附件5

牙膏中总氟的检验方法

Determination of Total Fluoride in Toothpaste

# 1 范围

本方法规定了气相色谱法测定牙膏中总氟的含量。

本方法适用于牙膏中总氟含量的测定。

# 2 方法提要

样品经过衍生化提取后，采用气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测，根据保留时间定性，氟化物与内标峰面积比定量。

本方法对总氟的检出限为0.001 mg，定量下限为 0.002 mg；取样量为0.2 g时，本方法检出浓度为5 mg/kg，最低定量浓度为10 mg/kg。

# 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 高纯氮气（99.999%）。

3.2 高纯氢气（99.999%）。

3.3 无油压缩空气，经装5 Å分子筛的净化管净化。

3.4 甲苯，色谱纯。

3.5 三甲基氯硅烷（TMCS）。

3.6 高氯酸：70%～72%。

3.7 正戊烷：纯度≥99.5%。

3.8 氟化钠：基准氟化钠（105 ℃±2 ℃，干燥2 h）。

3.9 氟离子标准溶液，浓度1000 mg/L（有证标准溶液）。

3.10 10%氯化钠溶液：称取100 g氯化钠于1 L玻璃容量瓶中，用一级水稀释至刻度，摇匀。此溶液有效期为6个月。

3.11 氟离子标准储备溶液：精确称取0.1105 g（精确至0.0001 g）基准氟化钠（3.8）于500 mL塑料容量瓶中，用一级水溶解并定容，摇匀，贮存于聚乙烯塑料瓶中，溶液浓度为100 mg/L。或准确移取氟离子标准溶液（3.9）10 mL于100 mL塑料容量瓶中，用一级水稀释并定容到刻度，摇匀，贮存于聚乙烯塑料瓶中，溶液浓度为100 mg/L。

3.12 正戊烷内标储备液：称取约0.5 g（精确至0.01 g）正戊烷（3.7）于100 mL玻璃容量瓶中，用甲苯（3.4）稀释至刻度，摇匀。此内标储备液存放于冰箱中，4 ℃保存。此溶液有效期为1个月。

3.13 正戊烷内标溶液：用移液管移取2.0 mL正戊烷内标储备液（3.12）至100 mL玻璃容量瓶中，用甲苯（3.4）稀释并定容至刻度，摇匀。此溶液临用时配制。

注：同一分析过程中，所有标准溶液和样品溶液应使用同一内标溶液进行配制。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪，配有氢火焰离子化检测器（FID），配置分流/不分流进样口。

4.2 天平，精度为0.0001 g和0.01 g。

4.3 离心机。

4.4 涡旋混合仪。

4.5 振荡器。

4.6 磁力搅拌器。

# 5 分析步骤

## 5.1 样品制备

准确称取牙膏样品0.2 g（精确至0.0001 g）至40 mL带盖塑料瓶中，加10 mL10%氯化钠溶液（3.10），放入一个搅拌子，以磁力搅拌器400 rpm搅拌至膏体完全分散。

## 5.2 标准系列溶液的配制

准确移取氟离子标准储备溶液（3.11）0.10、0.20、1.0、2.0、5.0 mL于5个40 mL带盖塑料瓶中，加入10%氯化钠溶液（3.10）使总体积为10 mL，配制成含有氟离子质量分别为0.010 mg、0.020 mg、0.10 mg、0.20 mg、0.50 mg的标准系列溶液。（浓度范围可根据实际情况进行调整）。

## 5.3 样品溶液和标准系列溶液的处理

将溶液样品（5.1）和标准系列溶液（5.2）放入冰水中或冰箱冷冻室冷却10 min，在通风橱中分别加入0.5 mL高氯酸（3.6）准确加入10.0 mL正戊烷内标溶液（3.13），再加入0.5 mL三甲基氯硅烷（3.5），每加完一种试剂立即加盖，涡旋30 s后放在振荡器上，以300 rpm振摇10 min，摇匀，备用。

将上述样品溶液和标准系列溶液，转移至50 mL塑料离心管中，以5000 rpm离心15 min后，于冰水中或冰箱冷冻室放置30 min，以加快其分层。吸取上层清液于进样瓶中待分析。

## 5.4 参考色谱条件

色谱柱：DB-5毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm），或等效色谱柱；

程序升温：初始温度60 ℃，保持1.8 min，以每分钟40 ℃升至160 ℃，保持3 min；

进样口温度：200 ℃；

检测器（FID）温度：300 ℃；

载气：氮气，流速：1 mL/min；

分流比：10:1；

隔垫吹扫：2 mL/min；

尾吹气：氮气，25 mL/min；

进样量：1 μL；

氢气：30 mL/min；

空气：300 mL/min。

## 5.5 测定

5.5.1 标准曲线测定

在“5.4”分析条件下，用标准系列溶液（5.3）分别注入气相色谱仪，以氟离子质量为横坐标，氟化物与正戊烷内标的峰面积比为纵坐标，进行线性回归，建立标准曲线。

5.5.2 样品测定

按“5.3”方法处理取得待测样品溶液，注入气相色谱仪，按5.4气相条件测定，根据保留时间定性，内标与目标峰分离度应≥1.5，以氟化物与正戊烷内标的峰面积比在标准曲线得到样品待测溶液中氟离子的质量，按“6”计算样品中的总氟含量。

# 6 分析结果的表述

## 6.1 计算

$ω=\frac{m\_{1}}{m×1000}$×100%

式中：ω —— 样品中总氟含量，%；

m1 —— 从标准曲线得到的试样溶液中被测组分的质量，mg；

m —— 样品取样量，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，结果精确至小数点后两位数字。

在重复性条件下获得的两次独立测试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

总氟的回收率在88%～109**%**之间，相对标准偏差小于5%（n=6）。

# 7 图谱



图1总氟标准溶液的参考色谱分离图

1：氟化物（2.63 min）；2：正戊烷（2.83 min）

附录 A

（规范性附录）

气相色谱-质谱结果确证

对测定过程中有阳性结果的样品，必要时可用气相色谱-质谱法确认。

A.1 样品前处理过程见5.2

A.2 参考气相色谱-质谱条件

色谱柱：DB-5（30 m×0.25 mm×0.25 μm），或等效色谱柱；

柱温：初始温度60 ℃，保持1.8 min，以每分钟40 ℃升至160 ℃，保持3 min；

进样口温度：250 ℃；

离子源温度：230 ℃；

接口温度：280 ℃；

扫描模式：选择离子监测（SIM模式）；

柱流量：1.0 mL/min，恒流模式；

分流比：10:1。

A.3 质谱参考特征离子

表A.1 总氟的质谱参考特征离子

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 特征离子 | 丰度比（%） | 允许相对偏差（%） |
| 三甲基氟硅烷 | 77、47、49 | 100:15:11 | ±30% |
| 正戊烷 | 43、41、42 | / | / |

A.4 图谱



图A.1 标准溶液SIM谱图



图A.2 氟化物质谱图



图A.3 内标质谱图