

茶叶氟化物测定方法的研究

吴方正 汤良玉 刘 超

(浙江农业大学)

氟化物是环境污染物之一。茶树有富集氟化物的能力,在低氟地区,饮茶又是补充人体氟化物的主要方式。由于茶树本身的差异以及环境条件的变化,加之品种、等级的不同,茶叶中含氟量有很大差别,这就要求提供快速、简便、可靠的氟化物测定方法。氟离子选择电极的出现^[1],为满足上述要求,提供了强有力的手段。但多引用一般植物样品的溶样方法,对茶叶成分的特殊性和饮用方法考虑不够。我们参考有关方法^[2-4],进行了比较试验,认为用沸水冲泡样品,以 0.4M 柠檬酸钠作为总离子强度缓冲剂,在 pH5—6 条件下,用电极法测定茶叶中氟化物,效果良好。

测 定 方 法

1. 仪器

DD-2B 型或其它型号的电极电位仪;

CSB-F-1 型氟离子选择电极;

232 型甘汞电极;

电磁搅拌器。

2. 试剂

(1) 氟标准溶液: 将 0.2210 克氟化钠(分析纯,在 120℃ 烘干二小时)溶解后定容至 1000 毫升,为含 NaF-F100 ppm 的标准溶液,贮于聚乙烯瓶中。

(2) 总离子强度缓冲剂: 将 58.5 克柠檬酸钠溶解于烧杯中,用稀硝酸调节至 pH5.5,移入 500 毫升容量瓶,加入 500 微克 NaF-F,定容。为含 10ppm 基础氟的 0.4M 柠檬酸钠溶液。

各种试剂的溶解、稀释、定容均用去离子水。

3. 样品制备

茶叶样品洗净后,于 80℃ 干燥 48 小时,粉碎,过 60 目筛,充分混匀,置聚乙烯瓶中。

4. 操作步骤

(1) 标准曲线的绘制: 在一系列 50 毫升容量瓶中,分别加入 25、50、100、150、200 和 250 微克氟的标准溶液,再加入 5 毫升 0.4M 柠檬酸钠溶液(无氟),定容。以氟电极为指示电极,甘汞电极为参比电极,将上述系列标准溶液由稀到浓逐个测定其电位。在半对数纸上,以氟浓度(活度)为横座标(对数的),毫伏值为纵座标(算术的),绘制工作曲线。

(2) 样品测定: 称取茶叶样品 0.5—1.0 克(准确至 0.001 克),置于 50 毫升烧杯中,用 45 毫升沸蒸馏水(不要用铝制器皿烧水)冲泡,冷却至室温,加入 5 毫升 0.4M 柠檬酸钠溶液,测量毫伏值。在标准曲线上查得相应浓度,按下式计算茶叶含氟量(同时作空白测定)。

$$F(\text{微克/克}) = \frac{(c - c_0)V}{W}$$

式中, c ——样品溶液氟浓度(ppm); c_0 ——试剂空白氟浓度; V ——样品溶液体积(50 毫升); W ——样品重量(克)。

结 果 和 讨 论

1. 回收试验: “滇红”茶样中加入标准

表 1 回收试验结果 (F, μg)

茶样	样品氟	加入氟	测 得 氟	回 收 氟	平均回收率 (%)
滇红	55.2	25	78.5, 81.0, 83.5	23.3, 25.8, 28.3	103.2
滇红	55.2	50	107, 110, 110	51.8, 54.8, 54.8	107.6
滇红	55.2	100	159.5, 168.5, 168.5	113.3, 113.3, 104.3	110.3

表 2 精密度试验结果 (ppm)

样 品	测 得 氟 含 量	平均值	标准偏差	精密度 (%)
婺 毛	124.5, 116.3, 118.3, 122.0, 124.5, 124.5 97.5, 101.3, 106.0, 106.0, 106.0, 112.5	112.7	± 9.3	± 8.3
滇 红	40.3, 40.3, 42.3, 42.5, 45.0, 50.0, 50.1, 50.3, 53.5, 52.0	46.3	± 4.7	± 10.1

表 3 四种测定方法的实测结果 (F, ppm)

