

[文章编号] 1000-1182(2006)05-0438-03

冷酸解离-氟离子电极法测定牙膏中总氟含量的评价

王晓灵, 程绰约, 葛瑶, 王勤
(北京大学口腔医院 预防科, 北京 100081)

[摘要] 目的 探讨冷酸解离-氟离子电极法测定含氟牙膏中总氟含量的可行性和可靠性。方法 选择市售无氟牙膏和含氟牙膏各4个品种, 采用2 mol/L高氯酸、室温、过夜的解离条件, 对无氟牙膏加入标准氟后测定总氟量, 对市售含氟牙膏进行总氟测定, 以确定此方法的可行性和可靠性。结果 牙膏中使用的氟化物与摩擦剂配伍不同对氟测定结果有影响。冷酸解离-氟离子电极法对于含钙类摩擦剂的无氟牙膏加入标准氟(单氟磷酸钠)后总氟的回收率为99.5%~100.5%, 对于市售单氟磷酸钠与钙类摩擦剂配伍的含氟牙膏总氟的测得率在94%以上, 此方法的相对标准偏差均小于1.54%。对于摩擦剂为二氧化硅的无氟牙膏加入标准氟(氟化钠)后总氟的回收率为83.4%, 对于市售氟化钠与二氧化硅配伍的含氟牙膏中总氟的测得率为89.7%。结论 采用冷酸解离-氟离子电极法测定单氟磷酸钠与钙类摩擦剂配伍的含氟牙膏中的总氟含量, 具有准确可靠、简便易行的优点。

[关键词] 冷酸解离-氟离子电极法; 含氟牙膏; 氟含量

[中图分类号] R780.1 [文献标识码] A

Evaluation of Acid Diffusion and Fluoride Selective Electrode to Measure the Total Fluoride in Toothpastes
WANG Xiao-ling, CHENG Chuo-yue, GE Yao, WANG Qin. (Dept. of Preventive Dentistry, Peking University School of Stomatology, Beijing 100081, China)

[Abstract] Objective To evaluate the reliability of a method of measuring the total fluoride in fluoride-containing toothpastes with acid diffusion and fluoride selective electrode. Methods Four brands of commercially available non-fluoride toothpastes and fluoride-containing toothpastes were sampled. Fluoride was extracted from the toothpastes in 2 mol/L HClO₄ at room temperature overnight and then subjected to the measurement with fluoride electrode. Results Fluoride recovery of the non-fluoride toothpastes containing calcium as abrasive by this method was 99.5%-100.5%, more than 94% of total fluoride was measured from the marketed fluoride toothpastes, and the variation coefficient of this method was less than 1.54%. While the abrasive was silicon, the fluoride recovery of the non-fluoride toothpastes was 83.4%, and 89.7% of total fluoride was measured from the marketed fluoride-containing toothpastes. Conclusion The amount of total fluoride in the calcium containing toothpaste can be detected simply and accurately measured by acid diffusion and fluoride selective electrode.

[Key words] acid diffusion and fluoride selective electrode; fluoride-containing toothpaste; total fluoride

含氟牙膏的防龋作用已被临床试验所证实^[1], 但牙膏中总氟的含量不得超过1 500 μg/g, 因此总氟浓度的准确测定对于生产厂家在生产过程中的质量控制、牙膏质量监控中心对市售含氟牙膏总氟含量的监控和测定具有重要意义。以往测定含氟牙膏中总氟含量的方法主要有气体扩散法^[2]、蒸馏比色法^[3]、气相色谱法^[4]等, 这些方法或操作比较烦琐, 不易掌握, 或仪器昂贵, 不易推广。离子选择性氟

电极法具有简便、易于推广的优点, 但要求牙膏中的结合氟要得到完全的解离。冷酸解离-氟离子电极法被广泛应用于口腔界牙菌斑中总体氟化物的测定, 并证明具有较高的测定准确度^[5], 但能否应用于含氟牙膏中总氟含量的测定, 尚未见相关报道。本研究对冷酸解离-氟离子电极法测定含氟牙膏中的总氟含量的可靠性进行评价。

1 材料和方法

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 氟化物标准贮备液: 国家标准物质研

[收稿日期] 2005-09-13; [修回日期] 2006-03-02

[作者简介] 王晓灵(1966-), 女, 河北人, 副研究员, 硕士

[通讯作者] 王晓灵, Tel: 010-62179977-2543

究中心生产的1 000 µg/mL的标准氟溶液。 氟标准应用液：取1 000 µg/mL标准氟溶液10.0 mL，放于100 mL容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。然后，将氟标准应用液分别用去离子水稀释成1.8 µg/mL、18 µg/mL和180 µg/mL 3种浓度的氟溶液。 总离子强度调节缓冲溶液：取氯化钠58 g、柠檬酸三钠12 g、冰乙酸57 mL，溶于800 mL去离子水中，加入6 mol/L氢氧化钠调节pH值在5.00-5.50之间，然后加水定容至1 000 mL。 2 mol/L高氯酸溶液的配制：取高氯酸原液82 mL，放于已盛有少量去离子水的500 mL容量瓶中，加水定容至刻度。

