

## 含氟牙膏中的氟含量测定方法准确度探究

宋崇富, 王中跃, 田志美, 李若, 蒋雪月, 张坤, 盛良全 (阜阳师范学院化学与材料工程学院, 安徽阜阳 236037)

**摘要** [目的] 研究含氟牙膏中的氟含量测定方法的准确度。[方法] 采用氟离子选择电极法和离子色谱法测定黑人、中华和佳洁士 3 种牙膏中氟离子的含量。[结果] 氟离子选择电极法测得的 3 种牙膏氟含量分别为 0.071 4%、0.103 0% 和 0.076 8%, 而离子色谱法测得的 3 种牙膏氟含量分别为 0.109 5%、0.197 2% 和 0.137 0%。3 种牙膏所标氟含量分别为 0.10%、0.14% 和 0.11%。[结论] 氟离子选择电极法测定值比样品的实际标注值低, 而离子色谱法测定结果比样品的实际标注值略高。比较两种方法与标注值的差, 发现离子色谱法比氟离子选择电极法测定结果更准确。对氟离子选择电极法和离子色谱法的样品进行了加标回收试验, 回收率分别在 93.45% ~ 97.70% 和 107.28% ~ 108.80%。

**关键词** 氟离子选择电极法; 离子色谱法; 氟含量; 准确度; 含氟牙膏

**中图分类号** S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)01-214-03

## Study on the Accuracy of Determination Methods of Fluoride Content in Fluoride Toothpaste

SONG Chong-fu, WANG Zhong-yue, TIAN Zhi-mei et al (School of Chemical and Material Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang, Anhui 236037)

**Abstract** [Objective] The research aimed to study the accuracy of determination methods of fluoride content in fluoride toothpaste. [Method] We used fluorine ion selective electrode method and ion chromatography to determine the fluoride contents in three kinds of fluoride toothpastes; Darlie, Zhonghua and Crest. [Result] The fluoride contents measured by fluorine ion selective electrode method are 0.071 4%, 0.103 0% and 0.076 8% for the three toothpastes, while the fluoride contents measured by ion chromatography are 0.109 5%, 0.197 2% and 0.137 0%. The fluoride contents on the labels of the three toothpastes are 0.10%, 0.14% and 0.11% respectively. [Conclusion] The measured values by the fluorine ion selective electrode method are lower than those on the labels, but the estimated values by ion chromatography are slightly higher. Compared the two measured values and the values on the labels, it was found that ion chromatography is more accurate than fluorine ion selective electrode method. Recovery experiments were carried out about fluorine ion selective electrode method and ion chromatography, and their recovery percents are 93.45% - 97.70% and 107.28% - 108.80% respectively.

**Key words** Fluorine ion selective electrode method; Ion chromatography; Fluoride content; Accuracy; Fluoride toothpaste

含氟牙膏是指在牙膏中添加少量的含氟物质, 如  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaF}$  等, 使牙膏中含有少量氟。刷牙时吸附在牙齿和口腔表面的极少量氟, 与牙齿表面的钙盐结合, 形成抗酸蚀能力较强的氟磷灰石保护层, 发挥防龋作用<sup>[1]</sup>。2009 年 2 月 1 日起我国施行的强制性国家标准《牙膏》(GB 8372 - 2008), 从安全性和功效性出发, 规定成人含氟牙膏的含氟量应在 0.05% ~ 0.15%, 儿童含氟牙膏更为严格, 其含氟量应在 0.05% ~ 0.11%<sup>[2]</sup>。而过量或缺乏氟都可能导致疾病的发生, 影响人的身体健康<sup>[3]</sup>。随着含氟牙膏越来越多地出现在人们的日常生活中, 牙膏中氟含量进行准确测定也越来越有必要。

检测牙膏氟含量的方法有很多<sup>[4]</sup>, 其中主要有氟离子选择电极法、顶空气相色谱法<sup>[5]</sup>、分光光度法<sup>[6]</sup>、滴定法<sup>[7]</sup>、离子色谱法<sup>[8]</sup>。笔者采用氟离子选择电极法和气相色谱法对黑人、中华和佳洁士 3 种含氟牙膏中的氟离子含量进行测定, 通过直接溶解牙膏测定其氟含量, 操作更简便快速; 线性范围宽, 灵敏度、准确度高; 选择性良好, 干扰性少; 仪器简单且价廉, 成本低, 是一种实用的、简便易行、最普遍的测定氟含量的方法<sup>[9]</sup>。离子色谱法其实是 HPLC 的子系统。它是利用固定相和流动相的相互作用, 进行竞争然后保留的原则, 使流动相中的不同的组分在流动相和固定相中分别分