茶 样 方 法	浙毛红	滇 红	祁 红	屯 绿	婺 毛	龙 井
酸碱浸提法	87.5	31.2	50.7	52.7	93.8	22.5
0.1N 高氯酸浸提法	81.8	41.7	52.2	57.6	90.4	28.2
湿灰化—气体吸收法	109.7	42.0	50.3	70.0	101.7	41.7
沸水冲泡法	105.9	45.4	63.9	67.9	103.4	28.7

氟,测得的回收数据列于表 1。

2. 精密度试验: 用二个茶样进行重复测定, 计算精密度如表 2 所示。

3. 对比测定: 选用酸碱浸提法^[2]、0.1N 高氯酸浸提法^[5]、湿灰化—气体吸收法^[6]和本方法进行对比测定。对六个茶样的测定结果进行统计处理, 结果列于表 3。

将上述四种方法进行多次重复测定, 测得结果进行 t 检验(表 4)。 t 检验结果表明, 沸水冲泡法给出的数据, 与酸碱浸提法及 0.1N 高氯酸浸提法相比, 结果均较高。 α 取 1% 水平差异显著, 具有统计学上的意义。而与湿灰化法相比, 差异不显著, 两法相关系数为 $r = 0.95$ 。

表 4 t 检 验 表

t 茶 样 \ 方 法	酸碱浸提法— 沸水冲泡法	0.1N 高氯酸浸提法— 沸水冲泡法	湿灰化气体吸收法— 沸水冲泡法
滇 红	9.71	3.73	1.23
婺 毛	3.82	3.79	1.01

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 5 + 5 - 2 = 8 \quad t_{\alpha=0.01} = 3.355.$$

酸碱浸提法是 1975 年美国官方规定的方法, 加以改进后在国内已推广应用。0.1N

高氯酸浸提法是 1979 年国外发表的方法, 我们试用后情况良好^[7]。而沸水冲泡法测得结

果明显高于上述两个方法,显示出它的优越性。因为浸提法的结果常低于彻底分解样品的一类方法,而分析环境样品时,常要求取得该元素的总量数据,从上述结果可以看出,本方法给出的数据与湿灰化的结果相当,是满足测定总氟要求的有力手段。

4. 溶样条件试验: 不同水温冲泡试验表明,用 70—80℃ 热水冲泡即可达到沸水的浸提能力。我们用六种茶叶的整叶与通过 60 目筛的粉碎样品进行比较,结果表明粉碎样品测得结果明显高于整叶样品,具有统计学上的差异,整叶浸出氟为粉碎样品的 87—97%。

5. 总离子强度缓冲剂试验: 茶树生长在酸性土壤上,在酸性环境中,特别是在 $\text{pH} < 4.5$ 时,铝的溶解度大大提高,所以,一般茶叶叶片含铝浓度达 $12 \times 10^3 \text{ppm}$,甚至更高^[8]。在溶样时, Al^{3+} 与 F^- 形成 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 络合物,干扰氟的测定。在电极法测定中,常加入含柠檬酸盐的总离子强度缓冲剂,以形成柠檬酸铝,从而释放被铝络合的氟离子以消除干扰。我们选用文献 [3、9、10] 所用的离子强度剂与本方法的离子强度剂作比较试验,并用不加离子强度剂处理为对照,对四个茶叶样品进行了测定,测得结果列于表 5。从这些数据可以看出,虽然测定液中氟离子浓度

表 5 不同离子强度剂对干扰物质的控制能力 (F, ppm)

离子强度剂 \ 茶 叶	滇红	屯绿	婺毛	浙毛红
无	28.0	45.5	22.0	44.2
TISAB-0.3	43.5	51.0	31.0	83.5
TISAB-10	42.8	71.5	28.0	85.0
TISAB-武	32.0	58.8	18.9	81.9
0.4M 柠檬酸钠	46.3	71.7	23.8	95.5

注: TISAB-0.3 和 TISAB-10 为每升含 58 克 NaCl , 50 毫升冰醋酸, 柠檬酸钠含量分别为 0.3 克和 10 克, $\text{pH} 5.2$, 用量 1:1。TISAB-武为 NaNO_3 。柠檬酸钠各 2.5 M, $\text{pH} 5.5$, 用量 2:3。

