

# 电饭煲内胆中氟迁移量测定方法的建立

陈海燕, 王文敏, 李 聪, 綦 艳\*

(广东产品质量监督检验研究院, 佛山 528300)

**摘要:** **目的** 建立一种快捷、准确的食品接触材料及制品电饭煲内胆中氟迁移量的检测方法。**方法** 样品经4%(体积分数)乙酸、95%(体积分数)乙醇这2种模拟液进行迁移实验后, 建立离子选择电极法测定电饭煲内胆中氟迁移量的含量。**结果** 目标物氟迁移量在2种模拟液0.005~0.1 μg/mL范围内线性良好,  $r^2 \geq 0.999$ ; 3个添加水平(0.05、0.15、0.5 mg/kg)进行加标回收实验, 回收率在80.0%~94.0%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在1.02%~3.07%之间。**结论** 该方法具有简单、快捷、灵敏度高、选择性好并且准确等优点, 适用于食品接触材料及制品电饭煲内胆中氟迁移量的测定。

**关键词:** 离子选择电极法; 电饭煲内胆; 氟迁移量

## Establishment of a method for determination of fluorine migration from inner tank of rice cooker

CHEN Hai-Yan, WANG Wen-Min, LI Cong, QI Yan\*

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid and accurate detection method for the fluorine migration amount in the inner container of the food contact material and the product electric cooker. **Methods** After the migration experiments of samples in two simulation solutions of 4% (volume fraction) acetic acid and 95% (volume fraction) ethanol, an ion-selective electrode method was established to determine the content of fluorine migration in the inner tank of rice cooker. **Results** The linearity of the target fluorine migration was good in the range of 0.005–0.1 μg/mL with  $r^2 \geq 0.999$ , in the two simulation solutions. The recoveries at the three spiked levels of 0.05, 0.15, and 0.5 mg/kg were in the range of 80.0%–94.0%, and the relative standard deviations were 1.02%–3.07%. **Conclusion** The method has the advantages of simplicity, rapidness, high sensitivity, good selectivity, and accuracy, and is suitable for measuring the fluorine migration amount in the inner tank of rice cooker of food contact materials and products.

**KEY WORDS:** ion selective electrode method; inner tank of rice cooker; migration of fluoride

## 0 引 言

电饭煲内胆是人们日常生活中必不可少的食品接触材料及制品, 电饭煲内胆材料的安全性时刻牵动着人们的神经。目前市场上电饭煲内胆材料以铝及其合金为主, 内胆表面均用不粘处理, 市场上不粘处理无论国内外多采用

喷涂水性氟涂料<sup>[1]</sup>, 但市场上氟涂料良莠不齐, 存在加少量含氟单体改性树脂就称之为“氟碳涂料”等以假乱真现象<sup>[2]</sup>, 这些以假乱真的电饭煲内胆材料在使用时氟迁移量的多少直接关系到人们的健康。经研究表明过量的氟化物对人体有着极大的危害如: 饮用水中氟化钠含量达到2.4~5.0 mg/L 即可出现氟骨病<sup>[3]</sup>。此外人群流行病学调查

\*通信作者: 綦艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检验与风险监测。E-mail: 191080053@qq.com

\*Corresponding author: QI Yan, Master, Senior Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Shunde 528300, China. E-mail: 191080053@qq.com

结果表明, 过量氟也是骨质疏松、原发性高血压、动脉粥样硬化、智力和认知损伤的独立危险因素<sup>[4]</sup>, 重者会导致骨骼变形, 甚至引起瘫痪、丧失劳动力, 最终导致死亡。目前, 食品安全国家标准中主要是针对食品、饮水及土壤环境中氟或氟化物的测定<sup>[5-9]</sup>。国家标准中对食品接触材料及制品中规定聚四氟乙烯中氟特定迁移限量(specific migration limit, SML)为 0.2 mg/kg, 但对食品接触材料及制品中氟特定迁移量的测定方法目前国家标准尚属空白<sup>[10]</sup>。因此, 本研究拟建立一种快速且准确测定电饭煲内胆中氟迁移量的方法, 以期可以填补国内氟迁移量检测方法的空白, 为检测机构在日常检测工作中提供检测依据, 为人们选择安全放心的电饭煲内胆提供可靠依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

PXSJ-216 离子计(上海精密科学仪器有限公司); JJ500Y 电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); DHG-9030A 电热鼓风干燥箱(上海-恒科学仪器有限公司)。

乙酸钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 柠檬酸钠(分析纯, 天津市百世化工有限公司); 乙醇、乙酸(分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司); 氟化钠(99.97%, 中国计量科学研究院)。

### 1.2 标准溶液的配制

准确称取 0.1105 g 经 100~105 °C 干燥 5 h 冷的氟化钠, 溶于水, 移入 100 mL 容量瓶中, 加一级水至刻度, 混匀, 此时溶液中氟质量浓度为 0.5 mg/mL, 再用一级水稀释至氟质量浓度为 0.5 μg/mL。

