

· 论 著 ·

# 微波消解-ICP-MS/MS法测定钙型牙膏中钒、铬、镍、硒和砷

龚立科, 何华丽, 王姝婷, 任韧

杭州市疾病预防控制中心卫生检验中心, 浙江 杭州 310021

**摘要:** **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体串联四极杆质谱 (ICP-MS/MS) 法测定钙型牙膏中钒 (V)、铬 (Cr)、镍 (Ni)、硒 (Se) 和砷 (As)。**方法** 从杭州市主城区超市和商铺中随机采集21份钙型牙膏样品, 以6 mL HNO<sub>3</sub>、1.0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进行微波消解, 采用ICP-MS/MS, 以O<sub>2</sub>-MS/MS模式测定V、Cr、As和Se, 以He-SQ模式测定Ni, 以铟 (In) 为内标进行校正。**结果** 5种待测元素在1.0~32.0 μg/L内线性关系良好, 相关系数为0.999 3~1.000 0。方法的检出限为0.000 25~0.006 08 mg/kg。以0.4、0.8、1.6 mg/kg 3个水平加标, 加标回收率为80.7%~105.7%, 相对标准偏差为2.6%~4.8%, 标准物质测定回收率为102.2%。21份市售牙膏样品检出V为0.024~1.935 mg/kg, Cr为0.085~5.759 mg/kg, Ni为0.090~3.673 mg/kg, Se为<0.002 72~0.016 mg/kg, As为<0.006 08~0.321 mg/kg。**结论** 微波消解-ICP-MS/MS法可有效降低复杂基体引入的多原子离子和双电荷离子干扰, 适用于检测钙型牙膏中V、Cr、Ni、Se和As。

**关键词:** 微波消解; 电感耦合等离子体串联四极杆质谱; 钙型牙膏; 元素

**中图分类号:** R115 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-5087 (2020) 12-1195-05

## Determination of vanadium, chromium, nickel, selenium and arsenic in calcium based toothpastes by microwave digestion-ICP-MS/MS

GONG Like, HE Huali, WANG Shuting, REN Ren

Center for Hygienic Test, Hangzhou Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou, Zhejiang 310021, China

**Abstract: Objective** To establish analytical method for the determination of vanadium (V), chromium (Cr), nickel (Ni), selenium (Se) and arsenic (As) in calcium based toothpastes by microwave digestion-inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). **Methods** The 21 calcium based toothpaste samples from supermarkets and shops in the urban areas of Hangzhou were digested by 6 mL HNO<sub>3</sub> and 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in microwave digestion system. Then He-SQ mode and O<sub>2</sub>-MS/MS mode of ICP-MS/MS were respectively used for the determination of Ni and V, Cr, Se, As. Indium (In) was used as internal standard for calibration. **Results** Good linear relationships were obtained for these five elements from 1.0 to 32.0 μg/L, with the correlation coefficients ranged from 0.999 3 to 1.000 0. The detection limits of the method ranged from 0.000 25 to 0.006 08 mg/kg. The recovery rates of standard spiking were 80.7%~105.7% when set at 0.4, 0.8 and 1.6 mg/kg, the recovery of standard reference material was 102.2%, and the relative standard deviations were 2.6%~4.8%. The concentrations of V, Cr, Ni, Se and As in 21 calcium based toothpaste samples were 0.024~1.935 mg/kg, 0.085~5.759 mg/kg, 0.090~3.673 mg/kg, <0.002 72~0.016 mg/kg and <0.006 08~0.321 mg/kg.

**Conclusion** Microwave digestion-ICP-MS/MS can effectively reduce the interferences of polyatomic ions and doubly charged ions from the matrix, which is suitable for the determination of V, Cr, Ni, Se and As in calcium based toothpaste.

