

特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉中氟含量测定方法的改进

王文特^{1,2}, 田洪芸^{1,2}, 张海红^{1,2}, 傅骏青^{1,2}, 吴鸿敏^{1,2}, 任雪梅^{1,2*}

(1. 山东省食品药品检验研究院, 济南 250101;

2. 山东省特殊医学用途配方食品质量控制工程技术研究中心, 济南 250101)

摘要: **目的** 对国标方法测定特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品中氟含量测定进行改进。**方法** 样品经 Taka 淀粉酶酶解, 高氯酸溶液沉淀蛋白质, 加入总离子强度缓冲剂消除金属干扰离子, 过滤后, 使用氟离子选择电极测定样品中氟含量。**结果** 与国标法相比, 改进方法使测试溶液澄清, 电极响应更快, 回收率范围为 92.8%~107.5%, 相对标准偏差为 3.36%~4.38%, 能满足方法准确度和精密度要求。**结论** 改进后的方法能够满足方法学要求, 能够准确地检测特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品中的氟含量。**关键词:** 氟含量; 氟离子选择电极法; 特殊医学用途配方食品; 婴幼儿配方乳粉

Improvement of the determination method of fluorine in formula food for special medical use and infant formula milk powder

WANG Wen-Te^{1,2}, TIAN Hong-Yun^{1,2}, ZHANG Hai-Hong^{1,2}, FU Jun-Qing^{1,2},
WU Hong-Min^{1,2}, REN Xue-Mei^{1,2*}

(1. Shandong Institute of Food and Drug Control, Ji'nan 250101, China; 2. Shandong Quality Control Engineering Technology Research Center of Foods for Special Medical Purpose, Ji'nan 250101, China)

ABSTRACT: Objective To improve the national standard method for the determination of fluorine in formula food for special medical use and infant formula milk powder products. **Methods** The samples were enzymolysed by Taka amylase, the proteins were precipitated by perchloric acidsolution, the metal ion interference was masked by total ion strength buffer, and the fluorine in samples which were filtrated was detected by fluoride ion selective electrode. **Results** A clear solution was obtained by using the improved method, whose electrode response was more faster than the national standard method. The recovery was 92.8%–107.5%, and the relative standard deviation was 3.36%–4.38%, which could meet the accuracy and precision requirements of the method. **Conclusion** It is verified that the improved method could meet the requirements of methodology, and it can accurately detect the fluorine content in formula food for special medical purpose and infant formula milk powder products.

KEY WORDS: fluorine content; fluoride ion selective electrode method; formula food for special medical purpose; infant formula milk powder

*通讯作者: 任雪梅, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 404055322@qq.com

*Corresponding author: REN Xue-Mei, Master, Senior Engineer, Shandong Institute for Food and Drug Control, Ji'nan 250101, China. E-mail: 404055322@qq.com

1 引言

氟是一种常见的微量元素, 人体含氟约 2.6 g, 主要分布在骨骼、牙齿中, 氟参与人体生命活动的调节, 也对神经系统的传导有一定的意义^[1,2], 人体每日需氟量约为 3.3~4.1 mg, 摄入过多的氟损害健康, 尤其是对于婴幼儿及特殊疾病状态下人群, 适量氟的摄入对于维持其正常的生理状况具有重要意义^[3]。我国制定的相关食品安全国家标准中也对氟含量作了规定^[4,5], 因此氟含量检测非常必要。

氟的测定方法有很多, 如电位滴定法^[6]、容量法^[7]、分光光度法^[8,9]、氟离子选择电极法^[8-12]、离子色谱法^[13-16]、电感耦合等离子体质谱法^[17]、中子活化法^[18]、荧光分光光度法^[19]等。以上方法中, 仪器分析方法设备复杂、价格昂贵难以普及; 分光光度法(氟试剂比色法)和氟离子选择电极法常用, 并列入国家标准方法中^[8]; 其中, 比色法的缺点是灵敏度不高, 操作繁琐, 需将氟从干扰物中分离; 氟离子选择电极法虽然较为简单、经济, 但前期实验过程中发现, 基质复杂的特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品, 按照国家标准方法进行检测, 存在溶液浑浊、电极响应慢、回收率低、精密度差等问题, 不能满足产品质量的控制要求。

