

文章编号: 1673-9620 (2007) 04-0029-04

超声波萃取—离子选择电极法测定茶叶中的氟含量^{*}

杨 扬, 杜晓刚, 金凤明, 胡 荣, 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 213164)

摘要: 采用 100 °C 的去离子水冲泡茶叶, 以超声波萃取—离子选择电极法测定茶叶中氟含量的方法进行试验, 结果表明: 该测定方法的回收率在 97.5%~103.0% 之间, 标准偏差小于 2.0%; 超声波萃取法检测到的氟含量普遍高于国标法, 后者与前者之比在 49.2%~59.1% 之间; 在超声波处理茶叶时, 茶叶的粒度大小对氟离子的萃取没有显著的影响, 茶全叶和碾碎、过 40 目筛的茶叶未检测出的氟含量比较接近, 两者相差在 5% 左右。用该方法测定国家一级标准物质茶样的氟含量与其标准值相符。因此, 超声波提取方法具有较高的准确性和可靠性, 是测定茶叶中氟离子的一个新的萃取方法。

关键词: 超声波萃取; 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

Study of the Fluoride Content in Tea by Ultrasonic Extraction and Ion—Selective Electrode Method

YANG Yang, DU Xiao-gang, JIN Feng-ming, HU Rong, SUN Xiao-qiang

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The fluoride content in tea was determined by ultrasonic extraction and ion—selective electrode method. The results showed that the rate of recovery ranged from 97.5%—103.0%; the standard deviation was less than 2%. The test results of ultrasonic extraction are more than national standard method, the ratios of national standard method to ultrasonic extraction method are from 49.2%—59.1%. The effect is small with the size of tea; the test result of the crushed tea is about 5% higher than that of the whole tea. The test result of national reference substance of tea sample (GBW07605 (GSV—4)) showed no difference from the data of the standard by ultrasonic extraction method.

Key words: ultrasonic extraction; fluorine content; ion—selective electrode; tea

茶水是最大众化的饮料之一, 饮茶也是人体摄入氟的主要来源之一。人体适当摄入氟是有益的, 但通过饮茶过量摄入氟、危害人体健康的病例时有报道^[1-3]。目前采用氟离子选择电极法测定茶叶中氟含量的预处理方法主要有 4 种: 粉碎沸水浴法^[4]、全叶熬煮法^[5]、盐酸浸泡法 (国标法)^[6] 和

碱浸法^[7,8]。超声波提取茶叶中的氟尚未见报道。

超声波具有独特的机械振动和空化作用^[9], 在用于植物成分提取时, 能引起萃取剂质点以较大的加速度进入植物细胞内, 使被提取成分溶解, 然后向萃取剂扩散; 它的强大机械振荡作用也可能使植

* 收稿日期: 2007-05-08

基金项目: 常州科技局计划项目资助 (2003019)

作者简介: 扬扬 (1955—), 男, 江苏常州人, 教授, 主要从事仪器分析教学与研究。

物细胞壁破裂，加速了溶剂和溶质的传质，强化了萃取过程。本实验采用超声波对茶叶进行预处理，然后用氟离子选择电极测定茶叶中的氟含量，并与国标法的测定结果进行了对比。

1 实验部分

1.1 实验仪器

KQ-100B型超声波清洗器（最高使用温度为80℃、温控部分经改装）、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(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)、无水乙酸钠、高氯酸、冰醋酸和盐酸均为分析纯，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(1μg/mL)按GB/T 5009.18-1996配制^[6]。国家一级标准物质茶样GBW 07605(GSV-4)来自廊坊中国地球物理地球化学勘查研究所。

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 μg/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×E)和相关系数。国标法的标准曲线按GB/T 5009.18-1996绘制^[6]。

1.4 实验方法

称取1.00 g在80℃烘箱中干燥40 min并碾碎的茶叶，置于250 mL干燥的锥形瓶中，加200 mL一定温度的去离子水，然后在一定温度的超声波水浴中处理一段时间，再用自来水冷却至室温，不过滤转移至250 mL容量瓶中，定容至刻度，混匀。待茶叶沉淀后，吸取10 mL上清液置50 mL容量瓶中，加入25 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：

$$\text{氟含量 (mg/kg)} = C \cdot V_1 \cdot V_3 / (V_2 \cdot W)$$

式中：C—根据标准曲线得到的测定样液中的氟含量(μg/mL)；V₁、V₂、V₃—分别为超声波处理茶水定容体积、吸取茶水体积和测定体积(mL)；W—试样质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 氟含量与超声时间和温度之间的关系

