

## 分析测试

# 基于银离子复合多壁碳纳米管修饰电极 测定砖茶中的痕量氟

张东霞\*, 孙嘉珑, 王 溪

(西京学院理学院, 陕西 西安 710123)

**摘要:** 制备了银离子复合多壁碳纳米管修饰玻碳电极, 并用于测定砖茶中的氟含量。采用循环伏安法、线性扫描伏安法对修饰电极进行表征。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaF}$  在修饰电极上显示出较好的电化学活性。对电解液 pH、共存离子、扫描速率等实验条件进行了优化测试。在最佳条件下, 电流响应与  $\text{F}^-$  在  $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  ( $R^2 = 0.9738$ ) 范围内呈线性关系, 检出限为  $7.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  ( $S/N=3$ )。用于砖茶样品的测定, 回收率在 94.8%~102.1% 之间。

**关键词:** 多壁碳纳米管; 线性扫描伏安法; 电极; 黑茶; 氟

中图分类号: O652.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0232-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.053

## Determination of trace fluorine in brick tea by silver ion and multi-walled carbon nanotubes composite modified glassy carbon electrode

ZHANG Dong-xia\*, SUN Jia-long, WANG Xi

(School of Science, Xijing University, Xi'an 710123, China)

**Abstract:** A novel silver ion and multi-walled carbon nanotubes composite modified glassy carbon electrode (Ag-MWNT/GCME) is prepared for determining trace fluoride in brick tea. Ag-MWNT/GCME is characterized by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV).  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaF}$  exhibits good electrochemical activity on Ag-MWNT/GCME. Experimental conditions, including electrolyte pH, coexisting ions and scanning rate are studied and optimized. Under the optimal conditions, there exists linear relationship between the current response and the logarithm concentration of  $\text{F}^-$  in the range from  $5 \times 10^{-4}$  to  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $R^2 = 0.9738$ ), with a detection limit of  $7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N=3$ ). The average recovery of  $\text{F}^-$  in the detection of brick tea ranges from 94.8% to 102.1%.

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes; linear sweep voltammetry; electrode; dark tea; fluorine

依据茶叶专家陈椽教授的茶叶分类理论<sup>[1]</sup>, 从品质、制作工艺及茶多酚的氧化程度可将茶叶分为绿茶、白茶、黄茶、青茶、红茶和黑茶 6 大类。黑茶是以新鲜的茶叶或成熟新梢为原料, 经过杀青、初揉、初晒、复炒、复揉、渥堆、干燥等加工工艺制成的后发酵茶。渥堆工艺可促进黑茶中微生物快速增长, 其固态发酵过程形成了黑茶特有的醇厚甘甜。与其他微生物发酵食品一样, 饮用黑茶可促进消化和调节肠道微生物菌群, 同时对高血糖、高血压、高血脂等疾病具有防治功效<sup>[2-5]</sup>。

氟是自然界中普遍存在的元素之一, 土壤和大气是植物中氟的主要来源<sup>[6-7]</sup>。茶树是一种喜氟性植物, 不同种类的茶树、茶树处于不同时期及不同叶位氟质量分数差异较大<sup>[8]</sup>。马立锋等<sup>[9]</sup>选择了红茶、黑茶、乌龙茶等 577 种茶样并测定其水溶性氟质量分数, 黑茶的氟质量分数最高, 平均在 246 ~

296  $\mu\text{g/g}$  之间。人体所需的氟主要来自饮用水, 通过饮茶可补充氟元素。使用含氟牙膏可以预防龋齿, 但如果摄入含氟量超过 1  $\mu\text{g/g}$ , 牙齿会产生斑点并变脆; 超过 4  $\text{mg/L}$  时, 人患氟骨病的概率为 100%<sup>[10-11]</sup>。摄入氟质量分数过量, 破坏了钙磷的正常代谢, 干扰各种酶类的活性, 引起慢性氟中毒<sup>[12]</sup>。中国农业部提出的 NY 659—2003 标准规定了茶叶氟化物的限量: 茶叶中氟化物以  $\text{F}^-$  计,  $\leq 200 \text{ mg/kg}$ 。因此, 建立准确简便的茶叶中氟质量分数的分析方法对控制茶叶生产过程及指导人们健康饮茶具有重要意义。

测定痕量氟的方法主要有离子选择电极法<sup>[13-15]</sup>、X-射线荧光光谱法<sup>[16]</sup>、离子色谱法<sup>[17]</sup>、电子探针微量分析法<sup>[18]</sup>、电位滴定法<sup>[19]</sup>、分光光度法<sup>[20]</sup>及电化学分析法<sup>[21]</sup>等。其中, 电化学测定在操作简单、高选择性及高灵敏度方面有明显优势。

