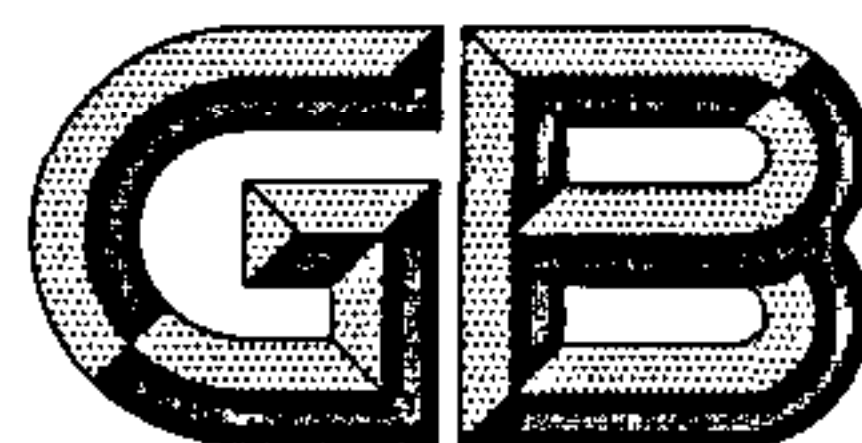


ICS 67.040
C 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.18—2003
代替 GB/T 5009.18—1996

食品中氟的测定

Determination of fluorine in foods

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 5009.18—1996《食品中氟的测定方法》。

本标准与 GB/T 5009.18—1996 相比主要修改如下：

- 修改了标准的中文名称,标准中文名称改为《食品中氟的测定》;
- 按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》对原标准的结构进行了修改。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准第一法、第三法由中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所、卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

第二法由四川省绵阳地区卫生防疫站负责起草。

本标准于 1985 年首次发布,于 1996 年第一次修订,本次为第二次修订。

食品中氟的测定

1 范围

本标准规定了粮食、蔬菜、水果、豆类及其制品、肉、鱼、蛋等食品中氟的测定方法。

本标准适用于食品中氟的测定。氟离子选择电极法不适用于脂肪含量高而又未经灰化的试样(如花生、肥肉等)。

本方法检出限:第一法为 0.10 mg/kg,第二法为 1.25 mg/kg。

第一法 扩散-氟试剂比色法

2 原理

食品中氟化物在扩散盒内与酸作用,产生氟化氢气体,经扩散被氢氧化钠吸收。氟离子与镉(Ⅲ)、氟试剂(茜素氨羧络合剂)在适宜 pH 下生成蓝色三元络合物,颜色随氟离子浓度的增大而加深,用或不用含胺类有机溶剂提取,与标准系列比较定量。

3 试剂

本方法所用水均为不含氟的去离子水,试剂为分析纯,全部试剂贮于聚乙烯塑料瓶中。

- 3.1 丙酮。
- 3.2 硫酸银-硫酸溶液(20 g/L):称取 2 g 硫酸银,溶于 100 mL 硫酸(3+1)中。
- 3.3 氢氧化钠-无水乙醇溶液(40 g/L):取 4 g 氢氧化钠,溶于无水乙醇并稀释至 100 mL。
- 3.4 乙酸溶液(1 mol/L):取 3 mL 冰乙酸,加水稀释至 50 mL。
- 3.5 茜素氨羧络合剂溶液:称取 0.19 g 茜素氨羧络合剂,加少量水及氢氧化钠溶液(40 g/L)使其溶解,加 0.125 g 乙酸钠,用乙酸溶液(3.4)调节 pH 为 5.0 (红色),加水稀释至 500 mL,置冰箱内保存。
- 3.6 乙酸钠溶液(250 g/L)。
- 3.7 硝酸镉溶液:称取 0.22 g 硝酸镉,用少量乙酸溶液(3.4)溶解,加水至约 450 mL,用乙酸钠溶液(250 g/L)调节 pH 为 5.0,再加水稀释至 500 mL,置冰箱内保存。
- 3.8 缓冲液(pH4.7):称取 30 g 无水乙酸钠,溶于 400 mL 水中,加 22 mL 冰乙酸,再缓缓加冰乙酸调节 pH 为 4.7,然后加水稀释至 500 mL。
- 3.9 二乙基苯胺-异戊醇溶液(5+100):量取 25 mL 二乙基苯胺,溶于 500 mL 异戊醇中。
- 3.10 硝酸镁溶液(100 g/L)。
- 3.11 氢氧化钠溶液(40 g/L):称取 4 g 氢氧化钠,溶于水并稀释至 100 mL。
- 3.12 氟标准溶液:准确称取 0.221 0 g 经 95℃~105℃ 干燥 4 h 冷的氟化钠,溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀。置冰箱中保存。此溶液每毫升相当于 1.0 mg 氟。
- 3.13 氟标准使用液:吸取 1.0 mL 氟标准溶液,置于 200 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀。此溶液每毫升相当于 5.0 μg 氟。
- 3.14 圆滤纸片:把滤纸剪成 ϕ 4.5 cm,浸于氢氧化钠(40 g/L)-无水乙醇溶液,于 100℃ 烘干、备用。