按茶水比1:200(质量:体积,下同),分别用80℃和100℃的去离子水冲泡茶叶,然后分别用不同的超声时间和时间来提取茶叶中的氟,得到结果如图1和图2所示。从图1可看出,当用80℃去离子水冲泡茶叶、超声温度为80℃时,提取的氟含量随着时间逐渐增加达到一最大值。而用100℃去离子水冲泡茶叶、超声温度为80℃时,提取的氟含量几乎不变(其数据波动在小于2 mg/kg范围内)。从图2可看出,当用80℃去离子水冲泡茶叶、不同的温度超声30 min时,提取的氟含量随着温度的上升逐渐增大,在超声温度为80℃时与100℃去离子水冲泡提取量相当。而用100℃去离子水冲泡茶叶、超声波处理30 min时,提取的氟含量在50℃至80℃范围内基本不随温度的变化而变。从图1和图2可知:在超声波的作用下,当冲泡水温达100℃时,茶叶中的氟能很快溶解出来达到扩散平衡,并且萃取氟离子的效果几乎不随超声波的温度而变。因此,用100℃去离子水冲泡茶叶的实验方法比用80℃去离子水冲泡茶叶提取氟的方法要简单可行,避免了冲泡水温测量和超声温度的严格控制,节约时间,实验数据比较稳定。

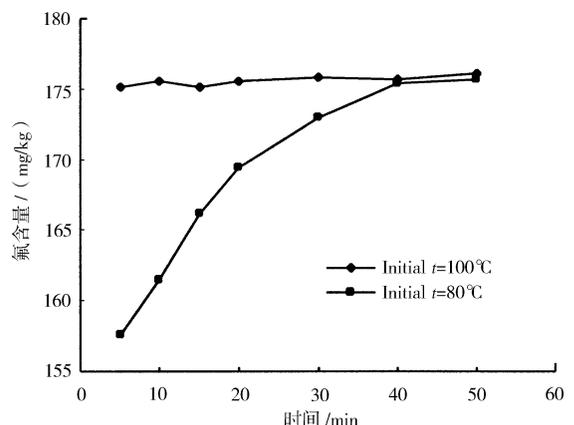


图1 氟含量与超声时间之间关系

Fig 1 Relationship between fluoride content and ultrasonic time

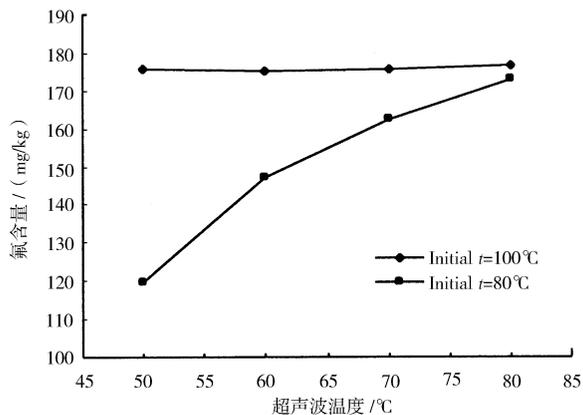


图2 氟含量与超声温度之间关系

Fig 2 Relationship between fluoride content and ultrasonic temperature

2.2 不同的茶水比与氟离子提取量的关系

在超声波提取方法中，茶水比也是影响茶叶中氟离子提取量的一个重要因素。用 200 mL 100 °C 去离子水冲泡茶叶、在超声温度为 80 °C 时提取 10 min，取不同的茶叶量，改变茶水比的实验结果见表 1。从表 1 可明显看出：当茶水比较大、相对用水量较少时，萃取平衡时水中氟含量相对较高，不利于茶叶中氟离子向外扩散，所以检测到的氟含量相对较低。反之，则有利于茶叶中氟离子的向外扩散，所以检测到的氟含量相对较高。但是，在茶水比为 1 : 200 以上时，检测到的氟含量增加变缓。所以，按照人们的饮茶习惯和文献 [4] 常用的方法，仍以 1 : 200 的茶水比来进行检测和比较。

表 1 不同的茶水比与氟离子提取量的关系

Table 1 Relationship between fluoride content and ratio of tea to water

No.	1	2	3	4	5
茶水比/ (g/mL)	1 : 100	1 : 150	1 : 200	1 : 250	1 : 300
氟含量/ (mg/kg)	148.2	165.6	176.3	184.5	190.7

2.3 氟含量与茶全叶、粉末之间的关系

分别取同一种茶全叶和研碎、过 40 目筛的茶叶末，同时用 200 mL 100 °C 去离子水冲泡茶叶、

表 3 方法的重现性和回收率试验结果

Table 3 Repeatability of method and recovery rates of the samples

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	标准偏差	变异系数/ %
测量氟/ mg	2.15	2.19	2.16	2.24	2.19	2.17	2.13	2.22	2.18	0.04	1.8
回收氟/ mg	1.97	2.01	1.98	2.06	2.01	1.99	1.95	2.04	2.00	0.04	2.0
回收率/ %	98.5	100.5	99.0	103.0	100.5	99.5	97.5	102.0	100.1	1.82	1.8

从表 3 看出，该方法的重现性较好，8 次重复测试的回收率在 97.5% ~ 103.0% 之间，变异系数

在超声温度为 60 °C 时提取 10 min，考察在超声波条件下提取氟的结果见表 2。由试验数据可以看出茶全叶和碾碎、过 40 目筛的茶叶末检测出的氟含量比较接近，两者相差在 5% 左右，显示出超声波处理提取茶叶中氟离子的优越性。而文献报道全叶熬煮法比粉碎沸水浴法低 30% 左右^[4]。由此可以判断：在超声波处理提取茶叶中氟离子时，茶叶的粒度大小对氟离子的萃取没有显著的影响。在普查筛选等要求不高的场合，可省去茶叶粉碎的费时又费力的过程。

