

电位滴定法检测茶叶水溶性灰分碱度

陈桂云*, 江程明, 黎颖欣, 林少扬, 黄铁城, 曹霞飞

(广州市食品检验所, 广州 511400)

摘要: 目的 建立一种电位滴定法检测茶叶水溶性灰分碱度。**方法** 选用不同品种的茶叶, 按照国家标准方法 GB/T 8309-2013《茶 水溶性灰分碱度测定》对样品进行炭化、灰化、加热、洗涤后, 分别采用电位滴定法和国家标准方法进行测定, 并对 2 种方法的测定结果进行比较。**结果** 测定茶叶水溶性灰分碱度, 电位滴定法测定空白样品标准偏差 0.001%, 样品标准偏差 0.028%~0.031%; 国家标准方法测定空白样品标准偏差 0.003%, 测定样品标准偏差 0.044%~0.061%。电位滴定方法加标回收率为 89.9%~92.6%, 方法检出限 0.003%。**结论** 电位滴定法测定茶叶水溶性灰分碱度的准确性高、稳定性好、可操作性强, 能排除更多干扰, 可推广使用。

关键词: 茶叶; 水溶性灰分碱度; 电位滴定

Determination of alkalinity of water-soluble ash content in tea by potentiometric titration

CHEN Gui-Yun*, JIANG Cheng-Ming, LI Ying-Xin, LIN Shao-Yang,
HUANG Tie-Cheng, CAO Xia-Fei

(Guangzhou Institute of Food Inspection, Guangzhou 511400, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method to detect the alkalinity of water-soluble ash in tea by potentiometric titration. **Methods** Different kinds of tea samples were selected, then carbonized, ashed, heated and washed according to the national standard method GB/T 8309-2013 *Tea-Determination of alkalinity of water-soluble ash*, and determined by the potentiometric titration method and the national standard method respectively. The results of the two methods were compared. **Results** The standard deviations of blank and sample was 0.001% and 0.028%~0.031% respectively by potentiometric titration method, and that was 0.003% and 0.044%~0.061% respectively by the national standard method. The standard recovery rates of potentiometric titration method were ranged from 89.9% to 92.6%, and the limit of detection was 0.003%. **Conclusion** The potentiometric titration method has the advantages of high accuracy, good stability and strong operability, which can eliminate more interference in detecting the alkalinity of water-soluble ash of tea. It can be adopted widely.

KEY WORDS: tea; alkalinity of water-soluble ash; potentiometric titration

1 引言

茶叶是中国的特产之一, 也是深受广大消费者喜爱的一种饮品^[1]。茶叶灰分是茶品质指标之一, 茶叶灰分的

研究通常包括总灰分、水溶性灰分、酸不溶性灰分和水溶性灰分碱度 4 项^[2]。国际上以及我国的茶叶产品标准要求茶叶水溶性灰分碱度含量需控制在 1%~3% 的范围内^[3]。检测茶叶水溶性灰分碱度含量可以防止在茶叶精制过程中添

*通讯作者: 陈桂云, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 2426491532@qq.com

*Corresponding author: CHEN Gui-Yun, Master, Engineer, Guangzhou Institute of Food Inspection, Guangzhou 511400, China. E-mail: 2426491532@qq.com

加其他的物质或掺假^[4]。

实验室使用现行有效的国家标准方法 GB/T 8309-2013《茶 水溶性灰分碱度测定》^[5]进行检验,原理是用甲基橙作指示剂,以盐酸标准滴定溶液滴定水溶性灰分碱度。此方法存在 2 个主要问题:(1)滴定终点突跃不明显。甲基橙碱度滴定终点颜色是由黄色变成红色,颜色变化范围较小,再加上人眼对颜色判断的个体差异,终点比较难判断,结果偏差大^[6];(2)部分样品存在颜色干扰。特别是高锰茶叶水溶性灰分碱度测定时,由于 Mn^{2+} 微红色使终点更难判断,误差较大。在以往的研究中,为减少测定误差,采用酸度计法、以离子层析交换法做前处理或者使用混合指示剂来减少干扰^[7-11]。采用电位滴定法对茶叶的水溶性灰分碱度进行检测的研究较少。电位滴定法利用化学反应中被测离子浓度发生变化,指示电极的电位随之变化,在滴定终点附近,被测离子和滴定溶液浓度发生突变,引起电极电位的突跃,从而确定滴定终点^[12],所以电位滴定法对终点的判定不依赖于颜色的变化^[13]。本研究建立电位滴定的方法,消除茶叶水溶性灰分碱度测定受样品颜色干扰和操作者经验所限,提高检测的灵敏度、稳定性和准确性,为相关检测提供参考。