**Keywords:** microwave digestion; inductively coupled plasma tandem mass spectrometry; calcium based toothpaste; chemical elements

DOI: 10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2020.12.002

基金项目: 杭州市农业与社会发展科研计划项目 (20170533B74)

作者简介: 龚立科, 硕士, 主管技师, 主要从事理化检验工作

通信作者: 任韧, E-mail: hzrren@sina.com

牙膏是日常生活中使用最为广泛的化妆品之一,通常添加碳酸钙、磷酸氢钙等摩擦剂<sup>[1]</sup>。研究表明,牙膏所含的铅(Pb)、氟(F)等在口腔中有不同程度的残留,增加了相关元素通过口腔黏膜和消化系统的暴露风险<sup>[2]</sup>,因此,牙膏中元素分析对其安全性和功能性评价具有重要意义。采用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)法测定时,牙膏中高浓度的钙盐摩擦剂、氯化钠和稀土元素等新型功能性添加成分<sup>[3-5]</sup>,会使样品基体中的<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>150</sup>Sm<sup>++</sup>和<sup>156</sup>Gd<sup>++</sup>等多原子离子或双电荷离子更易干扰钒(V)、铬(Cr)、镍(Ni)、硒(Se)和砷(As)等元素的测定。相比ICP-MS,电感耦合等离子体串联四极杆质谱(inductively coupled plasma tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)对碰撞/反应过程具有更高的可控性,在食品、生物等领域的应用中均体现了较高的可靠性<sup>[6-9]</sup>。本研究采用微波消解法和ICP-MS/MS,建立钙型牙膏中V、Cr、Ni、Se和As 5种易受干扰元素的测定方法,现报道如下。

## 1 材料与方 法

**1.1 仪器与试剂** 8900型电感耦合等离子体串联四极杆质谱仪(美国Agilent公司); Mars 6微波消解系统(美国CEM公司)。多元素标准溶液[铝(Al)、As、硼(B)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、镉(Cd)、钴(Co)、Cr、铜(Cu)、铁(Fe)、镓(Ga)、锂(Li)、镁(Mg)、锰(Mn)、Ni、Pb、锑(Sb)、锡(Sn)、锶(Sr)、钛(Ti)、铊(Tl)、V、锌(Zn), 100 μg/mL, GSB 04-1767-2004]; Se标准溶液(1 000 μg/mL, M2-SE02058RAA); Co标准溶液[100 μg/mL, GBW (E) 080120]; 稀土分析用混合标准溶液(100 μg/mL, GSB04-1789-2004); 霜类化妆品基体中重金属Pb、As元素成分分析标准物质(GBW09305); 水中镟(In)标准溶液(1 000 μg/mL, BW30046-1000-N-50),以5% HNO<sub>3</sub>溶液逐级稀释,配制成50 μg/L的In内标溶液; HNO<sub>3</sub>(67%~70%,痕量金属级,加拿大Fisher公司); HCl(30%,超纯级,德国Merck公司); 乙醇(>99.9%,色谱纯,德国Merck公司); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(>95%,分析纯,加拿大Fisher公司); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%,分析级,德国Merck公司); 无水CaCl<sub>2</sub>(优级纯,天津市光复精细化工研究所); 实验用水均为超纯水。

**1.2 样品前处理** 称取0.250 0 g(精确到0.000 1 g)样品于微波消解罐内,加入6 mL HNO<sub>3</sub>,放置30 min

后加入1.0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,置于微波消解仪中进行消解:步骤1,升温时间15 min,保持温度140 ℃,保持时间2 min;步骤2,升温时间10 min,保持温度190 ℃,保持时间30 min。冷却至室温后取出,于140 ℃赶酸至约2 mL,以超纯水转移并定容至50 mL,摇匀待测,同时做试剂空白对照。

**1.3 标准系列溶液配制** 准确吸取多元素标准溶液250 μL、Se标准溶液25 μL于25 mL容量瓶中,用5% HNO<sub>3</sub>溶液定容至刻度,得到浓度为1 000 μg/L,含V、Cr、Ni、Se和As的混合标准溶液。用5% HNO<sub>3</sub>将混合标准溶液逐级稀释为0、1.0、2.0、4.0、8.0、16.0、32.0 μg/L的标准系列。