相同,但由于所用离子强度剂不同,对干扰物质的控制能力各异,给出的结果有较大变动。本方法的离子强度剂,除“婺毛”的结果稍低外,其余三个样品均得到最高结果,未加离子强度剂所得的结果最低。这显然是由于铝或其它金属离子与氟形成了稳定络合物或沉淀,改变了测定体系中自由氟离子的活度,使电位变高,因而结果偏低。我们假定茶叶中的干扰物质主要是铝,进行了铝的干扰试验。取含氟量为 2ppm 和 5ppm,按各种测定方法的程序,加入不同量的铝(硫酸铝形态),在同样条件下分别测定其电位,结果如表 6 所示。将四种离子强度剂在 5ppm 氟的条件下,电位受干扰的情况绘成图 1,从图中可以清楚地了解它们对铝的控制能力的差异。据文献^[9]所述,暂以电位变化 3mV 为标准,与无铝处理比较,整理成表 7。

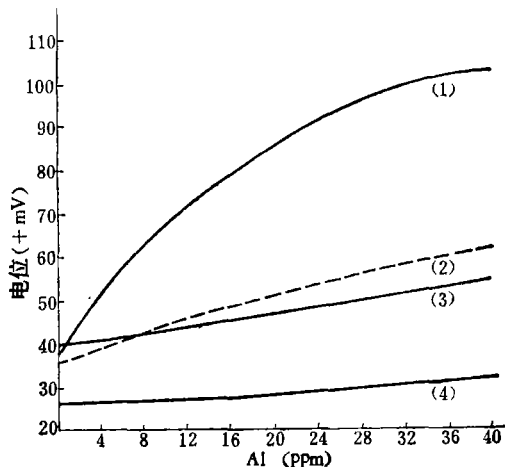


图 1 四种离子强度剂对铝的控制 (F, 5ppm)
(1) TISAB-0.3; (2) TISAB-10; (3) TISAB-武;
(4) 0.4M 柠檬酸钠
以上均按测定时的用量计算。

综合我们的试验资料和有关文献^[9-11],可以认为,离子强度剂对铝的控制能力是有限的,也是有很大差异的。在测定氟化物时,必须选用适当的离子强度剂来控制干扰物质才能获得可靠结果。在用作试验的四种离子强度剂中,0.4M 柠檬酸钠对铝的控制能力最强,这就是我们选用这个方法的主要原因。

表 6 各种离子强度剂对铝的控制能力 (+mV)

F(ppm)	Al(ppm)	无	TISAB-0.3	TISAB-10	TISAB 武	0.4M 柠檬酸钠
2.0	0	40.0	58.5	59.2	61.0	49.2
	1	75.5	61.0	59.2	61.0	49.2
	2	118.5	64.5	59.5	61.0	49.2
	4	153.8	73.5	61.5	61.0	49.2
	6		80.2	63.0	61.5	49.2
	8		85.8	65.0	62.0	49.5
	10	172.5	91.0	65.5		50.0
	16		103.5		63.8	50.5
	20	182.8	107.5	73.2	65.2	51.0
	30		116.0	78.0		52.2
	40		120.8	81.0		54.0
	100	201.0	133.2	92.0	84.5	65.2
	200	207.0	137.2	108.0	94.3	83.0
	400	211.5	140.0	116.0	103.0	132.5
	600		141.8	124.0	109.5	159.0
5.0	0	21.0	34.0	35.2	39.2	25.5
	1	29.0	38.5	35.5	39.2	25.5
	2	43.0	42.5	36.0	39.5	25.5
	4	96.5	50.5	38.0	40.0	25.5
	6		57.0	40.0	41.0	26.0
	8		63.0	42.0	42.0	26.0
	10	147.5	69.0	43.0	43.0	26.2
	16					27.0
	20	160.0	85.0	51.0	47.0	28.0
	30		95.0	58.0	51.0	30.0
	40		102.0	61.8	54.2	31.8
	100	175.2	116.0		72.5	47.2
	200	177.0	120.5	86.5	80.2	65.5
	400	182.0	124.5	105.2	90.5	120.5
	600		126.2	116.0	97.8	146.5

