

ICS 67.160.10

X 62

TB

团体标准

T/ NAIA—

食品及食品添加剂中氟的测定 离子 色谱法

Determination of fluorine in food and food additives by ion
chromatography

2021- - 发布

2021- - 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定编写。

本标准由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：宁夏回族自治区粮油产品质量检测中心、江苏安舜技术服务有限公司、宁夏农产品质量标准与检测技术研究所、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：张春娥、廖若宇、胡海祥、孙华、郭雨、严静华、吉如娜、马生梅、王芳、杨晓忱、刘新保、孙悦、张小飞。

本标准为首次发布。

食品及食品添加剂中氟的测定 离子色谱法

1 范围

本文件规定了食品添加剂、豆制品、淀粉及淀粉制品、水产制品、蛋制品、水果制品、蔬菜制品、酒类（啤酒）、罐头、饮料、乳制品、肉制品、其他粮食加工品中氟含量的测定。

本文件适用于食品添加剂、豆制品、淀粉及淀粉制品、水产制品、蛋制品、水果制品、蔬菜制品、酒类（啤酒）、罐头、饮料、乳制品、肉制品、其他粮食加工品中氟含量的测定。2

规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6682 《分析实验室用水规格和试验方法》
- GB/T 5009.18 《食品中氟的测定》
- SN/T 4815-2017 《进出口食用动物中氟离子的测定 离子色谱法》

3 术语和定义

3.1 OnGuard II RP 小柱：从样品基质中去除疏水性物质，例如芳香染料、部分芳香族羧酸、碳氢化合物和表面活性剂，以此提高 IC 性能并实现低水平离子分析。

3.2 氟化物：依据《GB 14880-2012 食品安全国家标准 食品营养强化剂使用标准》，焦磷酸一氢三钠可在预制肉制品、熟肉制品、冷冻食品和冷冻鱼糜制品（包括鱼丸等）中作为水分保持剂使用。为了保证添加剂的质量，标准 GB 14880-2012 对焦磷酸一氢三钠在生产工艺、感官要求及技术要求作了规定，其中氟化物（以 F 计）要求不超过 10mg/kg。

4 原理

用去离子水提取样品中的氟离子，然后用净化柱去除疏水性化合物，经 0.22 μm 针式过滤器过滤，采用离子色谱仪分析检测，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 材料

- 5.1.1 50 mL 容量瓶。
- 5.1.2 0.22 μm 水相针式过滤器。
- 5.1.3 注射器。

5.1.4 50 mL 塑料离心管。

5.1.5 净化柱：具有去除疏水性化合物的净化柱，如 OnGuard II RP(2.5 cc)小柱。

5.1.6 5 mL 或 10 mL 移液管。

5.1.7 100 μ L、200 μ L、500 μ L、1 mL 和 5 mL 移液枪。

5.1.8 0.45 μ m 水相微孔滤膜。

5.2 试剂

5.2.1 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

5.2.2 碳酸钠(Na₂CO₃)：优级纯。

5.2.3 碳酸氢钠(NaHCO₃)：优级纯。

5.3 试剂配制

5.3.1 碳酸钠（5 mmol/L）和碳酸氢钠的（0.8 mmol/L）的混合溶液：称取 1.0600 g 碳酸钠和 0.1344 g 碳酸氢钠，加水至 1000 mL，溶解，经 0.45 μ m 水相微孔滤膜过滤后使用。

5.4 标准品

5.4.1 氟标准溶液（1000 μ g/mL）：购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

5.5 标准溶液配制

5.5.1 标准系列工作溶液：临用时配制，分别准确移取氟标准溶液 50、100、150、200、250、300 μ L 于 50 mL 容量瓶中，加去离子水定容至刻度，摇匀，标准溶液浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 μ g/mL。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：配电导检测器，抑制器，大容量阴离子交换柱和保护柱。

6.2 涡旋混合器或回旋式振荡器。

6.3 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

6.4 离心机：转速不得低于 4000 r/min。

6.5 高速粉碎机。

6.6 筛网：1 mm~2 mm 试验筛孔径。

6.7 固相萃取装置（带真空泵）。

6.8 匀浆机。

7 分析步骤

7.1 样品制备

7.1.1 干基样品：采样量大于 1 kg，用高速粉碎机将其粉碎，过筛，使其粒径小于 2 mm 孔

径试验筛，混合均匀后缩分至 100 g，储存于样品瓶中，密封保存，供检测用。

7.1.2 湿基样品：取 50 g（精确至 0.01 g）样品，用刀切成碎块，粘稠状固体可以采用匀浆机研磨或直接切碎，混匀，作为试样；其他湿基食物可以采用冷冻法或自然晾干，置高速粉碎机粉碎，混匀，作为试样。

7.2 样品提取

7.2.1 干基及湿基试样：准确称取 5 g（精确至 0.01 g）样品于 50 mL 塑料离心管中，准确添加 50 mL（精确至 0.1 mL）去离子水，迅速摇匀后震荡提取 20 min（或涡旋混合提取 5 min），在 4000 r/min 条件下常温离心 5 分钟，上清液备用。

