附件4

牙膏中可溶氟、游离氟的检验方法

Determination of Soluble/Free Fluoride in Toothpastes

第一法 氟离子选择电极法

1 范围

本方法规定了氟离子选择电极法测定牙膏中可溶氟、游离氟的含量。

本方法适用于牙膏中可溶氟、游离氟含量的测定。

2 方法提要

牙膏中的氟化物经水溶解提取后，氟化钠、氟化铵、氟化亚锡、奥拉氟游离出氟离子；

单氟磷酸钠经过酸处理后，同样能释放出游离态氟离子，用氟离子选择电极测量溶液电位值，并通过标准曲线计算出牙膏中可溶氟或游离氟的含量。

产品配方中含单氟磷酸钠的牙膏，适合可溶氟检测方法；产品配方中不含单氟磷酸钠，以氟化钠（或氟化亚锡、氟化铵、奥拉氟）为氟源的含氟牙膏适合游离氟检测方法。若使用的氟化物超出上述氟化物，探讨检测方法的适用性。

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 标准品：氟化钠。标准品信息详见附录A。

3.2 氟离子标准溶液：准确称取氟化钠标准物质0.1105 g（105℃±2℃，干燥2小时，精确到0.0001 g），置500 mL聚乙烯塑料容量瓶中，用水溶解并定容至500 mL，摇匀，储存于聚乙烯塑料瓶内使用。该溶液浓度为100 μg/mL。也可直接购买氟离子标准溶液稀释后使用。

3.3 盐酸溶液（4 mol/L）：取优级纯盐酸（ρ20＝1.19 g/mL）172mL，缓慢加入约300 mL水中，用水稀释至500 mL。

3.4 氢氧化钠溶液（4 mol/L）：称取160 g氢氧化钠缓慢加入盛有约800 mL水的烧杯中，边加边搅拌（避免局部过热或溅出），完全溶解后用水稀释至1000 mL。

3.5 柠檬酸盐缓冲液：100 g柠檬酸三钠、60 mL冰乙酸、60 g氯化钠、30 g氢氧化钠，缓慢加水溶解并稀释至1000 mL，调节pH至5.0~5.5。

4 仪器和设备

4.1 氟离子浓度计，配有氟离子选择电极与参比电极，电势测量的分度值不大于0.2 mV。

4.2 分析天平，感量0.0001 g和0.001 g。

4.3 恒温水浴锅：精度±1℃。

4.4 烘箱：精度±2℃。

4.5 离心机。

4.6 磁力搅拌器。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的配制

精确吸取0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、6.0 mL的氟离子标准溶液（3.2），分别移入6个50 mL聚乙烯塑料容量瓶中，各加入柠檬酸盐缓冲液（3.5）5 mL，用水稀释至刻度，然后逐个转入50 mL聚乙烯塑料烧杯中，在磁力搅拌下测量电位值E，记录并绘制E-lgC（C为浓度）标准曲线。

5.2 样品处理

准确称取样品5.0 g，精确至0.001 g，置于50 mL聚乙烯塑料烧杯中，加入约30 mL水,搅拌使样品充分分散溶解，转移至50 mL聚乙烯塑料容量瓶中，用水定容，摇匀。将此样品溶液全部转移至离心管中，于离心机（3000 r/min）中离心15 min（也可根据实际情况调整离心参数），其上清液用于检测可溶氟、游离氟含量。

5.2.1 可溶氟的测定

精确吸取按前述方法“5.2”制备的上清液2.0 mL，转移到10 mL聚乙烯塑料试管中，加4 mol/L盐酸溶液（3.3）0.7 mL，聚乙烯塑料试管加塞（盖），50℃水浴10 min，冷却至室温后，移至50 mL聚乙烯塑料容量瓶中，加入4 mol/L氢氧化钠溶液（3.4）0.7 mL中和，再加柠檬酸盐缓冲液（3.5）5 mL，用水稀释至刻度，摇匀，转入50 mL塑料烧杯中，在磁力搅拌下测量其电位值。在标准曲线上查出其对应的氟浓度，从而计算出可溶氟含量。如果样品中可溶氟含量过高，可根据实际情况适当稀释或减少取用量。

5.2.2 游离氟的测定

精确吸取按前述方法“5.2”制备的上清液2.0 mL，移至50 mL聚乙烯塑料容量瓶中，加入柠檬酸盐缓冲液（3.5）5 mL，用水稀释至刻度，摇匀，转入50 mL塑料烧杯中，在磁力搅拌下测量其电位值。在标准曲线上查出其对应的氟浓度，从而计算出游离氟含量。如果样品中游离氟含量过高，可根据实际情况适当稀释或减少取用量。

6 分析结果的表述

6.1 计算

按式（1）计算样品中可溶氟或游离氟含量：

 ……………………(1)

式中：——牙膏中可溶氟或游离氟的含量，%；

——从氟离子标准曲线得到的测试溶液中氟离子的浓度，μg/mL；

——样品称样量，g。

计算结果以重复条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果精确到小数点后两位数字。

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%。

6.2 回收率和精密度

多家实验室的回收率为93.4%～112.2%，相对标准偏差小于5.4%（n=6）。

第二法 离子色谱法

1 范围

本方法规定了离子色谱法测定牙膏中可溶氟、游离氟的含量。

本方法适用于牙膏中可溶氟、游离氟含量的测定。

2 方法提要

牙膏中的氟化物经水溶解提取后，氟化钠、氟化铵、氟化亚锡和奥拉氟游离出氟离子，单氟磷酸钠游离出单氟磷酸根离子，用离子色谱仪分离氟离子与单氟磷酸根离子，电导检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