**1.4 ICP-MS/MS 质谱条件** 对仪器参数条件进行调谐、优化,最佳参数条件见表1。3种模式的信号采集均为跳峰模式,Q2峰型为3个点,重复5次,扫描重复50次,并分别采用校正公式 $^{115}\text{Mc} = ^{115}\text{M} - ^{118}\text{M} \times 0.014$ , $^{115-115}\text{Mc} = ^{115-115}\text{M} - ^{118-118}\text{M} \times 0.014$ 消除样品中共存的Sn同位素<sup>115</sup>Sn对内标<sup>115</sup>In的干扰。

**1.5 基体干扰试验** 参考牙膏组分及原料<sup>[3, 5, 10-11]</sup>,采用CaCl<sub>2</sub>溶液、乙醇、Co标准溶液、稀土分析用混合标准溶液、浓HCl、浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、浓HNO<sub>3</sub>配制成含模拟钙型牙膏基体的标准系列溶液,使该标准系列溶液中Ca浓度均为1 000 mg/L,S浓度均为40 mg/L,Cl浓度均为2%,Co浓度均为5 μg/L,钐(Sm)、钕(Nd)、钆(Gd)和镱(Dy)浓度均为100 μg/L,HNO<sub>3</sub>浓度均为5%。V、Cr、Ni、Se和As 5种待测元素的浓度依次为0、1.0、2.0、4.0、8.0、16.0、32.0 μg/L。分别用He-SQ、He-MS/MS和O<sub>2</sub>-MS/MS模式对模拟牙膏基体的标准系列溶液进行测定,通过背景等效浓度(background equivalent concentration, BEC)比较不同模式去除干扰的能力。

**1.6 市售牙膏样品检测** 于2020年8月在杭州市主城区超市和商铺中随机采集21份不同种类的钙型牙膏样品。分别将牙膏转移至50 mL离心管底部,充分混匀后,取适量样品进行前处理。待ICP-MS/MS点火、稳定后,采用上述方法检测V、Cr、Ni、Se和As,模式切换的稳定时间为25 s。采用在线加入方式引入50 μg/L In内标溶液进行校正。以待测元素与In的质谱信号比值为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标绘制标准曲线,计算样品中待测元素含量。

## 2 结 果

**2.1 O<sub>2</sub>-MS/MS 模式的产物离子** 用10 μg/L的V、

表 1 ICP-MS/MS 工作参数条件

参数条件	He-SQ	He-MS/MS	O <sub>2</sub> -MS/MS
射频功率 (W)	1 550	1 550	1 550
等离子体气流量 (L/min)	15.0	15.0	15.0
雾化气流量 (L/min)	0.95	0.95	0.95
补偿气流量 (L/min)	0.20	0.20	0.20
监测同位素	<sup>60</sup> Ni、 <sup>115</sup> In、 <sup>118</sup> Sn	<sup>51-51</sup> V、 <sup>52-52</sup> Cr、 <sup>75-75</sup> As、 <sup>80-80</sup> Se、 <sup>115-115</sup> In、 <sup>118-118</sup> Sn、	<sup>51-67</sup> V、 <sup>52-68</sup> Cr、 <sup>75-91</sup> As、 <sup>80-96</sup> Se、 <sup>115-115</sup> In、 <sup>118-118</sup> Sn
提取透镜1电压 (V)	-2.0	-2.5	-5.0
提取透镜2电压 (V)	-165.0	-175.0	-220.0
八极杆偏转电压 (V)	-18.0	-18.0	-8.0
轴加速电压 (V)	1.0	1.0	1.0
碰撞反应气及流量	He, 4.0 mL/min	He, 4.0 mL/min	O <sub>2</sub> , 30%
采样深度 (mm)	10	10	8.0

Cr、Ni、Se 和 As 标准溶液进行产物离子扫描,以目标产物离子的响应值 (cps) 与各产物离子响应值 (cps) 总和的比值计算产物离子的产率。5 种待测元素的主要反应产物分别为 <sup>51</sup>V<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>60</sup>Ni<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>80</sup>Se<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 和 <sup>75</sup>As<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, 产率依次为 88.8%、15.5%、6.5%、19.4% 和 96.9%。内标 In 在该模式下不与 O<sub>2</sub> 发生反应。