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂和材料

916 Ti-Touch 电位滴定仪(瑞士万通公司); GZX-9420MBE 干燥箱(上海博讯实业有限公司); MS304TS/02 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); BF51894C-1 马弗炉[赛默飞世尔(上海)有限公司]。

盐酸标准溶液($C(HCl)=0.1000\text{ mol/L}$, GBW(E)081127, 深圳市博林达科技有限公司)。

无灰定量滤纸(英国 Whatman 公司); 甲基橙指示剂(上海三爱思公司); 实验室用水为 Milli-Q 纯水。

样品为从超市购买的四种散装茶叶:普洱茶、乌龙茶和铁观音茶、单丛茶。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

甲基橙指示剂:甲基橙 0.5 g,用热蒸馏水溶解后稀释到 1 L。

2.2.2 样品前处理

按照 GB 5009.4-2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》^[14]、GB/T 8303-2013《茶 磨碎试样的制备及其干物质含量测定》^[15]和 GB/T 8309-2013《茶 水溶性灰分碱度测定》^[5]分别对 4 种茶叶样品(普洱茶、铁观音茶、乌龙茶、单丛茶)进行处理。

①称样

准确称取磨碎后茶叶样品 2~3 g,将样品均匀分布在

坩埚内。空坩埚中不称取样品,其它操作与样品相同,作为空白样品。

②炭化灼烧

在电热板上以小火加热使试样充分炭化至无烟,然后置于高温炉中,在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h。冷却至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,取出,放入干燥器中冷却 30 min,称量。重复灼烧至前后 2 次称量相差不超过 0.5 mg 为恒重。

③洗涤滴定

用约 25 mL 热蒸馏水分次将总灰分从坩埚中洗入 100 mL 烧杯中,盖上表面皿,用小火加热至微沸,防止溶液溅出。趁热用无灰滤纸过滤,并用热蒸馏水分次洗涤杯中残渣,直至滤液和洗涤液体积约达 150 mL 为止,将水溶性灰分溶液冷却后,洗涤后的溶液加甲基橙指示剂 2 滴,用 0.1 mol/L 盐酸溶液进行滴定。

2.2.3 试验条件

电位滴定模式选择等体积滴定模式(monotonic equivalence point titration, MET),适用于信号波动相对较大、电位陡然突变、反应较迟缓或者响应较迟缓的滴定。动态滴定模式(dynamic equivalence point titration, DET),滴定液增量随滴定曲线的变化而变化,滴定速度开始时较快,随着接近等当点而自动放缓,直至找到等当点,适合大多数水相体系滴定。DET 的滴定速度相对 MET 快,故当空白样品选择动态滴定模式,常无法判定终点,而样品滴定如果选择等体积滴定模式,则比较浪费时间^[16],故空白样品和样品分别选择滴定模式为 MET 模式和 DET 模式进行条件摸索。

3 结果与分析

3.1 空白样品滴定结果

3.1.1 手工滴定空白结果

由表 1 可知,按照国家标准方法,手工滴定空白时,重复试验平均值为 0.06 mL,标准偏差 0.003%。

3.1.2 电位滴定法空白条件优化和结果

①体积增量

空白样品的值较低,分别设置不同体积增量:0.001、0.002、0.004、0.006、0.008、0.010、0.015 和 0.020 mL,对空白样品进行重复性试验。当体积增量小于 0.004 mL 或者大于 0.008 mL,均出现部分的变量缺失。滴定体积过小容易造成突跃不明显而无法判定终点,且消耗时间较长;滴定体积过大,有可能会影响检测结果的精度,因此将体积增量设置为 0.006 mL。

②信号漂移

分别设置信号漂移值:5、10、20、30 和 40 mV/min 进行试验,结果表明信号漂移为 20 mV/min 时,标准偏差最小,因此将信号漂移值设置为 20 mV/min。

