

# 氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的 稳定性研究

李戎娟<sup>1,2</sup>, 刘东娜<sup>1,2</sup>, 李俊<sup>1</sup>, 魏晓惠<sup>2</sup>, 杜晓<sup>1,2\*</sup>

(1. 四川农业大学国家茶检中心(四川)研发中心, 雅安 625014; 2. 国家茶叶质量检验中心(四川筹), 雅安 625014)

**摘要:** **目的** 探讨氟离子选择电极法测定砖茶氟含量的稳定性, 为该方法的校准提供理论数据。 **方法** 样品经沸水提取、缓冲溶液消除离子及酸度的干扰后, 采用氟离子选择电极法测定砖茶试样中氟含量。 **结果** 缓冲溶液(TISAB)离子强度、试样用量、电极、搅拌速度、过滤条件等实验因素对样品氟含量测定结果影响极显著, 其中以含柠檬酸钠 120 g/L(TISAB-2)的缓冲液测定结果较准确, 且与国标法(TISAB-GB)测定结果差异不显著; 试样用量为 0.25 g 时, 样品中氟含量值较高, 为  $490.73 \pm 6.36$  mg/kg, 测定结果准确; 新电极较旧电极测定结果稳定性好; 中、高转速较低搅拌速度测定结果稳定可靠; 定性过滤条件下的测定结果优于不过滤和定量过滤。 **结论** 在优化的实验条件下, 氟离子选择电极法测定样品中氟含量, 结果较为准确, 稳定可靠, 适用于砖茶中氟含量的测定。

**关键词:** 氟离子选择电极法; 砖茶; 氟含量; 稳定性

## Stability of fluoride ion selective electrode method to detect fluorine content in brick tea

LI Rong-Juan<sup>1,2</sup>, LIU Dong-Na<sup>1,2</sup>, LI Jun<sup>1</sup>, WEI Xiao-Hui<sup>2</sup>, DU Xiao<sup>1,2\*</sup>

(1. R&D Center, National Tea Inspection Center (Sichuan), Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China;  
2. National Tea Quality Inspection Center (Sichuan), Ya'an 625014, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the stability of fluoride ion selective electrode method to detect fluorine content in brick tea, and provide theoretical data for its calibration. **Methods** Samples were extracted by boiling water, using TISAB buffer solution to eliminate the effect of interfering ions and acidity, and then measured by fluoride ion selective electrode. **Results** The factors had an obvious influence on the content of fluorine in brick tea, such as the buffer ionic strength, sample consumption, electrode, stirring speed, and filtration condition. The detection of fluorine content in brick tea by using 120 g/L (TISAB-2) sodium citrate buffer solution were more accurate, and there was no significant difference in fluorine content between 120 g/L (TISAB-2) and 110 g/L (TISAB-GB) sodium citrate buffer solution. The fluorine content in 0.25 g samples reached the high value of  $490.73 \pm 6.36$  mg/kg, and this fluorine content was more accurate. The determination results showed that the new electrode was more stable than that by older electrode, the medium and high stir-

基金项目: 国家质检公益专项(200910202)

**Fund:** Support by National Quality Supervision Public Special Foundation (200910202)

\*通讯作者: 杜晓, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为茶叶质量安全。E-mail: duxiao@vip.163.com

\*Corresponding author: DU Xiao, Professor, Sichuan Agricultural University, No.46, Xinkang Road, Yucheng District, Ya'an 625014, China. E-mail: duxiao@vip.163.com

ring speed were more stable and reliable than low stirring speed, and the qualitative filtration was much better than no filtration and quantitative filtration. **Conclusion** Under the optimum conditions, this method is accurate and stable, and it is suitable for the determination of fluorine content in brick tea.