4 仪器

- 4.1 塑料扩散盒:内径 4.5 cm,深 2 cm,盖内壁顶部光滑,并带有凸起的圈(盛放氢氧化钠吸收液用),盖紧后不漏气。其他类型塑料盒亦可使用。

- 4.2 恒温箱:55℃±1℃。
- 4.3 可见分光光度计。
- 4.4 酸度计。
- 4.5 马弗炉。

5 分析步骤

5.1 扩散单色法

5.1.1 试样处理

5.1.1.1 谷类试样:稻谷去壳,其他粮食除去可见杂质,取有代表性试样 50 g~100 g,粉碎,过40目筛。

5.1.1.2 蔬菜、水果:取可食部分,洗净、晾干、切碎、混匀,称取 100 g~200 g 试样,80℃鼓风干燥,粉碎,过40目筛。结果以鲜重表示,同时要测水分。

5.1.1.3 特殊试样(含脂肪高、不易粉碎过筛的试样,如花生、肥肉、含糖分高的果实等):称取研碎的试样 1.00 g~2.00 g 于坩埚(镍、银、瓷等)内,加 4 mL 硝酸镁溶液(100 g/L),加氢氧化钠溶液(100 g/L)使呈碱性,混匀后浸泡 0.5 h,将试样中的氟固定,然后在水浴上挥干,再加热炭化至不冒烟,再于 600℃马弗炉内灰化 6 h,待灰化完全,取出放冷,取灰分进行扩散。

5.1.2 测定

5.1.2.1 取塑料盒若干个,分别于盒盖中央加 0.2 mL 氢氧化钠-无水乙醇溶液(40 g/L),在圈内均匀涂布,于 55℃±1℃恒温箱中烘干,形成一层薄膜,取出备用。或把滤纸片(3.14)贴于盒内。

5.1.2.2 称取 1.00 g~2.00 g 处理后的试样于塑料盒内,加 4 mL 水,使试样均匀分布,不能结块。加 4 mL 硫酸银-硫酸溶液(20 g/L),立即盖紧,轻轻摇匀。如试样经灰化处理,则先将灰分全部移入塑料盒内,用 4 mL 水分数次将坩埚洗净,洗液均倒入塑料盒内,并使灰分均匀分散,如坩埚还未完全洗净,可加 4 mL 硫酸银-硫酸溶液(20 g/L)于坩埚内继续洗涤,将洗液倒入塑料盒内,立即盖紧,轻轻摇匀,置 55℃±1℃恒温箱内保温 20 h。

5.1.2.3 分别于塑料盒内加 0、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6 mL 氟标准使用液(相当 0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 μg 氟)。补加水至 4 mL,各加(20 g/L)硫酸银-硫酸溶液 4 mL,立即盖紧,轻轻摇匀(切勿将酸溅在盖上),置恒温箱内保温 20 h。

5.1.2.4 将盒取出,取下盒盖,分别用 20 mL 水,少量多次地将盒盖内氢氧化钠薄膜溶解,用滴管小心完全地移入 100 mL 分液漏斗中。

5.1.2.5 分别于分液漏斗中加 3 mL 茜素氨羧络合剂溶液,3.0 mL 缓冲液,8.0 mL 丙酮,3.0 mL 硝酸镧溶液,13.0 mL 水,混匀,放置 10 min,各加入 10.0 mL 二乙基苯胺-异戊醇(5+100)溶液,振摇 2 min,待分层后,弃去水层,分出有机层,并用滤纸过滤于 10 mL 带塞比色管中。