表 7 几种离子强度剂使用时允许存在的铝

离子强度剂	铝的浓度 (ppm)		氟铝浓度比		氟铝克离子比	
	2	5	2	5	2	5
TISAB-武	<16	<8	1:8	1:4	1:5.7	1:1.1
TISAB-0.3	≤1	<1	1:0.5	1:0.5	1:0.7	1:0.1
TISAB-10	≤4	<4	1:2	1:2	1:1.4	1:0.6
0.4M 柠檬酸钠	<30	<20	1:15	1:4	1:10.6	1:2.8

据报道^[10]TISAB-武在应用时,氟的浓度越低,则允许存在的 Al^{3+} 浓度的倍数越大,我们也得到了类似的结果。TISAB-0.3和 TISAB-10

的结果也与报道^[9]基本相同。所以,我们认为,在用电极法测定茶叶或其它植物样品的氟化物时,选用何种离子强度剂是至关重要

的。不能很好地控制干扰物质,则不能取得正确的数据。本报告仅初步涉及铝的问题,其它干扰物质也必须予以重视。

参 考 文 献

- [1] Frant M. S. and Ross J. W., *Science*, **154**, 1553, (1966).
- [2] 环境污染分析方法编辑组,环境污染分析方法, 189 页,科学出版社,1980 年。
- [3] 福岛守之、福岛英雄,分析化学(日), 21, 522(1972).
- [4] 吴方正等,土壤通报, (3), 22 (1979).

- [5] Alberto Enrique Villa, *Analyst*, **104**, 545, (1979).
- [6] 蒋式洪等,理化检验(化学分册), **17**(1), 22(1981).
- [7] 何增耀,吴方正,环境污染与防治(2), 27 (1982).
- [8] 早濑达郎,安藤淳平,越野正义,肥料と环境保全, 276, (1976).
- [9] 大气污染研究全国协议会编,改订大气污染手册 I (测定篇) 271, (1975).
- [10] 武奋,环境科学, 1, 32(1977).
- [11] Marc A. Van Den Heede et al., *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **58**, 1135 (1975).
- [12] 冈昭雄,方谷泓三,茶业研究报告第 30 号 (1969).
- [13] Johnson M., *Fluoride*, **9** (1), 54 (1976).

大气污染对植物叶片硫、氯、氟含量的影响

栗德永 王开曦

(西北植物研究所)

为了弄清陕西省和西安市的一些工厂大气污染范围和程度及其对植物的影响,我们进行了植物叶片污染成分的测定,以叶内硫、氯、氟的含量变化,监测大气中二氧化硫、氯气、氟化氢的污染状况,同时也为植物净化环境,制订环境质量评价标准提供科学依据。

材料来源与测定方法

大气污染的植物叶片均采自陕西省和西安市一些工厂的周围,对照非污染的植物叶片则采自本省农村和山区。

1. 植物叶片含硫量的测定采用湿灰化硫酸钡比浊法。采来的植物叶片用清水冲洗除去飘尘,风干后置于鼓风干燥箱中,以 80℃ 进行烘干,研磨粉碎并通过 0.25 毫米筛,样粉即可测定。

2. 植物叶片含氯量的测定采用银量滴定法。将采来的植物叶片用去离子蒸馏水冲洗三次,风干后烘干、研磨同前。

3. 植物叶片含氟量的测定采用茜素络合酮比色法。采来的植物叶片用清洁白布擦去

灰尘,于白纸上晾干,60℃ 烘干,研磨粉碎同前。

测 定 结 果

1. 二氧化硫污染对植物叶片含硫量的影响

国内外均有大量文献论述过二氧化硫对植物的污染影响,研究已较深入。通过 ^{35}S 示踪试验证明,大气中的二氧化硫被植物叶片吸收后,有 92.5% 的二氧化硫转化成硫酸盐积存在叶内,还有 7.5% 的被利用形成氨基酸和蛋白质。我们通过污染区各工厂采样测定,发现在二氧化硫污染影响下植物叶片内硫含量增长十分明显。只要在植物能够生长的污染浓度下,叶内硫含量就有所积累(见表 1)。

从表 1 可以看出,不论何时何地采样测定,也不论植物种类,只要植物受二氧化硫污染影响,叶内硫含量均比对照高出一倍多。此外,我们对两个火力发电厂大气中二氧化硫进行监测,相应采集一些植物叶片进行硫