本研究在文献研究的基础上, 对现行 GB/T 5009.18-2003 标准中第三法-氟离子选择电极法测定方法进行改进, 通过酶解、过滤的前处理方式, 缩短了电极响应的的时间, 同时提高了回收率和精密度。通过验证多个配方类型, 可以实现特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品中氟含量的快速、准确测定, 为特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品中氟含量的检测提供参考。

2 材料与方方法

2.1 材料与试剂

4 种不同基质的样品: 1 号为特殊医学用途配方食品

氨基酸配方粉; 2 号为特殊医学用途配方食品蛋白质水解配方粉; 3 号为特殊医学用途婴儿配方食品无乳糖配方; 4 号为幼儿配方乳粉。以上样品均为市售, 主要配料见表 1。

盐酸(优级纯, 国药集团试剂有限公司); 三水合乙酸钠、乙酸(分析纯, 国药集团试剂有限公司); 二水合柠檬酸钠(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 高氯酸(分析纯, 天津政成化学制品有限公司); Taka 淀粉酶(酶活力 100 U/mg, 美国 Sigma 公司); 氟标准溶液(1 mg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

2.2 仪器

雷磁 PHSJ-5 实验室 pH 计、雷磁 PF-2-01 氟离子电极、雷磁 232-01 参比电极、MS204S 电子分析天平(瑞士梅特勒公司)。

2.3 试剂配制

试剂配制及实验过程中所用的水为不含氟的二级水, 试剂贮于聚乙烯塑料瓶中, 实验过程不使用玻璃器皿。

乙酸溶液(1 mol/L): 移取 5.7 mL 乙酸, 加水稀释至 100 mL。

乙酸钠溶液(3 mol/L): 称取 204 g 三水合乙酸钠, 溶于 300 mL 水中, 加乙酸溶液调节 pH 至 7.0, 加水稀释至 500 mL。

柠檬酸钠溶液(0.75 mol/L): 称取 110 g 二水合柠檬酸钠, 溶于 300 mL 水中, 加入 14 mL 高氯酸, 加水稀释至 500 mL。

总离子强度缓冲剂: 将上述乙酸钠溶液和柠檬酸钠溶液混合。

高氯酸溶液(13%): 移取 13 mL 高氯酸, 加水稀释至 100 mL。

氟标准使用液(1 μg/mL): 移取 10.0 mL 氟标准溶液(1 mg/mL), 置于 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度; 重复操作 2 次, 稀释至每毫升溶液含氟 1 μg。

表 1 不同基质样品的主要配料
Table 1 Main ingredients of different matrix samples

样品编号	样品类型	主要配料
1 号	氨基酸配方粉	麦芽糊精、植物油、氨基酸、维生素、矿物质
2 号	蛋白质水解配方粉	麦芽糊精、水解乳清蛋白、植物油、预糊化淀粉、维生素、矿物质
3 号	无乳糖配方粉	玉米糖浆、植物油、牛奶分离蛋白、维生素、矿物质
4 号	幼儿配方乳粉	生牛乳、脱盐乳清粉、植物油、麦芽糊精、乳清蛋白粉、维生素、矿物质

2.4 方法原理

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 Nernst 方程式, 电位差 E 与氟离子活度 C_{F^-} 的对数成线性关系^[8]。

$$\text{Nernst 方程式: } E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg C_{F^-}$$

式中: E —电位差(V);

E^0 —标准电极电势(V);

R —气体常数[J/(K·mol), $R=8.3143$];

T —绝对温度(K);

F —法拉第常数[J/(V·mol), $F=96485$];

C_{F^-} —氟离子活度。

改进后的方法将样品经 Taka 淀粉酶酶解淀粉、部分蛋白质和脂肪后^[20], 使用高氯酸溶液替代盐酸进行沉淀, 加入总离子强度缓冲剂消除铁、铝等干扰离子, 经过过滤, 在 pH 为 5~6 的条件下测量样品溶液的电位差, 外标法定量。

2.5 实验方法

2.5.1 平衡电位

将氟离子电极和参比电极与 pH 计连接, 将电极插入盛有水的 50 mL 塑料杯中, 塑料杯中放入包有聚乙烯的转子, 在缓慢的电磁搅拌下, 电位值的变化 ≤ 1 mV/min 时即达到平衡电位值^[21,22], 记录平衡电位值; 更换塑料杯中的水, 重复操作, 待电位平衡值相对稳定后继续测定。

