

引用本文: 何蔚, 赵铨光, 杨盛宇, 方珍文. 基于碱熔-离子色谱法的牙科防龋材料总氟量分析 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(3): 224-231.

Citation: HE Wei, ZHAO Cheng-guang, YANG Sheng-yu, FANG Zhen-wen. Analysis of Total Fluoride Content in Dental Caries Prevention Materials Based on Ion Chromatography after Alkali Fusion [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(3): 224-231.

文章编号: 1001-5493(2026)03-0224-08

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026030047

基于碱熔-离子色谱法的牙科防龋材料总氟量分析*

何蔚, 赵铨光, 杨盛宇, 方珍文**

(广西壮族自治区医疗器械检测中心, 南宁 530031)

摘要: 文章建立了碱熔-离子色谱法测定牙科防龋材料中总氟量, 考察了熔剂种类、碱用量、熔融温度和熔融时间对熔融效果的影响, 确定了最优碱熔的前处理条件: NaOH作为熔剂, 试样取用量为0.1 g, 碱用量为1.0 g, 熔融温度和时间分别为650 °C、30 min。用超纯水提取熔融后的试样, 经0.45 μm微孔滤膜过滤后通过已活化的预处理净化柱, 由阴离子分析柱进行分离, 以38 mmol/L KOH淋洗液进行等度洗脱, 外标法定量。结果表明, 在该前处理条件下, 可有效将氟化物转化为可溶性氟离子, 色谱条件下其他阴离子对氟离子峰无干扰, 峰形尖锐, 对称性良好, 与相邻峰的分离度满足要求; 氟离子的质量浓度在0.1~20 mg/L范围内与色谱峰面积呈良好线性关系, 相关系数为0.9999, 方法检出限为0.23 mg/kg; 3个浓度水平的加标样品重复实验6次, 相对标准偏差为1.2%~1.9%, 加标回收率为92.6%~109.5%; 方法用于分析5个防龋材料试样, 测定结果与衍生气相色谱法基本一致; 对15个不同剂型防龋材料试样进行总氟量和可溶出氟含量的测定, 结果满足实际工作中对牙科防龋材料总氟量进行高效分析的需求。

关键词: 牙科防龋材料, 氟含量, 碱熔, 离子色谱法

中图分类号: R780.1 **文献标志码:** A

1 前言

牙科防龋材料根据不同的作用机理可分为无机填料/再矿化型、胶原变性封堵型、薄膜封闭型等^[1], 其中含氟化物的无机填料/再矿化型防龋材料在临床及日常生活中使用最为普遍。从20世纪50年代开始, 氟化物防龋在公共卫生措施(如饮用水氟化、氟化食盐)及个人日常护理(如含氟牙膏)中得到了广泛的应用^[2-3]。其主要作用机理为通过氟离子参与牙釉质的去矿化和再矿化过程^[4]: 牙釉质去矿化后, 氟离子与构成牙釉质的羟基磷灰石反应, 生成氟磷灰石, 并可能形成少量氟化钙。这些物质可促进牙齿

再钙化, 同时沉积封堵牙本质小管, 减少液压传导, 起到脱敏及防龋的作用^[5]。然而, 氟化物在耐量和毒性范围之间仅有狭窄的安全窗口, 摄入量偏离人体所需的最适水平即会造成损伤。长期过量摄入氟化物, 会使氟在体内积累, 引起慢性氟中毒, 这是引发氟斑牙、氟骨病的主要因素^[6]。因此, 在应用氟化物防龋的过程中, 氟的摄入安全仍应加以重视。

YY/T 0823—2020《牙科学 氟化物防龋材料》^[7]中将氟化物为有效成分的牙科防龋材料按剂型分为水溶型和树脂型, 其中水溶型产品的总氟含量未有具体要求。目前市面上已取得医疗器械注册证的牙科防龋材料大多是膏体、