配, 使各个相中的组分位于分离柱中的保留时间不同, 进而达到分离的效果<sup>[10]</sup>。离子色谱法的灵敏度好、准确性高、操作简单、检出限也很高, 如果样品中各种离子的含量相差很大时也可以同时测量, 所以是一种比较安全、理想也很先进的分析方法<sup>[11]</sup>。

## 1 仪器及试剂

**1.1 仪器** ZD-2A 自动电位滴定仪(上海筋脉仪器仪表有限公司); PF-1 型氟离子选择电极; 218 型银-氯化银参比电极(上海电光器件厂); JK300B 超声波清洗器(合肥金尼克机械制造有限公司); PIC-10/10A 型离子色谱仪, 离心分离机, 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜。

**1.2 试剂** 氟化钠(AR, 上海山浦化工有限公司); 氯化钠(AR, 西陇化工股份有限公司); 氢氧化钠(AR, 西陇化工股份有限公司); 柠檬酸钠、浓硝酸(AR, 上海化学试剂有限公司); 冰醋酸(AR, 宜兴市红塔化学试剂厂); 二次蒸馏水。

**1.2.1 氟离子标准贮备液。** 精确称取 0.110 5 g 基准氟化钠(105  $^{\circ}\text{C}$  干燥 2 h, 冷却至室温), 用二次蒸馏水溶解并定容至 500 ml, 摇匀, 贮存于聚乙烯瓶中备用, 该溶液浓度为 100 mg/L。

**1.2.2 6 mol/L 氢氧化钠溶液。** 称取 24.0 g NaOH 固体, 溶于适量二次蒸馏水中, 并定容至 100 ml 容量瓶中(现用现配)。

**1.2.3 4 mol/L 硝酸溶液。** 移取 22.00 ml 浓硝酸, 加二次蒸馏水, 定容至 100 ml。

**1.2.4 柠檬酸钠缓冲溶液(TISAB)。** 向 500 ml 烧杯中加入 250 ml 二次蒸馏水, 称取 6 g 柠檬酸钠、30 g 氯化钠、30 ml 冰

**基金项目** 安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2009A127); 2013 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(2013-10371018); 分析化学校级精品课程项目(2011JPKC03); 分析化学重点学科项目(2010xk7-02)。

**作者简介** 宋崇富(1979-), 男, 安徽涡阳人, 副教授, 博士, 从事分析化学研究。

**收稿日期** 2014-11-21

醋酸溶解,搅拌均匀后,滴加 6 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 为 6.0,转移到 500 ml 容量瓶中,用二次蒸馏水定容,摇匀,贮存于聚乙烯瓶中备用。

**1.2.5 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液。**称取 0.800 0 g NaOH 固体,溶于适量二次蒸馏水中,并定容至 100 ml 容量瓶中(现用现配)。

## 2 试验方法

### 2.1 标准曲线的绘制

**2.1.1 氟离子选择电极法标准曲线的绘制。**分别用移液管吸取 0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00 ml 氟离子标准溶液,分别置于 8 个 100 ml 容量瓶中,再加入 10.00 ml TISAB 缓冲溶液,用二次蒸馏水稀释至标线,摇匀,配制成浓度梯度分别为 0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00 mg/L 的氟化钠溶液。按浓度由低到高的顺序,将适量溶液分别倒于 100 ml 烧杯中,插入电极,在稳定的磁力搅拌下,测量电位值  $E$  (mV),待读数稳定后,记录电位值  $E$  (mV)。每个浓度平行测定 3 次。绘制  $E - \log c_{F^-}$  标准曲线(图 1)。由图 1 可知,回归方程为  $E = -253.727 + 54.054 \times \log c_{F^-}$ ,  $R^2 = 0.9999$ 。由此说明,标准曲线在该区间线性良好,即氟离子浓度  $c_{F^-}$  在 0.50 ~ 12.00 mg/L 范围内时,其对数值  $\log c_{F^-}$  与电位值  $E$  之间呈直线关系。