本方法可溶氟、游离氟的检出限均为0.1 µg/mL，定量下限均为 0.3 µg/mL；当取样量为0.5 g时，本方法可溶氟、游离氟的检出浓度均为0.002%, 最低定量浓度均为0.006%。

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 标准品：氟化钠、单氟磷酸钠。标准品信息详见附录A。

3.2 氟离子标准储备溶液：准确称取氟化钠标准物质0.2210 g（105℃±2℃，干燥2小时，精确到0.0001 g），置100 mL聚乙烯塑料容量瓶中，用水配制成浓度为1000 μg/mL的氟离子标准储备溶液，也可直接购买1000 μg/mL 的氟离子标准溶液。

3.3 单氟磷酸根离子标准储备溶液：称取单氟磷酸钠标准物质0.0380 g（105℃±2℃，干燥2小时，精确到0.0001 g），置25 mL聚乙烯塑料容量瓶中，用水超声溶解，并定容至刻度，配制成浓度为1520 μg/mL的标准储备溶液，该溶液以氟计的浓度为200 μg/mL。

4 仪器和设备

4.1 离子色谱仪，配有抑制型电导检测器。

4.2 分析天平，感量0.0001 g。

4.3 涡旋振荡器。

4.4 超声波清洗器。

4.5 离心机。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的配制

准确量取氟离子标准储备溶液（3.2）1.0 mL和单氟磷酸根离子标准储备溶液（3.3）5.0 mL置于50 mL聚乙烯塑料容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，此溶液中氟离子浓度为20 μg/mL、单氟磷酸根离子浓度为152 μg/mL（以氟计浓度为20 μg/mL）。用水将该溶液逐级稀释得到氟离子浓度、单氟磷酸根离子（以氟计）浓度均为1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、20 μg/mL 的标准系列溶液。

5.2 样品处理

准确称取样品0.5 g（精确到0. 0001 g），置于100 mL聚乙烯塑料容量瓶中，加入约80 mL 水，在涡旋振荡器上充分振荡使样品分散，超声波清洗器超声15 min，静置至室温，加水定容至刻度，混匀。取适量溶液于3000 r/min下离心10 min（也可根据实际情况调整离心参数），取上清液经0.45μm水相滤膜过滤，待测。

* 1. 仪器参考条件

色谱柱：阴离子交换柱AS18（250×4 mm）与保护柱AG18（50×4 mm），或等效色谱柱。

柱温：30℃；

淋洗液：KOH淋洗液自动发生器。梯度淋洗条件如表1；

流量：1.0 mL/min；

抑制器：电化学阴离子抑制器（4 mm），抑制电流为149 mA或仪器推荐值；

检测器：电导检测器，检测池温度35℃；

进样量：10 µL。

表1 梯度淋洗条件

| 时间（min） | KOH浓度（mM） |
| --- | --- |
| 0.0 | 3.0 |
| 5.0 | 3.0 |
| 5.1 | 14.0 |
| 21.0 | 14.0 |
| 21.1 | 60.0 |
| 26.0 | 60.0 |
| 26.1 | 3.0 |
| 30.0 | 3.0 |

5.4 测定

在“5.3”测定条件下，取标准系列溶液（5.1）分别进样，记录色谱图，以标准系列溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

取“5.2”项下的样品待测溶液进样，记录色谱图，测得峰面积，根据标准曲线得到样品待测溶液中氟离子、单氟磷酸根离子（以氟计）的浓度。如果样品待测液中氟离子或单氟磷酸根离子（以氟计）的浓度超出标准曲线的线性范围，则可进行适当稀释。

6 分析结果的表述

6.1 计算

样品中氟的含量按照式（1）计算：

 **…………………………(1)

式中：——牙膏中可溶氟或游离氟的含量，%；当＝0时，为游离氟（氟化钠、氟化铵、氟化亚锡、奥拉氟等，以氟计），当≠0时，为可溶氟（单氟磷酸钠及单氟磷酸钠与前述四种氟源复合使用，以氟计）；

——从氟离子标准曲线得到的待测样品中氟离子的浓度，μg/mL；

——从单氟磷酸根离子标准曲线得到的待测样品中单氟磷酸根离子（以氟计）的浓度，μg/mL；

——样品称样量，g；

——样品定容体积，mL；

——稀释倍数（不稀释则取1）。

计算结果以重复条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果精确到小数点后两位数字。

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%。

6.2 回收率和精密度

多家实验室的回收率为85.9%～105.7%，相对标准偏差小于4.9%（n=6）。

7 图谱



图1 标准溶液离子色谱图

1：氟离子（6.720 min）；2：单氟磷酸根离子（21.367 min）

附录 A

（资料性附录）

氟化钠及单氟磷酸钠标准品信息

表A.1 氟化钠及单氟磷酸钠标准品信息表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 中文名称 | CAS 号 | 分子式 | 相对分子量 | 纯度（%） |
| 1 | 氟化钠 | 7681-49-4 | NaF | 41.99 | >98.0 |
| 2 | 单氟磷酸钠 | 10163-15-2 | Na2PO3F | 143.95 | >98.0 |