

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0033-03

对碱浸法离子选择电极测定茶叶中 氟含量方法的改进

杨 扬, 金凤明, 杜晓刚, 徐晓娟, 吴 艳, 孙小强

(江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用碱浸法离子选择电极测定茶叶中氟含量, 发现浸提1 h再蒸煮10 min的方法, 所测出的氟含量高于碱浸2 h再蒸煮10 min的方法和国标法; 而且样液稀释4~20倍时, 对测定结果影响较小, 总离子强度调节缓冲溶液的掩蔽效果较好。该测试方法重现性好, 方便、快速, 能满足茶叶中氟含量的测试要求。

关键词: 碱浸法; 离子选择电极; 茶叶; 氟含量

中图分类号: O 613.41; S 571.6

文献标识码: A

人体适当摄入氟是有益的, 过量摄入则对人体有害^[1]。饮茶是人体摄入氟的来源之一。目前采用氟离子选择电极法测定茶叶中的氟含量的预处理方法主要有4种: 碱浸法^[2]、粉碎沸水浴法^[3]、全叶熬煮法^[4]和盐酸浸泡法(国标法)^[5]。各种测定方法所得结果相差较大, 有的甚至接近一倍^[3]。分析差别产生的原因主要来自测定时的预处理过程, 不同的氟提取方法, 导致测定结果有明显的差异。本实验对单一的碱浸法、碱浸再蒸煮法和国标法进行了对比测定, 结果表明: 碱浸再蒸煮法要优于单一的碱浸法和国标法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

E-201-C型氟电极、232型饱和甘汞电极、pH-2C型精密酸度计、pH复合电极、78-1型磁力加热搅拌器等。

1.2 实验试剂及配制

实验所用氟化钠、二水合柠檬酸钠

($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无水乙酸钠、高氯酸、冰醋酸、盐酸、硫酸和氢氧化钠均为分析纯, 本方法所用水均为去离子水。除盐酸外, 其它试剂配制后贮于聚乙烯塑料瓶中。总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)、氟标准溶液($1 \mu\text{g}/\text{mL}$)按GB/T 5009.18-1996配制^[5]。

1.3 标准曲线的制备

分别吸取0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 12.0, 15.0 mL氟标准使用液, 分别置于50 mL容量瓶中, 于各容量瓶中分别加入25 mL总离子强度调节缓冲液, 加去离子水至刻度, 混匀。此标准系列相当于含氟0.00, 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18, 0.24, $0.30 \mu\text{g}/\text{mL}$, 用氟离子选择电极测定其电极电位。以标准系列的电极电位为横坐标, 氟离子质量浓度的对数为纵坐标作图, 并回归求出计算式($\log C = a + b \times E$)和相关系数。

1.4 实验方法

称取2.00 g在80℃烘箱中干燥1 h并碾碎的茶叶, 置于100 mL干燥的锥形瓶中, 加20 mL

收稿日期: 2004-09-07

基金项目: 常州科技局计划项目资助(2003019)

作者简介: 杨扬(1955-), 男, 江苏常州人, 副教授, 主要从事仪器分析教学与研究工作。

40%的氢氧化钠,密封浸泡一定时间并不时轻轻摇动,然后直接转移或回流煮沸 10 min 后再过滤转移至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀,此为提取液。吸取一定量的提取液于烧杯中,分别用 6.0 mol/L 和 0.5 mol/L 的硫酸溶液调节其至 pH = 7,将此液转移至 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 总离子强度调节液,用去离子水稀释至刻度,混匀,待测。茶叶中的氟含量计算式如下:

$$\text{氟含量 (mg/kg)} = \frac{\rho \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot m}$$

式中: ρ ——根据标准曲线计算出的测定样液中的氟含量 ($\mu\text{g/mL}$); V_1 、 V_2 、 V_3 ——分别为滤出茶汤定容体积、吸取茶汤体积和测定体积 (mL); m ——试样质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 不同浸提方法的影响

同一种茶叶,分别采用碱浸泡、碱浸泡和煮沸相结合的办法,实验结果见表 1。

表 1 不同浸提方法对测量结果的影响 (mg/kg)