2.2 O<sub>2</sub>-MS/MS 模式氧气流量优化 用 10 μg/L 的 V、Cr、Ni、Se 和 As 标准溶液对氧气流量进行优化。氧气流量为 30% 时, <sup>51</sup>V<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>52</sup>Cr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>60</sup>Ni<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>75</sup>As<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 和 <sup>80</sup>Se<sup>16</sup>O<sup>+</sup> 的响应值可分别达到 141 650 cps、18 567 cps、2 107 cps、17 004 cps 和 1 251 cps 的最高水平,随着氧气流量进一步增加,产物离子信号逐步出现不同程度的下降。见图 1。

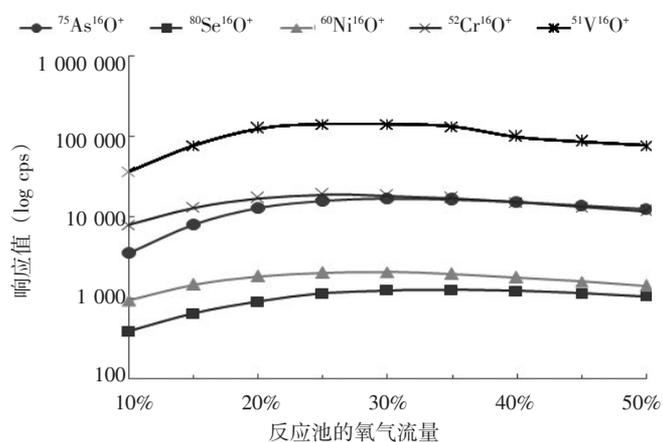


图 1 不同氧气流量下 V、Cr、Ni、Se 和 As 产物离子信号响应值

2.3 基体干扰试验结果 采用 O<sub>2</sub>-MS/MS 模式, V、Cr、As 和 Se 的 BEC 相对低于 He-SQ 和 He-MS/MS

模式,为 0.02~0.47 μg/L; Ni 的 BEC (41.26 μg/L) 相对高于 He-SQ 和 He-MS/MS 模式 (2.15~2.96 μg/L)。<sup>60</sup>Ni 在 No Gas 模式下的 BEC 为 22.53 μg/L,显著高于 He-SQ 和 He-MS/MS 模式 (BEC 分别为 2.15 μg/L 和 2.96 μg/L)。因此,选择 He-SQ 模式测定 Ni,选用 O<sub>2</sub>-MS/MS 模式测定 V、Cr、Se 和 As。见表 2。

表 2 V、Cr、Ni、Se 和 As 不同模式分析结果

元素	He-SQ		He-MS/MS		O <sub>2</sub> -MS/MS	
	Q2	BEC (μg/L)	Q1-Q2	BEC (μg/L)	Q1-Q2	BEC (μg/L)
V	51	1.84	51-51	2.54	51-67	0.08
Cr	52	0.38	52-52	0.57	52-68	0.06
Ni	60	2.15	60-60	2.96	60-76	41.26
As	75	3.75	75-75	4.58	75-91	0.47
Se	80	82.36	80-80	108.20	80-96	0.02

注: Q2 为 He-SQ 模式下监测离子的质核比, Q1-Q2 为 MS/MS 模式下 Q1、Q2 四极杆监测离子对的质核比。

2.4 方法的线性范围和检出限 在本试验条件下, V、Cr、Ni、Se 和 As 在 1.0~32.0 μg/L 内线性关系良好,相关系数为 0.999 3~1.000 0,线性方程依次为:  $y=0.026\ 13x+0.000\ 05$ ,  $y=0.003\ 70x+0.000\ 28$ ,  $y=0.005\ 77x+0.000\ 09$ ,  $y=0.026\ 13x+0.000\ 05$ ,  $y=0.003\ 33x+0.000\ 93$ 。在最佳参数条件下,对空白样品连续测定 11 次,以测定值的 3 倍标准偏差计算方法检出限 (LOD), V、Cr、Ni、Se 和 As 分别为 0.000 25、0.004 86、0.000 71、0.002 72 和 0.006 08 mg/kg (以取样量 0.25 g,定容体积 50 mL 计)。