**KEY WORDS:** fluoride ion selective electrode; brick tea; fluorine; stability

氟是人体重要的微量元素, 适量摄入氟元素可以促进骨骼、牙齿钙化, 增加其强度, 但是在一些地方因粮食、煤烟和饮水等氟化物含量过高, 人体长期摄入过量氟化物会引起氟中毒, 导致氟斑牙或氟骨症等地方病的发生。近年来研究认为, 以成熟、衰老叶为主要原料制成的部分砖茶(边销茶)氟含量可高达 820~1575 mg/kg<sup>[1]</sup>, 长期饮用这类“高氟”砖茶会引起饮茶型氟中毒。对茶叶氟含量的检测表明<sup>[2,3]</sup>, 以幼嫩芽叶制成的茶叶产品氟含量普遍较低, 以绿茶氟含量最低, 平均为 67.53±69.49 mg/kg, 红茶、乌龙茶和花茶较低, 分别为 177.01±121.49 mg/kg、167.68±112.28 mg/kg。为了防止砖茶(边销茶)氟含量过高造成的危害, 国家制定了砖茶氟含量最低限量 300 mg/kg 的标准<sup>[4]</sup>, 农业部标准<sup>[5]</sup>规定茶叶氟含量不得超过 200 mg/kg, 相关标准规定采用氟离子选择电极法为茶叶氟含量检测方法。

目前茶叶氟含量的检测方法主要有氟离子选择电极法、分光光度法、极谱法和离子色谱法等<sup>[6]</sup>, 因氟离子选择电极法灵敏度高、操作简便、准确度和精密密度相对较高, 适用于批量样品快速检测, 成为许多产品测定氟含量的标准检测方法。但该方法在实际应用中存在局限性, 表现出容易受氟电极质量, 以及测试液的 pH 值、温度、干扰离子等因素的影响, 其检测值出现较大幅度的漂移, 从而影响对产品合格性的评价结果。本文主要分析考查氟离子选择电极法测定砖茶氟含量的影响因素, 包括总离子强度缓冲液, 试样用量, 电极, 搅拌速度和过滤条件等因素对砖茶氟含量检测值的影响, 从而为该方法校准提供实验数据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试茶样

实验茶样: 于 2010 年 11 月取自雅安某砖茶生产企业, 按照国家标准 GB/T8302-2002、GB/T8303-2003 采样、制样。在成品茶库房的上、中、下、四周各部位, 取成品茶 5 kg, 用对角线取样法取砖茶样 2 kg 用粉碎机磨碎, 过 40 目筛, 备用。

### 1.2 仪器

上海雷磁 PF-1 型氟电极(上海圣科仪器设备有限公司); PHS-2 型酸度计(上海圣科仪器设备有限公司); 232 型饱和甘汞电极(上海越磁电子科技有限公司); 78-1 型磁力加热搅拌器(上海尤释机电设备发展有限公司); DWF-90 型电动植物粉碎机(上海微型电机厂); HHS-21-6 型电热数显恒温水浴锅(上海圣科仪器设备有限公司); FA1004 型微量电子天平(上海圣科仪器设备有限公司)。

### 1.3 试剂

冰乙酸(CH<sub>3</sub>COOH)、柠檬酸钠(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)、氟化钠(NaF)、高氯酸(HClO<sub>4</sub>)、盐酸(HCl)等, 以上试剂均为国产分析纯。

氟离子标准溶液配制: 准确称取 0.2210 g NaF(预先在 120 °C 干燥 4 h), 用去离子水溶解后定容到 100 mL 容量瓶中, 该溶液每毫升相当于 1 mg 氟。

氟离子标准工作液(10 μg/mL): 吸取 1 mL 氟标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 定容至刻度摇匀, 该溶液每毫升相当于 10 μg 氟。

总离子强度缓冲液(TISAB)的配方如下<sup>[7,8]</sup>。

**TISAB(GB):** 称取 110 g 柠檬酸钠, 加入 300 mL 去离子水溶解后, 加入 14 mL 高氯酸, 加水定容至 500 mL, 摇匀备用。称取 204 g 乙酸钠, 用 300 mL 去离子水溶解后, 加入冰醋酸调节 pH 至 7.0, 加水定容至 500 mL, 摇匀备用。将柠檬酸钠溶液和乙酸钠溶液等体积混合, 临用时现配。

