11.940	3.994	19.797
11	4.037	12.072	119.910	12.022	23.844	116.990	8.029	12.179	4.005	19.879
12	4.034	12.079	120.790	11.990	23.876	117.310	7.645	11.996	3.920	19.625
平均值	4.01	11.99	119.41	12.07	23.41	117.82	7.81	12.02	3.96	19.99
RSD (%)	0.86%	0.60%	0.54%	0.92%	1.79%	0.53%	1.88%	0.73%	4.71%	1.36%

7) 准确度 (加标回收率)

制备加标供试品溶液和供试品溶液，计算回收率。回收率= (加标供试品溶液中的元

素质量-供试品溶液中的元素质量)/加标质量×100%，每个浓度水平平行配制 3 份样品。各浓度水平下加标回收率平均值见表 8。3 浓度水平加标回收率范围在 95%~ 112%之间，方法准确度良好。

表 8 各元素回收率测定结果 (n=3)

加标 浓度	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁷⁵ As	¹¹¹ Cd	²⁰² Hg	²⁰⁸ Pb
50%	100.99	99.04	95.14	100.02	100.67	97.96	98.77	99.64	110.97	99.96
100%	99.55	98.53	100.38	99.87	100.90	96.97	96.27	100.08	98.15	99.29
150%	99.70	98.77	100.99	99.37	100.12	99.67	96.77	99.05	96.76	100.89
平均值 (%)	100.08	98.78	98.84	99.75	100.57	98.20	97.27	99.59	101.96	100.05
RSD (%)	1.20	0.64	2.90	0.80	0.80	1.44	1.23	0.73	6.83	0.87

8) 样品测试

取 12 个不同批次的纯露样品，按照上文所述方法配制样品和测试，测定结果见表 9。由表 9 可知:12 批次样品中除 ⁵¹V 和 ⁵⁹Co 以外，其余元素均被检出，且样品 S7 中 ⁵¹V 浓度为 2.735 μg/L，样品 S9 中 ¹¹¹Cd 浓度为 1.587 μg/L，说明对针对纯露中元素杂质含量进行适当监管是必要的。

表 9 12 批次样品测试结果

样品 编号	元素 (μg/L)									
	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁷⁵ As	¹¹¹ Cd	²⁰² Hg	²⁰⁸ Pb
S1	ND	ND	0.184	ND	ND	ND	ND	ND	0.012	0.020
S2	ND	0.170	0.049	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	ND
S3	ND	0.311	0.070	ND	ND	ND	ND	ND	0.003	ND
S4	ND	ND	0.121	ND	0.015	ND	0.031	0.032	0.003	0.015
S5	ND	0.104	0.241	ND	0.086	0.059	ND	0.043	0.002	0.018
S6	ND	0.101	0.196	ND	0.058	0.012	0.076	0.043	0.002	ND
S7	ND	0.095	0.190	ND	0.049	ND	2.735	0.038	ND	0.626
S8	ND	0.144	0.871	ND	0.117	0.729	ND	0.006	0.005	0.070
S9	ND	0.952	0.095	ND	ND	ND	0.027	1.587	0.000	ND
S10	ND	0.121	0.047	ND	ND	0.021	ND	ND	ND	ND
S11	ND	0.070	0.024	ND	ND	0.023	ND	ND	0.006	ND
S12	ND	ND	0.170	ND	ND	ND	ND	ND	0.003	0.015

*ND: 未检出

4 结论

本研究建立了直接进样-ICP-MS 测定纯露中 10 种杂质元素含量的方法。在实验前先将样品用 2%硝酸溶液直接稀释，之后对 ICP-MS 进行预调谐，对调谐参数中的雾化气流速进行优化、选择常规模式进行调谐，再确定内标元素，最后进行测试。本方法灵敏度佳、操作便捷、用时短、结果准确可靠（浓度水平加标回收率范围在 95%~ 112%之间），可为纯露中元素杂质分析提供参考。

致谢

感谢杭州谱育科技发展有限公司提供电感耦合等离子体质谱仪 EXPEC7200 和各类技术支持！

参考文献：

- [1] 绿蒂亚·波松, 纯露芳疗全书[Z]. 广州: 野人文化有限公司, 2016:45-47.
- [2] 国家食品药品监督管理总局化妆品标准专家委员会《化妆品安全技术规范》2015年版 [S].北京:人民卫生出版社, 2016: 150-155.
- [3] International Council for Harmonization of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. TECHNICALREQUIREMENTS FOR PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE 《Guideline for elemental impurities》 Q3D (R2) [S].2022.4.26
- [4] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 2005年8月第1版. 北京: 化学工业出版社 2005: 298-299.