2.5.2 标准曲线的制作

准确移取氟标准溶液 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mL 于 50 mL 塑料容量瓶中(氟含量分别为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 μg), 加入 25 mL 总离子强度缓冲剂, 5 mL 高氯酸溶液, 用水定容至刻度。将溶液分别倒入塑料杯中, 在缓慢的电磁搅拌下读取平衡电位值。以电位值为纵坐标, 氟浓度的对数为横坐标, 制作标准曲线^[8,23]。

2.5.3 样品测定

准确称取 1 g 样品, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 8 mL

水溶解, 加入 0.05 g Taka 淀粉酶, 于 (65 ± 5) °C 震荡水浴中酶解 1 h。取出容量瓶, 冷却后加入 5 mL 高氯酸溶液, 静置 20 min, 加入 25 mL 总离子强度缓冲剂, 加水至刻度, 混匀后用定性滤纸过滤^[24], 收集滤液至塑料杯中, 在缓慢的电磁搅拌下读取平衡电位值。

3 结果与分析

3.1 氟标准曲线

按 2.5.2 步骤制作的标准曲线见图 1, 所得标准曲线线性关系良好, 标准曲线方程为 $Y = -56.84X + 346.75$, 相关系数 $r^2 = 0.9999$, 符合 GB/T 27404-2008 标准要求^[25]。

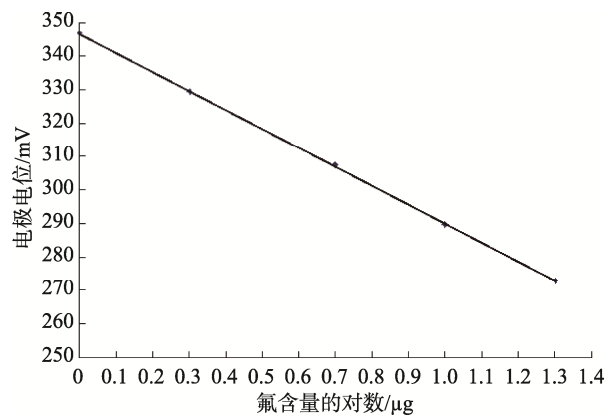


图 1 氟的标准曲线

Fig.1 Standard curve of fluorine

3.2 处理条件优化

3.2.1 称样量

样品的称样量不同会引起测量结果的偏差^[26], 选取 1 号和 3 号样品进行试验, 称样量分别为 0.2、0.5、1、2、3 g, 加入酶的质量为 0.05 g, 分别做 6 次平行实验, 过滤时间和得到的滤液体积见表 2; 氟含量的测定结果和相对标准偏差见表 3。

表 2 不同称样量的过滤时间和滤液体积($n=6$)
Table 2 Filtration time and filtrate volume of different sample weight($n=6$)

样品	称样量/g	0.2	0.5	1	2	3
1 号	平均过滤时间/min	7	8	8	11	16
	平均滤液体积/mL	41	40	41	28	20
3 号	平均过滤时间/min	12	12	13	16	20
	平均滤液体积/mL	37	37	35	23	21

由表 2 可知, 称样量在 1 g 及以下时, 滤液能够满足检测要求; 由表 3 可知, 称样量在 0.5~1 g 范围样品氟含量结果的相对标准偏差为 3.36%~4.95%, 精密度较好, 符合实验室质量控制要求^[25]。考虑到更大的样品量可以减少因称量、样品均匀性等带来的误差, 选择称样量为 1 g。

3.2.2 酶加入量

酶的加入量会影响酶解效果, 进一步影响滤液的澄清度, 最终可能会影响实验的结果。在用氟离子选择电极法测定过程中, 待测溶液最好是澄清透明, 以便在测定过程中观察是否有杂质或气泡粘到电极上对检验结果造成影响^[27]。选取 1 号和 4 号样品进行实验, 样品的称样量为 1 g, 加入酶的质量分别为 0、0.05、0.1、0.2、0.3 g, 酶解时间 1 h, 样品处理后得到的滤液体积和透光率见表 4。

由表 4 可知, 加入酶的质量不同, 得到的滤液体积基本一致, 样品的透光率与加酶量正相关, 加酶量在 0.05 g 及以上时, 能够得到较为澄清透明的滤液, 考虑到节约成本, 选择加酶量为 0.05 g。

