

前 言

本标准是 GB/T 13083—1991《饲料中氟的测定》的修订版。

本标准的技术内容主要依据美国公职分析化学家协会(AOAC)1995年版 975.08《动物饲料中氟的测定—离子选择性电极法》。

本版对 GB/T 13083—1991《饲料中氟的测定》修订的技术内容如下：

- 将酸度计测量范围由 0~—1400 mV 改为测量范围 0.0~—1 400 mV；
- 确定氟标准工作液浓度范围，并说明氟标准工作液要“即配即用”；
- 增加了磷酸盐试液制备方法，并在“饲料试液制备(除饲料级磷酸盐外)”中增加了用超声波提取器提取；
- 将氟工作液制备及试样制备中加入盐酸溶液[$c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$]量由 10.0 mL 改为 5.0 mL，使本标准测试液 pH 值与氯离子(Cl^-)强度与 AOAC 975.08 一致；
- 根据氟在饲料中不同的含量范围规定了允许的相对偏差。

自本标准实施之日起，同时代替 GB/T 13083—1991。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：国家饲料质量监督检验中心(武汉)、四川龙蟒集团有限责任公司。

本标准主要起草人：刘小敏、周晓葵、朱洪成、陈璇。

中华人民共和国国家标准

饲料中氟的测定 离子选择性电极法

GB/T 13083—2002

代替 GB/T 13083—1991

Determination of fluorine in feed—
Ion selective electrode method

1 范围

本标准规定了饲料中氟的测定(离子选择性电极法)。

本标准适用于饲料原料、饲料产品中氟的测定。本方法氟的最低检测限为 0.80 μg。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

3 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的活度的变化而改变,电位变化规律符合能斯特方程式

$$\left(E = E^{\circ} - \frac{2.303 RT}{F} \lg c_{\text{F}} \right)。$$

E 与 $\lg c_{\text{F}}$ 呈线性关系。 $2.303RT/F$ 为该直线的斜率(25℃时为 59.16)。

在水溶液中,易与氟离子形成络合物的三价铁(Fe^{3+})、三价铝(Al^{3+})及硅酸根(SiO_3^{2-})等离子干扰氟离子测定,其他常见离子对氟离子测定无影响。在测量溶液的酸度为 pH5~6,用总离子强度缓冲液消除干扰离子及酸度的影响。

4 试剂和溶液

本标准所用试剂,除特殊说明外,均为分析纯。

实验室用水应符合 GB/T 6682 中三级用水的规格。

全部溶液贮于聚乙烯塑料瓶中。

4.1 $c(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ mol/L}$ 乙酸钠溶液

称取 204 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于约 300 mL 水中,待溶液温度恢复到室温后,以 1 mol/L 乙酸(GB/T 676)调节至 pH7.0,移入 500 mL 容量瓶,加水至刻度。

4.2 $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.75 \text{ mol/L}$ 柠檬酸钠溶液

称取 110 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于约 300 mL 水中,加高氯酸(HClO_4)14 mL,移入 500 mL 容量瓶,加水至刻度。

4.3 总离子强度缓冲液

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 2002-02-19 批准

2002-07-01 实施

乙酸钠溶液(4.1)与柠檬酸钠溶液(4.2)等量混合,临用时配制。

4.4 $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$ 盐酸溶液

量取 10 mL 盐酸(GB/T 622),加水稀释至 120 mL。

4.5 氟标准溶液

4.5.1 氟标准贮备液:称取经 100°C 干燥 4 h 冷却的氟化钠(GB/T 1264)0.221 0 g,溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀,贮备于塑料瓶中,置冰箱内保存,此液每毫升相当于 1.0 mg 氟。

4.5.2 氟标准溶液:临用时准确吸取氟贮备液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀。此液每毫升相当于 100.0 μg 氟。

4.5.3 氟标准稀溶液:准确吸取氟标准溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀,此液每毫升相当于 10.0 μg 氟。即配即用。