**TISAB-1、TISAB-2、TISAB-3 溶液:** 分别称取柠檬酸钠 60 g (TISAB-1)、120 g (TISAB-2)、200 g (TISAB-3), 加入 300 mL 去离子水溶解后, 加盐酸调节 pH 至 7.0, 加水定容至 500 mL, 摇匀备用。乙酸钠溶液配制方法与 TISAB(GB)相同, 临用时将柠檬酸钠溶液和乙酸钠溶液等体积混合。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 标准曲线的制作

准确吸取 1.00、2.00、5.00、10.00、25.00 mL 氟

标准工作液,分别置于50 mL容量瓶中,于各容量瓶中分别加入25 mL总离子强度缓冲溶液(TISAB),加水至刻度,定容,摇匀备用。

将氟离子选择电极与饱和甘汞电极分别与酸度计的负极和正极相连,两支电极插入盛有蒸馏水的50 mL塑料杯中,将电极固定,在温度25 ℃和磁力搅拌器的搅拌下,读取平衡电位值,待电位值达到370 mV平衡后测定标准液的电位值。以标准液的电位值为纵坐标,氟离子浓度的对数为横坐标,绘制标准曲线。

#### 1.4.2 供试茶液的制备及测定

准确称取一定量的磨碎试样于100 mL的三角瓶中,加入20 mL沸水,在沸水浴上浸提30 min取下冷却至室温后过滤。过滤后用25 mL总离子强度缓冲溶液(TISAB溶液)将提取液转移至50 mL容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀备用,同时作空白试剂。按照氯化钠标准液电位的测定方法测定供试茶液的电位值。

#### 1.4.3 氟含量计算公式

$$X = \frac{(A - A_0) \times V \times 1000}{m \times 1000}$$

式中:

X—样品的氟含量(mg/kg);

A—测定试样液中氟的浓度(mg/L);

$A_0$ —空白液中氟的浓度(mg/L);

V—样液的总体积(mL),本实验中为50 mL;

m—干物质样品质量,单位为克(g)。

## 2 结果与分析

试验设定了3种总离子强度缓冲溶液、9个试样用量梯度、2种电极、3个搅拌速度和3种过滤条件,其他条件固定不变,分别测定砖茶样品的氟含量,每个实验均重复测试20次,文中所列数据均采用平均值±标准差的形式表述。

### 2.1 砖茶氟含量的国标法测试结果

称量0.15 g,按照1.4.2步骤进行操作,最后采用国家标准法(GB/T21728-2008)测定砖茶中氟含量,平行测试20次。测得砖茶氟含量在465.07~500.37 mg/kg之间,均值为484.64±11.76 mg/kg,平行测定变异系数为2.43%,精密度较高。

### 2.2 砖茶氟含量测定条件的影响

#### 2.2.1 三种总离子强度缓冲溶液对检测结果的影响

以缓冲液(TISAB)总离子强度作为试验变量,总离子强度缓冲液(TISAB)的具体配方如1.1.2所示。分别在三种总离子强度缓冲液TISAB-1、TISAB-2和TISAB-3条件下,重复测定20次,所得结果见表1。