③电位评估

分别设置电位评估: 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 和 2.0 mV, 结果表明电位评估值设置过低, 会增加检测时间; 而由于空白的突跃值较低, 当电位评估高于 0.8 mV, 导致变量缺失, 难以判定终点, 因此将电位评估值设置为 0.5 mV。

经摸索后空白样品试验条件: 滴定模式为 MET 模式, 体积增量设置为 0.006 mL, 信号漂移 20.0 mV/min, 电位评估判据标准设置为 0.5。

由表 1 可知, 电位滴定法测定空白样品, 重复试验平均值为 0.0430 mL, 标准偏差 0.001%。

表 1 空白样品测定结果

编号	手工滴定/mL	电位滴定/mL
1	0.06	0.0432
2	0.06	0.0439
3	0.05	0.0410
4	0.06	0.0440
5	0.06	0.0429
6	0.06	0.0427
7	0.06	0.0443
8	0.06	0.0419
平均值/mL	0.06	0.0430
标准偏差/%	0.003	0.001

3.1.3 手工滴定和电位滴定空白结果比较

手工滴定水溶性灰分碱度时, 由于终点颜色变化不是非常明显, 滴定体积平均达到 0.06 mL 才可观察到变化, 而电位滴定较灵敏, 平均值为 0.0430 mL, 标准偏差较小。

3.2 样品滴定结果

3.2.1 手工滴定样品结果

按照国家标准方法, 分别对普洱茶、乌龙茶和铁观音茶进行检测。由表 2 可知, 普洱茶水溶性灰分碱度平均值为 2.18%, 标准偏差 0.044%; 乌龙茶平均值 1.63%, 标准偏差 0.045%; 铁观音平均值 1.79%, 标准偏差 0.061%。

3.2.2 电位滴定样品条件优化和结果

① 滴定速度

为了提高滴定的准确度, 最小体积增量不能设置过高, 分别设置不同最小体积增量: 0.05、1、5、10 和 20 μ L 对样品进行试验。如图 1 所示, 当最小体积增量较低时, 容易出现毛刺, 导致终点判断不准确, 综合考虑最小递增设为 10 μ L。

分别设置信号漂移值: 10、20、30、50、80、100、150 和 200 mV/min 进行试验, 结果表明样品检测过程中信号漂移的影响较小, 在所有的图谱中, 样品的突跃基本都超过 50 mV/min, 因此将信号漂移设置为 50 mV/min。

表 2 样品测定结果(%)

编号	普洱茶		乌龙茶		铁观音茶	
	电位滴定	手工滴定	电位滴定	手工滴定	电位滴定	手工滴定
1	2.171	2.181	1.524	1.689	1.712	1.692
2	2.173	2.166	1.505	1.657	1.752	1.741
3	2.160	2.219	1.534	1.586	1.722	1.817
4	2.217	2.190	1.552	1.603	1.747	1.888
5	2.172	2.252	1.551	1.669	1.712	1.847
6	2.152	2.098	1.495	1.611	1.671	1.775
7	2.204	2.174	1.527	1.575	1.664	1.803
8	2.128	2.187	1.593	1.678	1.719	1.770
平均值/%	2.17	2.18	1.54	1.63	1.71	1.79
标准偏差/%	0.028	0.044	0.031	0.045	0.029	0.061
F 检验 $P(F \leq f)$ 单尾	0.12		0.17		0.050	
t 检验						
方差	0.00079	0.0020	0.00094	0.0020	0.00099	0.0038
泊松相关系数	0.13		0.28		0.12	
假设平均差	0		0		0	
df	7		7		7	
t Stat	-0.64		-6.0		-3.4	
$P(T \leq t)$ 单尾	0.27		0.00028		0.0056	
t 单尾临界	1.9		1.9		1.9	
$P(T \leq t)$ 双尾	0.54		0.00055		0.011	

②等当点评估

如图 2 所示, 样品滴定过程中有 2 个突跃, 第 2 个突跃最大且为最终终点, 因此等当点识别设置为最大。

经摸索后的实验条件: 滴定模式为 DET 模式, 最小递增 10 μL , 信号漂移 50 mV/min , 等当点识别设置为最大。

由表 2 可知, 分别对普洱茶、乌龙茶和铁观音茶进行检测, 普洱茶平均值为 2.17%, 标准偏差 0.028%; 乌龙茶平均值 1.54%, 标准偏差 0.031%; 铁观音平均值 1.71%, 标准偏差 0.029%。

