

戴安（DIONEX）园地

离子色谱法检测牙膏中的阴离子

美国食品与药品管理局已经批准可以在牙膏中使用下列三种防腐剂：氟化亚锡、氟化钠和单氟磷酸钠（MFP）。它们都是通过氢氟酸的相关反应制备的，而氢氟酸是由硫酸和富含氟化钙的氟石反应获得。众所周知，氟化物可以防止牙齿被腐蚀，但是它又易于与牙膏中的其它成分反应生成不可溶的物质，从而影响了它的这种医疗功能的发挥。MFP在保存过程中能够水解生成氟化物和磷酸根离子。因此，氟化物和 MFP 的检测对于评估这些防蛀物质的品质和稳定性具有重要意义。

若干种技术已经被应用到检测护齿产品的氟化物、MFP和其它磷酸盐，包括气相色谱法、离子选择性电极法和比色法。这些技术要么是经过样品处理然后用 GC 分析，要么是经过酸解样品然后用比色仪或离子选择性电极检测氟化物，间接地分析 MFP 的含量。这些方法通常干扰大、重现性差，而且费时费力。IC 提供了一种简单便捷的方法，能够在一次分析中直接检测出氟化物和 MFP。

本文介绍了使用电解水生成淋洗液法和高容量的氢氧选择性离子交换柱——IonPac AS18来检测不同种类牙膏中的氟化物、MFP和其它活性阴离子成分。

1 仪器和试剂

ICS-2000淋洗液在线自动生成离子色谱系统是一个集成式离子色谱系统，它由以下各种部件组成：淋洗液发生器，柱加热器，脱气泵，ElGen EGC-KOH Cartridge CR-ATC（Dionex P/N 060477），AS-50自动进样器和 Chromelon 色谱工作站。

去离子水：一级纯，电阻率 18 M $\cdot$ cm 或更高。钠钾盐：分析纯或更好，用来制备阴离子标准。氟化物标准品：100mg $\cdot$ L⁻¹，100mg/L（Dionex P/N 037158）。氟化物标准品：1000mg $\cdot$ L⁻¹，100mg $\cdot$ L⁻¹，（Dionex P/N 037159）。硫酸盐标准品：1000mg $\cdot$ L⁻¹，100mg $\cdot$ L⁻¹，（Dionex P/N 037160）。MFP：95%，（Sigma Aldrich P/N 33, 444-3）磷酸二氢钾：99%，（Sigma Aldrich P/N 22, 130-9）。苯甲酸钠：99%，（Sigma Aldrich P/N 10, 916-9）。

2 实验条件

2.1 方法 A

柱：IonPac AS18分析柱，4 $\times$ 250 mm（Dionex P/N 060549），IonPac AG18保护柱，4 $\times$ 50 mm（Dionex P/N 060551）。淋洗液：22—30 mmol $\cdot$ L⁻¹ KOH，7—8 min，30—40 mmol $\cdot$ L⁻¹，12—13 min，40—60 mmol $\cdot$ L⁻¹，16—20 min 淋洗液发生：ICS-2000 CR-ATC，流速：1.0 mL $\cdot$ min⁻¹。温度：30 $^{\circ}$ C。进样量：25 μ L 检测器：抑制电导检测，ASRS ULTRA，4 mm（Dionex P/N 053947），自循环模式。电流 200 mA。系统压力：~2500 psi 运行时间：30 min（4 min 平衡时间）。

2.2 方法 B

柱：IonPac AS17分析柱，4 $\times$ 250 mm（Dionex P/N 055682），IonPac AG17保护柱，4 $\times$ 50 mm（Dionex P/N 055684）。淋洗液：3 mmol $\cdot$ L⁻¹ KOH，0—5 min，3—15 mmol $\cdot$ L⁻¹，5—14 min，15—40 mmol $\cdot$ L⁻¹，14—18 min 淋洗液发生：ICS-2000 CR-ATC 流速：1.5 mL $\cdot$ min⁻¹，温度：30 $^{\circ}$ C。进样量：25 μ L 检测器：抑制电导检测，ASRS ULTRA，4 mm（Dionex P/N 053947），自循环模式。电流 150 mA。系统压力：~2200 psi 运行时间：30 min（4 min 平衡时间）。