仪器：Orion 920A型pH-离子电位计、Orion 9609BN复合氟电极 (ATI Orion公司, 美国)，离心机 (北京医用离心机厂)，电磁力搅拌器 (上海司乐仪器厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 制作标准曲线 取1.8 µg/mL、18 µg/mL和180 µg/mL 3种浓度的氟溶液各5 mL，分别置于3个烧杯中，再各加入45 mL缓冲溶液，得到0.18 µg/mL、1.8 µg/mL和18 µg/mL 3种浓度的氟溶液，将电极分别插入3种浓度的氟溶液，以 µg/mL浓度的形式标定仪器。

1.2.2 牙膏样品分类 购买市售4种无氟牙膏，用于氟的回收率测定实验；购买另外4种含氟牙膏，用于总氟测得率测定实验。与牙膏生产厂家联系，询问并记录无氟牙膏所使用的摩擦剂、含氟牙膏中总氟浓度及氟化物与摩擦剂的配伍情况。

1.2.3 无氟牙膏中基础氟含量及加标氟回收率测定 4种无氟牙膏各称取2份样品，每份的重量均为1.0 g±0.10 g，分别放于100 mL带盖塑料瓶中，加少量去离子水，在电磁力搅拌器上搅拌成匀浆。其中一份加入1 500 µg F⁻ (使用含钙摩擦剂的牙膏加入单氟磷酸钠，使用含硅摩擦剂的牙膏加入氟化钠)，以做加标回收率实验；另一份不加标准氟溶液，以

测定无氟牙膏中基础氟含量。搅拌均匀，室温放置2 d。吸取2 mol/L的高氯酸溶液12.5 mL，放入上述牙膏浆中，混匀，加去离子水至50 g，室温下放置，过夜。取10 mL过夜后酸化液离心，取5 mL上清液加入45 mL缓冲溶液中，电磁力搅拌器上搅拌，放入氟电极直接测出氟浓度读数，乘以稀释倍数500倍，即为牙膏的实测氟浓度。每种牙膏平行测定6次，取平均值。计算无氟牙膏的基础氟含量和加标氟回收率，加标氟回收率 ϵ (实测氟浓度/1 500) \times 100%。

1.2.4 含氟牙膏总氟含量测定 称取已知总氟浓度 (厂家提供或标注)的4种含氟牙膏各1.0 g±0.10 g，分别放于100 mL带盖塑料瓶中，加少量去离子水，在电磁力搅拌器上搅拌成匀浆。吸取2 mol/L的高氯酸溶液12.5 mL，放入上述牙膏浆中，混匀，加去离子水至50 g。室温下放置，过夜。取10 mL过夜后酸化液离心，取5 mL上清液加入45 mL缓冲溶液中，电磁力搅拌器上搅拌，放入氟电极直接测出氟浓度读数，乘以稀释倍数500倍，即为牙膏的实测氟浓度。每种牙膏平行测定6次，取平均值。由测得结果与已知总氟浓度计算氟测得率，计算公式为：氟测得率 ϵ (实测氟含量/已知总氟浓度) \times 100%。

2 结果

2.1 无氟牙膏中基础氟含量及加标氟回收率测定

4种无氟牙膏的基础氟含量极低或为零，可忽略不计。在无氟牙膏中加入已知量氟后，测得的加标氟回收率结果见表1。从表1可见，单氟磷酸钠与钙类摩擦剂 (碳酸钙或磷酸氢钙)配伍的牙膏的加标氟回收率为99.5%~100.5%，相对标准偏差在1.21%~1.50%之间，并且钙类摩擦剂配伍中即使含有少量二氧化硅对回收率也无明显影响。而氟化钠与二氧化硅配伍的牙膏加标氟回收率为83.4%，相对标准偏差为1.32%。

表 1 无氟牙膏加入标准氟后回收率结果

Tab 1 The fluoride recovery from non-fluoride toothpastes

无氟牙膏编号	摩擦剂	加入的氟化物	实测氟浓度 (µg/g)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	加标氟回收率 (%)
1	碳酸钙	单氟磷酸钠	1 492.6	18.01	1.21	99.5
2	磷酸氢钙	单氟磷酸钠	1 507.9	20.73	1.38	100.5
3	碳酸钙+二氧化硅	单氟磷酸钠	1 505.4	22.59	1.50	100.4
4	二氧化硅	氟化钠	1 251.2	19.94	1.32	83.4