Table 1 Effect of extractive method on measuring results

| 序号 | 浸提 1 h | 浸提 2 h | 浸提 1 h 并煮沸 | |
|------|--------|--------|------------|-----------|
| | | | 回流 10 min | 回流 10 min |
| 1 | 23.93 | 47.75 | 61.52 | 50.04 |
| 2 | 21.05 | 49.72 | 62.15 | 50.04 |
| 3 | 22.16 | 47.33 | 61.82 | 49.55 |
| 平均值 | 22.38 | 48.27 | 61.83 | 49.88 |
| 标准偏差 | 1.45 | 1.28 | 0.32 | 0.28 |
| 变异系数 | 6.5% | 2.7% | 0.5% | 0.6% |

从表 1 可以看出,用 40%的氢氧化钠密闭浸提,浸提 2 h 所测得的氟含量要高于浸提 1 h 所测得的氟含量的一倍以上。说明浸泡时间与所测氟含量关系密切。而采用碱浸泡和煮沸相结合的办法,浸提 1 h 时所测得的氟含量要高于浸提 2 h 时所测得的氟含量 20% 左右。分析原因,这可能是由于浸提时间过长,茶叶中钙、镁和铝等离子大量浸出(表 2 为用美国瓦里安公司 Vista-AX ICP-AES 测定的茶叶中所含的主要离子含量),与氢氧化钠产生沉淀,这些沉淀将会吸附部分氟离子。而加酸中和操作仅对取出的部分样品进行,沉淀吸附部分的氟离子将不能被测定。浸提 2 h 后再煮沸 10 min 比单纯浸提 2 h 所测得的氟含量略高;浸提 1 h 后再煮沸 10 min 所测得的氟含量约是单纯浸提 1 h 所测得的氟含量的 3 倍。说明浸提后再煮沸有加速氟离子向碱液扩散的作用。因此,采用浸提

1 h 后再煮沸 10 min 的方法来测茶叶中氟含量,浸提效率高并可节约预处理时间。

表 2 ICP-AES 测定茶叶中所含主要离子的含量 (mg/kg)

Table 2 ICP-AES Analytical results of main ions in tea

| 元素 | Al | Ba | Ca | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | Ni | Pb | Zn |
|----|-----|----|-------|----|-----|-------|-------|-----|-----|----|----|----|
| 含量 | 370 | 6 | 1 800 | 23 | 120 | 8 400 | 1 200 | 410 | 230 | 5 | 2 | 42 |

2.2 样液稀释倍数的影响

采用 20 mL 40%的氢氧化钠溶液密闭浸提 1 h 后,煮沸回流 10 min 的提取方法,分别吸取 5, 10, 25 mL 样液,分别用 6.0 mol/L 和 0.5 mol/L H_2SO_4 调节至 pH=7,将其转移至 100 mL 容量瓶中,每瓶中都加入 50 mL 总离子强度调节液,用去离子水稀释至刻度,混匀。测量结果见表 3。

表 3 样液稀释倍数对测量结果的影响 (mg/kg)

Table 3 Effect of diluted multiple on determination results

| 序号 | 吸取样液 | | | 平均值 | 标准偏差 | 变异系数 |
|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | 5 mL | 10 mL | 25 mL | | | |
| 1 | 66.34 | 63.34 | 61.52 | 63.73 | — | — |
| 2 | 63.76 | 64.56 | 62.15 | 63.49 | — | — |
| 3 | 63.43 | 63.22 | 61.82 | 62.82 | — | — |
| 平均值 | 64.51 | 63.71 | 61.83 | 63.35 | 1.38 | 2.2 |
| 标准偏差 | 1.59 | 0.74 | 0.32 | — | — | — |
| 变异系数 | 2.5 | 1.2 | 0.5 | — | — | — |

表 2 中的元素除 Cu、K、Na 和 Zn 外,对氟离子的测定都有影响^[6]。而采用改进碱浸法可沉淀去除这些对氟离子测定有影响的离子。所以对总离子强度调节缓冲溶液的要求不高,不存在掩蔽不完全的问题。而其它浸提方法就要靠 TISAB 的掩蔽作用来消除这些离子的影响,因此样液的稀释倍数就影响到测定结果^[3]。所以在表 3 中显示,本方法吸取试样量相差 5 倍,但测量结果基本一致,其标准偏差小于 2%,变异系数小于 3%。

