附件 5

牙膏中汞的测定

Determination of Mercury in Toothpaste

第一法 氢化物原子荧光光度法

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汞的含量。

本方法适用于牙膏中总汞含量的测定。

2 方法提要

样品经消解处理后，汞被溶出。汞离子与硼氢化钾反应生成原子态汞，由载气（氩气）带入原子化器中，在特制汞空心阴极灯照射下，基态汞原子被激发至高能态，去活化回到基态后发射出特征波长的荧光，在一定浓度范围内，其强度与汞含量成正比，与标准系列溶液比较定量。

本方法对汞的检出限为0.1 μg/L；定量下限为0.3 μg/L。取样量为0.5 g时，检出浓度为0.002 μg/g，最低定量浓度为0.006 μg/g。

3 试剂和材料

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 盐酸（ρ20=1.19 g/mL），优级纯。

3.3 过氧化氢[ω（H2O2）=30 %]。

3.4 盐酸羟胺溶液：取盐酸羟胺12.0 g和氯化钠12.0 g溶于100 mL水中。

3.5 重铬酸钾溶液：称取重铬酸钾10 g，溶于100 mL水中。

3.6 重铬酸钾-硝酸溶液：取重铬酸钾溶液（3.5）5 mL，加入硝酸（3.1）50 mL，用水稀释至1 L。

3.7 辛醇。

3.8 汞标准溶液制备

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

3.8.2 汞标准溶液Ⅰ：取汞单元素溶液标准物质（3.8.1）1.0 mL置于100 mL容量瓶中，用重铬酸钾-硝酸溶液（3.6）稀释至刻度。可保存一个月。

3.8.3 汞标准溶液Ⅱ：取汞标准溶液（3.8.2）1.0 mL置于100 mL容量瓶中，用重铬酸钾-硝酸溶液（3.6）稀释至刻度。临用现配。

3.8.4 汞标准溶液Ⅲ：取汞标准溶液Ⅱ（3.8.3）10.0 mL置于100 mL容量瓶中，用重铬酸钾-硝酸溶液（3.6）稀释至刻度。

3.9 氢氧化钾溶液：称取氢氧化钾5 g溶于1 L水中。

3.10 硼氢化钾溶液：称取硼氢化钾（95 %）20 g溶于1 L氢氧化钾溶液（3.9）中。置冰箱内保存一周内有效。

3.11 盐酸[φ（HCl）=10 %]：取盐酸（3.2）10 mL，加水90 mL，混匀。

注：硼氢化钾溶液的配制浓度和配制方式可根据所使用的仪器型号要求进行优化。

4 仪器和设备

4.1 原子荧光光度计。

4.2 所用玻璃器皿均用稀硝酸浸泡过夜，冲洗干净。试管在烘箱105℃烘2 h备用。

4.3 天平。

4.4 具塞比色管，10 mL、25 mL、50 mL。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

取汞标准溶液Ⅲ（3.8.4）0 mL、0.50 mL、1.25 mL、2.50 mL、3.75 mL、5.00 mL置于25 mL具塞比色管中，加入盐酸（3.2）2.5 mL，用水稀释至刻度，得浓度为0 μg/L、0.20 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L、1.50 μg/L、2.00 μg/L的汞标准系列溶液。

5.2 样品处理

5.2.1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。随同试样做试剂空白。先加入硝酸（3.1）2.0 mL ~ 3.0 mL，充分作用。然后再加入过氧化氢（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100 ºC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。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溶样杯放入沸水浴或温度可调的100 ºC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，加入盐酸羟胺溶液（3.4）0.5 mL，用水定容至10 mL，备用。

5.2.2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（3.7）。于沸水浴中加热2 h。取出，加入盐酸羟胺溶液（3.4）1.0 mL，放置15 min ~ 20 min，用水定容至25 mL，备用。

5.3 仪器参考条件

光电倍增管负高压300 V，汞元素灯电流15 mA，原子化器温度300，高度8.0 mm；氩气流速：载气300 mL/min 、屏蔽气700 mL/min；测量方式：标准曲线法；读数方式：峰面积，读数延迟时间2 s，读数时间为12 s；测试样品进样量与硼氢化钾溶液（3.10）加液量（两者比例为1：1）可设定在0.5 mL ~ 0.8 mL之间。