注 相对标准偏差 ϵ (标准偏差/实测平均值) \times 100%

2.2 含氟牙膏总氟含量测定

含氟牙膏总氟含量的测定结果见表2。从表2可见 所有单氟磷酸钠与钙类摩擦剂配伍的牙膏的氟

测得率都在94%以上，而氟化钠与二氧化硅配伍的牙膏的氟测得率为89.7%。

表 2 含氟牙膏总氟含量的测定结果

Tab 2 The fluoride measured from commercially available toothpastes

含氟牙膏编号	氟化物与摩擦剂	厂家提供氟浓度 $\mu\text{g/g}$	实测氟浓度 $\mu\text{g/g}$	标准偏差	相对标准偏差 (%)	测得率 (%)
1	单氟磷酸钠+碳酸钙	1 500	1 439	14.5	1.01	95.9
2	氟化钠+单氟磷酸钠+ 磷酸氢钙+二氧化硅	1 500	1 469	22.7	1.54	97.9
3	单氟磷酸钠+碳酸钙+ 二氧化硅	500	473	4.8	1.01	94.1
4	氟化钠+二氧化硅	1 100	987	7.8	0.79	89.7

3 讨论

探索一种能简便、准确地测定含氟牙膏中总氟含量的方法，不仅对安全用氟、生产质量监测具有重要意义，而且具有广泛的应用价值。

冷酸解离-氟离子电极法对于测定含钙类摩擦剂牙膏中的总氟含量具有准确可靠的特点。本文研究发现，该法对于单氟磷酸钠与钙类摩擦剂配伍的无氟牙膏的加标回收率为99.5%~100.5%，含氟牙膏的氟测得率为94.1%~97.9%，说明此方法的准确度较高。实测值与厂家标注值之间的差异可能主要是与产品中加入的氟含量的准确度有关。另外，本测定方法相对标准偏差都小于等于1.54%，说明此方法的精确度比较高。目前国内市场上含氟牙膏中氟化物与摩擦剂的配伍主要分为两类，一是单氟磷酸钠与钙类摩擦剂配伍，二是氟化钠与二氧化硅配伍，由于钙类摩擦剂的成本明显低于二氧化硅，含钙类牙膏的市场份额占具优势，因此，这一方法目前具有广泛的适用范围。

本实验结果表明，牙膏中的摩擦剂对总氟含量的测定结果有影响。本方法测定含二氧化硅牙膏中的总氟含量的准确度欠佳，加标氟回收率以及氟测得率较低。其原因是，在较强的酸性条件下，部分游离氟离子与氢离子结合形成氟氢酸，氟氢酸与二氧化硅反应形成氟硅酸，后者与钠离子结合形成不溶性氟硅酸钠^[6]，氟离子电极测不到这部分结合氟，而造成测得结果较低。张紫霞等^[7]研究显示以EDTA/THAM溶液为金属离子掩蔽剂的氟离子电极测定法能够准确测定含二氧化硅牙膏中的总氟含量，而对以钙类为主要摩擦剂的牙膏的总氟含量测定准确度

较低。因此，笔者认为本研究的测定方法是对含钙类摩擦剂牙膏中总氟含量的测定方法的弥补。对于生产、市场占有率越来越多的含钙类牙膏，本方法不仅准确可靠、简便易行，而且具有广泛的应用价值。

【参考文献】

- [1] Fejerskov O, Ekstrand J, Burt BA. Fluoride in dentistry[M]. 2nd ed. Copenhagen: Munksgaard, 1996 :328- 329.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB8372- 2001中华人民共和国国家标准 牙膏[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001. (General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB8372- 2001 National standard of China's toothpaste)[S]. Beijing :Standards Press of China, 2001.)
- [3] 王成龙, 李刚, 杜新丽. 含氟牙膏中氟离子测定方法的研究[J]. 实用口腔医学杂志, 1999, 16(1) :60. (WANG Cheng-long, LI Gang, DU Xin-li. Determination method of fluoride ion in fluoride toothpaste[J]. J Pract Stomatol, 1999, 16(1) :60.)
- [4] 高元海, 李翠波, 张文. 牙膏中氟化物的气相色谱测定方法研究[J]. 职业与健康, 2000, 16(1) :34- 35. (GAO Yuan-hai, LI Cui-bo, ZHANG Wen. Detection of fluoride in toothpaste with gasphase chromatography[J]. Occupation Health, 2000, 16(1) :34- 35.)
- [5] Ophaug RH, Jenkins GN, Singer L. Acid diffusion analysis of different forms of fluoride in human dental plaque[J]. Arch Oral Biol, 1987, 32(7) :459- 461.
- [6] 北京师范大学. 无机化学 下册[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1981 :558- 560. (Beijing Normal University. Inorganic chemistry[M]. 2nd ed. Beijing Higher Education Press, 1981 :558- 560.)
- [7] 张紫霞, 孟玉. 氟化钠药物牙膏中总氟含量测定方法的研究[J]. 日用化学品科学, 1999,(增刊) :189- 192. (ZHANG Zi-xia, MENG Yu. The study on testing method of the total fluoride in the toothpaste containing sodium fluoride[J]. Detergent Cosmetics, 1999,(Suppl) :189- 192.)

(本文编辑 李 彩)

本刊声明

本刊发表的论文中所表达的任何内容与观点，均属作者个人的见解与意见，并不反映和代表本刊的立场和观点。有关发表文章的任何问题，均由作者负责解释，请与作者直接联系，本刊不承担任何与之相关的责任。

《 华西口腔医学杂志》编辑部