2.3 改进碱浸法与国标法对比

同一茶样分别用改进碱浸法(吸取 5 mL 样液)和国标法对比测试 5 次,前者的平均值为 65.12 mg/kg,后者的平均值为 34.72 mg/kg(见表 4)。在国标法中,茶叶中氟是用 1 mol/L 的盐酸浸泡 1 h^[5],对比表 1 和表 4 中数据可以看出:同样 1 h,单一碱浸法比国标法的浸取率低,而当碱浸后再煮沸 10 min 浸取率就超过了国标法。可见改进碱浸法对氟的提取效率较高,而且能消除许多对氟离子测定有影响的离子干扰。

表4 改进碱浸法和国标法对比测试结果 (mg/kg)

Table 4 Compare of extractive method on determination results

| 序号 | 改进碱浸法 | 国标法 |
|------|-------|-------|
| 1 | 64.27 | 35.16 |
| 2 | 66.54 | 35.29 |
| 3 | 66.23 | 34.67 |
| 4 | 64.81 | 33.57 |
| 5 | 63.75 | 34.93 |
| 平均值 | 65.12 | 34.72 |
| 标准偏差 | 1.22 | 0.69 |
| 变异系数 | 1.9 | 2.0 |

2.4 方法的准确性和重现性分析

称取茶样 5.00 g, 用改进碱浸法处理, 并加入标准氟 2.00 mg, 平行测定 8 次, 结果见表 5, 同时测得 5.00 g 茶样的含氟量为 0.51 mg。

表5 方法的重现性和回收率试验结果

Table 5 Repentability of method and recovery rates of the samples

| 序号 | 测得氟/mg | 回收氟/mg | 回收率/% |
|------|--------|--------|-------|
| 1 | 2.52 | 2.01 | 100.5 |
| 2 | 2.48 | 1.97 | 98.5 |
| 3 | 2.44 | 1.93 | 96.5 |
| 4 | 2.59 | 2.08 | 104.0 |
| 5 | 2.59 | 2.08 | 104.0 |
| 6 | 2.57 | 2.06 | 103.0 |
| 7 | 2.46 | 1.95 | 97.5 |
| 8 | 2.56 | 2.05 | 102.5 |
| 平均值 | 2.53 | 2.02 | 100.8 |
| 标准偏差 | 0.06 | 0.06 | 3.00 |
| 变异系数 | 2.4 | 3.0 | 3.0 |

从表 5 可以看出, 该方法的重现性较好。8 次

重复测试的回收率在 96.5%~104.0% 之间, 变异系数为 3%, 能满足茶叶中氟含量的测试要求。

3 结 论

采用碱浸 1 h 再蒸煮 10 min 的方法, 所浸提出的氟含量高于碱浸 2 h 再蒸煮 10 min 的方法和国标法。由于碱浸法能消除茶叶浸提液中大量的对氟离子测定有干扰的离子影响, 所以样液稀释 4~20 倍时, 测定结果偏差较小。改进碱浸法对总离子强度调节缓冲溶液的要求不高, 不存在掩蔽不完全的问题。该方法的重现性较好, 能满足茶叶中氟含量的测试要求。

参考文献:

- [1] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [2] 陈一虎, 吴忠庆, 冷忠芳, 等. 不同商品茶中氟含量的测定与研究 [J]. 茶叶, 1996, 22 (4): 32.
- [3] 黄文耀, 李阳, 李明健, 等. 三种不同方法测定砖茶中氟含量的比较 [J]. 中国地方病学杂志, 2002, 21 (1): 61-62.
- [4] 何春雷. 论边茶含氟限量及评价方法 [J]. 边销茶信息, 2000, 3: 6-10.
- [5] GB/T 5009.18-1996, 食品中氟的测定方法 [S].
- [6] 顾庆超, 楼书聪, 戴庆平, 等. 化学用表 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1979. 737-761.

Improvement on Determination of Fluoride in Tea by Use of Alkaline Liquor Pretreatment and Fluoride Ion - Selective Electrode

YANG Yang, JIN Feng-ming, DU Xiao-gang, XU Xiao-juan, WU Yan, SUN Xiao-qiang
(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: In determining fluorine contents in tea by use of alkaline liquor pretreatment and fluoride ion-selective electrode, the results were obtained that 1 hour for alkaline liquor immersing and 10 minutes for boiling immediately is better than 2 hours and 10 minutes, and there is no effect on the determination results when the sample liquor has been diluted for 4-20 times, the measure standard deviation is less than 2%. The method is simple, rapid and has good repeatability for determining fluorine contents in tea.

Key words: fluorine content; fluoride ion-selective electrode; tea; pretreatment