附件 8

牙膏中镉的测定

Determination of Cadmium in Toothpaste

1 范围

本方法规定了火焰原子吸收分光光度法测定牙膏中总镉的含量。

本方法适用于牙膏中总镉的测定。

2 方法提要

样品经处理，使镉以离子状态存在于溶液中，样品溶液中镉离子被原子化后，基态原子吸收来自镉空心阴极灯的共振线，其吸收量与样品中镉的含量成正比。在其他条件不变的情况下，根据测量的吸收值与标准系列溶液比较进行定量。

本方法对镉的检出限为0.007 mg/L，定量下限为0.023 mg/L；取样量为1 g时，检出浓度为0.18 mg/kg，最低定量浓度为0.59 mg/kg。

3 试剂

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 硝酸（ρ20=1.42 g/mL），优级纯。

3.2 高氯酸[ω（HClO4）=70%—72%]，优级纯。

3.3 过氧化氢[ω（H2O2）=30%]，优级纯。

3.4 硝酸（1+1）：取硝酸（3.1）100 mL，加水100 mL，混匀。

3.5 混合酸：硝酸（3.1）和高氯酸（3.2）按（3+1）混合。

3.6 镉标准溶液

3.6.1 镉单元素溶液标准物质[ρ（Cd）=1 g/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期内。

3.6.2 镉标准溶液Ⅰ：镉单元素溶液标准物质（3.6.1）10.0 mL于100 mL容量瓶中，加硝酸（1+1）（3.4）2 mL，用水稀释至刻度。

3.6.3 镉标准溶液Ⅱ：取镉标准溶液Ⅰ（3.6.2）10.0 mL于100 mL容量瓶中，加硝酸（1+1）（3.4）2 mL，用水稀释至刻度。

3.7 甲基异丁基酮（MIBK）。
3.8 盐酸（7 mol/L）：取优级纯浓盐酸（ρ20=1.19g/mL）30 mL，加水至50 mL。

3.9 辛醇。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 硬质玻璃消解管或高型烧杯。

4.3 具塞比色管，10 mL、25 mL。

4.4 电热板或水浴锅。

4.5 微波消解仪。

4.6 高压密闭消解罐。

4.7 天平。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

取镉标准溶液Ⅱ（3.6.3）0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL，分别于50 mL容量瓶中，加硝酸（1+1）（3.4）1 mL，用水稀释至刻度，得浓度为0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L的镉标准系列溶液。

5.2 样品处理

5.2.1 湿式消解法

称取样品1 g（精确到0.001 g）于消化管中，同时做试剂空白。加入数粒玻璃珠，然后加入硝酸（3.1）10 mL，由低温至高温加热消解，当消解液体积减少到2 mL ~ 3 mL，移去热源，冷却。加入高氯酸（3.2）2 mL ~ 5 mL，继续加热消解，不时缓缓摇动使均匀，消解至冒白烟，消解液呈淡黄色或无色。浓缩消解液至1 mL左右。冷至室温后定量转移至10 mL（如为粉类样品，则至25 mL）具塞比色管中，以水定容至刻度，备用。如样品溶液浑浊，离心沉淀后取上清液进行测定。

5.2.2 微波消解法

称取样品0.5 g（精确到0.001 g）于清洗好的聚四氟乙烯消解罐内。取样后先加水0.5 mL ~ 1.0 mL，润湿摇匀。根据样品消解难易程度，样品或经预处理的样品，先加入硝酸（3.1）5.0 mL ~ 8.0 mL，然后再依次加入过氧化氢（3.3）1.0 mL ~ 2.0 mL，将消解罐晃动几次，使样品充分浸没。放入沸水浴或温度可调的恒温电加热设备中100ºC加热20 min取下，冷却。如溶液的体积不到3 mL则补充水。将消解罐密封后放入微波消解系统，并严格按照微其操作手册进行操作。表1为一般样品消解时压力-时间的程序。

根据样品消解难易程度可在5 min ~ 20 min内消解完毕，取出冷却，开罐，将消解好的含样品的消解罐放入温度可调的130ºC电加热器中数分钟，驱除样品中多余的氮氧化物。

表1 消解时温度时间程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度 | 升温时间（min） | 保持时间（min） |
| 120 | 5 | 3 |
| 160 | 5 | 3 |
| 180 | 5 | 20 |

注：可根据微波消解仪型号优化硝酸、过氧化氢加入量以及微波消解程序。

将样品移至10 mL具塞比色管中，用水洗涤溶样杯数次，合并洗涤液，用水定容至10 mL，备用。

5.2.3 浸提法

称取样品1 g（精确到0.001 g）于50 mL具塞比色管中。随同试样做试剂空白。样品如含有乙醇等有机溶剂，先在水浴或电热板上低温挥发。加入硝酸（3.1）5.0 mL、过氧化氢（3.3）2.0 mL，混匀，如出现大量泡沫，可滴加数滴辛醇（3.9）。于沸水浴中加热2 h。取出，放置15 min ~ 20 min，用水定容至25 mL。

