

上海洪纪仪器设备有限公司

食品中氟的测定方法

一、扩散-氟试剂比色法

1.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。氟离子与镧、氟试剂（茜素萘胺络合剂）在适宜 pH 下生成蓝色三元络合物，颜色随氟离子浓度的增加而加深，用或不用含胺类有机溶剂提取，与标准系列比较定量。用含胺类有机试剂提取为单色法，其灵敏度较高，最低检出量为 0.1mg/kg；不用含胺类有机试剂提取为复色法，操作简便，最低检出量为 0.2mg/kg。

2.试剂

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

2.1 20g/L 硫酸银-硫酸溶液：称取 2g 硫酸银，溶于硫酸（3+1）溶液中并稀释至 100ml，混匀。

2.2 40g/L 氢氧化钠-乙醇溶液：取 4g 氢氧化钠，溶于乙醇并稀释至 100ml。

2.3 1mol/L 乙酸：取 3ml 冰乙酸，加水稀释至 50ml。

2.4 茜素萘胺络合剂溶液：称取 0.19g 茜素萘胺络合剂，加少量水及 40g/L 氢氧化钠溶液使其溶解，加 0.125g 乙酸钠，用 1mol/L 乙酸调节 pH 为 5.0（红色），加水稀释至 500ml，置冰箱内保存。

2.5 250g/L 乙酸钠溶液。

2.6 硝酸镧溶液：称取 0.22g 硝酸镧，用少量 1mol/L 乙酸溶解，加水至约 450ml，用 250g/L 乙酸钠溶液调节 pH 为 5.0，加水稀释至 500ml，置冰箱内保存。

2.7 缓冲液（pH4.7）：称取 30g 无水乙酸钠，溶于 400ml 水中，加 22ml 冰乙酸，再缓缓加冰乙酸调节 pH 为 4.7，然后加水稀释至 500ml。

2.8 丙酮。

2.9 二乙基苯胺+异戊醇溶液（5+100）：量取 25ml 二乙基苯胺，溶于 500ml 异戊醇中。

2.10 100g/L 硝酸镁溶液。

2.11 40g/L 氢氧化钠溶液：称取 4g 氢氧化钠，溶于水并稀释至 100ml。

2.12 氟标准溶液：精密称取 0.2210g 经 100℃干燥 4h 冷的氟化钠，溶于水，移入 100ml 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 10mg 氟。

2.13 氟标准使用液：吸取 1.0ml 氟标准溶液，置于 200ml 容量瓶中，加水至刻度，混匀。此溶液每毫升相当于 5μg 氟。

2.14 圆滤纸片：剪内径 4.5cm 圆滤纸片，浸于 40g/L 氢氧化钠-乙醇液中，取出于 60℃烘干，备用。

3.仪器

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

3.2 恒温箱：55±1℃。

3.3 分光光度计。

3.4 酸度计：pHS-2 型或其他型号。

3.5 灰化炉。

4.操作方法

4.1 扩散单色法

（1）样品处理

A. 谷类样品：稻谷要去壳，其他粮食要除去可见杂质，取有代表性样品 50~100g，粉碎，过 40 目筛。

上海洪纪仪器设备有限公司

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

C. 特殊样品（含脂肪高、不易粉碎过筛的样品，如花生、肥肉。含糖份高的果实等）：称取研碎的样品 1.00g，于坩埚（镍、银、瓷等）内，加 4ml100g/L 硝酸镁溶液，加 40g/L 氢氧化钠溶液使呈碱性，混匀后浸泡 0.5h，将样品中的氟固定，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 6h，待灰化完全，取出放冷，取灰分进行扩散。

** 样品灰化时，要注意马弗炉和试剂是否含微量氟。氟是最活泼的非金属元素，在自然界普遍存在，在马弗炉的耐火砖中往往含有微量氟，在高温下释放出的氟有可能污染样品。纯度差的试剂也可能含微量氟，因此做试剂空白试验是必要的，避免由于污染出现假阳性。

（2）测定：取塑料盒若干个，分别于盒盖中央加 0.2ml40g/L 氢氧化钠乙醇溶液，在圈内均匀涂布，于 55℃恒温箱中烘干，形成一层薄膜，取出备用，或把滤纸片贴于盒盖内。