5.1.2.6 用 1 cm 比色杯于 580 nm 波长处以标准零管调节零点,测吸光值绘制标准曲线,试样吸光值与曲线比较求得含量。

5.1.3 结果计算

试样中氟的含量按式(1)进行计算。

$$X = \frac{A \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X —— 试样中氟的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A —— 测定用试样中氟的质量,单位为微克(μg);

m —— 试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

5.1.4 精密度

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10%。

5.2 扩散复色法

5.2.1 试样处理

同5.1.1。

5.2.2 测定

5.2.2.1 同5.1.2.1。

5.2.2.2 同5.1.2.2。

5.2.2.3 同5.1.2.3。

5.2.2.4 将盒取出,取下盒盖,分别用10 mL水分次将盒盖内的氢氧化钠薄膜溶解,用滴管小心完全地移入25 mL带塞比色管中。

5.2.2.5 分别于带塞比色管中加2.0 mL茜素氨羧络合剂溶液、3.0 mL缓冲液、6.0 mL丙酮、2.0 mL硝酸镧溶液,再加水至刻度,混匀,放置20 min,以3 cm比色杯(参考波长580 nm)用零管调节零点,测各管吸光度,绘制标准曲线比较。

5.2.3 结果计算

同5.1.3。

5.1.4 精密度

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10%。

第二法 灰化蒸馏——氟试剂比色法

6 原理

试样经硝酸镁固定氟,经高温灰化后,在酸性条件下,蒸馏分离氟,蒸出的氟被氢氧化钠溶液吸收,氟与氟试剂、硝酸镧作用,生成蓝色三元络合物,与标准比较定量。

7 试剂

本方法所用水均为不含氟的去离子水,试剂为分析纯,全部试剂贮于聚乙烯塑料瓶中。

7.1 丙酮。

7.2 盐酸(1+11):取10 mL盐酸,加水稀释至120 mL。

7.3 乙酸钠溶液(250 g/L)。

7.4 乙酸溶液:同3.4。

7.5 茜素氨羧合剂溶液:同3.5。

7.6 硝酸镁溶液(100 g/L)。

7.7 硝酸镧溶液:同3.7。