7.2.2 液体试样：根据氟离子含量不同用移液管准确量取（5~20）mL 样品，去离子水定容至 50 mL，后续操作同固体及湿基试样提取方法。

7.3 样品净化

净化柱的活化参照厂家提供的说明，OnGuard II RP(2.5 cc)小柱净化工艺参考条件：

- 1) 活化：用 5 mL 甲醇活化小柱，保证推动速度每分钟不超过 3 mL；
- 2) 淋洗：用 10 mL 去离子水冲洗小柱，保证推动速度每分钟不超过 3 mL，将小柱平放 20 min；
- 3) 上样：将 5 mL 样品缓慢推入小柱，推动速度每分钟不超过 3 mL，弃去前 3 mL；
- 4) 收集：在小柱前端接 0.22 μm 水相针式过滤器，将 2 mL 样品收集至样品瓶中作为上样液，加 4 mL 去离子水稀释后上机分析。

注：对于氯离子含量较高的样品，需要过 OnGuard II Ag 柱和 OnGuard II H 柱除氯后进样分析。

7.4 仪器参考条件

根据所用仪器型号将仪器调至最佳状态。仪器测定参考条件如下：

7.4.1 色谱柱：Dionex IonPac™ AS23，4×250 mm（带 IonPac®AG23 4 mm×50 mm 保护柱），或相当者；

7.4.2 进样量：25 μL 。

7.4.3 柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.4.4 检测器：电导检测器，检测池温度设为 30 $^{\circ}\text{C}$ ；

7.4.5 流速 1.0 mL/min。

7.4.6 淋洗液：配有在线淋洗液发生器产生含 5 mmol/L 碳酸钠和 0.8 mmol/L 碳酸氢钠的混合溶液，或直接配制含 5 mmol/L 碳酸钠和 0.8 mmol/L 碳酸氢钠的混合溶液；

7.4.7 抑制器：阴离子抑制器，抑制电流设为 25 ~30 mA。

7.5 测定

将分析待测样品溶液和氟离子标准使用液分别注入离子色谱仪，根据保留时间定性，外标峰面积法定量。同时做空白试验。

7.6 空白实验

除不称取试样外，按 7.2 和 7.3 做空白试验。确认不含有干扰待测组分的物质。

8 分析结果的表述

试样中氟离子含量按以下公式进行计算：

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times f \times 1000}{m \times 1000}$$

X —试样中氟的含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

C —由标准曲线得到样品溶液中氟的含量，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

C₀ —空白中氟的含量，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

V —待测液稀释后定容体积，单位为毫升 (mL)；

f —稀释因子，提取液总体积与上样液体积之比。

m —试样质量，单位为克(g)；

1000 —换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留整数。

9 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过其算术平均值的 20%。

附录 A

氟离子标准溶液色谱图

A.1 氟离子标准色谱图

氟离子标准色谱图见图 A.1。

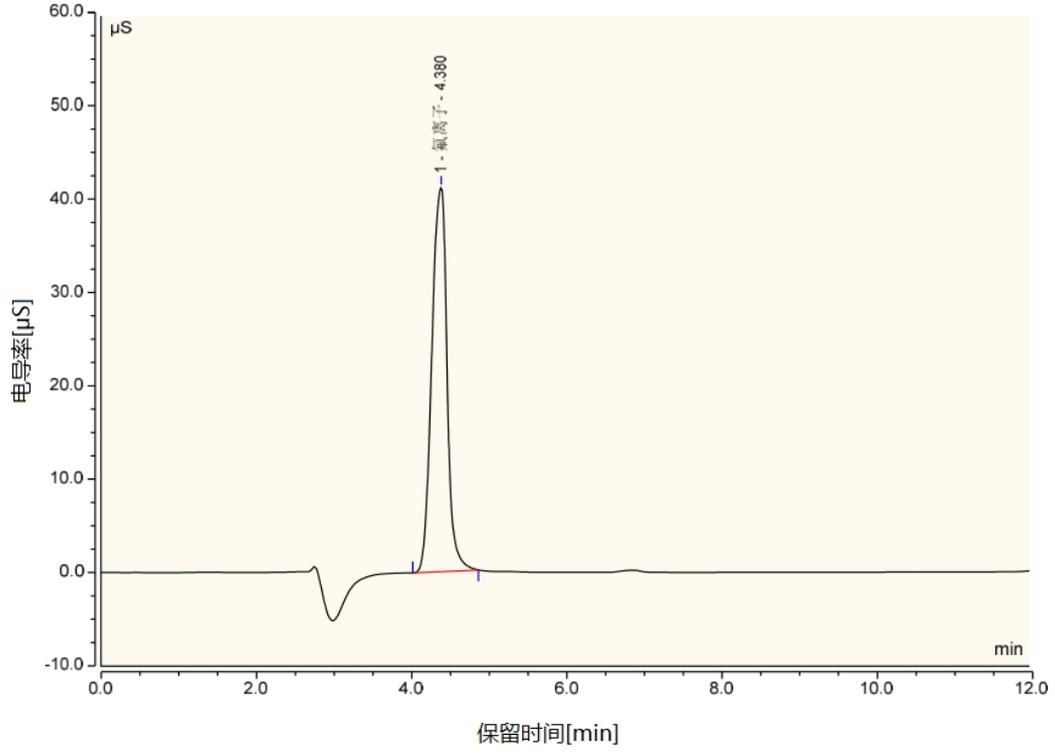


图 A.1 氟离子标准色谱图