* 收稿日期: 2025-06-06

基金项目: 2024年药品安全科研项目(桂药监办函[2024]177号)。

作者简介: 何蔚(1992—), 硕士, 工程师。

**通信作者: 方珍文, E-mail: 570112285@qq.com。

凝胶、泡沫等水溶型产品, 尽管不同剂型的牙科防龋材料中氟化物含量、组成成分及使用方式不同, 但其有效氟含量均会随着存放时间的推移而下降。膏体类产品的组成成分与牙膏相似, 含有大量的摩擦剂, 传统的摩擦剂通常为钙盐, 它们能游离出少量的钙离子, 极易与氟离子结合生成氟化钙沉淀^[8]。凝胶类产品以酸性磷酸氟凝胶为主, 其pH值偏酸性, 可使部分氟离子转化为氢氟酸分子, 从而促进牙釉质吸收氟离子。这类产品为达到防龋效果, 使用过程中用量较大, 为降低意外吞咽导致急性中毒的风险, 加入钙离子、钾离子等唾液电解质, 以减少氟化凝胶刺激唾液分泌而带来的吞咽, 但电解质引入的金属离子易与氟化物反应生成不溶性氟化物沉淀。此外, 氟化物在产品中的稳定性与多种因素有关, 实际生产中, 需要考虑产品中金属离子与氟化物、其他有效脱敏成分的相容性问题, 以及体系的稳定性问题等, 配方更为复杂, 容易产生不溶性氟化物, 影响整体的功效。对牙科防龋材料中总氟量的研究, 有助于防龋材料配方的优化, 对提升产品质量、评价产品及原料的风险和功效具有重要作用。因此, 检测和控制水溶型牙科防龋材料中总氟量是十分必要的。

目前, 氟化物的检测方法主要有离子选择电极法^[9-10]、衍生气相色谱法^[11-12]、分光光度法^[13-14]和离子色谱法^[15]。氟离子选择电极对氟离子具有高度选择性, 检测范围宽, 线性响应好, 被广泛应用于水中氟离子含量的检测。然而, 该方法受pH和温度的影响较大, 例如: pH值过低时, 部分氟离子被质子化生成氢氟酸, 导致游离氟离子含量降低, 从而使检测结果偏低; pH值过高时, 氢氧根离子会干扰电极的响应特性, 不适合碱性样品的分析。同时, 牙科防龋材料中的铝离子、铁离子、钙离子等主要干扰离子含量较高, 影响试样中氟化物的准确定量。氟试剂分光光度法因取样量多、操作步骤繁琐、显色时间较长、干扰因素多等, 不适合进行大批量的样品分析^[16]。衍生气相色谱法利用三甲基氯硅烷(TMCS)水解后生成三甲基硅醇, 与氟化物反应生成气态三甲基氟硅烷(TMFS)^[17], 用带有正戊烷内标的甲苯吸收衍生出来的气体, 并用含盐分的水相在低温下进行有机相和无机相的分层, 取甲苯层进行检测。该方法灵敏度高, 可排除基体效应的干扰,

但由于衍生反应对衍生温度与时间要求严格, 对操作要求高且步骤繁琐, 气态TMFS容易溢出影响结果的准确性。离子色谱法具有选择性好、灵敏度高、线性范围宽、可同时测定多组分等优点, 广泛应用于阴离子含量的分析。

本文采用碱熔法对牙科防龋材料进行前处理, 将其中的氟化物转化为可溶性氟离子后, 通过离子色谱法检测, 建立了碱熔-离子色谱法测定牙科防龋材料中总氟量的方法。本方法旨在为产品生产研发、质量提升提供技术支持, 并为牙科防龋材料中总氟量测定方法的完善提供可靠、准确、有效的参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: Dionex ICS-600型离子色谱仪, 配备RFC-30淋洗液自动发生系统、Dionex ADRS-600型抑制器(4 mm)、电导检测器、AS-DV型自动进样器、Chromeleon7.2色谱工作站及On Guard H柱, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; MS204TS型电子天平, 梅特勒托利多科技(上海)有限公司; SX2-10-12NP型箱式电阻炉, 上海一恒科学仪器有限公司; Milli-Q型超纯水机, 美国密理博公司。

试剂: 水中氟离子标准溶液, 标准值1000 mg/L, 批号B2370120, 坛墨质检科技股份有限公司; 水中亚硝酸盐氮(以氮计)标准溶液, 标准值1000 mg/L, 批号B22070070, 坛墨质检科技股份有限公司, 4种阴离子混合标准溶液(氟离子、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子), 标准值1000 mg/L, 批号B22030277, 坛墨质检科技股份有限公司; 过氧化钠(Na_2O_2)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH), 均为优级纯; 实验用水为超纯水。

