

结果与讨论

一、实验室内的质量控制

为了保证实验在最佳条件下进行,在实验室内质量控制工作开始前,消除在分析测定中可能带来的一切干扰因素是十分必要的,包括实验室工作环境的清洁、试剂的提纯、蒸馏水的无离子化、容器的洗涤和仪器的调试等,所有试剂均配制在聚乙烯塑料瓶内,保证实验在最佳条件下进行。

1. 标准曲线的线性检验

氟试剂扩散复色法:按方法测定0、1、2、……8 μg 氟标准浓度范围的光密度,经6次反复试验,计算每一浓度的平均值,经线性检验,线性方程为 $y = 0.059x$, $r = 0.999$,即符合线性要求。

氟试剂扩散单色法:按方法测定0、1、2、……9 μg 氟标准浓度范围的光密度,经10次反复试验,计算每一浓度的平均值,经线性检验,线性方程为 $y = 0.075x - 0.024$, $r = 0.999$,即符合线性要求。

氟电极标准曲线法:氟电极的膜电位与氟离子浓度的对数有定量关系,当氟离子溶液浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{mol/L}$ 时呈线性响应。

标准曲线是计算样品测定结果的直接依据,本实验可使用的标准曲线均经线性检验,全部符合要求,所有样品测定的结果均落在线性浓度范围内,结果较理想。

2. 质控管理样品的定值

以上三种质控样品,分别应用氟试剂扩散单色比色法、氟试剂扩散复色比色法、灰

表1

质控样品实验室内测定结果

编号	测定方法	测定次数	测定结果 ppm		统 计 分 析			
			含量范围	平均值	平均值ppm	中位数ppm	标准差ppm	变异系数%
一号质控样品	1*	3	0.52—0.67	0.60	0.599**	0.60	0.14	22.5
	2*	3	0.40—0.60	0.48				
	3*	3	0.60—0.85	0.72				
	4*	2	<1.25	<1.25				
	5*	2	<1.25	<1.25				
	6*	2	0.84—0.90	0.87				
二号质控样品	1	3	5.90—6.20	6.02	5.58	5.40	0.49	8.8
	2	3	5.10—5.50	5.33				
	3	3	4.70—5.65	5.20				
	4	2	5.15—5.25	5.20				
	5	2	6.10—6.19	6.15				
	6	2	4.41—4.45	4.43				
三号质控样品	1	3	6.23—6.42	6.35	6.21	6.23	0.54	8.7
	2	3	5.80—6.70	6.23				
	3	3	5.70—6.35	6.12				
	4	2	5.25—5.40	5.33				
	5	2	6.90—7.02	6.96				
	6	2	5.14—5.24	5.19				

* 1. 氟试剂扩散单色比色法

** 以1、2、3、种方法测定结果统计分析。

2. 氟试剂扩散复色比色法

3. 灰化氟试剂扩散单色比色法

4. 氟电极标准曲线法

化氟试剂扩散单色比色法、氟电极标准曲线法、氟电极加入法₁和氟电极加入法₂测定。

品检验所共11个单位。

全国食品中微量氟允许量科研协作组在

试剂扩散单色法较好。高含量质控样品六种方法测得的结果变异系数较小。以上结果说明所制备的1、2、3号质控样品的均匀度符合要求,所测得的定值可作为质控样品的参考值。也证实了协作组商定统一使用的测定方法是可行的。

二、实验室间的质量控制

参加微量氟分析的质量控制单位有:山西、云南、青海、四川、甘肃、徐州、河南安阳和广东梅县省、市、地区卫生防疫站、青岛医学院、四川医学院卫生系和医科院食

他实验室测得的结果经统计处理,低含量质控样品的误差较大,高含量质控样品测定的误差较小。1号低含量质控样品如以使用氟试剂扩散单色法的实验室进行统计分析,即1号质控样品测得的平均值为:0.602ppm,标准差为0.013ppm,变异系数为2.2%。因此实验室间的质量控制也证实了氟试剂扩散单色法是测定低含量样品比较理想的分析方法。