5 仪器、设备

5.1 氟离子选择电极:测量范围 $10^{-1} \text{ mol/L} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,pF-1 型或与之相当的电极。

5.2 甘汞电极:232 型或与之相当的电极。

5.3 磁力搅拌器。

5.4 酸度计:测量范围 0.0~—1 400 mV,pHS-3 型或与之相当的酸度计或电位计。

5.5 分析天平:感量 0.000 1 g。

5.6 纳氏比色管:50 mL。

5.7 容量瓶:50,100 mL。

5.8 超声波提取器。

6 试样制备

取具有代表性的样品 2 kg,以四分法缩分至约 250 g,粉碎,过 0.42 mm 孔筛,混匀,装入样品瓶,密闭保存,备用。

7 分析步骤

7.1 氟标准工作液的制备

吸取氟标准稀溶液(4.5.3)0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL,再吸取氟标准溶液(4.5.2)2.00、5.00 mL,分别置于 50 mL 容量瓶中,于各容量瓶中分别加入盐酸溶液(4.4)5.00 mL,总离子强度缓冲液(4.3)25 mL,加水至刻度,混匀。上述标准工作液的浓度分别为 0.1、0.2、0.4、1.0、2.0、4.0、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

7.2 试液制备

7.2.1 饲料试液制备(除饲料级磷酸盐外)

精确称取 0.5~1 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 纳氏比色管(5.6)中,加入盐酸溶液(4.4)5.0 mL,密闭提取 1 h(不时轻轻摇动比色管),应尽量避免样品粘于管壁上,或置于超声波提取器中密闭提取 20 min。提取后加总离子强度缓冲液(4.5)25 mL,加水至刻度,混匀,干过滤。滤液供测定用。

7.2.2 磷酸盐试液制备

准确称取约含 2 000 μg 氟的试样(精确至 0.000 2 g)置于 100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(4.4)溶解并定容至刻度,混匀。取 5.00 mL 溶解液至 50 mL 容量瓶中,加入 25 mL 总离子强度缓冲液(4.3),加水至刻度,混匀。供测定用。

7.3 测定

将氟电极(5.1)和甘汞电极(5.2)与测定仪器的负端和正端联接,将电极插入盛有水的 50 mL 聚乙烯塑料烧杯中,并预热仪器,在磁力搅拌器上(5.3)以恒速搅拌,读取平衡电位值,更换 2~3 次水,待电

位值平衡后,即可进行标准液和试样液的电位测定。

由低到高浓度分别测定氟标准工作液(7.1)的平衡电位。同法测定试液(7.2)的平衡电位。

以平衡电位为纵坐标,氟标准工作液(7.1)的氟离子浓度为横坐标,用回归方程计算或在半对数坐标纸上绘制标准曲线。每次测定均应同时绘制标准曲线。从标准曲线上读取试液的氟离子浓度。

8 分析结果计算和表述

8.1 饲料中氟含量计算

8.1.1 饲料(除饲料添加剂级磷酸盐外)按式(1)计算出试样中氟的含量:

$$X = \frac{\rho \times 50 \times 1\,000}{m \times 1\,000} = \frac{\rho}{m} \times 50 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: X ——试样中氟的含量,mg/kg;

ρ ——试液中氟的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m ——试样质量,g;

50——测试液体积,mL。

8.1.2 磷酸盐按式(2)计算出试样中氟的含量:

$$X = \frac{\rho \times 50 \times 1\,000}{m \times 1\,000} \times \frac{100}{5} = \frac{\rho}{m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

8.2 结果表示

每个试样取两个平行样进行测定,以其算术平均值为结果,结果表示到 0.1 mg/kg。

9 允许差

同一分析者对同一饲料同时或快速连续地进行两次测定,所得结果之间的相对偏差:

在试样中氟含量小于或等于 50 mg/kg 时,不超过 10%;

在试样中氟含量大于 50 mg/kg 时,不超过 5%。