2.2 色谱条件

Dionex IonPac AS15型阴离子分析柱(250 mm×4 mm), Dionex IonPac AG15型保护柱(50 mm×4 mm); 柱温30℃; 38 mmol/L KOH等度淋洗; 抑制器电流114 mA; 流速1.2 mL/min; 定量环10 μL ; 分析时间15 min。

2.3 标准溶液配制

2.3.1 标准工作曲线的绘制

精密量取水中氟离子标准溶液10.0 mL于

100 mL容量瓶中并定容,得到100 mg/L的氟标准贮备液。取7只100 mL容量瓶,分别加入0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 mL氟标准贮备液,用超纯水稀释并定容,得到质量浓度为0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 mg/L的氟离子标准系列工作溶液。在2.2节色谱条件下,按照浓度从低到高顺序依次进样,绘制色谱峰面积(y , $\mu\text{S} \cdot \text{min}$)与质量浓度(x , mg/L)的标准曲线,计算线性回归方程。

2.3.2 混合标准溶液的配制

分别量取水中亚硝酸盐氮标准溶液1.0 mL、4种阴离子混合标准溶液10.0 mL,置于同一100 mL容量瓶中,加超纯水稀释并定容,得贮备液。从上述贮备液中量取10.0 mL于50 mL容量瓶中,用超纯水定容,制成每升分别含有氟离子20 mg、氯离子20 mg、硝酸根离子20 mg、硫酸根离子20 mg、亚硝酸根离子6.56 mg(由亚硝酸盐氮换算,换算系数为3.28)的混合标准溶液。

2.4 试样处理

2.4.1 总氟量测定

2.4.1.1 单因素实验设计 以总氟量为评价指标,分别考察熔剂种类、熔融温度、熔融时间及碱用量对结果的影响。其中,熔剂种类考察 Na_2O_2 、NaOH、KOH,固定熔融温度600 °C、熔融时间30 min、碱用量1.0 g;熔融温度考察范围为500~700 °C,固定NaOH用量1.0 g、熔融时间30 min;熔融时间考察范围为20~60 min,固定NaOH用量1.0 g、熔融温度600 °C;NaOH用量考察范围为0.5~2.0 g,固定熔融温度600 °C、熔融时间30 min。

2.4.1.2 响应面实验设计 在单因素实验基础上,采用Design-Expert软件,基于Box-Behnken设计原理,以熔融温度、熔融时间和碱用量为自变量,总氟量为响应值,设计三因素三水平响应面实验共17组,以确定最优前处理条件。

2.4.1.3 优化后的最终前处理步骤 称取试样0.1000 g(精确至0.0001 g)于50 mL镍坩锅中,加入NaOH 1.0 g均匀覆盖试样表面,加盖,放入箱式电阻炉中,匀速升温至650 °C并保持30 min。熔融结束后取出,待其冷却至室温后,使用热水仔细浸提熔块,清洗镍坩锅及其盖子,再将溶液小心转移至100 mL容量瓶中并定容。

静置15 min后取上清液经0.45 μm 微孔滤膜过滤,再取5 mL滤液缓慢推入已活化的On Guard H柱,上机测试。

2.4.2 可溶出氟含量测定

称取试样1.000 g(精确至0.0001 g)于50 mL离心管中,加入约40 mL超纯水,于振荡器上以2000 r/min的转速振荡1 h,取下置于离心机中,5000 r/min下离心10 min,取出后静置,小心吸取全部上清液转移至100 mL容量瓶中并定容,经0.45 μm 微孔滤膜过滤后上机测试。

2.5 空白实验

不加试样,按2.4节试样处理方法制备试剂空白溶液,并与试样一同上机测试。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理条件的优化

3.1.1 单因素优化实验

碱熔法作为分解试样的常用手段,具有熔点低、熔融速度快且熔块易溶解的优势,广泛应用于分解硅酸盐、磷酸盐、钙盐等试样。本实验采用碱熔法进行样品前处理,分别对熔剂种类、熔融温度、熔融时间和碱用量进行单因素优化实验。结果显示, Na_2O_2 反应剧烈,熔融过程中易迸溅造成试样损失,且对镍坩锅有一定的腐蚀,导致引入新的杂质;KOH熔融过程中会出现爬壁现象,即熔融时间过长时,KOH裹挟着样品沿着坩锅壁溢出,引入的大量钾离子可能会在离子色谱中产生干扰峰,影响阴离子的出峰。综合考虑,选择NaOH作为本实验的熔剂。在此基础上进一步考察熔融温度、熔融时间及碱用量对总氟量的影响,结果如图1所示。实验发现,熔融温度过高、时间过长、碱用量过大均会造成样品溢出,导致总氟量结果偏低,条件不足则会导致样品分解不完全。综合以上结果,确定单因素实验初步优选条件为:熔融温度600 °C、熔融时间40 min、碱用量1.0 g,为后续响应面优化提供基础。