**2.1.2 离子色谱法标准曲线的绘制。**色谱条件:进样量,500  $\mu$ l;流动相,1.92 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1.83 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ ;流速,1.3 ml/min;抑制电流,40 mA。精确吸取浓度为 100 mg/L 的氟离子标准溶液 0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00 ml,分别移入 100 ml 容量瓶中,然后用去离子水稀释至刻度,充分摇匀,即得氟离子浓度分别为 0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00 mg/L 的氟离子标准溶液。然后依次进样,以峰面积( $S$ )为纵坐标,浓度( $c$ )为横坐标,绘制标准曲线(图 2)。由图 2 可知,回归方程为  $S = 1.072 \times 10^4 + 1.212 \times 10^6 \times c$ ,  $R^2 = 0.9924$ 。由此说明,标准曲线在该区间线性良好,即氟离子浓度  $c_{F^-}$  在 0.50 ~ 12.00 mg/L 范围内时,其与峰面积之间呈直线关系。

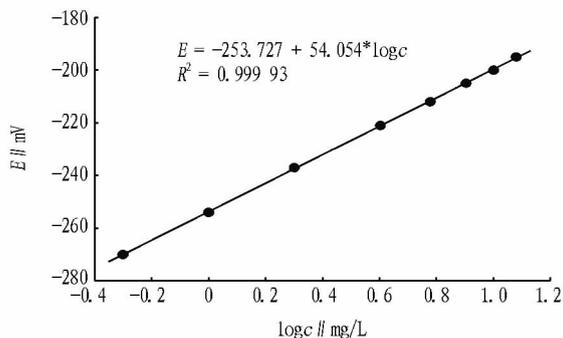


图 1 氟离子选择电极法标准曲线标准溶液工作曲线

### 2.2 牙膏样品的处理

**2.2.1 氟离子选择电极法样品的处理。**称取 3 种牙膏 2.000 g 左右于 100 ml 烧杯中,滴入几滴 4 mol/L 硝酸溶液,再加入少量水溶解,充分搅拌均匀后,滴加 0.2 mol/L NaOH

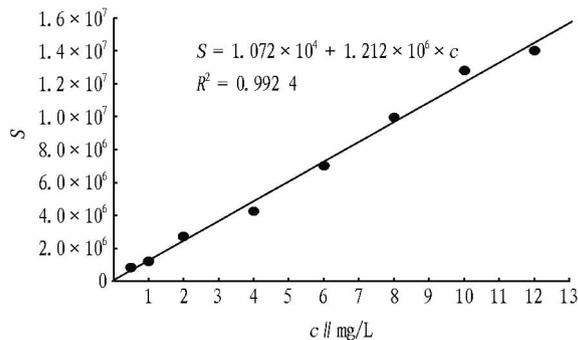


图 2 离子色谱法标准曲线标准曲线

溶液调节溶液 pH 为 6.0,转移到 100 ml 容量瓶中,用二次蒸馏水定容,摇匀。将容量瓶放入超声波清洗器中超声 20 min 后取出,作为试液。取上清液倒入 10 ml 离心管中,离心(5 000 r/min)分离到 3 min,冷却至室温。取上清液经双层 0.45  $\mu$ l 微孔滤膜过滤,作为样品溶液。

**2.2.2 离子色谱法样品的处理。**称取 3 种牙膏 2.000 g 左右于小烧杯中,加入去离子水溶解,用去离子水转移进 100 ml 的容量瓶中定容摇匀。分别取 10 ml 于 50 ml 的容量瓶中定容摇匀,超声提取 20 min,取上清液倒入 10 ml 离心管中,离心(5 000 r/min)分离到 3 min,冷却至室温。取上清液经双层 0.45  $\mu$ l 微孔滤膜过滤后,用进样针进样后待电导值稳定后测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 含氟牙膏中氟含量的测定

**3.1.1 氟离子选择电极法对含氟牙膏中氟含量的测定。**用移液管吸取 10.00 ml 样品试液置于 50 ml 容量瓶中,加 10.00 ml TISAB 缓冲溶液,用二次蒸馏水定容至刻度,摇匀,转移至 100 ml 烧杯中。小心将银-氯化银参比电极和氟电极插入溶液中,在电磁搅拌下,响应 3 min 后,读取平衡电位值  $E$  并记录。每种牙膏称重 3 次,每种质量平行测定 3 次,取平均值。再根据标准曲线或回归方程求得氟化物的浓度  $c_0$  (mg/L),进而求出牙膏中的氟含量  $F$ ,见表 1。由表 1 可知,测得的黑人超白矿物盐牙膏、中华清芯炫蓝和佳洁士草本晶品的氟含量分别为 0.071 4%、0.103 0%、0.076 8%,与产品标注含量大致吻合。样品测定相对标准偏差  $RSD$  在 -0.25% 左右,精密度良好。