5.3 测定

5.3.1 按仪器操作程序，将仪器的分析条件调至最佳状态。在扣除背景吸收下，分别测定标准系列、空白和样品溶液。如样品溶液中铁含量超过镉含量100 倍，则不宜采用氘灯扣除背景法，应采用塞曼效应扣除背景法，或按5.3.2预先除去铁。绘制浓度 - 吸光度曲线，计算样品含量。

5.3.2 将标准、空白和样品溶液转移至蒸发皿中，在水浴上蒸发至干，加入盐酸（3.8）10mL溶解残渣，转移至分液漏斗中，用等量的MIBK（3.7）萃取2次，保留盐酸溶液。再用盐酸（3.8）5mL洗MIBK层，合并盐酸溶液，必要时赶酸，定容。按仪器操作程序进行测定。

6 计算

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *ω* | = | *（ρ1−ρ0）×V* |  |
| *m* |  |

式中：*ω*—样品中元素的质量分数，mg/kg；

 *ρ1*—测试溶液中元素的质量浓度，mg/L；

 *ρ0*—空白溶液中元素的质量浓度，mg/L；

 *V*—样品消化液总体积，mL；

 *m*—样品取样量，g。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

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20%。

牙膏中镉的测定

起草说明

为加强牙膏的监督管理，进一步提高牙膏使用安全性，中国食品药品检定研究院组织开展了牙膏中镉的测定方法的研究制定工作。现就工作有关情况说明如下：

一、起草原则

针对牙膏基质特性进行方法建立。使样品经处理，使镉以离子状态存在于溶液中，检测被原子化后镉元素的基态原子吸收，外标法定量。从原理和实测数据双方面充分考量，确保方法的准确性。为保证方法适用，考查目前市场主流检测方法，兼顾先进性和可行性。

二、起草过程

2023年9月，中国食品药品检定研究院承担了《牙膏中镉的测定》的起草工作。起草过程如下：

2023.9.5 ~ 2023.9.10 完成文献查阅、实验方案的设计、开题会议和与协作单位的分工；

2023.9.12 ~ 2023.9.15 检测方法的确定，样品采集，编写验证方案等工作；

2023.9.18 ~ 2023.10.20 实验室内检测方法的法学考察（包括线性范围、精密度、回收率、稳定性、检出限和定量限实验），及实验室间验证的实施等工作；

2023.10.23 ~ 2023.10.31 实验室间比对数据的汇总和计算，根据各实验室提出的意见和建议对标准文本进行修改，形成标准征求意见稿初稿；提交相关资料。

三、与我国已有相关标准的关系

目前国内用于牙膏中砷元素测定标准只有推荐性国家标准GB/T 38789-2020。GB/T 38789-2020《口腔清洁护理用品 牙膏中10种元素含量的测定电感耦合等离子体质谱法》提供了微波消解法前处理，电感耦合等离子体质谱仪测试的检测方法，设备较为昂贵，无法满足实际检测工作需求。本方法前处理加入了成本更低的湿法消解法、浸提法；微波消解法摒弃了危险的氢氟酸，改为过氧化氢，检测仪器改为原子吸收光度计，旨在提供适当的前处理及测试方法，以解决原标准高成本的局限性，满足实际检测工作需求。

四、国际相关标准情况

目前，国际通行的牙膏管理法规为ISO 11609-2017 《Dentistry – Dentifrices - Requirements, test methods and marking》。该法规中规定牙膏中重金属总量不得超过20 mg/kg。检测方法推荐使用美国药典、英国药典或日本药典所载的重金属总量检测方法。尚未见国外关于牙膏中各单元素测定方法及限值的标准。

五、实验室验证情况

本实验室内部验证，对《牙膏中镉的测定》检验方法进行方法学验证，选取3种待考察样品基质，进行方法特异性、线性及线性范围、检出限和定量下限、精密度、准确度和稳定性实验，同时对实际样品进行了检测。

组织五家外部实验室进行实验室间验证工作，起草单位与5家验证单位在线性范围内线性关系良好，相关系数均大于0.999；检出限、定量限、灵敏度均能达到方法检测限和定量下限要求；方法精密度良好，各添加水平的平均回收率范围均能满足检测方法规定的回收率要求。

经方法学验证，《牙膏中镉的测定》检验方法符合《关于印发化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范的通知》（国食药监许[2010]455号）验证技术规范要求。

六、其他需说明的问题

本检测方法的体例主要参照《化妆品安全技术规范》的卫生化学检验方法的体例要求，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。