3.1.2 响应面优化实验

17组实验方案的结果如表1所示。根据表1的数据样本,采用Design-Expert软件对实验结果进行方差分析以及二次多项式回归拟合,得到方程:

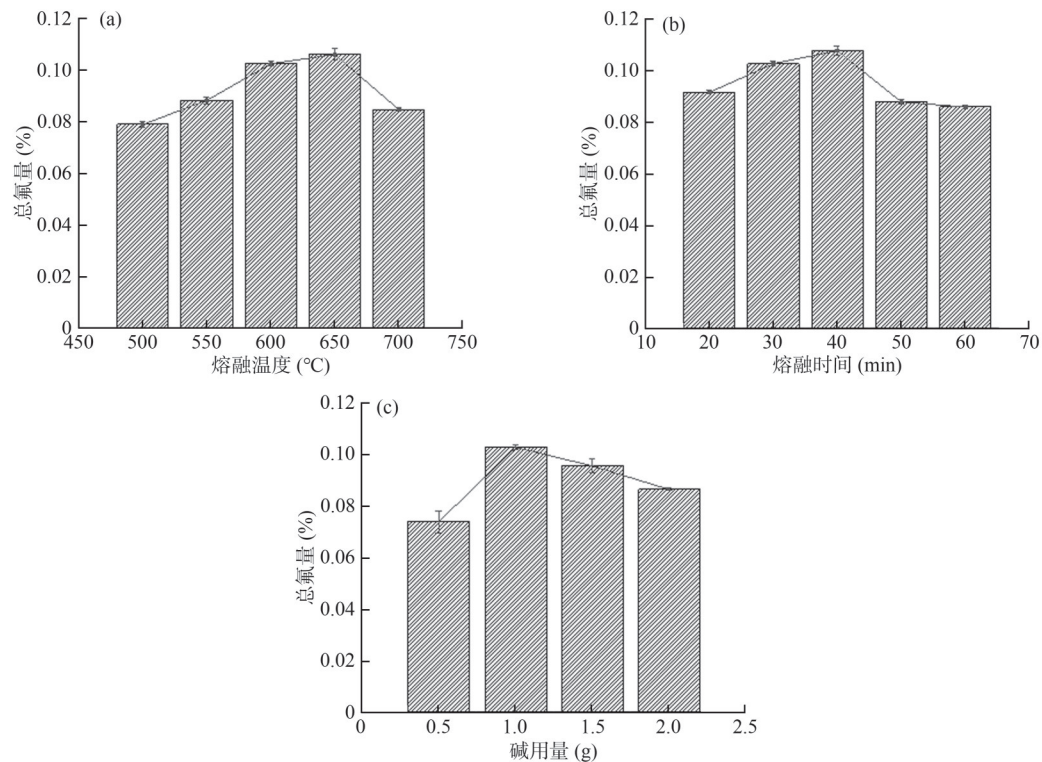


图1 样品前处理条件对总氟量的影响: (a) 熔融温度; (b) 熔融时间; (c) 碱用量。
Figure 1 Effect of sample pretreatment conditions on total fluorine content: (a) Fusion temperature; (b) Fusion time; (c) Amount of alkali.

表1 响应面实验方案与结果。

Table 1 Scheme and results of response surface experiment.

实验组	A-碱用量(g)	B-熔融温度(°C)	C-熔融时间(min)	总氟量(%)
1	1.0	600	30	0.102
2	1.0	600	30	0.103
3	1.0	650	20	0.091
4	0.5	650	30	0.083
5	1.5	550	30	0.088
6	1.0	650	40	0.100
7	1.5	600	20	0.089
8	0.5	600	40	0.079
9	1.0	600	30	0.102
10	1.0	600	30	0.103
11	1.0	600	30	0.103
12	1.0	550	20	0.083
13	1.0	550	40	0.089
14	1.5	650	30	0.098
15	0.5	600	20	0.068
16	1.5	600	40	0.091
17	0.5	550	30	0.068

$$Y=-0.799875+0.1699A+0.002359B+0.004205C-0.00005AB-0.00045AC+1.5\times10^{-6}BC-0.0547A^2-1.87\times10^{-6}B^2-0.000072C^2 \quad (1)$$