### 1.3 电饭煲内胆前处理

根据国标 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》<sup>[11]</sup>、GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》<sup>[12]</sup>选取所有食品类别模拟物 4%(体积分数)乙酸、95%(体积分数)乙醇这 2 种模拟液, 置于 100 °C 电热鼓风干燥箱中 6 h, 根据电饭煲内胆实际用量来浸泡。浸泡后补液到实际用量混匀后量取 20 mL 到 50 mL 比色管中于电炉上赶酸、赶乙醇后待用。

### 1.4 测 定

样品测定前配制离子缓冲剂: 乙酸钠溶液(3 mol/L)与柠檬酸钠溶液(0.75 mol/L)按照体积 1:1 混合。

分别吸取 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 的 0.5 μg/mL 氟标准溶液, 分别置于 50 mL 容量瓶中, 于各容量瓶中加入 30 mL 离子缓冲剂, 加水至刻度, 混匀。配制成浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 μg/mL 的氟离子标准曲线。

样品浸泡液赶酸、赶乙醇后转移到 50 mL 容量瓶中, 加入 30 mL 离子缓冲剂, 加水至刻度, 混匀。

在离子计仪器最佳工作的条件下, 做出氟离子的标准曲线, 通过标准曲线对各样品进行分析测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 氟离子标准曲线的制作

因氟离子选择电极的单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, 电位变化规律符合 Nernst 方程, 所以电位变化与  $\text{Log}C(\text{F}^-)$  成线性变化。根据氟离子浓度和电位值制作标准曲线见图 1。

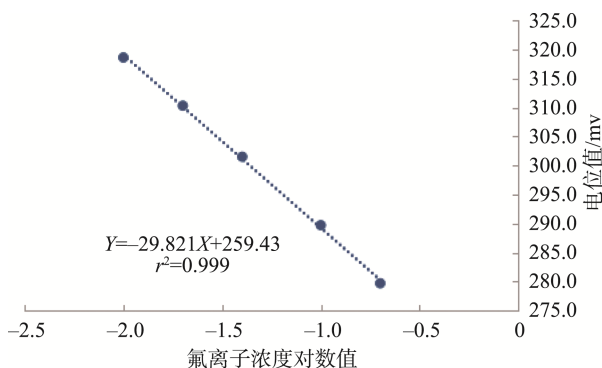


图 1 氟离子标准曲线

Fig.1 Standard curve of fluorine ion

### 2.2 样品中氟迁移量含量

在佛山市购买 10 个电饭煲内胆在 100 °C 浸泡 6 h 后进行检测, 具体结果见表 1。

### 2.3 回收率与精密度

在最佳实验条件下, 用离子选择电极法对电饭煲内胆中氟迁移量做加标回收实验。结果如表 2 所示, 回收率在 80.0%~94.0% 之间。相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)(n=6)在 1.02%~3.07% 之间。

### 2.4 操作要点

离子选择电极法, 主要原理是使用标准的氟化物溶液经离子缓冲溶液电解成氟离子进行检测。因此操作过程需要注意:

(1)标准溶液: 溶液在此过程中, 离子缓冲溶液、氟离子标准溶液均需现用现配。

(2)pH: 该反应最好在弱酸性和中性条件下进行, 因为氟离子选择电极的氟与氢会化合, 在碱性条件下氟离子选择电极中的镧离子会水解。

(3)体积: 测试样品过程中由于是在弱酸性或中性溶液中形成电势差产生电位值, 而电位值是与氟离子对数成线性关系, 所以氟标准溶液与样品溶液要体积一致。

表1 10个电饭煲内胆中氟离子迁移量的检测结果  
Table 1 Detection results of fluorine ion migration in the inner bladder of 10 rice cookers

样品名称	4%(体积分数)乙酸/(mg/kg)	95%(体积分数)乙醇/(mg/kg)
3 L 西施煲内胆	0.06	0.09
4 L 方煲内胆(双面喷涂)	0.03	0.04
电饭煲内胆	0.03	0.04
5 L 电饭煲内胆	0.03	0.07
4 L 电饭煲内胆	0.06	0.08
多功能电压力锅内胆(5 L)	0.04	0.06
多功能电压力锅内胆(2 L)	0.21	0.43
电压力锅内胆(2.5 L)	0.32	0.53
电压力锅内胆(1.6 L)	0.03	0.07
3 L 电饭煲内胆	0.07	0.12

表2 同一样品不同加标水平的回收率与标准偏差(n=6)  
Table 2 Recovery and standard deviation of the sample at different spiked levels (n=6)