收稿日期: 2018-08-31; 修回日期: 2019-01-06

基金项目: 陕西省教育厅科研项目(15JK2184)

作者简介: 张东霞(1981-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为电分析化学, 通讯联系人, zhangdongxia@xijing.edu.cn。

近年来,多壁碳纳米管(MWNT)作为修饰层增加电极的催化活性多有报道<sup>[22-23]</sup>,笔者研究制备了增加导电性能的银离子与多壁碳纳米管复合修饰玻碳电极,采用线性扫描伏安法测定了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaF}$ 体系中氟质量分数。利用该法对陕西咸阳的茯砖茶进行氟质量分数的分析检测,与GB/T 21728—2008《砖茶含氟量的检测方法》测定结果基本一致。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI 660E型电化学工作站,上海辰华仪器公司生产;采用三电极系统进行电化学测试;修饰电极作为工作电极,Ag/AgCl(KCl饱和溶液)为参比电极,铂丝电极为对电极。

多壁碳纳米管, $d=10\text{ nm}$ ,苏州恒球科技有限公司生产;硝酸银,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;其他试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 银离子复合多壁碳纳米管修饰电极(Ag-MWNT/GCME)的制备

将1 g多壁碳纳米管分散于100 mL 6 mol/L盐酸溶液中,超声处理4 h,用二次蒸馏水洗至中性。继续用100 mL混酸[V(硫酸):V(硝酸)=3:1]超声处理6 h,水洗至中性,自然干燥。去除纯化的多壁碳纳米管于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)超声分散30 min,制得0.1 mg/mL多壁碳纳米管悬浮液。

根据参考文献[24]中所述的步骤预处理玻碳电极;用微量进样器取10  $\mu\text{L}$ 的0.1 mg/mL多壁碳纳米管的悬浮液,滴加在经抛光清洁处理的玻碳电极表面,用红外灯烘干制得多壁碳纳米管修饰电极。

将该修饰电极置于含有1 mmol/L的硝酸银的0.1 mol/L HAc-NaAc缓冲液(pH 3.0)中,在-0.8~1.6 V范围内以100 mV/s进行循环伏安扫描10圈制得Ag-MWNT/GCME。

### 1.3 实验方法

在扫速为100 mV/s,底液为含有5 mL 10%酒石酸钠的HAc-NaAc缓冲液(pH 3.0),固定 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度为 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的条件下,分别用循环伏安法、线性扫描伏安法研究 $\text{F}^-$ 在Ag-MWNT/GCME上电化学行为,测定 $\text{F}^-$ 的线性范围及回收率。

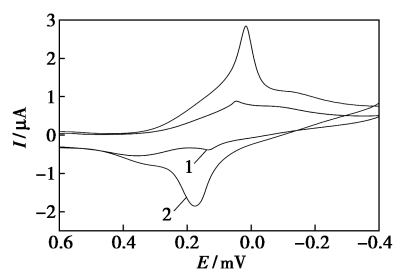
## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaF}$ 在Ag-MWNT/GCME上的电化学行为

电对 $\text{F}_2/\text{F}^-$ 的标准电极电势为2.866 V;电对

$\text{F}_2/\text{HF}$ 的标准电极电势为3.035 V, $\text{F}_2$ 具有非常强的氧化性能,因此,用电化学法测定 $\text{F}^-$ 质量分数鲜有报道。笔者以 $\text{Fe}^{3+}$ 为探针离子间接测定 $\text{F}^-$ ;在体系中加入 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{F}^-$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 反应生成稳定的配合物 $\text{FeF}_6^{3-}$ ,电化学测试中发生电极反应: $\text{FeF}_6^{3-} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{F}^-$ ,峰电流随着测试体系中 $\text{F}^-$ 浓度的增大而增大。

扫描速度为100 mV/s,以含有10%酒石酸钠的HAc-NaAc缓冲液(pH 3.0)为底液,对 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行循环伏安扫描,结果如图1中曲线1所示。由图1中曲线1可以看出,有一对明显的氧化还原峰。电极反应: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,标准电极电势为0.771 V。固定 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度,添加NaF试剂,在同样的测试条件下进行循环伏安扫描。加入 $\text{F}^-$ 降低了 $\text{Fe}^{3+}$ 的氧化性能,其标准电极电势变为0.4 V,结果如图1中曲线2所示。由图1中曲线2可以看出,氧化还原峰电流明显增大。