式中: Y 为氟离子含量; A 为碱用量; B 为熔融温度; C 为熔融时间。

由表2方差分析结果可知, 回归模型 P 值<0.0001, F 值为248.59, 表明此模型显著。模型失拟项的 P 值>0.05, 表明统计模型与实际实验数据之间的差异不显著, 回归模型拟合程度高。回归模型的 $R^2=0.9969$, $R^2_{Adj}=0.9929$, 变异系数为1.08%, 信噪比为46.778, 表明该模型具有较高的可靠性, 对总氟量的分析和预测具有现实意义。

利用 Design-Expert 软件绘制各因素交互效应3D响应曲面图, 如图2所示。碱用量和熔融温度交互的响应曲面如图2(a)所示, 其曲面陡峭程度最大, 说明碱用量和熔融温度的交互作用对总氟量的影响最显著。碱用量和熔融时间交互的响应曲面变化幅度次之, 见图2(b); 熔融温度和熔融时间响应曲面变化幅度较小, 见图2(c), 说明熔融温度和熔融时间之间的相互作用相对较弱。

表2 方差分析结果。

Table 2 Results of variance analysis of response surface experiment.						
方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	0.0021	9	0.0002	248.59	<0.0001	显著
A-碱用量	0.0006	1	0.0006	603.88	<0.0001	
B-熔融温度	0.0002	1	0.0002	252.84	<0.0001	
C-熔融时间	0.0001	1	0.0001	102.39	<0.0001	
AB	6.25×10^{-6}	1	6.25×10^{-6}	6.53	0.0378	
AC	0.0000	1	0.0000	21.16	0.0025	
BC	2.25×10^{-6}	1	2.25×10^{-6}	2.35	0.1691	
A ²	0.0008	1	0.0008	822.65	<0.0001	
B ²	0.0001	1	0.0001	96.14	<0.0001	
C ²	0.0002	1	0.0002	226.47	<0.0001	
残差	6.7×10^{-6}	7	9.571×10^{-6}			不显著
失拟项	5.5×10^{-6}	3	1.833×10^{-6}	6.11	0.0564	
净误差	1.2×10^{-6}	4	3.000×10^{-7}			
总离差	0.0021	16				