3.2.3 酸溶液的类型

氟离子选择电极的工作 pH 范围为 5~6, pH 过低时, 氟离子会与氢离子形成一种不解离的络合物, pH 过高时, 氢氧离子会干扰对氟离子的电极响应^[28,29]。参考婴幼儿食品中左旋肉碱测定的前处理方法^[30,31], 用 5 mL 13%的高氯酸代替国标中使用的 10 mL 1 mol/L 的盐酸, 选择标准曲线 2 μg 点和 2 号样品进行实验, 样品的称样量为 1 g, 加入酶的质量为 0.05 g, 测定结果以测试液中的氟浓度表示, 详见表 5。

由表 5 可知, 加入高氯酸溶液不仅能够更好地沉淀蛋白质、便于过滤, 还能够使测试溶液的 pH 更接近要求范围的中位值, 结果也不会受到干扰。

3.3 改进方法的验证

前期实验发现, 基质复杂的特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品, 按照国家标准方法进行检测, 存在溶液浑浊、电极响应慢、回收率低、精密度差等问题, 无法准确测定。本文将改进的方法与标准方法进行比对, 相关验证数据如下。

表 3 不同称样量的氟含量测定结果(n=6)

Table 3 results of the fluorine content of different sample weight (n=6)

样品	称样量/g	0.2	0.5	1	2	3
2 号	氟含量结果范围/(mg/kg)	0.95~1.89	1.64~1.85	1.71~1.90	1.47~1.98	1.33~1.89
	RSD/%	12.2	4.95	4.38	7.98	8.34
3 号	氟含量结果范围/(mg/kg)	1.37~2.66	2.04~2.35	2.11~2.29	2.07~2.45	1.94~2.38
	RSD/%	15.2	4.55	3.36	6.24	6.69

表 4 不同酶加入量的滤液体积和透光率(n=6)

Table 4 Filtrate volume and light transmittance of different enzyme weight (n=6)

样品	加入酶的质量/g	0	0.02	0.05	0.1	0.2
1 号	滤液体积/mL	38	40	40	41	40
	透光率/%	0.1	54.4	99.4	99.2	99.2
4 号	滤液体积/mL	30	30	34	35	32
	透光率/%	67.7	89.1	95.1	97.4	97.7

表 5 不同酸溶液测定结果(n=6)

Table 5 Results of different acid solutions (n=6)

标准曲线的点/样品	2 μg		2 号	
	加入盐酸溶液	加入高氯酸溶液	加入盐酸溶液	加入高氯酸溶液
得到的滤液体积/mL	/	/	23	39
测试溶液 pH	5.14	5.33	5.17	5.34
检测结果/(μgF/mL)	0.0395*	0.0404*	0.0525	0.0556

注: *理论值为 0.04 μgF/mL。

3.3.1 电极响应时间比较

采用国标方法和改进后的方法分别对标准曲线各点、1~4 号样品进行测定,记录达到平衡电位值所需的时间,测定结果见表 6。

由表 6 可知,氟含量越高,达到平衡电位值的所需的时间越短,即电极响应越快;改进的方法能够明显缩短样品测试时的电极响应时间,快速达到平衡电位值。

3.3.2 加标回收率比较

采用国标方法和改进后的方法分别对 1~4 号样品进行加标回收实验,氟的加标量为 3 μg ,按 2.5 中规定的步骤进行实验,计算样品的测定结果和加标回收率,结果见表 7。

由表 7 可知,改进方法所测样品的含量和回收率高于国标方法,改进方法的回收率分布在 96.5%~104.0%之间,满足 GB/T 27404-2008 标准要求^[25]。国标方法的回收率分布均不在 GB/T 27404-2008 标准中规定的 90%~110%之间,回收率偏低的原因可能是蛋白质对氟离子有一定的吸附作

用^[32,33],回收率偏高的原因可能是电极响应时间拖长,检验结果有随机误差。

3.3.3 精密度实验

采用改进后的方法分别对 1~4 号样品分别平行测定 6 次,计算结果和相对标准偏差,结果见表 8。

由表 8 可知,氟含量越高,相对标准偏差越小,测定结果的相对标准偏差为 3.36%~4.38%,精密度实验结果满足 GB/T 27404-2008 标准中实验方法确认的技术要求^[25]。

