

超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品用洗涤剂 中镉、铬、铅、汞和砷元素

1. 前言

镉、铬、铅、汞、砷可通过食物和饮水摄入以及皮肤接触等途径进入人体内，易对人体产生毒性作用。食品用洗涤剂主要用于洗涤蔬果和餐具，在洗涤剂的生产过程中，由于其原料、机械、管道、容器中可能含有重金属导致洗涤剂产品被污染。

目前《食品用洗涤剂试验方法重金属的测定》（GB/T 30799-2014）中样品前处理有 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 湿式消解法、干灰化法以及微波消解法。但这些预处理方法，都有各自的缺陷。 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 湿式消解法加酸量大，消解时间长；干挥发法会导致挥发性元素（汞）损失；常规的微波消解法用酸量较大，降温时间长。超级微波消解法与上述方法相比，具有消解时间更短（无需预消解和预处理），用酸量更少，冷却时间更短，同时挥发性元素更不易损失等特点。

本文采用了超级微波消解法对市售的五种食品用洗涤剂进行完全消解，随后用电感耦合等离子体质谱仪对其中镉、铬、铅、汞、砷元素含量进行测试，测试实际样品的平行性和准确性，可以作为食品用洗涤剂样品的分析方法。

2. 实验方案

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪及超级微波消解仪

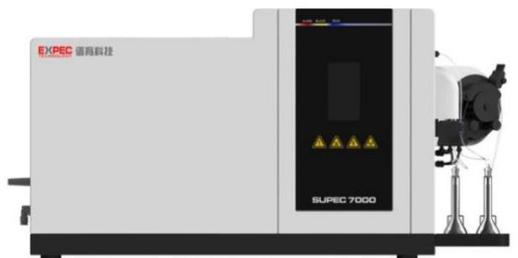
型号： SUPEC 7000 型 ICP-MS	型号： EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置： 标准石英进样系统	配置： 15 mL 石英消解管
	

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1600
雾化气流量 (L/min)	1.07
碰撞气流量 (mL/min)	1.35
辅助气流量 (L/min)	1.06
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	15
采样深度 (mm)	3.00
采样锥	镍锥
驻留时间 (ms)	30

2.2 试剂及标准品

试剂: 优级纯硝酸, 30%过氧化氢。

纯水: 18.2 MΩ·cm 去离子水。

标准溶液: 铅、铬、镉、汞、金、砷标准溶液, 1000 μg/mL, 国家有色金属研究院。

样品: 食品用洗涤剂 (蓝月亮天然茶清洗洁精、AXE 斧头牌柠檬洗洁精、超能 APG 食品用洗洁精、立白金桔洗洁精、白猫柠檬红茶洗洁精)

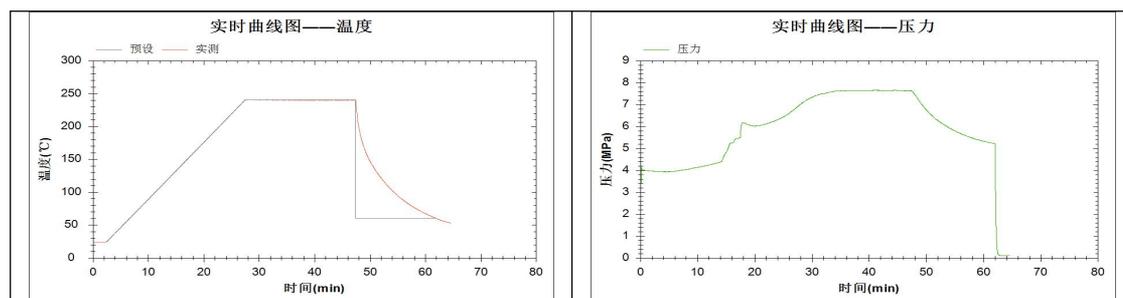
2.3 样品前处理

称取 1.0 g 食品用洗涤剂样品 (精确至 0.001 g) 于 15 mL 石英微波消解管中, 加入 1 mL 超纯水, 2.5 mL 硝酸, 1 mL 过氧化氢, 0.5 mL 高氯酸, 轻轻摇晃, 充分摇匀, 加盖, 按照表 4 的微波升温程序加热, 冷却后取出消解管, 于超声机超声 5 min, 再将消解液用超纯水定容至 50 mL, 摇匀备用, 相同方法制备空白和平行样。

