

茶叶中可浸出氟的测定

中国医学科学院卫生研究所 王博英

茶是大众饮料, 茶中含氟较多, 故近年来世界主要产茶国都很重视利用茶叶预防龋齿的研究^[1]。我国是世界上最早栽培和饮用茶叶的国家, 但对茶叶含氟量的研究分析, 却很少报道。用茶防龋, 起作用的是茶叶中可浸出氟。最近, 北京医学院附属口腔医院用茶作儿童防龋研究, 我们为他们解决茶叶中可浸出氟的测定, 现将方法介绍如下。

一、原理

离子选择电极是用电位法测量某一离子的指示电极, 氟离子选择电极是其中的一种。氟电极头部的薄片由氟化镧(LaF_3)单晶制成(有时掺入少量氟化锶和氟化钙), 它是离子敏感元件, 由于它对能通过晶格而导电的离子有严格的限制^[2], 因而有很好的选择性。应用时以氟电极作为指示电极, 甘汞电极作为参比电极, 共同浸入被测溶液中, 则可组成一化学电池, 试液中的氟离子与单晶表面上的氟离子进行交换而改变了两相界面的电荷分布, 在单晶表面产生一膜电势, 可用下式表示:

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log a\text{F}^-$$

电池的电动势和溶液中氟离子活度的负对数呈线性关系。 E^0 是常数, $\frac{2.303RT}{nF}$ 是斜率(在25°C理论值为59.16)。在恒定的离子强度下(用离子强度缓冲液调节), 电动势和溶液中氟离子浓度的负对数也呈线性关系。故在实际应用中, 一般是利用电动势与氟离子浓度的线性关系求出试液中氟离子浓度。

二、仪器设备

1. PHS-2型精密酸度计(上海第二分析仪器厂)或DD-2型电极电位仪(江苏泰县

无线电厂)。

2. 氟离子选择电极(长沙半导体材料厂)

3. 磁力搅拌器。磁力搅拌棒用 $\phi 2\sim 3\text{mm}$ 的聚乙烯小管, 内封细铁丝自制, 长约为15mm。

三、试剂:

1. 总离子强度缓冲液(total ionic strength adjustment buffer, 简称TIS-AB^[3]):

取氯化钠58克, 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)10克, 溶于约700毫升水中, 加入冰乙酸57毫升, 用6N氢氧化钠调节溶液的pH=5.0~5.5(约需125~130毫升), 然后加水稀释到1000毫升, 贮于聚乙烯瓶中, 放冰箱保存。

2. 氟标准溶液:

称取在120°C下烘1小时的氟化钠(一级)0.2211克, 溶于1000毫升TISAB中, 贮于聚乙烯瓶, 放冰箱保存。此溶含氟为100mg/l即1ml $\approx 0.1\text{mgF}^-$ 。

再以TISAB稀释成含氟10mg/l的标准液。

四、样品分析操作:

1. 氟标准曲线制作: 取洁净干燥的15毫升烧杯9个, 按下表加入试剂。各杯放入一根磁力搅拌棒, 由0管开始, 从稀至浓按顺序, 置于搅拌器上, 浸入氟电极和甘汞电极, 开动搅拌器, 搅拌3分钟后, 读取毫伏数(-mV)。根据电位值(-mV)与氟离子浓度(mg/l)的关系, 用半对数纸以氟离子浓度(mg/l)为横座标(对数), 电位值(-mV)为纵座标(等分)绘制标准曲线。记下测定时的室温。标准曲线须在测样品的当天制作, 为方便起见, 标准曲线也可作由低至高浓度的3~4个点。

氟浓度 (F ⁻ , mg/l)	10mg/l 标准液 (ml)	100mg/l 标准液 (ml)	TISAB (ml)	水 (ml)
0	—	—	5	5
0.2	0.2	—	4.8	5
0.5	0.5	—	4.5	5
1	—	0.1	4.9	5
2	—	0.2	4.8	5
5	—	0.5	4.5	5
10	—	1	4	5
20	—	2	3	5
40	—	4	1	5

2. 样品测定: 称取茶叶 2.50 克, 放入 400 毫升烧杯中, 加入 250 毫升沸腾的蒸馏水, 泡一定时间后, 搅匀, 将茶水倒入另一洁净烧杯, 弃去茶渣。茶叶浸泡时间由实验者的需要而定, 一般随浸泡时间的延长, 可浸出氟会有所增加。本实验取浸泡 6 小时后的茶水测定。

测定时取茶水 5 毫升, 置于洁净干燥的 15 毫升烧杯中, 加入 5 毫升 TISAB, 按标准曲线制作一样操作, 读取毫伏数, 在标准曲线上查得被测液的氟浓度 (假设为 A), 则

$$\text{茶水中含氟 (mg/l)} = A \times 2$$

$$\text{茶叶中可浸出氟 (ppm)*} = 200 \times A$$

* 相当一克茶叶中含可浸出氟的微克数。

五、实验部分:

1. 茶叶中可浸出氟测定的回收率: 取洁净干燥的 15 毫升烧杯, 分别加入 0.25、10、40 微克氟, 加 TISAB 至 5 毫升体积, 各加入 5 毫升同一份茶叶水 (本实验用花茶作代表), 按“样品测定”操作测定。同时测该份茶叶水中本身所含的氟。以上实验平行作 10 份。测得茶叶水中氟的平均回收率分别为 94%; 93.7%; 94.4%。

2. 茶叶水中氟测定的重现性: 按“样品测定”操作, 取同一份花茶水, 平行作 10 份, 测得其可浸出氟。该实验重复 10 次, 其平均结果见表 1。

六、实验结果:

按“样品测定”操作, 分析了五种市售

重现性实验 表 1

次 数	结 果	
	-mV	F ⁻ (ppm*)
1	232	2.10
2	232	2.10
3	231.5	2.12
4	231	2.14
5	231.5	2.12
6	231	2.14
7	231.5	2.12
8	231.5	2.12
9	231.5	2.12
10	231.5	2.12
变异系数 C.V.	0.16%	0.70%

* 相当于每毫升茶叶水中可浸出氟的微克数。

常见茶叶中的可浸出氟, 被测茶叶均用沸腾蒸馏水浸泡 6 小时, 结果见表 2。

五种茶叶的可浸出氟 表 2

茶 叶 品 种	-mV	含可浸出氟 (ppm)*
花 茶 末	231.4	212
米 砖 茶	248	108
乌 龙 茶	240	148
绿 茶	236	174
红 茶	259	70

从表 2 可见, 花茶末中含可浸出氟是较高, 推测这与茶叶的破碎程度有关, 因花茶末很细, 茶叶组织的破碎已达到相当程度, 其中所含的氟也就容易浸出。其余四种都是整张茶叶, 浸出的氟就要少一些。

花茶味香不涩, 较其他茶叶易于为儿童所接受, 且花茶末价格低廉, 故易推广普及。用花茶末作儿童防龋保健饮料, 可为口腔预防医学研究提供一线索。

参 考 文 献

- [1] 周大成等, 中华口腔科杂志, 15(1):53 (1980)。
- [2] 殷晋光, 化学通报, (1):25 (1973)。
- [3] Jan Tušl, Anal.Chem, 44:1693(1972)。