3.3.4 准确度实验

采用改进后的方法分别对 1~4 号样品分别进行 3 水平加标实验,加标量为 2、3、5 μg ,平行测定 6 次,计算回收率和相对标准偏差,结果见表 9。

由表 9 可知,加标量越大,相对标准偏差越小,加标回收率为 96.5%~104.0%,加标回收率的相对标准偏差为 4.72%~1.44%,准确度实验结果满足 GB/T 27404-2008 标准中实验方法确认的技术要求^[25]。

表 6 电极响应时间
Table 6 Electrode response time

标准曲线的点/样品	达到平衡电位值的时间/min								
	1 μg	2 μg	5 μg	10 μg	20 μg	1 号	2 号	3 号	4 号
国标方法	5.0	4.5	3.5	3.5	3.5	5.0	5.5	6.5	6.0
改进方法	5.0	5.0	4.0	3.0	3.0	3.5	3.5	3.0	3.5

表 7 样品测定结果和回收率
Table 7 Sample determination results and recovery

样品	国标方法		改进方法	
	检测结果/(mg/kg)	回收率/%	检测结果/(mg/kg)	回收率/%
1 号	1.43	119.4	1.81	96.5
2 号	2.01	129.3	2.66	102.6
3 号	1.75	79.4	2.20	97.1
4 号	1.66	82.7	1.84	104.0

表 8 精密度测定结果($n=6$)
Table 8 Results of precision test ($n=6$)

样品	检测结果/(mg/kg)	RSD/%
1 号	1.81	4.38
2 号	2.66	3.37
3 号	2.20	3.36
4 号	1.84	3.90

表 9 准确度测定结果($n=6$)
Table 9 Results of accuracy test ($n=6$)

样品	加标量/ μg	回收率检测结果/%	RSD/%
1 号	2	96.7	4.13
	3	96.5	3.67
	5	97.1	2.78
2 号	2	102.9	3.09
	3	102.6	4.72
	5	101.8	2.26
3 号	2	98.9	4.58
	3	97.1	3.55
	5	97.0	1.44
4 号	2	102.1	3.95
	3	104.0	3.31
	5	102.4	2.40

3.4 实际样品测定

用本方法对添加了氟的某品牌全营养配方粉和苯丙酮尿症氨基酸代谢障碍配方粉进行检测, 平行测定 6 次。测定的结果分别为 4.20 mg/kg 和 1.28 mg/kg, 结果的相对标准偏差分别为 1.98% 和 3.91%, 结果表明本方法能够较为准确的测定此类样品中的氟含量。

4 结 论

本研究针对基质复杂的特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品在使用国标方法检测氟含量过程中出现的溶液浑浊、电极响应慢、回收率低、精密度差等问题, 采用 Taka 淀粉酶酶解、加入高氯酸沉淀和酸化、加入总离子强度缓冲剂消除干扰离子、过滤等方法, 避免了测试溶液的浑浊和可能的杂质干扰, 解决了样品测试过程中电极响应慢、回收率低、精密度差的问题。经过验证, 方法的回收率在 92.8%~107.5% 之间, 相对标准偏差在 3.36%~4.38% 之间, 满足 GB/T 27404-2008 标准中实验方法确认的技术要求, 能够准确地检测特殊医学用途配方食品和婴幼儿配方乳粉类产品中的氟含量。

参考文献

- [1] 徐薇, 马宝慧. 氟中毒对心肌组织的影响及相关信号通路变化[J]. 环境与职业医学, 2019, 5: 506-509.
Xu W, Ma BH. Effects of fluorosis on myocardial tissue and changes of related signaling pathways [J]. J Environ Occup Med, 2019, 5: 506-509.
- [2] 宋萍. 氟对机体健康的影响与危害[J]. 化学工程与装备, 2010, 4: 64, 130-131.
Song P. The influence and harm of fluorine on human health [J]. Chem

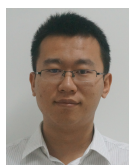
Eng Equip, 2010, 4: 64, 130-131.