预加压 4 MPa, 冷却温度为 60℃。升温程序如下:

表 4 超级微波升温程序

升温时间 (min)	预设温度 (°C)	保温时间 (min)
10.0	110	0
15.0	240	20.0
预加压: 4.0 MPa		
温度--时间曲线		压力-时间曲线



2.4 标准曲线

用精密移液器分别量取单元素标准溶液配制的混标稀释得到的标准溶液浓度梯度见表 4。

表 4 标准溶液浓度梯度

待测元素	浓度梯度 ($\mu\text{g/L}$)
Cr, Cd、Pb、As	1/5/10/20/50
Hg	0.05/0.1/0.5/1.0/1.5/2.0

注:

- ①铬、镉、铅、汞、砷的标配置：用 5%硝酸配置；
- ②200 $\mu\text{g/L}$ 的金硝酸溶液配置：用 5%硝酸配置
- ③汞的标曲配置：用 200 $\mu\text{g/L}$ 的金硝酸溶液配置。

3、结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.9995。删除[爱赏生活]: 9
以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差作为仪器检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限及内标元素

待测元素	线性相关系数 (R^2)	检出限 (mg/kg)	内标元素
^{75}As	0.9999	0.0067	^{103}Rh
^{52}Cr	1.0000	0.0050	^{103}Rh
^{111}Cd	0.9997	0.0004	^{103}Rh
^{208}Pb	1.0000	0.0008	^{103}Rh
^{202}Hg	0.9995	0.0010	^{103}Rh

3.2 精密度测试

由于 Cd、Pb、Hg、As 元素含量极低，故使用 5 种食品用洗涤剂样品的加

标样品进行精密度测试，其余元素则使用 5 种食品用洗涤剂样品进行精密度测试，将样品连续测试 7 次，根据测试评价精密度结果见表 6，各元素精密度 RSD<3.0 %。

表 6 食品用洗涤剂中杂质元素精密度测试结果(单位: mg/kg)

样品名称	测试元素					
	测试序列	⁷⁵ As	⁵² Cr	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	²⁰² Hg
月亮天然茶清洗洁精	平行样 1	0.0051	0.0415	0.0051	0.0052	0.0051
	平行样 2	0.0052	0.0405	0.0049	0.0048	0.0052
	平行样 3	0.0050	0.0410	0.0051	0.0051	0.0051
	平行样 4	0.0051	0.0400	0.0050	0.0050	0.0052
	平行样 5	0.0050	0.0405	0.0053	0.0049	0.0049
	平行样 6	0.0052	0.0410	0.0051	0.0051	0.0050
	平行样 7	0.0049	0.0405	0.0050	0.0051	0.0052
	均值	0.0050	0.0408	0.0051	0.0050	0.0050
	RSD%	2.2	1.2	2.4	2.7	2.5
	AXE 斧头牌柠檬洗洁精	平行样 1	0.0051	0.0400	0.0050	0.0050
平行样 2		0.0051	0.0405	0.0050	0.0048	0.0051
平行样 3		0.0050	0.0395	0.0050	0.0052	0.0049
平行样 4		0.0052	0.0395	0.0050	0.0051	0.0049
平行样 5		0.0049	0.0405	0.0054	0.0050	0.0051
平行样 6		0.0051	0.0400	0.0049	0.0051	0.0050
平行样 7		0.0052	0.0390	0.0050	0.0050	0.0049
均值		0.0051	0.0397	0.0050	0.0051	0.0049
RSD%		2.0	1.4	2.9	2.5	2.5
超能 APG 食品用洗洁精		平行样 1	0.0049	0.0685	0.0051	0.0051
	平行样 2	0.0050	0.0700	0.0049	0.0050	0.0051
	平行样 3	0.0053	0.0690	0.0050	0.0051	0.0050
	平行样 4	0.0048	0.0675	0.0052	0.0049	0.0051
	平行样 5	0.0050	0.0695	0.0051	0.0048	0.0052
	平行样 6	0.0051	0.0675	0.0049	0.0052	0.0051
	平行样 7	0.0050	0.0685	0.0052	0.0051	0.0049
	均值	0.0050	0.0684	0.0051	0.0050	0.0050
	RSD%	2.8	1.4	2.5	2.5	2.2
	立白金桔洗洁精	测试序列	⁷⁵ As	⁵² Cr	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb
平行样 1		0.0051	0.0375	0.0050	0.0052	0.0051