注：可根据仪器型号优化测量条件。

5.4 测定

按“5.3”设定的仪器条件，输入相关的参数，包括样品稀释倍数和浓度单位。预热，待仪器稳定后，取适量消解定容样品（2 mL ~ 5 mL），用盐酸（3.2）稀释至10 mL，摇匀，编号后放入仪器进样架上，在同一条件下先测定标准系列溶液，后测定样品。

6 计算

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

式中：ω—样品中总汞的质量分数，mg/kg；

 ρ1—测试溶液中总汞的浓度，μg/L；

 ρ0—空白溶液中总汞的浓度，μg/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%。

第二法 汞分析仪法

1 范围

本方法规定了直接汞分析仪法测定牙膏中总汞的含量。

本方法适用于牙膏中总汞的测定。

2 方法提要

直接称取样品于样品舟中，经自动进样器导入干燥分解炉中，进行干燥、分解、热分解的产物进入催化管催化、汞蒸气进行金汞齐反应，随后高温解析，最后在254 nm 处以冷原子光谱法测得的荧光值与汞含量做标准曲线，以标准曲线法计算含量。

本方法对汞的检出限为0.1 ng，定量下限为0.3 ng；取样量为0.1 g 时，检出浓度为0.001 μg/g，最低定量浓度为0.003 μg/g。

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 重铬酸钾。

3.2 硝酸，优级纯。

3.3 饱和重铬酸钾溶液：称取200 g重铬酸钾（3.1）溶于 1 L 水中。用于吸收废气汞。或采用汞蒸气回收管（活性炭搜集管）吸收废气汞。

3.4 1%硝酸溶液：取10 mL硝酸（3.2）用水稀释至1 L。

3.5 汞标准溶液

3.5.1 汞单元素溶液标准物质[ρ（Hg）=1000 mg/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期范围内。

3.5.2 汞标准储备溶液：取汞标准溶液（3.5.1）1.0 mL置于100 mL容量瓶中，用1%硝酸溶液（3.4）稀释至刻度，混匀。

3.6 高纯氧气，纯度不低于99.95%。

4 仪器

4.1 直接汞分析仪。

4.2 天平。

4.3 样品舟包括镍舟和石英舟，使用前于650 ℃马弗炉中灼烧大约1小时，使本底荧光值降至0.0030以下。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

5.1.1 低浓度标准系列：由汞标准储备溶液（3.5.2）用1%硝酸（3.4）依次稀释成0、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0 ng/mL标准系列。

5.1.2 中浓度及高浓度标准系列：由汞标准储备溶液（3.5.2）用1%硝酸（3.4）依次稀释成0、50、100、150、200及250、500、750、1000、1500 ng/mL标准系列。

注：可根据仪器型号选择适宜的标准曲线范围和拟合方式。

5.2 仪器参考条件：

表 1 干燥及分解的时间与温度程序表

|  |  |
| --- | --- |
| 时间（s） | 温度（℃） |
| 10 | 200 |
| 60 | 200 |
| 90 | 650 |
| 90 | 650 |

最低测量温度250℃，吹扫时间60 s，汞齐化时间12 s，记录时间30 s，载气高纯氧气压力为0.4 Mpa。

注：可根据仪器型号优化测量条件。

5.3 测定

5.3.1 依次取低浓度标准系列（5.1.1）各100 μL于石英舟中进行测定，100 μL标准溶液中汞含量分别为0、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0 ng。以荧光值为纵坐标，汞含量为横坐标绘制低浓度标准曲线。依次取中浓度及高浓度标准系列（5.1.2）各100 μL于石英舟中进行测定，100 μL标准溶液中汞含量分别为0、5、10、15、20及25、50、75、100、150 ng。以荧光值为纵坐标，汞含量为横坐标绘制中浓度及高浓度标准曲线。

5.3.2 称取样品0.1 g（准确至0.0001 g）于事先处理好的样品舟（4.3）中，由自动进样器导入干燥分解炉中，按（5.2）仪器参考条件进行测定。测量时首选低浓度标准曲线，如果超出线性范围，再选择中浓度或高浓度标准曲线。

6 计算

测量结果由数据处理终端直接读取或通过以下公式计算

|  |  |
| --- | --- |
| x= | y-b |
| a |

式中：x——样品中汞的质量，ng；

y——测定的荧光值；

a——标准曲线的斜率；

b——标准曲线的截距。

|  |  |
| --- | --- |
| ω= | x × 10-6 |
| m × 10-3 |

式中：ω——样品中汞的质量分数，mg/kg；

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%。

牙膏中汞的测定

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汞的测定检测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