7.8 缓冲液(pH4.7):同3.8。

7.9 氢氧化钠溶液(100 g/L)。

7.10 酚酞-乙醇指示液(10 g/L)。

7.11 硫酸(2+1)。

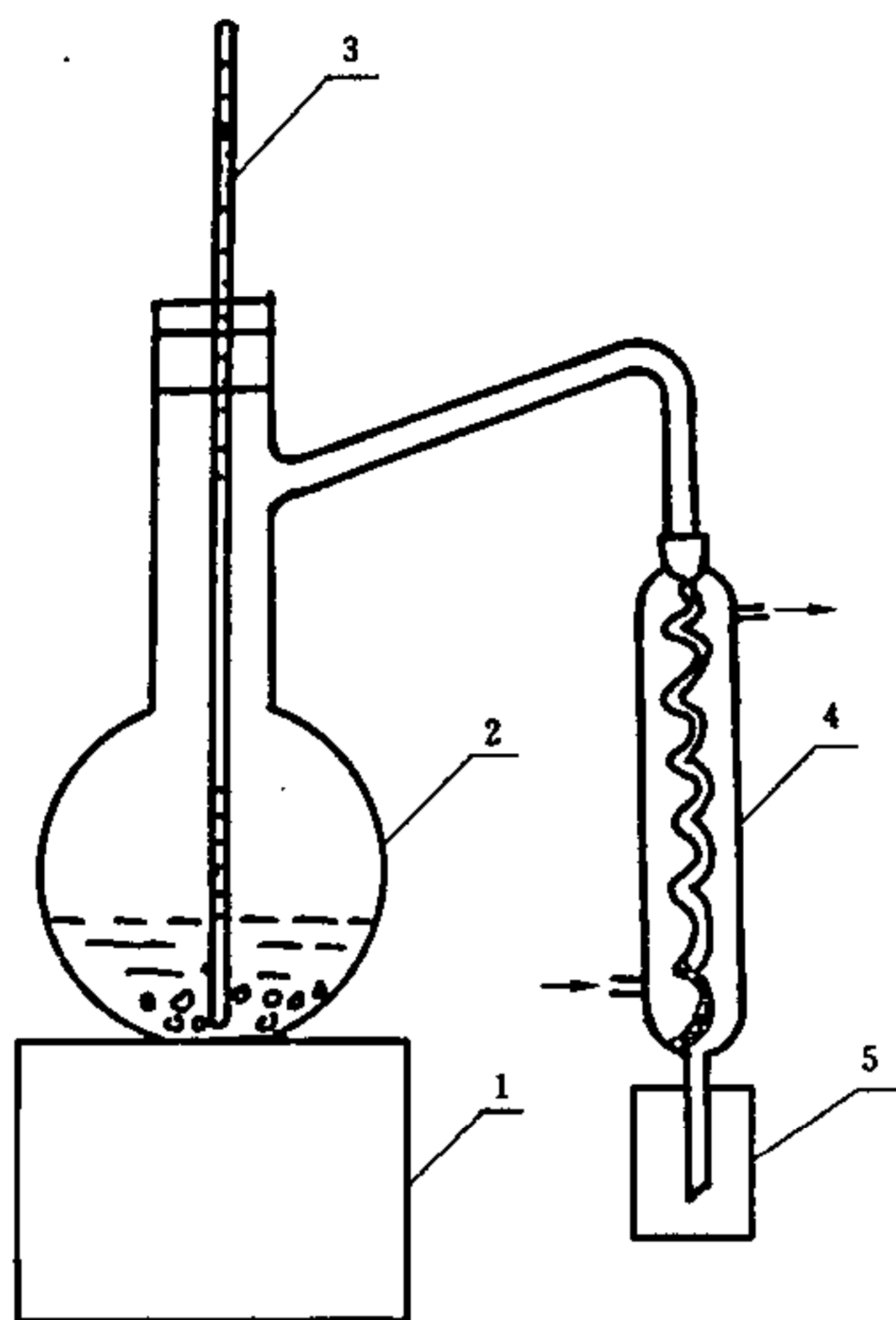
7.12 氢氧化钠溶液(40 g/L):同3.11。

7.13 氟标准使用液:同3.13。

8 仪器

8.1 电热恒温水浴锅。

- 8.2 电炉:800 W。
- 8.3 酸度计。
- 8.4 马弗炉。
- 8.5 蒸馏装置:见图 1。



- 1——电炉;
- 2——蒸馏瓶;
- 3——温度计;
- 4——冷凝管;
- 5——小烧杯。

图 1 蒸馏装置图

- 8.6 可见分光光度计。

9 分析步骤

9.1 试样处理

- 9.1.1 粮食:同 5.1.1.1。
- 9.1.2 蔬菜:同 5.1.1.2。
- 9.1.3 鱼、肉类:取鲜肉绞碎,混合。鱼应先去骨,再捣碎混匀。
- 9.1.4 蛋类:去壳,将蛋白、蛋黄打匀。
- 9.1.5 豆制品:将试样捣碎、混匀。

9.2 灰化

称取混匀试样 5.00 g(以鲜重计),于 30 mL 坩埚内,加 5.0 mL 硝酸镁溶液(100 g/L)和 0.5 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L),使呈碱性,混匀后浸泡 0.5 h,置水浴上蒸干,再低温炭化,至完全不冒烟为止。移入马弗炉中,600℃灰化 6 h,取出,放冷。

9.3 蒸馏

- 9.3.1 于坩埚中加 10 mL 水,将数滴硫酸(2+1)慢慢加入坩埚中,防止溶液飞溅,中和至不产生气泡

为止。将此液移入 500 mL 蒸馏瓶中,用 20 mL 水分数次洗涤坩埚,并入蒸馏瓶中。

9.3.2 于蒸馏瓶中加入 60 mL 硫酸(2+1),数粒无氟小玻璃珠,连接蒸馏装置,加热蒸馏。馏出液用事先盛有 5 mL 水、7 滴~20 滴氢氧化钠溶液(100 g/L)和 1 滴酚酞指示液的 50 mL 烧杯吸收,当蒸馏瓶内溶液温度上升至 190℃时停止蒸馏(整个蒸馏时间约 15 min~20 min)。

9.3.3 取下冷凝管,用滴管加水洗涤冷凝管 3 次~4 次,洗液合并于烧杯中。再将烧杯中的吸收液移入 50 mL 容量瓶中,并用少量水洗涤烧杯 2 次~3 次,合并于容量瓶中。用盐酸(1+11)中和至红色刚好消失。用水稀释至刻度,混匀。