由表2计算得出,分别用TISAB-1、TISAB-2、TISAB-3和TISAB-GB作总离子强度缓冲液时,测定同一样品中氟的含量分别为417.33±15.04 mg/kg、505.40±9.74 mg/kg、515.64±7.49 mg/kg和502.79±13.28 mg/kg。四种缓冲液条件下测定值平均数的变异系数(RSD)分别为3.60%、1.93%、1.45%和2.64%(GB),均低于5%,精密度较高,实验数据较稳定,这说明用这四种TISAB缓冲液时,测定砖茶氟含量误差较小。进一步进行差异显著性分析发现,TISAB-2和TISAB-GB之间差异不显著,与TISAB-1和TISAB-3间差异极显著( $F=301.04^{**} > F_{0.01}(3, 79)=4.04, P<0.01$ )。这与Colina等的研究结果相近,Colina等测定了含铝为2.5~5.0 mg/L茶水的氟含量,结果表明,柠檬酸钠为30 g/L和75 g/L时,没有差异,测定结果较好,而柠檬酸钠浓度低的缓冲液测定结果明显偏低<sup>[9]</sup>,同时溶液中柠檬酸钠浓度不能过高,否则将与电极膜发生化学反应影响测定结果<sup>[10]</sup>。因此,本实验建议采用TISAB-2缓冲液,可以更准确的测定茶叶氟含量。

#### 2.2.2 试样用量条件对检测结果的影响

分别准确称取磨碎的砖茶样品(40目)0.10、0.15 g(GB)、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 g,加入TISAB(GB)缓冲液,分别测定各自氟含量,每个称样量重复测试20次。结果见表2。

由表3计算得出,测定值平均数的变异系数均小于5%,精密度较高,实验数据稳定可靠,这说明在各称样量条件下,测定结果误差较小。

GB/T21728规定,实验称样量为0.15 g;然而,由表3可知,当称样量在0.10~0.50 g之间时,随着称样量的增加,测定样品氟含量值呈现先升高后降低的趋势,且试样用量在0.25 g时氟含量达到最高值490.73±6.36 mg/kg;该试验结果与朱正强等<sup>[11]</sup>对茶叶中氟的电极法测定相关问题探讨的研究结果有一定差异,他们研究结果表明称样量与所得结果呈负相关,且最佳实验取样量应控制在0.05~0.10 g之间。进一步进行处理间的差异显著性分析可知,称样量

表1 不同缓冲液对砖茶中氟含量的影响  
Table 1 Effect of buffer solution on fluorine content (mg/kg) in brick tea

缓冲液	TISAB-1	TISAB-2	TISAB-3	TISAB-GB
样品氟含量(mg/kg)	417.33±15.04	505.40±9.74	515.64±7.49	502.79±13.28
变异系数(n=20, %)	3.6	1.93	1.45	2.641

表2 试样用量对砖茶中氟含量的影响  
Table 2 Effect of sample consumption on fluorine content (mg/kg) in brick tea

称样量	0.10 g	0.15 g	0.20 g	0.25 g	0.30 g
样品氟含量(mg/kg)	456.53±9.28	486.53±9.65	488.38±9.26	490.73±6.36	446.38±12.87
变异系数(n=20, %)	2.03	1.98	1.90	1.30	2.88
称样量	0.35 g	0.40 g	0.45 g	0.50 g	
样品氟含量(mg/kg)	417.71±10.15	397.16±10.17	337.62±11.15	292.89±11.31	
变异系数(n=20, %)	2.43	2.56	3.26	3.85	

表3 不同的电极对砖茶中氟含量的影响  
Table 3 Effect of different electrodes on fluorine content (mg/kg) in brick tea

电极	新电极 I	新电极 II	旧电极 I	旧电极 II
样品氟含量(mg/kg)	525.45±8.80	522.13±9.92	461.70±10.43	485.25±11.86
变异系数(n=20, %)	1.67	1.90	2.26	2.44

在 0.15、0.20、0.25 g 之间差异不显著, 其余各处理间差异极显著 ( $F=932.80^{**} > F_{0.01}(8, 179)=2.55$ ,  $P<0.01$ )。由此可见, 国标法称样量 0.15 g, 存在一定的不合理性, 称样量相对较小, 系统误差相对较大, 建议采用称样量 0.25 g, 可以更准确的测定砖茶氟含量。