3 实验方法

对于需要被分析的物质，它们的 100mg $\cdot$ L⁻¹的标准溶液可以从 Dionex 或其它商业途径获得，也可以按表 1 来配制，用 1000 mL 的去离子水溶解。

将 100mg $\cdot$ L⁻¹的标准母液稀释成一系列浓度的溶液，制作标准曲线。本文中，标准品的浓度大小设定在六个不同级别，以包含不同的牙膏中待测物质的浓度。但是，由于单氟磷酸根中含有氟化物，需要制作氟化物单独的标准曲线。

将约 1g 的牙膏溶解在 100 mL 的去离子水中，漩涡仪振荡，0.45 μ m Supor（PES）膜过滤。

表 1 原始标准溶液的制备

阴离子	F ⁻	Cl ⁻	MFP	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	苯甲酸钠
化合物	NaF	NaCl	Na ₂ PO ₄ F	KH ₂ PO ₄	NaSO ₄	C ₆ H ₅ COONa
含量 /g	2.210	1.648	1.469	1.433	1.479	1.190

4 结果与讨论

氟化钠是牙膏中氟存在的主要形式。人们选择氟化物时通常考虑它与其它成分的兼容性。MFP是一些品牌的牙膏的氟的存在形式。MFP可以分解成氟化物和磷酸盐,而且这三种物质都可以被 IC 分析检测。另外,焦磷酸盐在一些牙膏中作为除垢的成分,糖精作为人工的甜味剂。AS18(方法 A)和 AS17(方法 B)都可以作为牙膏中的这些原初物质(如氟化物和 MFP)的理想分离柱,而这各有其优点。例如,AS18柱由于其大孔径的基质而具有较高的柱容量(285μeq/column),相比较而言,AS17容量较低(30μeq/column)。这种高容量使 AS18能够经受高离子强度的基体,而且其工作线性范围比 AS17更大。但是对于强保留的物质,如糖精,在 AS18柱上的分离时间特别长,而用低容量的 AS17则效果较好。在应用注解 71和 104中描述到,AS14柱适合于含两个或两个以上的磷酸基团的多磷酸盐(如三磷酸盐、三亚磷酸盐)的分离。

尽管 AS17和 AS18都能用于分析牙膏,但是本应用注解倾向于 AS18柱。图 1显示牙膏所含的典型离子标准品经 IonPac 18分离柱所得的色谱图,它们包括氟化物、氯化物、MFP、硫酸盐、苯甲酸钠和磷酸盐。

表 2给出的是这些物质的检测线性范围和线性相关系数。初级目标物氟化物和 MFP的线性相关系数分别是 0.9998和 0.9991。检测了三种牙膏中的活性成分(氟化物和 MFP)和非活性阴离子成分。