- [3] 罗媛. 氟元素与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(11): 21-23.
Luo Y. Fluorine and human health [J]. Guangdong Trace Element Sci, 2002, 9(11): 21-23.
- [4] 关于征求婴幼儿配方食品等 9 项食品安全国家标准及 1 项标准修改单(征求意见稿)意见的函[EB/OL]. [2018-09-07]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3593/201809/4f48037eba474f419b30e7f3368d0f46.shtml>.
Letter on Soliciting Opinions on 9 national food safety standards such as infant formula and 1 standard modification sheet (Draft for comments) [EB/OL]. [2018-09-07]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3593/201809/4f48037eba474f419b30e7f3368d0f46.shtml>.
- [5] GB 29922-2013 食品安全国家标准 特殊医学用途配方食品通则[S].
GB 29922-2013 National food safety standard-General principles for formulated foods for special medical purposes [S].
- [6] 罗军. 复合维生素液剂中游离氟离子含量测定方法研究[J]. 陕西化工, 2000, 29(1): 52-53.
Luo J. determination of free fluoride content in compound vitamin liquid [J]. Shanxi Chem Ind, 2000, 29(1): 52-53.
- [7] 李三艳, 曾奇, 吴攸, 等. 蒸馏-硝酸钍容量法测定铝电解质氟含量方法改进研究[J]. 四川化工, 2019, 1: 40-44.
Li SY, Zeng Q, Wu Y, et al. Improvement of distillation thorium nitrate volumetric method for the determination of fluorine in aluminum electrolyte [J]. Sichuan Chem Ind, 2019, 1: 40-44.
- [8] GB/T 5009.18-2003 食品中氟的测定[S].
GB/T 5009.18-2003 Determination of fluorine in food [S].
- [9] Krishna MVB, Rao SV, Murthy VSN, et al. A simple UV-photolysis digestion method for the determination of fluoride in fluorine-containing drugs by ion-selective electrode and spectrophotometry techniques [J]. Anal Method, 2012, 4.
- [10] GB/T 13083-2018 饲料中氟的测定 离子选择性电极法[S].
GB/T 13083-2018 Determination of fluorine in feeds-Ion selective electrode method [S].
- [11] SN/T 4779.1-2017 出口瓶装水中氟的测定 流动注射离子选择电极法