#### 2.2.3 四种氟离子选择电极对检测结果的影响

分别选取两支新电极(使用三个月左右)和两支旧电极(使用一年左右), 按照国标法<sup>[8]</sup>测定砖茶中氟含量的条件和步骤测定同一砖茶的氟含量, 重复测试 20 次。测定结果见表 3。

由表 4 计算可得, 在使用新电极 I、II 时所测得的氟含量均值分别为 525.45±8.80 mg/kg、522.13±9.92 mg/kg, 而在使用旧电极 I、II 时所测得的氟含量均值分别为 461.70±10.43 mg/kg、485.25±11.86 mg/kg。各处理下测定值的变异系数为 1.67%、1.90%、2.26%和 2.44%, 均小于 5%, 精密度较高, 说明各处理内的 20 次重复值的偏差小, 电

极性能较为稳定, 实验数据可靠。

进一步进行处理间的差异显著性分析得, 新电极 I 和新电极 II 处理之间差异不显著, 其余各处理之间差异极显著 ( $F=176.50^{**} > F_{0.01}(3, 79)=4.04$ ,  $P<0.01$ )。且两支旧电极的测定结果分别比新电极 I、II 测得平均值 523.79 mg/kg 小 13.45%、7.94%, 这说明两只新电极的测量结果稳定, 对测定结果的影响相对较小, 与旧电极相比较为稳定可靠。

#### 2.2.4 搅拌转速对检测结果的影响

国标法未对磁力搅拌器转速大小进行设定, 本实验分别设定三个转速, 转速 I (500 r/min 左右)、转速 II (1000 r/min 左右)、转速 III (1500 r/min 左右), 按照国标法规定的实验方法及步骤进行测定, 重复测定 20 次, 结果见表 4。

由表 5 可知, 在转速 I、II、III 条件下, 实验测定氟含量值有一定差异, 测定值分别在 446.37~491.82 mg/kg、472.91~518.39 mg/kg 和 473.03~521.80 mg/kg 之间, 平均含量分别为: 470.83±13.71 mg/kg、

表 4 不同转速对砖茶中氟含量的影响

Table 4 Effect of different stirring speed on fluorine content (mg/kg) in brick tea

转速	转速 I	转速 II	转速 III
样品氟含量(mg/kg)	470.83±13.71	494.42±14.84	490.78±13.62
变异系数(n=20, %)	2.91	3.00	2.77

表 5 过滤方式对砖茶中氟含量的影响

Table 5 Effect of different filtration modes on fluorine content (mg/kg) in brick tea

过滤方式	过滤条件 1	过滤条件 2	过滤条件 3
样品氟含量(mg/kg)	480.43±13.12	463.79±15.66	562.65±12.79
变异系数(n=20, %)	2.10	3.37	2.27

494.41±14.84 mg/kg 和 490.73±13.61 mg/kg; 测定值的变异系数分别为 2.91%、3.00%和 2.77%, 均小于 5%, 实验精密度较高; 说明在三种搅拌速度条件下, 实验误差较小, 测得数据稳定。进一步进行处理间的差异显著性分析, 得出转速 II 和转速 III 之间的差异不显著, 与转速 I 之间的差异极显著 ( $F=16.29 > F_{0.01}(3, 59)=4.98, P<0.01$ ), 且转速 I 条件下测定值较转速 II、III 条件下的测定值分别小 5.01%、4.24%。这说明, 中高转速条件下的测定值较低转速条件测定值稳定可靠。

### 2.2.5 过滤条件对检测结果的影响

国标法并未对过滤与否明确规定, 本实验分别采用定性滤纸过滤(过滤条件 I), 定量滤纸过滤(过滤条件 II), 不过滤(过滤条件 III)三种处理方式, 测定茶叶中氟含量 20 次, 结果见表 5。