通过本次质控可知,除4号、11号实验室外,其他各实验室对微量氟分析的结果均

表2 三种质控样在各实验室测定结果

实验室 编 号	测 定 结 果 ppm			测 定 方 法
	1 号质控样	2 号质控样	3 号质控样	
1	0.598	5.582	6.205	氟试剂扩散单色、复色法(灰化处理) 氟电极标准曲线法、加入法1、加入法2
2	0.592	5.853	6.061	氟试剂单色、复色法
3	0	7.000	6.917	氟电极标准曲线法
4	5.750	9.750	10.900	氟电极加入法1
5	0.250	5.875	6.017	氟试剂扩散复色法 氟电极标准曲线法
6	0.785	6.800	7.475	氟试剂扩散复色法
7	曲线上查不出	5.950	6.300	氟电极标准曲线法
8	0.617	5.950	6.317	氟试剂扩散单色法
9	<1.25	7.00	8.00	氟电极标准曲线法
10	未检出	8.50	8.50	氟电极标准曲线法
11	9.233	11.867	15.700	氧瓶燃烧吸收氟电极标准曲线法
中位数	0.575	6.80	6.917	
平均值	0.568*	6.50	6.87	
标准差	0.195*	0.93	0.92	* 以氟试剂扩散单色、复色法测定结果统计
变异系数 %	34.3	14	13	

(下转12页)

食品中微量氟测定的质量控制

卫生部食品卫生监督检验所

杨惠芬

中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所

王淮洲

在研制食品中氟允许量卫生标准时,为了使全国各协作单位测定的本底调查和污染调查的分析数据保证质量,使在全国各实验室所测定的分析数据有可比性,作者在协作组内进行了统一测定方法、实验室内以及实验室间的质量控制,以保证科研成果的科学性。

实 验 部 份

一、测定方法

首先研究了食品中微量氟的测定方法,即氟试剂扩散单色法、灰化氟试剂扩散单色法、氟试剂扩散复色法、氟电极标准曲线法。氟电极加入法₁和加入法₂^[1]。用以上六种方法,经14份阳性样品测定结果的比较,统计处理无显著性差异,但六个方法各有其特点,其中氟试剂扩散单色法和灰化氟试剂扩散单色法测定的灵敏度最高,最低检出量为0.11ppm,测定低含量样品的结果较准确,但所使用的有机溶剂有特殊气味,操作复杂,尤其灰化样品更复杂,必须检查高温炉氟污染问题;氟试剂扩散复色法最低检出量为0.2ppm,不需要有机溶剂萃取,操作简便;氟电极标准曲线法测定的结果较准确,最低检出量为1.25ppm,每次测定要制作标准曲线,加入法₁不需制作标准曲线,一份样品只需测定两次,准确度比标准曲线法差,最低检出量为1.25ppm;加入法₂是为了应用氟电极法测定低于1.25ppm的样品,该法操作简便,测几份样品,只需测定 $n+1$ 次,但不适用于测定高含量的样品。按分析方法的测定原理分类:氟试

剂比色法测定的线性浓度范围较窄,适合于测定低含量的样品,误差较小。氟电极法测定氟的浓度范围较大,对高含量样品具有快速简便测定的优点,但对测定低含量的样品,电极平衡时间长,误差也较大。经几种分析方法比较,全国食品中氟允许量卫生标准科研协作组商定,本次本底调查和污染调查统一使用氟试剂扩散复色法和氟电极标准曲线法。对低于1.25ppm以下的样品,以使用氟试剂扩散单色法和氟电极加入法₂为好。

二、质控管理样品的制备

为满足食品中本底含氟量和污染含氟量调查的需要,共制备三种不同浓度的质控样品。

1号质控样品:采集本所作饲料用的玉米,剔除杂质,清洗,80℃鼓风干燥后粉碎,反复过40目筛,以四分法取样,一次采集四份样品,每次采样前必须充分混匀,共采集15份样品待分析测定。

2号质控样:市售面粉加入适量经干燥粉碎过40目筛的鱼粉(以每500g面粉加入10g鱼粉的比例),充分混匀,反复过40目筛,按1号质控样品取样法,采集15份样品待分析测定。

3号质控样品:采集产自湖北恩施氟污染地区的玉米,剔除杂质,经清洗80℃鼓风干燥后粉碎,反复过40目筛,按1号质控样品取样法,采集15份样品待分析测定。

(所有样品均在聚乙烯塑料瓶中贮存)