- [S].
SN/T 4779.1-2017 Determination of fluorine in bottled water for export-Method by ion selective electrode flow injection ion analysis [S].
- [12] Feng F, Liu X, Yu J, *et al.* Determination of fluorine in the environmental samples by combustion-hydrolysis-ion selective electrode method [J]. *J Hygi Res*, 2004, 33(3): 288–291.
- [13] NY/T 1374-2007 植物产品中氟的测定 离子色谱法[S].
NY/T 1374-2007 Determination of fluorine in plant products-Ion chromatography method [S].
- [14] SN/T 3608-2013 进出口化妆品中氟的测定 离子色谱法[S].
SN/T 3608-2013 Determination of fluorine in import and export cosmetics-Ion chromatographic method [S].
- [15] 王娜, 张敏, 刘鹏, 等. 离子色谱法测定食品添加剂磷酸二氢铵中氟离子含量[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 1: 25–27.
Wang N, Zhang M, Liu P, *et al.* Determination of phosphorus in food additive-ammonium dihydrogen phosphate by ion chromatography method [J]. *Chin J Inorganic Anal Chem*, 2014, 1: 25–27.
- [16] Shimizu K, Itai T, Kusakabe M. Ion chromatographic determination of fluorine and chlorine in silicate rocks following alkaline fusion [J]. *Geost Geoanal Res*, 2007, 30(2): 121–129.
- [17] Guo W, Jin L, Guo Q, *et al.* Method development for the determination of total fluorine in foods food fluorine determination by tandem ICP-mass spectrometry with mass-shift strategy [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(16): 3406.
- [18] 平雅坤, 刘红英, 刘冬梅, 等. 中子活化法测定氟保护漆体内释放的临床研究[J]. *中华口腔医学杂志*, 2006, 41(11): 664–665.
Ping YS, Liu HY, Liu DM, *et al.* Determination of release in fluoride protective paint by neutron activation analysis [J]. *Chin J Stomatol*, 2006, 41(11): 664–665.
- [19] 黄贤智, 翁鹭滨, 林建云. 荧光分光光度法测定天然水中微量氟[J]. *分析化学*, 1986, (5): 32–35.
Huang XZ, Weng LB, Lin JY. Fluorimetric determination of trace fluoride in natural water [J]. *Chin J Anal Chem*, 1986, (5): 32–35.
- [20] 任雪梅, 田洪芸, 徐立清, 等. 婴幼儿谷类辅助食品中亚硝酸盐测定方法的改进[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(16): 5324–5328.
Ren XM, Tian HY, Xu LQ, *et al.* Improvement of determination method of nitrite in cereal supplementary food for infants and young children [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(16): 5324–5328.
- [21] GB/T 13025.11-2012 制盐工业通用试验方法 氟的测定[S].
GB/T 13025.11-2012 General test method in salt industry-Determination of fluoride [S].
- [22] 周激, 张莹琪. 表面活性剂对氟离子选择电极响应时间的影响[J]. *分析化学*, 2003, 7: 891–891.
Zhou J, Zhang YQ. Effect of surfactant on response time of fluoride ion selective electrode [J]. *Chin J Anal Chem*, 2003, 7: 891–891.
- [23] 李戎娟, 刘东娜, 李俊, 等. 氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的稳定性研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, (4): 1173–1178.
Li RJ, Liu DN, Li J, *et al.* Stability of fluoride ion selective electrode method to detect fluorine content in brick tea [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, (4): 1173–1178.
- [24] 李建国, 李菊梅. 氟离子选择电极法在测试中应注意的问题[J]. *分析试验室*, 2001, 1: 97–98.
Li JG, Li JM. Take note of the problem in the test of fluoride ion selective electrode [J]. *Chin J Anal Lab*, 2001, 1: 97–98.
- [25] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- [26] 刘超, 吴方正, 汤良玉. 称样量对氟离子选择性电极测定结果的影响[J]. *中国环境监测*, 1989, 5(4): 43–46.
Liu C, Wu FZ, Tang LY. The effect of sample weight on the determination of fluoride ion selective electrode [J]. *Environ Monit China*, 1989, 5(4): 43–46.
- [27] 张克荣. 离子选择电极直接测定饲料中氟化物的协作研究[J]. *国外医学参考资料(卫生学分册)*, 1976, (4): 252–253.
Zhang KR. Cooperative study on the direct determination of fluoride in feed by ion selective electrode [J]. *Foreign Med Sci (Sect Hyg)*, 1976, (4): 252–253.
- [28] 王婷. pH 值对氟离子选择电极法测定水中氟化物的影响探讨[J]. *天津化工*, 2010, 24(4): 43–44.
Wang T. Discussion on the influence of pH value on the determination of fluoride in water by fluoride ion selective electrode method [J]. *Tianjin Chem Ind*, 2010, 24(4): 43–44.
- [29] Kennig DB, 万赞如. 用氟离子选择电极测定浓硫酸中氟化物的含量[J]. *硫酸工业*, 1982, 3: 55–57.
Kennig DB, Wan ZR. Determination of fluoride in concentrated sulfuric acid by fluoride ion selective electrode [J]. *Sulphuric Acid Ind*, 1982, 3: 55–57.
- [30] GB 29989-2013 食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中左旋肉碱的测定[S].
GB 29989-2013 National food safety standard-Determination of *L*-carnitine in infant food and dairy products [S].
- [31] 李吉学, 谢华国, 朱忠和, 等. 高氯酸介质-氟离子选择电极测定奶中氟[J]. *化学传感器*, 1994, 14(1): 69–73.
Li JX, Xie HG, Zhu ZH, *et al.* Determination of fluorine in milk by perchloric acid medium fluoride ion selective electrode [J]. *Chem Sensor*, 1994, 14(1): 69–73.
- [32] 刘盼盼, 郑鹏程, 龚自明, 等. 青砖茶中氟及其浸出特性研究[J]. *食品科技*, 2018, 43(12): 90–94.
Liu PP, Zheng PC, Gong ZM, *et al.* Study on Fluorine in green brick tea and its leaching characteristics [J]. *Food Sci Technol*, 2018, 43(12): 90–94.
- [33] 卢雁, 王公轲, 张玮玮. 运用离子选择性电极研究氟离子与蛋白质的相互作用[J]. *化学学报*, 2008, 66(1): 10–14.
- [34] Lu Y, Wang GK, Zhang WW. Study on the interaction between fluoride and protein by ion selective electrode [J]. *Acta Chim Sin*, 2008, 66(1): 10–14.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



王文特, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 329787507@qq.com



李雪梅, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 404055322@qq.com