由表 6 可知, 三种过滤条件下, 实验测得样品中氟含量均值分别为, 分别为 452.06~500.36 mg/kg、427.10~490.01 mg/kg 和 542.18~586.56 mg/kg 之间, 定性过滤条件下的氟含量值为 480.43±10.12 mg/kg, 定量过滤条件下的氟含量值为 463.79±15.65 mg/kg, 不过滤条件下的氟含量值为 562.65±12.79 mg/kg。测定值的变异系数分别为 2.10%、3.37%和 2.27%, 实验精密度较高, 实验数据稳定可靠。进一步进行处理间差异显著性分析可知, 三种过滤条件下测定的样品氟含量值差异极显著 ( $F=290.51^{**}>F_{0.01}(2, 59)=4.98, P<0.01$ ), 这可能与溶液中总离子强度有关, 具体原因需进一步研究。

## 3 讨论

氟离子选择电极法测定样品氟含量的原理是:

氟离子选择电极的氟化镧单晶膜对氟离子产生选择性对数响应, 氟电极和饱和甘汞电极在被测试液中, 电位差可随溶液中氟离子活度的变化而变化, 电位变化规律符合能斯特(Nernst) 方程式  $E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg C_F$ , 其中 E 与  $\lg C_F$  成线性关系, 2.303RT/F 为该直线的斜率(25℃时为 59.16); 用总离子强度调节缓冲液调节溶液 pH 为 5~6, 可消除干扰离子及酸度对测定结果的影响<sup>[8]</sup>。故而, 采用氟离子选择电极法测定样品氟含量易受缓冲液离子强度、电极状态及电极与试液的接触程度等条件的影响。

本次实验结果表明, 总离子强度缓冲液对茶样品氟含量测定结果具有较显著的影响, 柠檬酸钠含量为 60 g/L(TISAB-1)缓冲溶液测定结果偏低, 含柠檬酸钠 120 g/L(TISAB-2)和 110 g/L(TISAB-GB)的缓冲溶液结果差异不明显, 200 g/L(TISAB-3)缓冲溶液测定值略高。分析原因, 可能是由于待测茶汤中含有较多的  $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  等干扰离子, 溶液中的这些共存离子影响反应液的离子强度, 从而影响被测离子的离子活度, 而柠檬酸钠可使其中的络合物如铁氟、铝氟等的络合键断裂, 形成较稳定的柠檬酸铁和柠檬酸铝等络合物, 使氟离子释放出来, 从而消除干扰离子对氟电极的影响<sup>[12]</sup>。

随着试样用量的增加, 氟含量与之呈现先增长后降低的趋势, 试样用量为 0.25 g 时样品氟含量测定值较高, 分别为 490.73±6.36 mg/kg, 之后氟含量测定值随称样量的增加而降低。分析原因可能与茶叶粉碎后表面积与浸提液之间接触面大小有关; 当茶水比例适当时, 碎茶样品得到充分的浸泡, 碎茶颗粒与浸提液接触面积大而充分, 氟浸出量逐渐增大, 所以氟

含量呈现逐渐增大的趋势,当浸泡达到饱和(即称样量为0.25 g时)之后,随着试样用量的继续增加,茶水比例变大,碎茶颗粒与浸提液的接触面积减小而不充分,从而影响试样中氟的浸出率,故氟含量测定值呈现逐渐减少的趋势。

新、旧电极对样品氟含量测定结果的影响较为显著,主要表现在旧电极使用过程中容易出现迟钝现象,灵敏度下降,敏感膜失去活性等方面。此外电极在纯水或高浓度氟溶液中长期浸泡造成对测量精度的影响,稳定性减弱,导致测定结果的误差大。因此需要加强对电极的保养与维护,如定期更换电极膜和电极内充液,定期进行去蛋白清洗及电极的活化,应定期将电极外表面的KCl擦洗干净。

低搅拌转速下所测定的氟含量结果较中、高速的条件下测定结果低,原因可能是快速搅拌加速了溶液中离子的扩散,促使电极膜表面接触的成分与试液主体成分达到一致,但在实验过程中,还应当控制搅拌速度,避免过快引起涡流和气泡,使电位呈跳跃显示<sup>[13]</sup>。