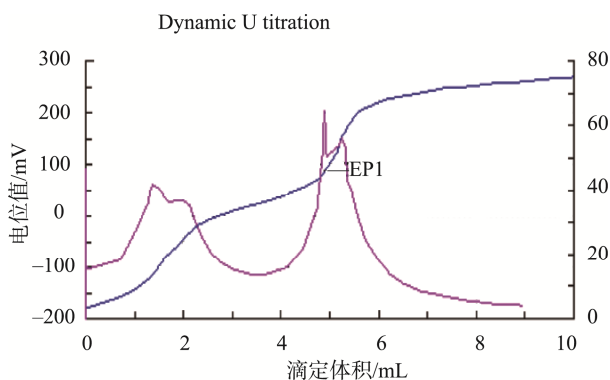


图 1 样品电位滴定图谱确定滴定速度

Fig.1 Determination of titration speed of samples by potentiometric titration

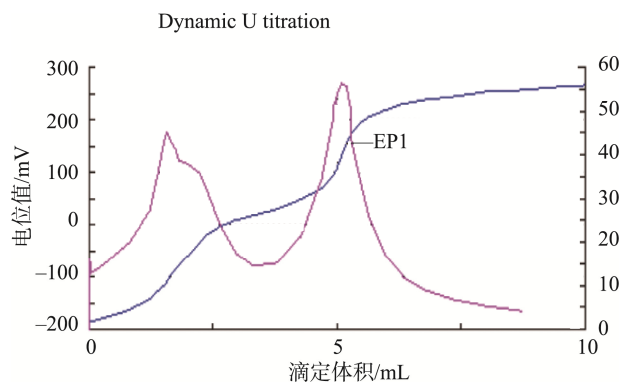


图 2 样品电位滴定图谱设定等当点

Fig.2 Setting equivalent point of samples by potentiometric titration

3.2.3 手工滴定和电位滴定结果比较

分别对普洱茶、乌龙茶和铁观音茶进行手工滴定和电位滴定, 并对结果进行分析, 详见表 2。经 t 检验分析, 两种方法的检测结果中, 普洱茶无显著性差异, 乌龙茶和铁观音的结果有显著性差异。相比手工滴定, 电位滴定的数值更低一点, 标准偏差更小, 考虑是因为电位滴定比较灵敏, 到达终点时即可立马判断并停止滴定; 电位滴定比较稳定, 准确度高。

3.2.4 方法检出限

空白样品 21 次重复性试验的标准偏差为 0.00049%,

自由度 20, t 分布为 2.528, 方法检出限为 0.00012 mL , 代入公式计算方法检出限为 0.003%。

3.2.5 电位滴定回收率实验

由表 3 可知, 以单丛茶为样品, 在 0.54%、1.095% 和 1.62% 3 个水平下进行加标回收实验, 回收率分别为 90.7%、89.9% 和 92.6%。

表 3 加标回收结果
Table 3 Determination results of recoveries

编号	单丛			
	原样/%	加标水平/%	加标后/%	回收率/%
1		0.54	1.93	90.7
2	1.44	1.09	2.42	89.9
3		1.62	2.94	92.6

4 结论

通过摸索试验条件, 建立了能准确测定茶叶水溶性灰分碱度的电位滴定法。与国家标准方法比较, 该方法灵敏度更高, 稳定性更好, 加标回收率高。尤其是在测定高锰样品时不受颜色干扰, 能有效排除更多干扰因素, 建议在实验室中进行推广。