9.3.4 分别吸取 0、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 mL 氟标准使用液置于蒸馏瓶中,补加水至 30 mL,以下按 9.3.2 和 9.3.3 操作。此蒸馏标准液每 10 mL 分别相当于 0、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 μg 氟。

9.4 测定

9.4.1 分别吸取标准系列蒸馏液和试样蒸馏液各 10.0 mL 于 25 mL 带塞比色管中。

9.4.2 同 5.2.2.5 操作。

9.4.3 结果计算:试样中氟的含量按式(2)进行计算。

$$X = \frac{A \times V_2 \times 1\,000}{V_1 \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X——试样中氟的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A——测定用样液中氟的质量,单位为微克(μg);

V₁——比色时吸取蒸馏液体积,单位为毫升(mL);

V₂——蒸馏液总体积,单位为毫升(mL);

m——试样质量,单位为克(g)。

结果的表述:同 5.1.3。

9.4.4 精密度:同 5.1.4。

第三法 氟离子选择电极法

10 原理

氟离子选择电极的氟化镧单晶膜对氟离子产生选择性的对数响应,氟电极和饱和甘汞电极在被测试液中,电位差可随溶液中氟离子活度的变化而改变,电位变化规律符合能斯特(Nernst)方程式,见式(3)。

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \lg C_{F^-} \dots\dots\dots(3)$$

E 与 lgC_{F⁻} 成线性关系。2.303 RT/F 为该直线的斜率(25℃时为 59.16)。

与氟离子形成络合物的铁、铝等离子干扰测定,其他常见离子无影响。测量溶液的酸度为 pH5~6,用总离子强度缓冲剂,消除干扰离子及酸度的影响。

11 试剂

本方法所用水均为不含氟的去离子水,试剂为分析纯,全部试剂贮于聚乙烯塑料瓶中。

11.1 乙酸钠溶液(3 mol/L):称取 204 g 乙酸钠(CH₃COONa·3H₂O),溶于 300 mL 水中,加乙酸(1 mol/L)调节 pH 至 7.0,加水稀释至 500 mL。

11.2 柠檬酸钠溶液(0.75 mol/L):称取 110 g 柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)溶于 300 mL 水中,加 14 mL 高氯酸,再加水稀释至 500 mL。

11.3 总离子强度缓冲剂:乙酸钠溶液(3 mol/L)与柠檬酸钠溶液(0.75 mol/L)等量混合,临用时现

配制。

11.4 盐酸(1+11):同 7.2。

11.5 氟标准溶液:同 3.12。

11.6 氟标准使用液:吸取 10.0 mL 氟标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。如此反复稀释至此溶液每毫升相当于 1.0 μg 氟。

12 仪器

12.1 氟电极。

12.2 酸度计:±0.01pH(或离子计)。

12.3 磁力搅拌器。

12.4 甘汞电极。

13 分析步骤

13.1 称取 1.00 g 粉碎过 40 目筛的试样,置于 50 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(1+11),密闭浸泡提取 1 h(不时轻轻摇动),应尽量避免试样粘于瓶壁上。提取后加 25 mL 总离子强度缓冲剂,加水至刻度,混匀,备用。

13.2 吸取 0、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 氟标准使用液(相当 0、1.0、2.0、5.0、10.0 μg 氟),分别置于 50 mL 容量瓶中,于各容量瓶中分别加入 25 mL 总离子强度缓冲剂,10 mL 盐酸(1+11),加水至刻度,混匀,备用。

13.3 将氟电极和甘汞电极与测量仪器的负端与正端相联接。电极插入盛有水的 25 mL 塑料杯中,杯中放有套聚乙烯管的铁搅拌棒,在电磁搅拌中,读取平衡电位值,更换 2 次~3 次水后,待电位值平衡后,即可进行样液与标准液的电位测定。

13.4 以电极电位为纵坐标,氟离子浓度为横坐标,在半对数坐标纸上绘制标准曲线,根据试样电位值在曲线上求得含量。

13.5 结果计算:试样中氟的含量按式(4)进行计算。

$$X = \frac{A \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

X —— 试样中氟的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A —— 测定用样液中氟的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

m —— 试样质量,单位为克(g);

V —— 样液总体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。

13.6 精密度: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%。