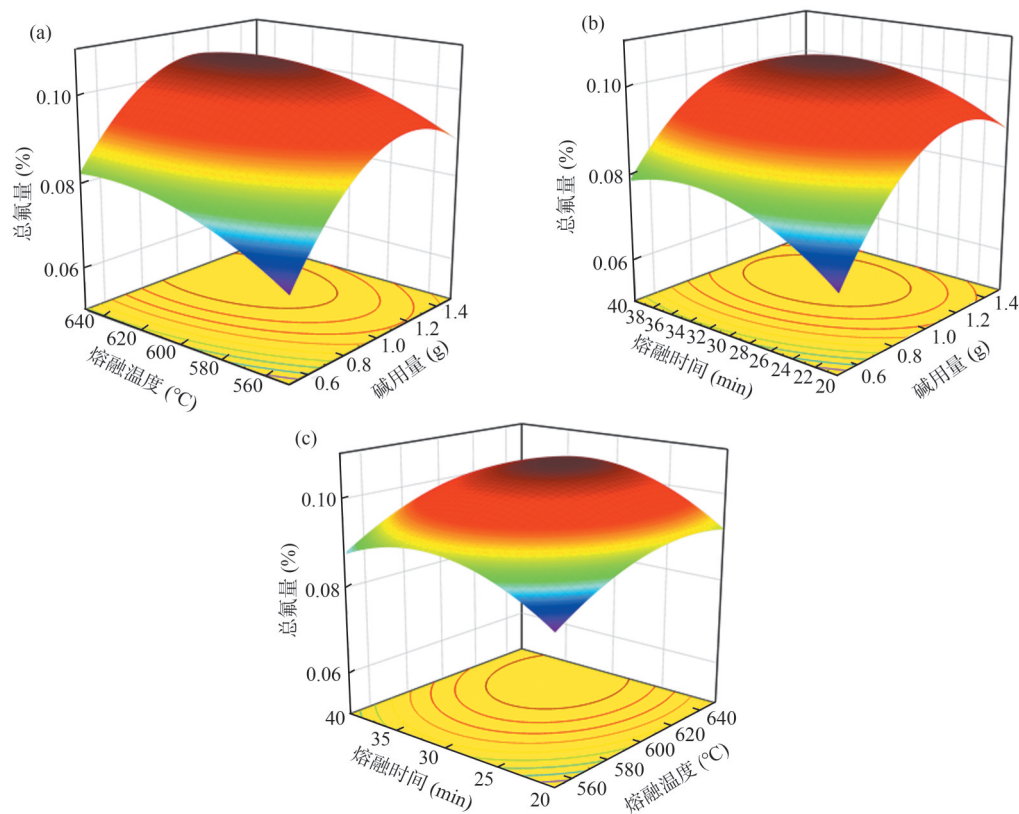


图2 样品前处理条件对总氟量影响的交互效应响应曲面图: (a) 熔融温度与碱用量; (b) 熔融时间与碱用量; (c) 熔融温度与熔融时间。

Figure 2 Response surface plots of the interaction effects of sample pretreatment conditions on total fluorine content: (a) Fusion temperature and alkali dosage; (b) Fusion time and alkali dosage; (c) Fusion temperature and fusion time.

Design-Expert 软件预测的最优熔融条件为碱用量 1.08 g、熔融温度 632 ℃、熔融时间 27 min，以此条件进行实验验证，最后确认碱用量 1.0 g、熔融温度 650 ℃、熔融时间 30 min 为本实验最优的样品前处理条件。验证实验得到的总氟量与预测值相吻合，表明该模型具有

较高的可靠性与实用价值。

3.2 专属性

牙科防龋材料试样经碱熔后, 得到的溶液中除了氟离子外还含有大量的氯离子、硫酸根离子等其他阴离子。按2.2节色谱条件 (分析时间25 min) 对2.3.2节混合标准溶液进行测定, 所得阴离子分离色谱图见图3。

由图3可见, 该色谱条件下其他阴离子对氟离子峰无干扰, 峰形尖锐, 对称性良好, 与相邻峰的

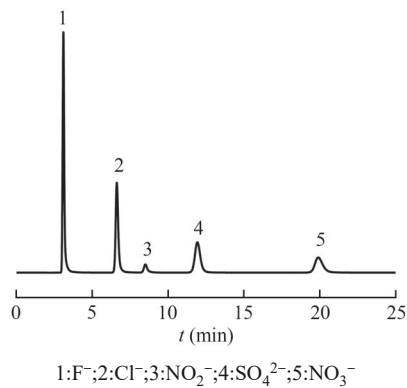


图3 混合标准溶液的色谱图。

Figure 3 Chromatogram of the mixed standard solution.

分离度满足要求。

3.3 线性及检出限

取氟离子标准系列工作溶液和试剂空白溶液, 在2.2节色谱条件下进样分析。以质量浓度 $c(\text{mg/L})$ 为横坐标, 峰面积 $A(\mu\text{S}\cdot\text{min})$ 为纵坐标, 得到线性回归方程为 $y=0.1579x-0.0059$, 相关系数为0.9999。结果表明, 在0.1~20 mg/L范围内, 氟离子质量浓度与色谱峰面积呈良好的线性关系。试剂空白溶液中未检出氟离子, 以信噪比为3:1时的相应浓度计算, 氟离子的检出限为0.23 mg/kg。

3.4 准确度和精密度实验

按2.4.1.3节试样制备步骤, 在碱熔过程中分别加入加标水平为500、2500和5000 mg/kg的试样进行加标回收实验, 每个浓度水平重复实验6次, 结果见表3。由表3可知, 该方法的加标回收率为92.6%~109.5%, 在低、中、高3个浓度水平下, 测定结果的相对标准偏差(RSD)均<2%。这充分证明该方法在试样前处理及测定过程中均展现出了良好的准确度和精密度。

表3 加标回收试验和精密度实验结果。

Table 3 Results of spiked recovery test and precision test.