2.5 方法的回收率和精密度 取牙膏样品分别在

0.4、0.8、1.6 mg/kg 3个水平进行加标回收试验,每个浓度水平取6个平行样。该方法的加标回收率为80.7%~105.7%,相对标准偏差(RSD)为2.6%~4.8%。见表3。

表3 牙膏样品的加标回收试验结果(%, n=6)

加标浓度 (mg/kg)	V		Cr		Ni		Se		As	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
0.4	92.4	3.3	96.7	4.0	90.5	4.8	80.7	4.5	83.6	3.5
0.8	100.5	4.6	102.0	3.6	95.9	3.3	84.9	3.5	86.2	2.6
1.6	96.5	2.8	105.7	3.5	94.2	3.1	82.3	3.2	84.8	2.7

2.6 市售牙膏检测结果 21份市售钙型牙膏样品中,As含量均未超过GB/T 8372—2017《牙膏》<sup>[12]</sup>中的限值(2 mg/kg),但V、Cr、Ni含量相对较高,且变化范围较大。见表4。

表4 市售牙膏样品中V、Cr、Ni、Se和As含量(mg/kg, n=21)

元素	范围	均值	中位数
V	0.024~1.935	0.249	0.093
Cr	0.085~5.759	0.655	0.367
Ni	0.090~3.673	0.639	0.132
Se	ND~0.016	0.002	0.001
As	ND~0.321	0.085	0.020

注:ND表示低于检出限,在平均含量等统计中以1/2 LOD计。

### 3 讨论

本研究采用微波消解法对钙型牙膏样品进行前处理,通过对ICP-MS/MS中透镜电压、气流量等参数条件的调谐、优化,产物离子扫描,以及不同分析模式去干扰能力的比较,建立了适用于钙型牙膏基体中V、Cr、Ni、Se和As 5种易受干扰元素的测定方法。该方法灵敏度高、操作简便,有效降低了高钙、高盐及稀土元素引入的多原子离子和双电荷离子对这5种元素的干扰。

O<sub>2</sub>-MS/MS模式中,Q1-Q2监测离子的选择主要取决于待测元素的产物离子的种类和产率。产物离子扫描结果显示,5种待测元素的主要反应产物分别为<sup>67</sup>VO<sup>+</sup>、<sup>68</sup>CrO<sup>+</sup>、<sup>76</sup>NiO<sup>+</sup>、<sup>91</sup>AsO<sup>+</sup>和<sup>96</sup>SeO<sup>+</sup>。O<sub>2</sub>流量对待测元素氧化物的产率有直接影响,当O<sub>2</sub>流量为30%时,<sup>51-67</sup>V、<sup>52-68</sup>Cr、<sup>60-76</sup>Ni、<sup>75-91</sup>As和<sup>80-96</sup>Se的响应值均可达到最高水平。因此,四极杆质量过滤器Q1-Q2的监测离子分别设置为<sup>51-67</sup>V、<sup>52-68</sup>Cr、<sup>60-76</sup>Ni、

采用霜类化妆品基体中重金属Pb、As元素成分分析标准物质(GBW09305)进行质量控制。结果显示,GBW09305中As的测定结果为9.2 mg/kg [标准值为(9.0±0.4) mg/kg],回收率为102.2%。

<sup>75-91</sup>As、<sup>80-96</sup>Se和<sup>115-115</sup>In, O<sub>2</sub>流量设置为30%。

相比ICP-MS,ICP-MS/MS在碰撞反应池前增加了一个四极杆质量过滤器(Q1),可精确选择目标质核比下的离子进入碰撞反应池,避免非目标离子同时参与碰撞反应,确保了反应过程和产物离子的可控性以及产物离子扫描的准确性,提高了对质谱干扰的消除能力<sup>[13-15]</sup>。