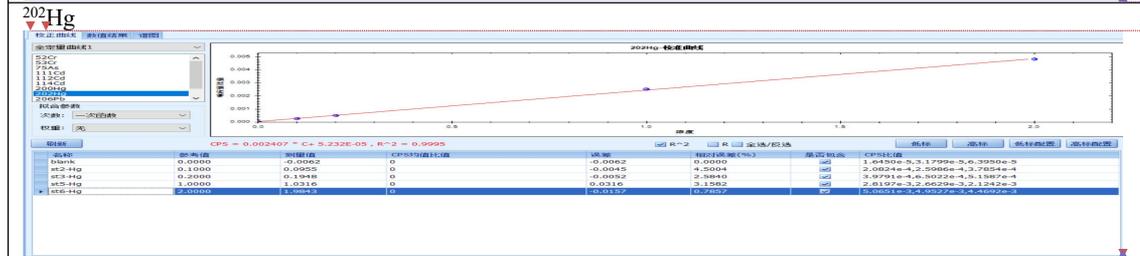
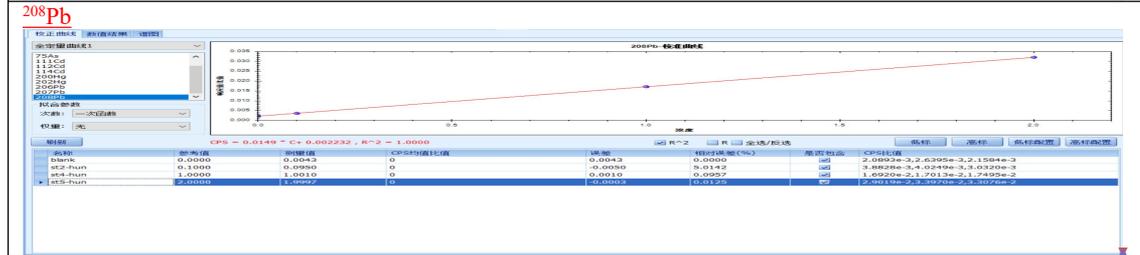
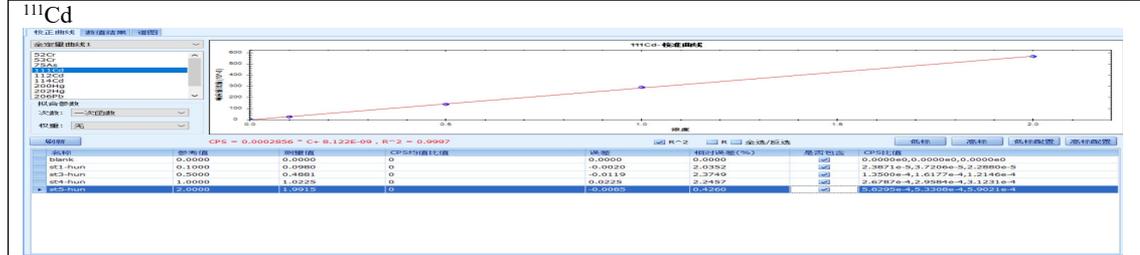
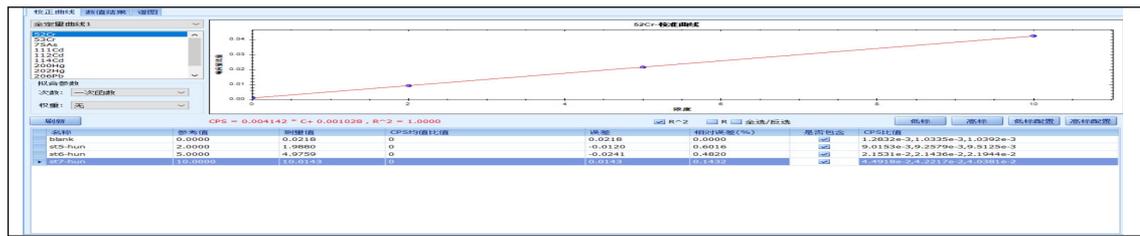
	平行样 2	0.0049	0.0360	0.0048	0.0051	0.0049
	平行样 3	0.0051	0.0355	0.0051	0.0051	0.0049
	平行样 4	0.0049	0.0360	0.0050	0.0049	0.0048
	平行样 5	0.0050	0.0370	0.0050	0.0054	0.0051
	平行样 6	0.0050	0.0350	0.0050	0.0053	0.0052
	平行样 7	0.0049	0.0360	0.0050	0.0052	0.0051
	均值	0.0050	0.0359	0.0050	0.0052	0.0050
	RSD%	2.0	2.4	2.1	2.7	2.8
白猫柠檬红茶洗洁精	测试序列	⁷⁵ As	⁵² Cr	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	²⁰² Hg
	平行样 1	0.0050	0.0410	0.0049	0.0051	0.0049
	平行样 2	0.0048	0.0405	0.0051	0.0051	0.0051
	平行样 3	0.0048	0.0410	0.0050	0.0049	0.0052
	平行样 4	0.0051	0.0420	0.0049	0.0053	0.0051
	平行样 5	0.0051	0.0400	0.0053	0.0051	0.0052
	平行样 6	0.0051	0.0405	0.0051	0.0052	0.0051
	平行样 7	0.0051	0.0385	0.0050	0.0049	0.0051
	均值	0.0050	0.0404	0.0050	0.0051	0.0051
	RSD%	2.9	2.7	2.6	2.8	2.0