过滤与否对氟含量测定结果影响极为显著,原因可能与溶液中离子总强度有关。未过滤茶汤中的碎茶颗粒会粘附于电极表面,对电极性能产生不良影响。

#### 参考文献

- [1] 高绪萍,王萍,王之让,等.环境氟迁移与茶叶氟富集的关系[J].植物资源与环境,1997,6(2):43-47.  
Gao XP, Wang P, Wang ZR, *et al.* Correlation of fluorine removal in environment with fluorine richness in *Camellia sinensis* leaves [J]. *J Plant Res Environ*, 1997, 6(2): 43-47.
- [2] 马立锋,阮建云,石元值,等.中国茶叶中的氟近十年来的研究进展[J].生态环境,2003,12(3):342-345.  
Ma LF, Ruan JY, Shi YZ, *et al.* Review of the study on fluorine status in teas from China in the past decade [J]. *Ecol Environ*, 2003, 12(3): 342-345.
- [3] Koblar A, Tavcar G, Ponikvar-Svet M. Fluoride in teas of different types and forms and the exposure of humans to fluoride with tea and diet [J]. *Food Chem*, 2012 (130): 286-290.
- [4] GB19965-2005 砖茶含氟量[S].  
GB19965-2005 Fluoride content of brick tea [S].
- [5] NY659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量[S].  
NY659-2003 Residue limits for chromium, cadmium, mercury, arsenic and fluoride in tea [S].
- [6] Morés S, Monteiro GC, Santos FS, *et al.* Determination of fluoride in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF [J]. *Talanta*, 2011, 85: 2681-2685.
- [7] 罗学平.四川黑茶降氟技术与理论的研究[D].四川农业大学,2007.  
Luo XP. Study on the Technologies and Mechanisms of Reducing Fluorine in Sichuan Brick Tea [D]. Sichuan Agricultural University, 2007.
- [8] GB/T 21728-2008 砖茶含氟量检测方法[S].  
GB/T 21728-2008 Determination of fluoride content in brick tea [S].
- [9] 刘开祥.国内氟离子选择电极研究动态[J].分析化学,1977,5(5):317.  
Liu KY. Research trend of fluoride Ion-selective electrode in China [J]. *Chin J Anal Chem*, 1977, 5(5): 317.
- [10] Colina JM, Arias CF, Rodriguez A. The influence of the composition of the TISAB solution on the determination of fluoride in tea infusions [J]. *Fluoride*, 1990, 23(1): 20.
- [11] 朱正强,李永权,张国清,等.茶叶中氟的电极法测定相关问题探讨[J].预防医学情报志,2006,22(1):116-118.  
Zhu ZQ, Li YQ, Zhang GQ, *et al.* Discussion of Ion-selective Electrode Determination of Fluoride in tea [J]. *J Prev Med Inform*, 2006, 22(1): 116-118.
- [12] 张楠,张凌云.茶叶中氟的安全性与检测方法研究进展[J].茶叶,2009,35(1):3-6.  
Zhang N, Zhang LY. Advance in the Study on the Detection and Safety of Fluoride in Tea [J]. *J Tea*, 2009, 35(1): 3-6.
- [13] 舒彩凤.离子选择电极法测定水中氟化物的质量控制研究[J].现代农业科技,2012,17:218-219.  
Shu CF. Study on Ion-selective Electrode Determination of Fluoride in Water Quality Control [J]. *Mod Agr Sci Technol*, 2012, 17: 218-219.

(责任编辑:张宏梁)

#### 作者简介



李戎娟,硕士研究生,主要研究方向为茶叶质量检验。  
E-mail: liudongna000@163.com



杜晓,教授,博士生导师,主要研究方向为茶叶质量安全。  
E-mail: duxiao@vip.163.com