应用ICP-MS过程中,<sup>51</sup>V<sup>+</sup>易受<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>14</sup>N<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>17</sup>OH<sup>34</sup>S<sup>+</sup>等多原子离子的干扰,<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>易受<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>12</sup>C<sup>+</sup>和<sup>34</sup>S<sup>18</sup>O<sup>+</sup>的干扰,<sup>60</sup>Ni<sup>+</sup>易受<sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O<sup>+</sup>的干扰,<sup>75</sup>As<sup>+</sup>易受<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>和<sup>59</sup>Co<sup>16</sup>O<sup>+</sup>等多原子离子以及<sup>150</sup>Sm<sup>++</sup>、<sup>150</sup>Nd<sup>++</sup>双电荷离子的干扰,<sup>80</sup>Se<sup>+</sup>易受<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>等多原子离子以及<sup>160</sup>Gd<sup>++</sup>、<sup>160</sup>Dy<sup>++</sup>双电荷离子的干扰。其中,双电荷离子干扰更难通过碰撞模式消除。ICP-MS/MS能有效消除上述质谱干扰,主要是由于O<sub>2</sub>-MS/MS通过反应过程实现了待测同位素的质量转移,避开了未发生氧化的多原子离子的质量重叠,从而有效地消除了多原子离子的干扰。<sup>150</sup>Sm<sup>++</sup>、<sup>160</sup>Gd<sup>++</sup>等双电荷离子在反应池中的反应产物<sup>150</sup>Sm<sup>16</sup>O<sup>++</sup>、<sup>160</sup>Gd<sup>16</sup>O<sup>++</sup>的质核比分别为83、88,避免了对<sup>75-91</sup>As、<sup>80-96</sup>Se测定的干扰。相比单四极杆的ICP-MS,ICP-MS/MS可通过Q1避免牙膏基体中的<sup>96</sup>Mo<sup>+</sup>、<sup>96</sup>Zr<sup>+</sup>等非目标离子进入反应池,避免了对<sup>80</sup>Se<sup>16</sup>O<sup>+</sup>等目标离子的干扰。

通过ICP-MS/MS的产物离子扫描发现,Ca在形成<sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O<sup>+</sup>后,还可进一步氧化为<sup>44</sup>Ca<sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>,该过程<sup>44</sup>Ca<sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>的产率为14.4%。基体中的Ca在形成<sup>44</sup>Ca<sup>16</sup>O<sup>+</sup>后,与<sup>60</sup>Ni<sup>+</sup>同时通过Q1进入反应池并发生反应,其产物<sup>44</sup>Ca<sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>和<sup>60</sup>Ni<sup>16</sup>O<sup>+</sup>的质量数相近,存在干扰,从而造成O<sub>2</sub>-MS/MS模式下<sup>60-76</sup>Ni的BEC较高。碰撞模式则通过碰撞和能量歧视,有效降低了BEC,且He-SQ模式略低于He-MS/MS模式。

待测元素 BEC 的大小与其受质谱干扰的程度密切相关。尽管在干扰试验中试剂会在一定程度上增加基体溶液的空白值, 但通过试验发现 He-SQ 模式对 Ni, O<sub>2</sub>-MS/MS 模式对 V、Cr、As 和 Se 所受的质谱干扰具有较好的去除效果, 显著降低了待测元素的 BEC, 适用于钙型牙膏样品的测定。

鉴于钙型牙膏原料中可能存在一定含量的稀土元素, 本研究未采用 Sc、Y 等稀土元素作为内标, 而选用 In 进行试验。方法学验证结果表明, 内标 In 的校正效果良好, 方法回收率及精密度均满足要求。

市售钙型牙膏样品分析结果表明, 部分牙膏中的 V、Cr 和 Ni 含量相对较高。目前, 国内标准 GB/T 8372—2017《牙膏》<sup>[12]</sup> 中仅对 As 和 Pb 制定限值, 国际标准 EN ISO 11609—2017 中仅对牙膏中重金属总量制定了“≤20 mg/kg”的限值。相关研究表明, V、Cr (VI) 和 Ni 暴露水平过高可能会造成神经细胞凋亡、DNA 损伤、部分恶性肿瘤死亡率升高、大脑神经细胞及生殖系统损伤等健康危害<sup>[16-22]</sup>。由于相关暴露评估研究尚不能对牙膏中的 V、Cr 和 Ni 进行系统的风险评价, 建议在牙膏等口腔护理产品相关的监测及暴露评估工作中关注 V、Cr 和 Ni 含量。

