附件 4

牙膏中铅的检验方法

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 μg/L，定量下限为3 μg/L；取样量为1 g定容至10 mL时，检出浓度为0.01 mg/kg，最低定量浓度为0.03 mg/kg；取样量为0.5 g定容至10 mL时，检出浓度为0.02 mg/kg，最低定量浓度为0.06 mg/kg；取样量为1 g定容至25 mL时，检出浓度为0.025 mg/kg，最低定量浓度为0.075 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）1.0 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。置4℃冰箱内保存，30天有效。

3.8.3 铅标准溶液Ⅱ：取铅标准溶液Ⅰ（3.8.2）1.0 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。

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 微波消解仪及配件。

4.6 天平（精度0.001 g）。

4.7 离心机。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

取铅标准储备溶液Ⅱ（3.8.3）0 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL，分别置于10 mL具塞比色管中，加硝酸（3.5）至刻度，得相应浓度为0 ng/mL、4.00 ng/mL、8.00 ng/mL、12.0 ng/mL、16.0 ng/mL、20.0 ng/mL的铅标准系列溶液。

注：可根据仪器型号调整标准系列溶液范围。

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。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）2.0 mL~3.0 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。然后再加入过氧化氢（3.3）1.0 mL~2.0 mL，继续100ºC加热10 min取下，冷却。如溶液的体积不到3 mL则补充水至3 mL。将消解罐密封后放入微波消解系统。表1为一般牙膏样品消解时温度—时间的程序。

根据样品消解难易程度可在20 min ~ 60 min内消解完毕，取出冷却，开罐，将消解好的含样品的消解罐置于电热板上，于140ºC~160ºC赶酸至近干。消解罐放冷后，将样品移至10 mL具塞比色管中，用水洗涤消解罐2~3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（ºC） | 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调整硝酸、过氧化氢加入量以及微波消解程序。

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 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。

注：可根据仪器型号调整测量条件。

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* |  |
| *m*×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%。

注：消解定容后若溶液浑浊或有沉淀，可过滤后测定。

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0.06 mg/L，定量下限为0.2 mg/L；取样量为1 g定容至10 mL时，检出浓度为0.6 mg/kg，最低定量浓度为2 mg/kg；取样量为0.5 g定容至10 mL时，检出浓度为1 mg/kg，最低定量浓度为4 mg/kg；取样量为1 g定容至25 mL时，检出浓度为2 mg/kg，最低定量浓度为5 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 辛醇。

3.6 盐酸羟胺溶液（120 g/L）：取盐酸羟胺12.0 g和氯化钠12.0 g溶于100 mL水中。

3.7 铅标准溶液

3.7.1 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。

3.7.2 铅标准溶液：取铅标准储备溶液（3.7.1）1.0 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。置4℃冰箱内保存，30天有效。

3.8 甲基异丁基酮（MIBK）。

3.9 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（精度0.001g）。

4.3 具塞比色管，10 mL、25 mL。

4.4 微波消解仪及配件。

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（3.7.2）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，加硝酸溶液（3.4）0.2 mL，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。

注：可根据仪器型号调整标准系列溶液范围。

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）于清洗好的聚四氟乙烯消解罐内，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，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。然后再加入过氧化氢（3.3）1.0 mL~2.0 mL，继续100ºC加热10 min取下，冷却。如溶液的体积不到3 mL则补充水至3 mL。

将消解罐密封后放入微波消解系统。表1为一般牙膏样品消解时温度—时间的程序。根据样品消解难易程度可在20 min~60 min内消解完毕，取出冷却，开罐，在电热板上于140℃~160℃赶酸至近干。

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调整硝酸、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，用水洗涤消解罐2~3次，合并洗涤液，加入盐酸羟胺溶液（3.6）0.50 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（3.5）。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。

注：可根据仪器型号调整测量条件。

5.3.2 将标准、空白和样品溶液各转移5 mL至蒸发皿中，在水浴上蒸发至干。加入盐酸（3.9）10 mL溶解残渣，转移至分液漏斗，用等量的MIBK（3.8）萃取二次，保留盐酸溶液。再用盐酸（3.9）5 mL洗MIBK层，合并盐酸溶液，必要时赶酸，定容至5 mL。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%。

注：消解定容后若溶液浑浊或有沉淀，可过滤后测定。