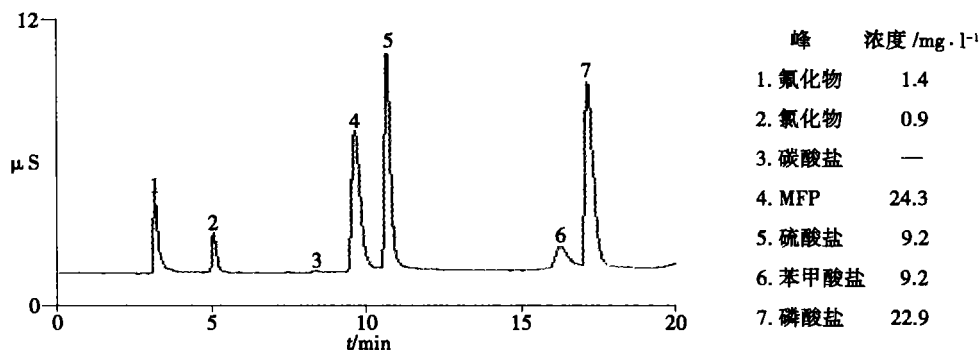


图 1 牙膏所含物质的标准品经 IonPac 18分离柱所得的色谱图

表 2 牙膏中阴离子的浓度范围和线性相关系数

阴离子	F ⁻	Cl ⁻	MEP	SO ₄ ²⁻	苯甲酸盐	PO ₄ ³⁻
浓度 /mg·l ⁻¹	0.25—25	0.10—10	1—100	0.50—50	0.25—25	1—100
r ²	0.9998	0.9999	0.9991	0.9998	0.9999	0.9997

两种牙膏(A和B)以MFP作为其氟化物的初级来源,而另一种牙膏(C)以氟化钠作为其活性成分。表 3给出了 10次重复进样获得的牙膏中待测成分的平均浓度。结果显示,牙膏 A和 B中含有较高浓度的 MFP,而 C中含有较多的氟化物,这与产品标签给出的一致。图 2分别图解了这种检测方法(方法 A)在牙膏 A、B和 C上的应用。尽管没有定量,但是在牙膏 C中检测到大量焦磷酸盐,说明它是具有除垢作用的牙膏。

表 4给出了通过对不同牙膏的重复分析获得的保留时间和峰面积的精确度。总而言之,保留时间的 RSD<0.2%,而峰面积的 RSD<0.9%。保留时间的高精确度显示了 ICS-2000提供的淋洗液的浓度的精确性。

表 3 牙膏中阴离子的浓度^{a)} (n= 10)

牙膏 ^{b)}	F ⁻ /%	Cl ⁻ /%	MFP /%	SO ₄ ²⁻ /%	苯甲酸盐 /%	PO ₄ ³⁻ /%
A	0.018	0.002	0.81	0.230	0.096	0.07
B	0.015	0.003	0.65	0.006	—	1.14
C	0.083	0.006	0.04	0.0280	—	0.92