浸泡液	样品本底氟迁移含量/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	平均含量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
4%(体积分数)乙酸	0.05	0.05	0.09	80.0	3.01
		0.15	0.18	86.7	2.00
		0.5	0.51	92.0	1.03
95%(体积分数)乙醇	0.05	0.05	0.09	80.0	3.07
		0.15	0.19	93.3	2.23
		0.5	0.52	94.0	1.02

(4)温度:由于温度能影响氟离子的电离程度以及电极对温度敏感,所以实验要在相对恒定的温度条件下进行。

### 3 结论与讨论

本研究采用离子选择电极法对食品接触材料及制品电饭煲内胆中溶出的氟迁移量含量进行检测,此方法回收率在80.0%~94.0%之间,RSD(n=6)在1.02%~3.07%之间。实验设备简单、便于操作、重复性强,有利于电饭煲生产厂家在生产过程中把好质量关。

本研究发现,10个批次样品中有2个样品氟离子迁移量大于国家标准中对食品接触材料及制品中聚四氟乙烯中氟规定SML(0.2 mg/kg),说明市场上电饭煲内胆质量参差不齐。由于过量的氟对人体存在极大安全隐患<sup>[13-15]</sup>,电饭煲内胆又是我们必不可少的使用工具,亟待建立适用于电饭煲内胆锅中氟迁移量测定方法的标准来加大监督力度,同时也亟待建立更精确、更先进的氟迁移量测定方法来对各数据之间进行相互验证。

### 参考文献

- [1] 谢华. 喷涂氟不粘涂料应用于电饭煲内胆是大势所趋[J]. 现代家电, 2006, (9): 31.  
XIE H. Spraying fluorine-inviscid coatings for rice cookers is the general trend [J]. Mod Household Appl, 2006, (9): 31.
- [2] 刘洪珠. 氟含量与氟碳涂料性能关系浅析[J]. 现代涂料与涂装, 2005, 8(3): 4-6.  
LIU HZ. Brief analysis on relationship between fluorine content and performance of fluorocarbon coatings [J]. Mod Paint Finish, 2005, 8(3): 4-6.
- [3] 王卫萍. 水质中氟化物的检测方法比较分析[J]. 环境与发展, 2019, 31(5): 140-141.  
WANG WP. Comparative analysis of fluoride detection methods in water quality [J]. Environ Dev, 2019, 31(5): 140-141.
- [4] 高彦辉. 饮水氟暴露与人群健康[C]. 2018 环境与健康学术会议-精准环境健康: 跨学科合作的挑战论文汇编, 2018.  
GAO YH. Drinking water fluoride exposure and population health [C]. 2018 Academic conference on environment and health-precision environmental health: Compilation of papers on interdisciplinary cooperation challenges, 2018.

- [5] GB/T 5009.18—2003 食品中氟的测定[S].  
GB/T 5009.18—2003 Determination of fluorine in food [S].
- [6] SN/T 4041—2014 出口食品中氟化物、溴化物含量的测定 离子色谱法[S].  
SN/T 4041—2014 Determination of fluoride and bromide content in export food by ion chromatography [S].
- [7] GB/T 15555.11—1995 固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法[S].  
GB/T 15555.11—1995 Determination of fluoride in solid waste by ion selective electrode method [S].
- [8] GB/T 7484—1987 水质 氟化物的测定 离子选择电极法[S].  
GB/T 7484—1987 Determination of fluoride in water by ion selective electrode method [S].
- [9] GB/T 22104—2008 土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法[S].  
GB/T 22104—2008 Determination of fluoride in soil by ion selective electrode method [S].
- [10] GB 9685—2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].  
GB 9685—2016 National food safety standards-Contact materials and additives for products [S].
- [11] GB 31604.1—2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].  
GB 31604.1—2015 National food safety standards-Migration test of food contact materials and products [S].
- [12] GB 5009.156—2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].  
GB 5009.156—2016 National food safety standards-Pretreatment methods of food contact materials and products migration test [S].
- [13] 张小磊, 何宽, 马建华. 氟元素对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(6): 66-67.  
ZHANG XL, HE K, MA JH. Influence of fluorine on human health [J]. Stud Trace Elem Health, 2006, 23(6): 66-67.
- [14] 郑华, 安志华. 氟及其化合物的污染与人体健康[J]. 职业技术, 2003, (5): 47.  
ZHENG H, AN ZH. Pollution of fluorine and its compounds and human health [J]. Vocation Technol, 2003, (5): 47.
- [15] 何汉, 陈在射, 刘维群. 氟对人胎儿的影响[J]. 中国地方病防治杂志, 1989, (3): 136-138, 193.  
HE H, CHEN ZS, LIU WQ. Effect of fluoride on human fetus [J]. Chin J Control Endemic Dis, 1989, (3): 136-138, 193.

(责任编辑: 张晓寒)

## 作者简介

陈海燕, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品安全检验与风险监测。  
E-mail: 985282188@qq.com

綦艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检验与风险监测。  
E-mail: 191080053@qq.com