附件 6

牙膏中铅的测定

Determination of Lead in Toothpaste

第一法石墨炉原子吸收分光光度法

1 范围

本方法规定了石墨炉原子吸收分光光度法测定牙膏中铅的含量。

本方法适用于牙膏中总铅的测定。

2 方法提要

样品经处理，使铅以离子状态存在于溶液中，样品溶液中铅离子被原子化后，基态原子吸收来自铅空心阴极灯的共振线，其吸光度与样品中铅的含量成正比。在其他条件不变的情况下，根据测量被吸收后的谱线强度与标准系列溶液比较进行定量。

本方法对铅的检出限为1.00 μg/L，定量下限为3.00 μg/L；取样量为 0.5 g定容至25 mL时，检出浓度为0.05 mg/kg，最低定量浓度为0.15 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 硝酸（0.5 mol/L）：取硝酸（3.1）3.2 mL加入50 mL水中，稀释至100 mL。

3.6 辛醇。

3.7 磷酸二氢铵溶液：取磷酸二氢铵20.0 g溶于1000 mL水中。

3.8铅标准溶液

3.8.1 铅单元素溶液标准物质[ρ（Pb）=1000 mg/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期内。

3.8.2 铅标准溶液Ⅰ：取铅标准储备溶液（3.8.1）10.0 mL置于100 mL容量瓶中，加硝酸溶液（3.4）2 mL，用水稀释至刻度。

3.8.3 铅标准溶液Ⅱ：取铅标准溶液Ⅰ（3.8.2）10.0mL置于100 mL容量瓶中，加硝酸溶液（3.4）2 mL，用水稀释至刻度。

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 压力自控密闭微波溶样炉。

4.6 高压密闭消解罐。

4.7 聚四氟乙烯溶样杯。

4.8 天平。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

取铅标准储备溶液（3.8.3）1.0 mL于100 mL容量瓶中，加硝酸（3.5）至刻度。如此经多次稀释成每毫升含4.00 ng、8.00 ng、12.0 ng、16.0 ng、20.0 ng的铅标准系列溶液。

5.2 样品处理

5.2.1 湿式消解法

称取样品1.0 g ~ 2.0 g（精确到0.001 g），置于消解管中，同时做试剂空白。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。如样液浑浊，离心沉淀后可取上清液进行测定。

5.2.2 微波消解法

称取样品0.3 g ~ 1 g（精确到0.001 g），置于清洗好的聚四氟乙烯溶样杯内，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）2.0 mL ~ 3.0 mL，静止过夜，充分作用。然后再依次加入过氧化氢（3.3）1.0 mL ~ 2.0 mL，将溶样杯晃动几次，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。同时严格按照微波溶样系统操作手册进行操作。

把装有样品的溶样杯放进预先准备好的干净的高压密闭溶样罐中，拧上罐盖（注意：不要拧得过紧）。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，取出消解罐,在电热板上于140℃~160℃赶酸至近干。消解罐放冷后，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。

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 |

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。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（3.6）。于沸水浴中加热2 h。取出，放置 15min ~ 20min，用水定容至25 mL。

5.3 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为波长283.3 nm，狭缝0.2 nm ~ 1.0 nm，灯电流5 mA - 7 mA，干燥温度120℃，20 s；灰化温度800℃，持续15 s ~ 20 s，原子化温度：1100℃ ~ 1500℃，持续3 s ~ 5 s，背景校正为氘灯或塞曼效应。如样品溶液中铁含量超过铅含量100倍，不宜采用氘灯扣除背景法，应采用塞曼效应扣除背景法。

5.4 测定

5.4.1在“5.3仪器参考条件”下，取标准系列溶液（5.1）各20 μL，分别注入石墨炉，测得其吸光值，得到以标准系列浓度为横坐标，吸光值为纵坐标的标准曲线。

5.4.2 试样测定：分别吸取样液和试剂空白液各20 μL，注入石墨炉，测得其吸光值，代入标准现得到样液中铅含量。

5.4.3 基体改进剂的使用：对有干扰试样，则注入适量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液（3.7）（一般为5 μL）消除干扰。绘制铅标准曲线时也要加入与试样测定时等量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液。（对于基体改进剂的使用，实验人员也可根据具体情况选择，如硝酸钯等）

6 计算

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ω | = | （ρ1−ρ0）×V×1000 |  |
| m×1000×1000 |  |

式中：ω—样品中铅的质量分数，mg/kg；

ρ1—测试溶液中铅的质量浓度，ng/mL；

ρ0—空白溶液中铅的质量浓度，ng/mL；

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%。

第二法火焰原子吸收分光光度法

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铅的含量。

本方法适用于牙膏中总铅的测定。

2 方法提要

样品经处理，使铅以离子状态存在于溶液中，样品溶液中铅离子被原子化后，基态原子吸收来自铅空心阴极灯的共振线，其吸光度与样品中铅的含量成正比。在其他条件不变的情况下，根据测量被吸收后的谱线强度与标准系列溶液比较进行定量。

本方法对铅的检出限为0.15 mg/L，定量下限为0.5 mg/L；取样量为1 g定容至10 mL时，检出浓度为1.5 μg/kg，最低定量浓度为5 μg/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 辛醇。