a) 平均浓度是根据 10次重复进样计算而来。 b) 实验条件: 方法 A

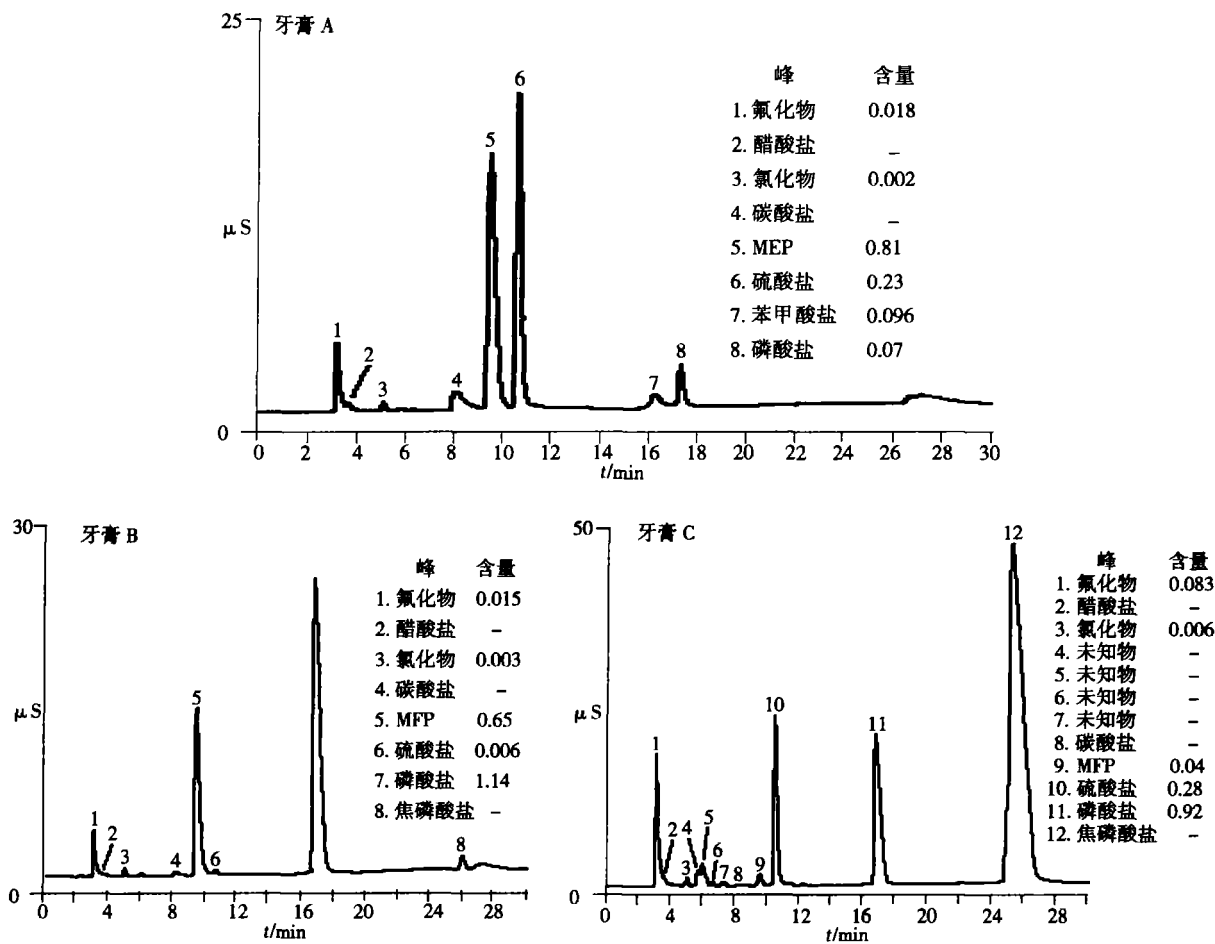


图 2 牙膏 A, B, C 经过 AS18 得到的阴离子色谱图

表 4 牙膏中阴离子的峰面积和保留时间

分析物	牙膏 A		牙膏 B		牙膏 C	
	保留时间 /min	峰面积 /%	保留时间 /min	峰面积 /%	保留时间 /min	峰面积 /%
氟化物	0.08	0.40	0.07	0.89	0.03	0.41
氯化物	0.13	0.79	0.12	0.72	0.05	0.78
MFP	0.14	0.26	0.08	0.19	0.09	0.76
硫酸盐	0.09	0.29	0.06	0.59	0.06	0.30
苯甲酸盐	0.12	0.87	—	—	—	—
磷酸盐	0.07	0.79	0.06	0.19	0.05	0.24

正如前文所提到 AS17 柱也可以用方法 B 来代替 AS18 柱。如图 3 所示，AS17 的选择能力能够分离糖精和焦磷酸。AS17 和 AS18 有同样的运行时间。

5 结论

带有淋洗液自动发生器得 IC 能够提供一种方便可靠的方法，可同时分析不同种类牙膏中的氟化物、MFP 和其它阴离子成分。检测结果与文献报道的结果具有可比性。淋洗液电解发生器提供给操作人员更多的便利，它可以快速增加淋洗液的浓度来洗脱强保留的组分，如多磷酸盐。另外，在线自动生成淋洗液比手工配置淋洗液明显改善了精确性。

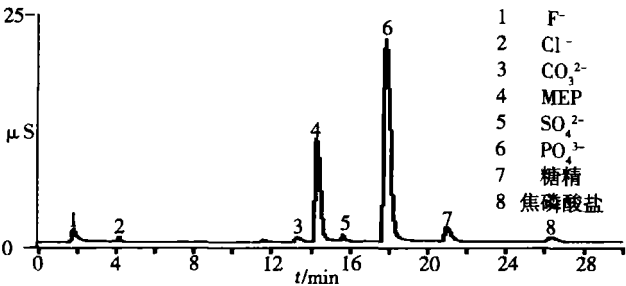


图 3 牙膏 B 经过 AS17 得到的阴离子色谱图