## 参考文献

- [1] 黄千钧. 牙膏磨料现行标准的探讨 [J]. 口腔护理用品工业, 2012, 2: 18-23.
- [2] 何瑞, 阎丽盈, 周义军, 等. 牙膏中铅、镉、氟口腔残留研究 [J]. 中国卫生监督杂志, 2005, 12 (1): 20-22.
- [3] 孙会宁, 石建屏, 韩文静. 钙质牙膏中钙含量测定新途径 [J]. 山西化工, 2018, 38 (4): 54-60.
- [4] 赵晓光. 氯化钠的新应用 [J]. 牙膏工业, 2009, 19 (2): 46-50.
- [5] 储金中. 一种释放负离子的牙膏及其制备方法: 20150199211.7 [P]. 2016-11-23.
- [6] AUBREY L G, AYBREIAN C H, MICHEAL S B, et al. Ultra-trace element analysis of human follicular fluid by ICP-MS/MS: pre-analytical challenges, contamination control, and matrix effects [J]. J Anal At Spectrom, 2019, 34 (4): 741-752.
- [7] SCHMIDT L, LANDERO J A, NOVO D L A, et al. A feasible method for As speciation in several types of seafood by LC-ICP-MS/MS [J]. Food Chem, 2018, 255 (30): 340-347.
- [8] FU L, SHI S Y. A novel strategy to determine the compositions of inorganic elements in fruit wines using ICP-MS/MS [J]. Food Chem, 2019, 299 (3): 125172.1-125172.8.
- [9] ZHANG Y, PAN Z B, JIAO P C, et al. Solvent extraction ICP-MS/MS method for the determination of REE impurities in ultra-high purity Ce chelates [J]. Atom Spectrosc, 2019, 40 (5): 167-172.
- [10] 李宏英. 氯化钠牙膏: 1144083A [P]. 1997-03-05.
- [11] 时晓露, 凤海元. 电感耦合等离子体质谱法测定离子型稀土矿中 16 种离子吸附型稀土元素的含量 [J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52 (10): 1230-1233.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 牙膏: GB/T 8372—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [13] 江波, 黄建华. 应用 ICP-MS/MS 准确测定紫苏籽油中的重金属元素 [J]. 中国粮油学报, 2019, 34 (1): 125-130.
- [14] JACKSON B P, LIBA A, NELSON J. Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods [J]. J Anal At Spectrom, 2015, 30 (5): 1179-1183.
- [15] 梁晓琳, 吴海坤, 石群明, 等. DRC-Q<sup>3</sup>-ICP-MS 测定饮用水中 4 种痕量元素 [J]. 预防医学, 2019, 31 (12): 1294-1296.
- [16] WANG Y X, CHEN H G, LI X D, et al. Concentrations of vanadium in urine and seminal plasma in relation to semen quality parameters, spermatozoa DNA damage and serum hormone levels [J]. Sci Total Environ, 2018, 645: 441-448.
- [17] 赵捷, 王静, 吴静霞. 五价钒致神经细胞凋亡中细胞色素 C 和 caspase-9, 3 蛋白的变化 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2014, 32 (9): 664-667.
- [18] ROJAS E, HERRERA L A, POIRIER L A, et al. Are metals dietary carcinogens? [J]. Mutat Res-Gen Tox En, 1999, 443 (1/2): 157-181.
- [19] 曾昭华, 曾雪萍. 地下水中钒的形成及其与人群健康的关系 [J]. 云南环境科学, 1996, 15 (3): 56-57.
- [20] 郑克纯, 宋志忠. 镍与人体健康关系的研究进展 [J]. 现代预防医学, 2009, 36 (3): 430-431.
- [21] 孙邈. 微量元素铬、镍与人体健康 [J]. 微量元素与健康研究, 2010, 27 (6): 63-64.
- [22] COSTA M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water [J]. Toxicol Appl Pharm, 2003, 188 (1): 1-5.

收稿日期: 2020-09-01 修回日期: 2020-10-04 本文编辑: 徐文璐