编号	本底值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	氟离子质量浓度 (mg/kg)							回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6	均值		
加标1	1051	500	1562	1523	1594	1599	1565	1537	1563	94.4~109.5	1.9
加标2	1051	2500	3451	3475	3402	3367	3469	3383	3424	92.6~97.0	1.4
加标3	1051	5000	6206	6122	6259	6299	6261	6118	6211	101.3~105.0	1.2

3.5 比对实验

为验证本方法有效性, 参照GB 8372—2017《牙膏》^[18]中总氟量的测定方法, 用衍生气相色谱法对5份试样进行测定, 将测定结果与本方法进行对比, 结果见表4。

表4 比对实验结果。

Table 4 Compare experimental results.

样品	总氟量 (%)	
	本方法	衍生气相色谱法
TS1	0.059	0.055
TS2	0.112	0.099
TS3	0.072	0.068
TS4	0.060	0.059
TS5	0.109	0.108

结果表明, 本方法与衍生气相色谱法测定结果基本一致。同时, 本方法操作简单、效率高, 试剂安全环保且成本较低, 更凸显其优势。

3.6 样品中总氟和可溶出氟含量

本文对市售的15款不同剂型 (膏体、凝胶、泡沫) 的水溶型牙科防龋材料进行总氟和可溶出氟含量的测定, 样品编号为S1~S15。分别按2.4.1.3和2.4.2节对样品进行处理, 在2.2节色谱条件下进行测定, 测定结果见表5。样品经碱熔前处理的典型离子色谱图见图4。

结果表明, 牙科防龋材料中可溶出氟含量与总氟量存在明显差异, 其原因在于样品配方复杂, 在工艺生产和储存过程中容易产生不溶性氟化物, 且添加的氟化物会与其他成分发生

表5 样品中总氟和可溶出氟含量。

Table 5 The content of total fluorine and free fluorine in the sample.

样品	可溶出氟含量 (%)	总氟量 (%)
S1	0.013	0.061
S2	0.097	0.131
S3	0.035	0.076
S4	0.969	2.190
S5	0.020	0.024
S6	0.097	0.114
S7	0.916	1.220
S8	0.102	0.183
S9	0.060	0.081
S10	0.089	0.124
S11	0.128	0.194
S12	0.128	0.173
S13	0.106	0.172
S14	0.099	0.142
S15	0.054	0.108

相互作用，导致氟离子无法完全释放，从而使总氟量高于可溶出氟含量。因此，检测和控制水溶型牙科防龋材料的总氟量具有一定的现实意义，也证明碱熔-离子色谱法可适用于不同剂型的牙科防龋材料检测。

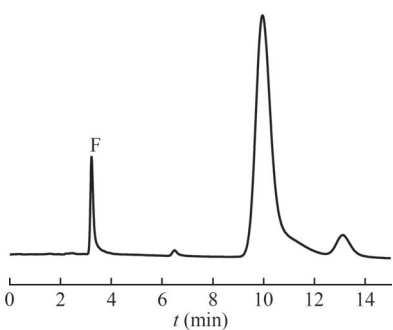


图4 牙科防龋材料经碱熔前处理的离子色谱图。

Figure 4 Ion chromatogram of dental caries prevention materials after alkaline melting pretreatment.

4 结 论

本文利用高温碱熔法对牙科防龋材料进行前处理，优化了熔融温度、熔融时间、碱用量等试验条件，建立了碱熔-离子色谱法测定牙科防龋材料中总氟量。该方法能有效将难溶氟化物转化为可溶性氟离子，结合离子色谱法的高选择性，克服了传统方法的局限，具有操作简单、选择性好、准确度高、环保、适合批量检测的特点，适用于不同剂型的牙科防龋材料中总氟量测定，为今后氟化物防龋材料相关标准制订提供技术支持，也为产品质量控制、防龋材料配方优化、氟化物稳定性和安全性评估提供了可靠的分析手段。

参考文献

1 沈阳市口腔医院, 中国科学院金属研究所, 沈阳恒源药业有限公司. 一种快速起效的可视化牙齿脱敏剂及其制备方法: CN117771271A [P]. 2024-03-29.

2 林岳, 刘晓庆, 陈润青, 等. 氟化物应用于早期龋防治的现状 [J]. 智慧健康, **2022**, 8(5): 26-28.

3 Carstairs C. Debating water fluoridation before Dr. Strangelove [J]. *American Journal of Public Health*, **2015**, 105(8): 1559-1569.

4 Gonzalez-Cabezas C, Fernandez C E. Recent advances in remineralization therapies for caries lesions [J]. *Advances in Dental Research*, **2018**, 29(1): 55-59.