3.7 盐酸羟铵溶液（120 g/L）：取盐酸羟铵12.0 g和氯化钠12.0 g溶于100 mL水中。

3.8铅标准溶液

3.8.1 铅单元素溶液标准物质[ρ（Pb）=1000 mg/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期内。

3.8.2 铅标准溶液Ⅰ：取铅标准储备溶液（3.8.1）10.0 mL置于100 mL容量瓶中，加硝酸溶液（3.4）2 mL，用水稀释至刻度。

3.8.3 铅标准溶液Ⅱ：取铅标准溶液Ⅰ（3.8.2）10.0 mL置于100 mL容量瓶中，加硝酸溶液（3.4）2 mL，用水稀释至刻度。

3.9 甲基异丁基酮（MIBK）。

3.10 盐酸溶液（7 mol/L）：取优级纯浓盐酸（ρ20＝1.19 g/mL）30mL，加水至50 mL。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 天平。

4.3 具塞比色管，10 mL、25 mL。

4.4 压力自控密闭微波溶样炉。

4.5离心机。

4.6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

取铅标准溶液Ⅱ（3.8.3）0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL，分别置于10 mL具塞比色管中，加水至刻度，得相应浓度为0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L的铅标准系列溶液。

5.2 样品处理

5.2.1 湿式消解法

称取样品1.0 g ~ 2.0 g（精确到0.001g），置于消解管中，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。如样液浑浊，离心沉淀后可取上清液进行测定。

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溶样杯内，同时做试剂空白。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）2.0 mL ~ 3.0 mL，静止过夜，充分作用。然后再依次加入过氧化氢（3.3）1.0 mL ~ 2.0 mL，将溶样杯晃动几次，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。同时严格按照微波溶样系统操作手册进行操作。

把装有样品的溶样杯放进预先准备好的干净的高压密闭溶样罐中，拧上罐盖（注意：不要拧得过紧）。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溶样杯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 |

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，加入盐酸羟胺溶液（3.7）0.510 mL，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。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（3.6）。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，分别测定铅标准系列、空白和样品溶液。如样品溶液中铁含量超过铅含量100倍，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 - 吸光度标准曲线，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（3.10）10 mL溶解残渣，转移至分液漏斗，用等量的MIBK（3.9）萃取二次，保留盐酸溶液。再用盐酸（3.10）5 mL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—样品中铅的质量分数，mg/kg；

ρ1—测试溶液中铅的质量浓度，mg/L；

ρ0—空白溶液中铅的质量浓度，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%。

牙膏中铅的测定

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铅元素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

2020年6月，国务院发布《化妆品监督管理条例》（以下称《条例》），规定牙膏参照有关普通化妆品的规定进行管理。现有化妆品安全技术规范未涵盖牙膏基质，急需补充完善，针对牙膏中铅的测定进行方法建立，与一般化妆品对比，牙膏主要特点是加入了摩擦剂，另外考虑含有中药成分牙膏，因此选择代表性样品：每种类型2-3批次，总计10批次左右，每种类型牙膏均需要考察方法的适用性。参照《化妆品安全技术规范》（2015）本方法采用前处理方法为湿式消解法、微波消解法、浸提法，仪器检测方法石墨炉原子吸收分光光度法、火焰原子吸收分光光度法两种测定方法。

# 二、起草过程

2023年9月，中国食品药品检定研究院承担了《牙膏中铅的测定》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铅元素测定的标准主要是推荐性国家标准，推荐性国家标准GB/T 8372-2017 牙膏及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。GB/T 8372主要对牙膏不同基质分类，采用萃取前处理方式，用火焰原子吸收法测定，同时规定了附录方法为牙膏简单溶解石墨炉进样法。GB/T 38789采用了微波消解等离子体质谱法测定牙膏中10种元素。《化妆品安全技术规范》（2015）未涵盖关于牙膏基质铅元素测定的方法。

同时，GB/T 8372-2017 测定牙膏中铅元素的处理方法较为复杂，火焰法测定灵敏度偏，非仲裁法石墨炉直接进样对不同基质牙膏样品溶解程度不同，从而影响结果的测定。GB/T38789采用了微波消解等离子体质谱法测定牙膏中10种元素，提供了1种消解，单独测定铅一种元素测定仪器昂贵，开机成本高。本方法针对牙膏中的不同基质考察三种通用消解方法，两种常见测定方法对牙膏中铅元素进行测定，旨在提供适当、便捷的前处理及测试方法，以补充《化妆品安全技术规范》（2015）对牙膏中铅元素测定的空缺，满足实际检测工作需求。

# 四、国际相关标准情况

# 英国标准BS EN ISO 11609-2017牙科学.牙膏.要求,试验方法和标志，采用酸萃取法,然后进行原子吸收光谱测定。受pH值影响大，操作重复难度大，国际标准采用参考（美国药典规定）、（英国药典规定）、（日本药典规定）等测量铅含量方法进行，未见针对牙膏中铅元素测定的方法。

# 五、实验室验证情况

本实验室内部验证，对《牙膏中铅的测定》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，《牙膏中铅的测定》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。