3.3 加标回收率测试

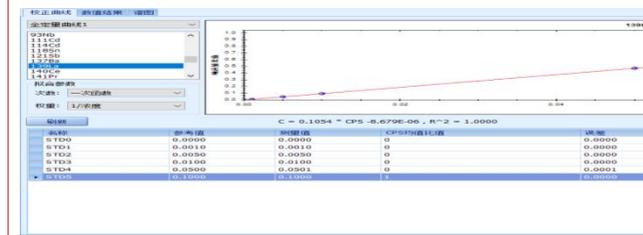
对 5 种食品用洗涤剂样品进行加标回收率测试，分别以 5 种食品用洗涤剂平行样-2 为基础，各元素按照相应含量合适加标上机测试，以 3 次加标样品测试结果均值，计算加标回收率结果见表 7，样品各元素加标回收率均在 95.1%-104%之间。

表 7 5 种洗涤剂中待测元素加标回收率测试结果(单位: mg/kg)

元素	月亮天然茶清洗洁精				AXE 斧头牌柠檬洗洁精				超能 APG 食品用洗洁精			
	测定值	加标量	实测值	加标回收率%	测定值	加标量	实测值	加标回收率%	测定值	加标量	实测值	加标回收率%
⁷⁵ As	ND	0.005	0.0052	104	ND	0.005	0.0050	100	ND	0.005	0.0051	102
⁵² Cr	0.0405	0.100	0.1477	108	0.0700	0.100	0.1693	99.3	0.0405	0.100	0.14610	106
¹¹¹ Cd	ND	0.005	0.0049	98.0	ND	0.005	0.0049	98.0	ND	0.005	0.0050	100
²⁰⁸ Pb	ND	0.005	0.0048	96.0	ND	0.005	0.0050	100	ND	0.005	0.0048	96.0
²⁰² Hg	ND	0.005	0.0052	104	ND	0.005	0.0051	101	ND	0.005	0.00505	101
元素	立白金桔洗洁精				白猫柠檬红茶洗洁精							
	测定值	加标量	实测值	加标回收率%	测定值	加标量	实测值	加标回收率%				
⁷⁵ As	ND	0.005	0.0049	98.0	ND	0.005	0.0048	96.0				
⁵² Cr	0.0360	0.100	0.1455	110	0.0405	0.100	0.1358	95.7				
¹¹¹ Cd	ND	0.005	0.0048	95.1	ND	0.005	0.0051	101				
²⁰⁸ Pb	ND	0.005	0.0051	102	ND	0.005	0.0051	102				
²⁰² Hg	ND	0.005	0.0049	98	ND	0.005	0.0051	102				



删除[爱赏生活]: ¹³⁹La



设置格式[Unknown]: 字体: 小五

删除[爱赏生活]: ⁰⁵

删除[爱赏生活]: T1



删除[爱赏生活]:

设置格式[Unknown]: 字体: 小五