**3.1.2 离子色谱法对含氟牙膏中氟含量的测定。**离子色谱法测得的 3 种牙膏含氟量的结果见表 2。由表 2 可知,测得的黑人、中华和佳洁士的氟含量分别为 0.109 5%、0.197 2% 和 0.137 0%,与产品标注含量大致吻合。

### 3.2 加标回收测定

**3.2.1 氟离子选择电极法加标回收。**用佳洁士含氟牙膏,选取其中的样品分成 3 份,再加为该含氟量的 0 ~ 2 倍的 100 mg/L 氟离子标准溶液,进行加标回收试验,平行测定 3 次。由表 3 可知,加标回收率范围在 93.45% ~ 97.70% 之间,准确度较好。

表1 离子色谱法对含氟牙膏中氟含量的测定结果

测定样品	称重//g	$E//mV$	$\bar{E}/mV$	$c_0//mg/L$	$F//%$	$\bar{F}/%$	$RSD//%$			
黑人	A	2.094 8	-227	-228	-228	-228	2.992 3	0.071 4	0.071 4	-0.253 6
	B	2.486 4	-224	-223	-224	-224	3.548 2	0.071 4		-0.258 1
	C	3.077 5	-218	-219	-219	-219	4.390 4	0.071 3		-0.264 0
中华	A	1.260 4	-232	-231	-232	-232	2.523 5	0.100 1	0.103 0	-0.249 2
	B	1.704 0	-224	-224	-223	-224	3.548 2	0.104 1		-0.258 1
	C	1.925 0	-221	-221	-221	-221	4.031 9	0.104 7		0.000 0
佳洁士	A	1.571 9	-234	-234	-234	-234	2.317 4	0.073 7	0.076 8	0.000 0
	B	1.950 7	-228	-227	-228	-228	2.992 3	0.076 7		-0.253 6
	C	2.629 3	-220	-220	-219	-220	4.207 3	0.080 0		-0.262 8

注:黑人、中华、佳洁士3种含氟牙膏样品上所标注的含氟量分别为0.10%、0.14%、0.11%(质量分数)。

表2 离子色谱法测得牙膏中含氟量

牙膏	称取质量//g	总氟浓度 mg/L	平均值 mg/L	$F$ %	相对偏差//%
黑人	2.092 0	4.566, 4.553, 4.550, 4.589, 4.649	4.581 4	0.109 5	0.89
中华	2.044 0	8.094, 8.084, 8.027, 8.080, 8.018	8.060 6	0.197 2	0.44
佳洁士	1.775 6	4.860, 4.881, 4.909, 4.863, 4.815	4.865 8	0.137 0	0.48

注:黑人、中华、佳洁士3种含氟牙膏样品上所标注的含氟量分别为0.10%、0.14%、0.11%(质量分数)。

表3 氟离子选择电极法加标回收测定结果

$c_+$ mg/L	$E//mV$	$E$ mV	$\bar{c}_F$ mg/L	回收率 %	
0.5 $c_0$	-225	-225	-225	3.400 2	93.45
1.0 $c_0$	-218	-219	-218	4.581 5	97.70
2.0 $c_0$	-210	-209	-209	6.722 1	95.05

**3.2.2 离子色谱法加标回收。**用佳洁士含氟牙膏,选取其中的样品分成3份,再加为该含氟量的0~2倍的100 mg/L氟离子标准溶液,进行加标回收试验,平行测定3次。由表4可知,3次加标的氟离子的回收率分别为107.28%、107.35%、108.80%。

表4 离子色谱法氟离子回收率

加标量 $c_+$ mg/L	$c_{测}$ mg/L					平均值 $c_{测}$ mg/L	回收率 %
0.4 $c_0$	6.912	6.994	6.934	7.052	6.877	6.953 8	107.28
0.7 $c_0$	8.530	8.500	8.520	8.513	8.548	8.522 2	107.35
1.0 $c_0$	10.160	10.190	10.210	10.220	10.020	10.160 0	108.80