称取 1.0g 处理后样品于塑料盒内，加 4ml 水，使样品均匀分布，不能结块。加 4ml20g/L 硫酸银-硫酸溶液，立即盖紧，轻轻摇匀。如样品经灰化处理，则先将灰分全部移入塑料盒内，用 4ml 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 4ml20g/L 硫酸银-硫酸溶液于坩埚内连续洗涤，将洗液倒入塑料盒内，立即盖紧，轻轻摇匀，样品在扩散时，首先要检查所用的扩散盒是否漏气，气密性不好的扩散盒不宜使用。在扩散时，样品加酸后要立即盖紧轻轻摇匀，切勿将盒中的酸溅到盖上。置 55±1℃恒温箱内保温 20h。

** 氟试剂比色法，Al³⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Co²⁺等金属离子和有机酸干扰测定，扩散法使氟离子与试样分离有效的去除干扰。大量的氯化物对扩散和测定有干扰，加入硫酸银使其固定去除干扰。

将盒取出，取下盒盖，分别用 20ml 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 100ml 分液漏斗中。

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

用 1cm 比色杯于 580nm 波长处以零管调节零点，测吸光度绘制标准曲线比较。

4.2 扩散复色法

（1）样品处理：同 4.1（1）。

（2）测定：自“取塑料盒若干个，……，置于（55±1）℃恒温箱内保温 20h”，同 4.1（2）。

将盒取出，取下盒盖，分别用 10ml 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 25ml 带塞比色管中。

分别于带塞比色管中加 2.0ml 茜素氨羧络合剂溶液、3.0ml 缓冲液、6.0ml 丙酮、2.0ml 硝酸镧溶液，再加水至刻度，混匀，放置 20min，以 3cm 比色杯，以零管调节零点，测各管吸光度，绘制标准曲线比较。

5. 计算

$$X1 = \frac{A \times 1000}{M \times 1000}$$

式中：X1 - 样品中氟的含量，mg/kg；

A - 样品测定液中氟的质量，μg；

m - 样品的质量，g。

上海洪纪仪器设备有限公司

二、扩散-电极法

1. 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的活度的变化而改变，电位的变化规律符合能斯特（Nernst）方程式。

$$E = E_0 - 2.303RT/F \lg CF^-$$

E 与 $\lg CF^-$ 成线性关系。2.303RT/F 为该直线的斜率（25℃时为 59.16）。

与氟离子形成络合物的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 及 SiO_2^{2-} 等离子干扰测定，其他常见离子无影响。测定溶液的酸度为 pH5~6，用总离子强度调节缓冲液，消除干扰离子及酸度的影响。

2. 试剂

本方法所用水均为去离子水，所有试剂为分析纯试剂，全部试剂贮于聚乙烯塑料瓶中。

2.1 氟标准储备液 精密称取 0.2210 克经 100 摄氏度干燥 4 小时的氟化钠溶于水，移入 100.0 ml 容量瓶中，加水至刻度，摇匀，置冰箱中保存，此溶液为 1.0mg/ml。

2.2 氟标准使用液 吸取 1.0 ml 氟标准储备液置于 200.0 ml 容量瓶中，加水至刻度，混匀，相当于 5.0ug/ml。

2.3 0.25M 氢氧化钠-乙醇溶液 称 2 克 NaOH 溶于乙醇中并稀释至 100.0 ml。

2.4 2% 硫酸银-硫酸溶液 取 2 克硫酸银溶于 100 ml (3:1) 硫酸中。

2.5 10% 氧化镁 取 10 克氧化镁溶于水并稀释至 100 ml。

2.6 10% 氢氧化钠 取 10 克氢氧化钠溶于水并稀释至 100.0 ml。

2.7 缓冲液 I 称 58 克 NaCl, 34.8 克柠檬酸三钠, 57.0 ml 冰乙酸, 加 700.0 ml 去离子水, 用 NaOH 调 PH 至 5.0~5.5, 加水至 1L。