5 高艳, 肖蕾, 雷发玲, 等. 含氟牙膏修复牙体硬组织的研究 [J]. 口腔护理用品工业, **2022**, 32(5): 18-23.

6 李薛燕, 黄文丽. 氟中毒机体损伤及其机制 [J]. 国外医学(医学地理分册), **2015**, 36(3): 186-189.

7 国家药品监督管理局. 牙科学 氟化物防龋材料: YY/T 0823—2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, **2020**.

8 李静, 陈张好, 周智明. 牙膏配方及原料中风险物质的研究综述 [J]. 广东化工, **2023**, 50(15): 107-109.

9 孙娟, 徐荣, 任兰, 等. 碱融浸取-离子选择电极法测定固体废物中的总氟 [J]. 化学分析计量, **2016**, 25(1): 50-53.

10 Mukendi M D, Mketo N. Water-based microwave-assisted digestion method for electrochemical and chromatographic determination of total fluoride ions in toothpaste samples [J]. *Applied Sciences*, **2023**, 13(24): 13315.

11 陈海泉, 颜治, 吴浩, 等. 衍生气相色谱法测定土壤中的氟化物 [J]. 中国土壤与肥料, **2020**(1): 232-236.

- 12 Kwon S M, Shin H S. Sensitive determination of fluoride in biological samples by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 2-(bromomethyl) naphthalene [J]. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 852(10): 162-167.
- 13 沙鸥, 马卫兴, 卢敏, 等. 分光光度法测定牙膏游离氟的含量 [J]. 日用化学工业, **2011**, 41(1): 76-78.
- 14 李孙程. 氟试剂分光光度法测定水质氟化物的影响因素探讨 [J]. 环境工程, **2023**, 41(1): 90-91.
- 15 毕建玲, 徐标, 孙鹏飞, 等. 密闭熔融-离子色谱法测定土壤中氟化物 [J]. 化学分析计量, **2022**, 31(6): 27-31.
- 16 向晓霞, 罗军, 刘汉林, 等. 离子选择电极法、离子色谱法和氟试剂分光光度法测定水中氟化物的比较 [J]. 环境卫生学杂志, **2020**, 10(1): 94-97.
- 17 张晨芳, 刘献锋, 李墨, 等. 碱熔-超声提取-离子色谱法测定土壤中总氟化物的含量 [J]. 理化检验-化学分册, **2023**, 59(1): 93-97.
- 18 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 牙膏: GB/T 8372—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, **2017**.

Analysis of Total Fluoride Content in Dental Caries Prevention Materials Based on Ion Chromatography after Alkali Fusion

HE Wei, ZHAO Cheng-guang, YANG Sheng-yu, FANG Zhen-wen*

(Guangxi Medical Device Testing Center, Nanning 530031, China)

Abstract A method for determining the total fluoride content in dental caries preventive materials by alkali fusion-ion chromatography was established. The effects of different fusion agents, amounts of alkali, fusion temperatures, and fusion times on the efficiency of the fusion process were systematically investigated. The fused samples were extracted with ultra-pure water, filtered through a 0.45 μm microporous membrane, and passed through an activated pre-treatment purification column. Separation was performed by an anion analysis column, and isocratic elution was conducted with a 38 mmol/L KOH eluent. Quantification was achieved by the external standard method. The results demonstrated that under these pretreatment conditions, fluoride could be effectively converted into soluble fluoride ions. The mass concentration of fluoride ions in the range of 0.1-20 mg/L exhibited a good linear relationship with the chromatographic peak area, with a correlation coefficient of 0.9999. The detection limit of the method was 0.23 mg/kg. The relative standard deviation (RSD) of the determination results of spiked samples at three concentration levels after six repeated tests ranged from 1.2% to 1.9%. The recovery efficiency of the spiked samples was between 92.6% and 109.5%. This method was applied to analyze five caries-preventive material samples, and the results were consistent with those obtained by derivatization gas chromatography. The total fluoride and free fluoride contents of 15 different formulations of caries-preventive materials were determined, and the results satisfied the requirements for efficient analysis of the total fluoride content of desensitizers in practical applications.

Keywords Dental caries prevention materials, Fluorine content, Alkali fusion, Ion chromatography

* Corresponding author: FANG Zhen-wen, E-mail: 570112285@qq.com.