附件 7

牙膏中砷的测定

Determination of Arsenic in Toothpaste

1 范围

本方法规定了氢化物原子荧光光度法测定牙膏中总砷的含量。

本方法适用于牙膏中总砷的测定。

2 方法提要

在酸性条件下，五价砷被硫脲－抗坏血酸还原为三价砷，然后与由硼氢化钠与酸作用产生的大量新生态氢反应，生成气态的砷化氢，受热后分解为原子态砷，在砷空心阴极灯发射光谱激发下，产生原子荧光，在一定浓度范围内，其荧光强度与砷含量成正比，与标准系列比较定量。

本方法对砷的检出限为4.0 μg/L，定量下限为13.3 μg/L；取样量为1 g时，检出浓度为0.01 μg/g，最低定量浓度为0.04 μg/g。

3 试剂和材料

1. 硝酸（ρ20＝1.42 g/mL），优级纯。
2. 硫酸（ρ20＝1.84 g/mL），优级纯。
3. 过氧化氢[ω（H2O2）=30%]。
4. 硫脲—抗坏血酸混合溶液：称取硫脲[(NH2)2CS] 12.5 g，加水约80 mL，加热溶解，待冷却后加入抗坏血酸12.5 g，稀释到100 mL，储存于棕色瓶中，可保存一个月。
5. 氢氧化钠溶液：称取氢氧化钠5 g溶于水中，稀释至 1 L。
6. 硼氢化钠溶液—氢氧化钠溶液：称取硼氢化钠20 g溶于1 L氢氧化钠溶液（3.5）中。
7. 盐酸（5+95）：取优级纯盐酸（ρ20＝1.19 g/mL）5 mL，加水95 mL，混匀。
8. 盐酸（10+90）：取优级纯盐酸（ρ20＝1.19 g/mL）10 mL，加水90 mL，混匀。
9. 砷单元素溶液标准物质[ρ（As）＝1000 mg/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期范围内。
10. 砷标准溶液Ⅰ：精密量取砷单元素溶液标准物质（3.9）1.00 mL置于100 mL容量瓶中，加水至刻度，混匀。
11. 砷标准溶液Ⅱ：临用时精密量取砷标准溶液Ⅰ（3.10）10.0 mL于100 mL容量瓶中，加水至刻度，混匀。

4 仪器和设备

4.1 原子荧光光度计。

4.2 天平。

4.3 具塞比色管：10 mL、25 mL。

4.4 微波消解仪。

4.5 水浴锅（或敞开式电加热恒温炉）。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

精密量取砷标准溶液Ⅱ（3.11）0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL于25 mL容量瓶中，加盐酸（10+90）（3.8）定容至刻度，混匀，得相应浓度为0 μg/L、4 μg/L、8 μg/L、12 μg/L、16 μg/L、20 μg/L的砷标准系列溶液。

注：可根据仪器型号优化标准系列溶液范围。

5.2 样品处理

5.2.1 HNO3－H2SO4湿式消解法

称取样品1 g（精确到0.001 g）于150 mL锥形瓶中。同时作试剂空白。加数粒玻璃珠，加入硝酸（3.1）10 mL ~ 20 mL，放置片刻后，缓缓加热，反应开始后移去热源，稍冷后加入硫酸（3.2）2 mL。继续加热消解，若消解过程中溶液出现棕色，可加少许硝酸（3.1）消解，如此反复直至溶液澄清或微黄。放置冷却后加水20 mL继续加热煮沸至产生白烟，将消解液定量转移至25 mL具塞比色管中，加水定容至刻度，备用。

5.2.2 微波消解法

称取样品0.5 g ~ 1 g（精确到0.001 g）于清洗好的聚四氟乙烯消解罐内。同时作试剂空白。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）2.0 mL ~ 3.0 mL，静置过夜，充分作用。然后再加入过氧化氢（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。同时严格按照微波消解系统操作手册进行操作，将消解罐密封后放入微波消解系统。表 1为一般化妆品消解时温度—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沸水浴或温度可调的100ºC电加热器中数分钟，驱除样品中多余的氮氧化物，以免干扰测定。

表1 消解温度—时间程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度（ºC） | 升温时间（min） | 保持时间（min） |
| 140 | 10 | 5 |
| 185 | 12 | 20 |

注：可根据仪器型号优化温度—时间程序。

将样品转移至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。

5.3 仪器参考条件

灯电流：60 mA；光电倍增管负高压：280 V；原子化器高度：8 mm；载气流量：300 mL Ar/min；屏蔽气流量：800 mL Ar/min；测量方法：标准曲线法（Std.Curve）；读数时间：15 s；读数方式：PeakArea；延迟时间：1 S；加热温度：200ºC。

注：可根据仪器型号优化测量条件。

5.4 测定

在“5.3 仪器参考条件”下，测定标准空白后，取砷标准系列溶液（5.1）10.0 mL于25 mL具塞比色管中，加入硫脲－抗坏血酸混合溶液（3.4）2.0 mL，混匀，放置至反应完全后，依次测定其荧光强度（自动扣除空白值），以标准系列溶液浓度为横坐标、荧光强度为纵坐标，绘制标准曲线。

取预处理样品溶液及试剂空白溶液10.0 mL于25 mL具塞比色管中，加入硫脲－抗坏血酸混合溶液（3.4）2.0 mL，混匀，放置至反应完全后，按“5.3 仪器参考条件”先取试剂空白溶液测定荧光强度，再取样品溶液依次测定（自动扣除空白值），由标准曲线查出供试品溶液中砷的浓度。

6 计算

式中：*ω*—样品中元素的质量分数，mg/kg；

*ρ*—测试溶液中砷的质量浓度，μg/L；

*V*—样品消化液总体积，mL；

*D*—样品稀释倍数（不稀释则为 1）；

*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%。

牙膏中砷测定

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砷测定方法的起草工作。现就起草工作有关情况说明如下：

一 、起草原则

针对牙膏特性进行方法建立，经消解后，以水稀释进行检测。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，考查验证目前市场主流的部分类型仪器，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《牙膏中砷的测定》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；微波消解法摒弃了危险的氢氟酸，改为过氧化氢，检测仪器改为原子荧光光度计，旨在提供适当的前处理及测试方法，以解决原标准成本太高的局限性，满足实际检测工作需求。

四、国际相关标准情况

目前国外未见公开发布的相关标准。

五、实验室验证情况

本实验室内部验证，对《牙膏中砷的测定》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。

组织四家外部实验室进行实验室间验证工作。起草单位与4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，《牙膏中砷的测定》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。