本方法修订时，遵循先进性、科学性、合理性和可操作性的原则。在保证先进性和科学性的基础上，尽量采用目前化妆品实验室普遍具有的分析仪器，以便于方法的推广、执行；同时，方法条理清晰，操作性强，选择准确、可行、便于实际操作的分析条件，保证了检测方法的可操作性和重现性。

二、起草过程

2023年9月，中国食品药品检定研究院承担了《牙膏中汞的测定》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

目前国内用于化妆品中汞的测定标准采用 《化妆品安全技术规范》中的第四章1.2方法。该法规定了氢化物原子荧光光度法、汞分析仪法等测定化妆品中汞含量的检测方法。2020年6月16日，国务院发布《化妆品监督管理条例》，规定牙膏参照有关普通化妆品的规定进行管理。然而现有化妆品安全技术规范未涵盖牙膏基质，亟需制定方法适用范围包含牙膏的检测方法。本方法针对汞物质的物理化学性质和牙膏样品的原料特性进行深入研究，旨在为牙膏中汞的测定提供准确的检测方法，以解决《化妆品安全技术规范》中原方法适用性的问题，满足行业实际检测工作需求，有力的支撑牙膏的科学监管。

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、与《规范》中原方法的对比情况

本方法相比《化妆品安全技术规范》中原方法，将方法适用范围扩展到了牙膏样品，同时删去原第三法 冷原子吸收法。第一法 氢化物原子荧光光度法中，删去了原方法样品处理“湿式回流消解法”、“湿式催化消解法”。根据检测仪器行业的发展情况，将方法中对于仪器相关参数设定、有关试剂配制等内容设置为了推荐性要求，可由方法使用者根据自身仪器配置情况合理修改。增加了分析结果表述中对于结果的修约和重复条件下两次独立测定结果偏差的要求。

六、实验室验证情况

本实验室内部验证，通过了第一法 氢化物原子荧光光度法：样品经微波消解法、浸提法处理后，采用原子荧光光度计测定的方法学实验；第二法 汞分析仪法：样品直接采用汞分析仪测定的方法学实验。包括对方法的线性、检出浓度、最低定量浓度、精密度、回收率、稳定性等指标进行了验证。实验结果均能满足《化妆品中禁用物质和限用物质检测方法验证技术规范》（国食药监许[2010]455号）的要求。

外部实验室验证，第一法通过了中国食品药品检定研究院、山东省食品药品检验研究院、湖南省药品检验研究院、北京海光仪器有限公司、北京普析通用仪器有限责任公司5家实验室验证。5家实验室分别对添加3个浓度水平汞的牙膏检测方法的线性、检出浓度、最低定量浓度、精密度、回收率等指标进行了验证。结果表明，该方法线性良好，相关系数均大于0.99。检出浓度、最低定量浓度、精密度等参数均能满足拟定方法的要求。回收率在88.8%~106%，RSD值均小于10%。

第二法通过了中国食品药品检定研究院、山东省食品药品检验研究院、湖南省药品检验研究院、北京海光仪器有限公司4家实验室验证。4家实验室分别对添加3个浓度水平汞的牙膏检测方法的线性、检出浓度、最低定量浓度、精密度、回收率等指标进行了验证。结果表明，该方法线性良好，相关系数均大于0.99。检出浓度、最低定量浓度、精密度等参数均能满足拟定方法的要求。回收率在82.7%~109%，RSD值均小于10%。

七、其他需说明的问题

（一）关于体例。

本检测方法的体例主要参照《化妆品安全技术规范》的理化检验方法的体例要求，并参考国家药品监督管理局2021年第28号文 《化妆品补充检验方法研究起草技术指南》的编写规则，便于化妆品检验领域相关检验人员的阅读和实际操作。

（二）关于检测方法的建立和验证

本方法规定了采用氢化物原子荧光光度法和汞分析仪法测定牙膏中的汞。通过对分析仪器的测试条件和前处理方法进行系统优化，建立了微波消解法、浸提法等样品处理方法。采用多种方法学验证关键技术点，对本方法进行了充分的验证，证明了方法准确、可靠，能满足实际样品的测试需求。