2.8 缓冲液 II 缓冲液 I 及去离子水以 1:2 混和。

3. 仪器

(1) 氟电极：CSB-F-1 型或其他型号。

(2) 酸度计：pHS-2 型或电位计。

(3) 磁力搅拌器。

(4) 232 型甘汞电极。

(5) 扩散盒

(6) 恒温箱

4. 操作方法

(1) 在扩散盒中央加入 0.2 mL 0.25M 氢氧化钠-乙醇溶液，轻轻摇匀，使其布满盒盖，然后置于 55℃ 恒温箱中至蒸干后取出待用。

(2) 对于含水分高样品需进行干燥处理。取适量样品于平皿中，置于 80℃ 恒温箱中鼓风干燥，然后转入研钵中磨碎，混匀备用。计算干样占原样的百分含量。

(3) 扩散氟离子：称取 1.0 克干样于扩散盒内，加入 4.0 mL 去离子水润湿混匀后，加入 4.0 mL 2% 硫酸银-硫酸溶液迅速盖紧盒盖，水平摇动使其混匀，放置于 55℃ 恒温箱中保持 20 小时。取下盒盖，用 4.0 mL 去离子水分次洗涤盒盖，洗液转入小烧杯中，在小烧杯中再加入 4.0 mL 缓冲液 II，混匀，待测。

(4) 标准曲线的制备：分别取 5.0 微克/毫升的氟标准使用液 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 mL 于扩散盒中，加去离子水至 4.0 mL，加入 2% 硫酸银-硫酸溶液 4.0 mL，其余同 2.2。

(5) 测定 将氟电极依次插入氟标准系列溶液中，读出电位值，绘制标准曲线。同样方法测得样品的电位值，在标准曲线上查出含量，再换算成原样品的氟含量。对于低于 1.0 微克 F/8.0 毫升的，先在烧杯中加入 1.0 微克氟再测定。然后从结果中减去加入的氟即为样品的氟含量。

** 氟离子选择电极应在磁力搅拌器搅拌下测定。温度对测定有一定影响。随着温度的升高，电

上海洪纪仪器设备有限公司

极的斜率增大，因此，在绘制标准曲线与测试样品时的温度要一致，不得相差±2℃。

5. 计算

$$X2 = \frac{A2 \times V2 \times 1000}{M2 \times 1000}$$

式中：X2 - 样品氟的含量，mg/kg；

A2 - 测定用样液中氟的浓度，μg/ml；

V2 - 样液总体积，ml；

M2 - 样品质量，g。

6. 说明

(1) 氟离子选择电极法的回收率为 95%~120%，当氟电极的响应极限为 0.025 μg/ml 时，如取样量为 1g 时，最低检出限为 1.25mg/kg。

(2) 氟离子选择电极法的原理是利用氟电极上的氟化镧单晶膜对溶液中氟离子有选择性的“穿透性”，氟离子通过扩散移入电极可以传导电流，而干扰离子被选择性膜滤去则不能传导电流。在一般情况下，氟电极测量的是活度，而不是浓度，当待测溶液中氟离子浓度较小，并在标准溶液和样品溶液中，同时加入相等的足够量的惰性电解质，控制溶液的离子强度，当离子强度一定时，浓度与活度相接近，不需要校正。根据 Nernst 公式，可以看出电位差与浓度的关系是对数关系，对于 1 价离子，浓度每改变 10 倍，电位值只改变 59.16mV (25℃)，通常测定这个电位值来检查一支氟电极的性能好坏。

(3) 电极不宜在水中长期保存，如长期不用，应冲洗干净干放，在使用前用水浸泡数小时，待电位值平衡后可以使用。避免在高浓度溶液中长时间浸泡，以免损坏电极。一支电极长时间使用后，会发生迟钝现象，可用金相纸擦或牙膏擦，以将表面活化。

每支电极都有一定的响应极限，电极的性能越好，最低检出浓度越低。初次使用新电极应先测试其响应极限，即可计算出对样品的最低检出量。小于电极响应极限的浓度不成对数响应，测定很微量的氟会产生误差。