参考文献

- [1] 辛董董, 李东霄, 张浩. 不同茶类制茶过程中的化学变化[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(2): 216-224.
Xin DD, LI DX, Zhang H. Chemical changes of different kinds of tea with the processing [J]. J Food Res Dev, 2020, 41(2): 216-224.
- [2] 李其林, 刘丰祎, 张煜娟, 等. 几种茶叶中灰分含量研究[J]. 安徽农学通报, 2012, 18(7): 31-34.
Li QL, Liu FW, Zhang YJ, et al. Investigation on the contents of ash in some teas [J]. J Anhui Agric Sci Bull, 2012, 18(7): 31-34.
- [3] 郭桂义, 王广铭. 我国茶叶产品国家标准理化指标分析[J]. 中国茶叶加工, 2014, (3): 45-52.
Guo GY, Wang GM. Analysis of physical and chemical indicators in chinese tea product national standards [J]. J Chin Tea Process, 2014, (3): 45-52.
- [4] 刘晓霞. 贵州茶叶灰分含量分析[J]. 农技服务, 2011, 28(8): 1215-1216.
Liu XX. Ash content and Guizhou evaluating tea quality paper [J]. J Agric Tech Service, 2011, 28(8): 1215-1216.
- [5] GB/T 8309-2013 茶 水溶性灰分碱度测定[S].
GB/T 8309-2013 Tea- Determination of alkalinity of water-soluble ash [S].
- [6] 杨秀莲. 甲基橙碱度滴定终点颜色判断探讨[J]. 冶金动力, 2014, (4): 55-57.
Yang XL. Color judgment at point of titration in alkalinity determination with methyl orange [J]. J Metall Power, 2014, (4): 55-57.
- [7] 蔡卫权. 甲基橙做指示剂的酸碱滴定实验操作的几点改进[J]. 汉江师范学院学报, 2001, 21(3): 65-67.
Cai WQ. Improvement of acid-base titration experiment operation [J]. J

- Hanjiang Normal Univ, 2001, 21(3): 65-67.
- [8] 朱明翠, 朱彩霞. 混合指示剂在总碱度测定中的应用[J]. 大家健康(学术版), 2014, 8(13): 49-50.
- Zhu MC, Zhu CX. The Application of mixed indicator in the detection of total alkalinity [J]. J For All Health, 2014, 8(13): 49-50.
- [9] 唐晓岚. 甲基橙—靛红混合指示剂测定总碱度[J]. 水利技术监督, 2007, (6): 11-14.
- Tang XL. Determination of total alkalinity by methyl orange-isatin mixed indicator [J]. J Tech Superv Water Res, 2007, (6): 11-14.
- [10] 陈金媛, 孙国良, 张其刚, 等. 酸度计测茶叶水溶性灰分碱度方法探讨[J]. 中国茶叶加工, 1997, (3): 39-41.
- Chen JY, Sun GL, Zhang QG, *et al.* Discussion of the alkalinity of water-soluble ash in tea by acidometer method [J]. J Chin Tea Process, 1997, (3): 39-41.
- [11] 朱兆恩. 离子交换法快速测定含有高浓度锰的水溶性茶叶灰分的碱度[J]. 国际药学研究杂志, 1981, (4): 253.
- Zhu ZE. The alkalinity of water-soluble tea ash containing high manganese was determined rapidly by ion exchange method [J]. J Int Pharm Res, 1981, (4): 253.
- [12] 刘胤璇, 王剑飞, 姚锴, 等. 自动电位滴定法测定复混肥料中氯离子含量[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(12): 85-85, 99.
- Liu YX, Wang JF, Yao K, *et al.* Determination of chloride ion in compound fertilizer by automatic potentiometric titration [J]. J Chem Eng Design Commun, 2019, 45(12): 85-85, 99.
- [13] 李维香, 吕世懂, 张继光. 自动电位模拟手工滴定法测定粮食脂肪酸值方法研究[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(1): 87-93.
- Li WX, Lv SD, Zhang JG. Study on automatically potentiometric titration simulating manual titration method for determination of fatty acid value of grain [J]. Sci Tech Cere, Oils Foods, 2020, 28(1): 87-93.
- [14] GB 5009.4-2016 食品安全国家标准 食品中灰分的测定[S].
- GB 5009.4-2016 National food safety standard-Determination of ash content in food [S].
- [15] GB/T 8303-2013 茶 磨碎试样的制备及其干物质含量测定[S].
- GB/T 8303-2013 Tea-Preparation of ground sample and determination of dry matter content [S].
- [16] 倪蓉, 杨龙彪, 张燕. 水中总硬度的自动电位滴定法的两种测定模式[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(10): 908-910.
- Ni R, Yang LB, Zhang Y. Determination of drinking water total hardness using automatic potentiometric titration in two modes [J]. J Environ Health, 2008, 25(10): 908-910.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



陈桂云, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 2426491532@qq.com