(上接第129页)

- [2] 程小文,姜立晖.引入低冲击开发模式解决我国城市雨洪问题[C]//2010城市发展与规划国际大会论文集.河北省秦皇岛,2010:436-439.
- [3] 王明远,黎颖露.美国城市雨水污染法律对策及其对我国的启示[J].中国人口·资源与环境,2009(5):136-142.
- [4] Storm Water Technology Fact Sheet, EPA, EPA832-F-99-012 [R]. US; Bioretention, 1999.
- [5] 俞露.浅议低冲击开发技术在中微观规划中的应用——以《深圳市居住小区雨水综合利用规划指引》为例[C]//2010中国城市规划年会论文集.河北省秦皇岛,2010:1-6.
- [6] United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC. Storm Water Technology Fact Sheet; Bioretention. Document No. EPA-832-F-99-022 [R]. 1999.
- [7] USDOT. Retention, Detention, and Overland Flow for Pollutant Removal from Highway Storm-water Runoff, volume I; Research Report. U. S. De-

### 3 结论

氟离子选择电极法测得3种牙膏的氟含量分别为0.0714%、0.1030%、0.0768%,而离子色谱法测得氟含量分别为0.1095%、0.1972%、0.1370%。3种牙膏所标氟含量分别为0.10%、0.14%、0.11%。试验表明,氟离子选择电极法测定值比样品的实际标注值低,而离子色谱法测得结果比样品的实际标注值略高。比较两种方法与标注值的差,发现离子色谱法比氟离子选择电极法测定结果更准确。对氟离子选择电极法和离子色谱法的样品进行了加标回收试验,回收率分别在93.45%~97.70%和107.28%~108.80%。

### 参考文献

- [1] 张小磊,何宽,马建华.氟元素对人体健康的影响[J].微量元素与健康研究,2006,23(6):66-67.
- [2] 国家轻工业牙膏蜡制品质量监督检测中心.中华人民共和国国家标准 GB 8372-2008.牙膏[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [3] 曾昭华,曾雪萍.氟、氯、溴、碘等卤族元素与人体健康的关系[J].湖南地质,2002,21(3):221-224.
- [4] 秦宗会,谢兵,刘艳.氟含量测定方法综述[J].中国西部科技,2010,9(21):1-5.
- [5] 李翠波,刘向前,张存玲,等.顶空气相色谱法测定牙膏中的氟[J].卫生研究,1998,27(2):102.
- [6] 王鹏,刘明诚.氟化物—色素络合酮法化妆品卫生检验[M].天津:天津大学出版社,1994:81-83.
- [7] BORISSOVA R, DEBOUKI A, NIKOLOV T. Fresenius [J]. J Anal Chem, 1993, 347: 63-66.
- [8] 陈小丽.离子色谱法测定牙膏中的氟化物[J].中国卫生检验杂志,2001,11(1):56.
- [9] 许惠英,金建忠.样品中微量氟化物的测定方法[J].广州化学,2004,29(2):62-66.
- [10] 吴伟杰.氟离子检测方法的改进及离子色谱法的应用[J].广东化工,2005(8):69-71.
- [11] 钟志雄,杜达安,郑国泰.离子色谱法同时测定水样氟、氯、溴、硝酸盐氮和硫酸根[J].中国卫生检验杂志,2000,10(1):23-26.
- [12] department of Transportation, Federal Highway Administration [R]. 1996.
- [13] Low-Impact Development Center. Town of Capitol Height Street Master Plan Draft Handbook [Z]. 2012.
- [9] 唐绍杰,翟艳云,容义平.深圳市光明新区门户区——市政道路低冲击开发设计实践[J].建设科技,2010(13):47-55.
- [10] Maryland-National Capital Park and Planning Commission (M-NCPPC). The 2002 Prince George's County Approved General Plan [R]. M-NCP-PC: Upper Marlboro, MD, 2002
- [11] BRATTEBO B O, BOOTH D B. Long-Term Storm-water Quantity and Quality Performance of Permeable Pavement Systems [J]. Water Research, 2003,37: 4369-4376, 4371.
- [12] Low-Impact Development Center. Mount Rainier Urban Green Infrastructure Master Plan [R]. 2013.
- [13] Low-Impact Development Center. Low Impact Development (LID): A Literature Review. EPA-841-B-00-005 [R]. 2000.