表 2 不同的茶叶粒度与氟离子提取量的关系

Table 2 Relationship between fluoride content and size of tea

样品	氟含量/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)
茶样 1	全叶 169.1 168.8 170.2	169.4
	粉末 177.3 175.4 175.6	176.1
茶样 2	全叶 101.6 100.8 102.3	101.6
	粉末 106.4 108.9 106.2	107.2

2.4 测定国家一级标准物质茶样的结果

国家一级标准物质茶样 GBW 07605 (GSV-4) 采自于江西省与浙江省交界处的婺源县，已知标准氟含量为 320 ± 31 mg/kg (数据是由多个实验室采用一个比色法和五个离子选择电极法协作测定值)。用 2.3 的条件超声波处理，离子选择电极法测定的 3 个平行样的结果分别为 318.7、321.5、318.6 mg/kg，误差范围在 (320 ± 2) mg/kg 内。所以从国家一级标准物质茶样氟含量的对比测试结果可以看出超声波提取方法具有较高的准确性和可靠性，是测定茶叶中氟离子含量的一个新的萃取方法。

2.5 方法的准确性和重现性分析

称取茶样 1.00 g，用 100 °C 去离子水冲泡茶叶、超声温度为 80 °C、处理 10 min，并加入标准氟 2.00 mg，平行测定 8 次，结果见表 3。同时测得 1.00 g 茶样的含氟量为 0.18 mg。

不大于 2.0%，能满足茶叶中氟含量的测试要求。

2.6 两种方法对茶叶氟含量测试结果对比

分别用国标法^[6]和超声波萃取法(2.3中的条

表 4 两种方法对不同茶叶测试结果

Table 4 Test results of GB method and ultrasonic extraction method

	天目湖春芽	南山寿眉(春)	南山寿眉(秋)	毛峰(1)	毛峰(2)	翠柏	青峰	碧螺春
国标法/(mg/kg)	28.7	32.9	59.0	53.9	72.0	56.8	104.2	33.2
超声波萃取法/(mg/kg)	58.3	57.1	100.4	108.3	130.9	107.2	176.3	65.4
(国标法/超声波萃取法)/%	49.2	58.8	57.6	49.8	55.0	53.0	59.1	50.8

由表 4 可以看出:超声波萃取法检测到的氟含量普遍高于国标法,国标法与超声波萃取法两者比值在 49.2%~59.1%之间,和文献[4]报道的国标法与粉碎沸水浴法之比相当,但国标法要用盐酸浸泡 30 min、粉碎沸水浴法需要保持微沸状态,而超声波萃取法的水浴温度不必严格控制、仅需 10 min 或更短时间。

3 结 论

(1) 超声波处理提取茶叶中氟离子方法简单可行。比国标法和粉碎沸水浴法节约时间,实验数据比较稳定。该测定方法的回收率在 97.5%~103.0%之间,变异系数不大于 2.0%,能满足茶叶中氟含量的测试要求。从方法的回收率和国家一级标准物质茶样氟含量的对比测试结果可以看出,超声波提取方法具有较高的准确性和可靠性,是测定茶叶中氟离子的一个新的萃取方法。

(2) 在超声波处理茶叶时,茶叶的粒度大小对氟离子的萃取没有显著的影响,茶全叶和碾碎、过 40 目筛的茶叶末检测出的氟含量比较接近,两者相差在 5%左右,在要求不高的场合可省去茶叶粉碎的费时又费力的过程。

件)对溧阳茶叶市场出售的 8 种地产茶叶进行氟含量测定的结果见表 4。

(3) 超声波萃取法检测到的氟含量普遍高于国标法,两者比值在 49.2%~59.1%之间,超声波萃取法检测到的氟含量相当于粉碎沸水浴法。

参考文献:

- [1] 曹进, 赵燕, 刘箭卫, 等. 四川藏区饮茶型氟中毒人群总摄氟量的调查 [J]. 中国地方病学杂志, 1995, 14: 278-279
- [2] 王连芳, 王新中, 艾海提, 等. 新疆哈萨克族居民饮茶习惯与氟中毒 [J]. 地方病通报, 1993, 8: 43-48
- [3] Cao Jin, Zhao Yan, Liu Jianwei. Fluoride in the environment and brick-tea-type fluorosis in Tibet [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 106: 93-97
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] GB/T 5009.18-1996. 食品中氟的测定方法 [S].
- [7] 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): 32-33.
- [8] 杨扬, 金凤明, 杜晓刚, 等. 对碱浸法离子选择电极测定茶叶中氟含量方法的改进 [J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16 (4): 33-35
- [9] 朱国辉, 丘泰球, 黄卓烈. 超声波在萃取中的应用 [J]. 声学技术, 2001, (4): 189-190