1— $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  
2— $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-}5\times 10^{-4}\text{ mol/L}$  NaF

图1 不同测试液在Ag-MWNT/GCME上的循环伏安图

### 2.2 pH的影响

改变溶液的pH可以使电极表面的修饰剂质子化或去质子化,从而调节其催化能力。固定 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度为 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ ,对 $\text{F}^-$ 在不同pH的HAc-NaAc、PBS、 $\text{NH}_2\text{Ac-HCl}$  3种缓冲溶液中进行循环伏安测试。pH<1.6时, $\text{FeF}_6^{3-} + 6\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{HF}$ ;pH>6.5时, $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{OH}^-$ 优先结合,反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀;pH=3.0的HAc-NaAc溶液中峰电流最大,故选择pH=3.0的HAc-NaAc缓冲溶液。

### 2.3 共存离子的影响

喝茶除了提神、补充水分外,还为人提供了无机矿物质元素和有机物。无机矿物质元素包括氟、氯、钾、钠、铁、铜、锌、硒、镍、镉、铬、钴、钼、锡、钒等。有机物包括蛋白质、多种氨基酸、碳水化合物、脂质、生物碱、维生素、茶多酚、有机酸等。有的元素是维持

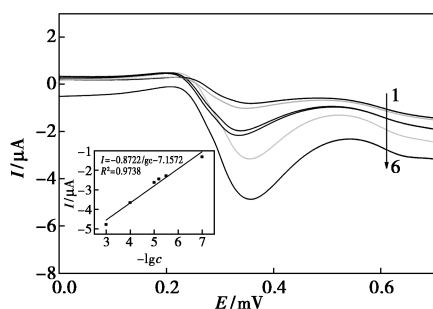
人体正常生理功能的需要,如钾、钠、钙等元素是需要从饮食供给的人体必需元素。有的元素过量对身体健康有毒害作用,如氟和铝等。与  $F^-$  反应能生成稳定产物的即为干扰本法测定的离子。通过控制 pH 可消除干扰离子  $OH^-$  的影响。阳离子中只有  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  与  $F^-$  能形成稳定的配合物而干扰测定。在试样中加入 10% 酒石酸钠溶液加以掩蔽,可消除其干扰。

#### 2.4 扫描速率的选择

循环伏安法测定的  $Fe^{3+}-F^-$  体系的氧化还原峰电流随扫描速度增加而升高。扫描速度大,有利于提高灵敏度,但电容电流也随扫描速度增大而增大,因而扫描速度也不宜过大。当扫描速度为 100 mV/s 时,峰形较好,故选择扫速为 100 mV/s。

#### 2.5 线性关系、检出限及电极重现性

对  $F^-$  在  $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$  mol/L 范围内进行线性伏安扫描,结果如图 2 所示。



1— $1 \times 10^{-7}$  mol/L; 2— $3 \times 10^{-6}$  mol/L; 3— $6 \times 10^{-6}$  mol/L;  
4— $1 \times 10^{-5}$  mol/L; 5— $1 \times 10^{-4}$  mol/L; 6— $1 \times 10^{-3}$  mol/L

图 2 峰电流随  $F^-$  浓度的变化曲线

由图 2 可以看出,峰电流与待测  $F^-$  离子浓度成正比,线性回归方程为  $I = -0.8722 \lg c - 7.1572$ ;  $R^2 = 0.9738$ 。对  $F^-$  的最低检出限为  $7.8 \times 10^{-8}$  mol/L ( $S/N=3$ ) 时,平行测定 6 次的相对标准偏差为 4.1%,说明电极的重现性良好。

#### 2.6 实际样品的测定

砖茶中水浸出氟可达总氟质量的 70.94%~83.34%<sup>[25]</sup>。茶叶中氟的浸出率与茶水比、冲泡次数、水温及冲泡时间有关,其中煮茶时氟的浸出量最高也较恒定<sup>[26]</sup>。

样品按照 GB/T 8302—2002 中所述的方法对茶叶进行预处理:取由咸阳泾渭茯茶有限公司生产的茯砖茶样品 20 g,粉碎,过 40 目筛,于 80℃ 烘干至恒定质量,贮于干燥器中。称取茯砖茶样品 0.2 g,置沸水浴 15 min,抽滤后,冷却至室温,加入酒石酸钠、 $Fe_2(SO_4)_3$  及 HAc-NaAc 缓冲液,定容至 100 mL,按

实验方法进行测定,测得水溶性氟质量分数为 1.38~1.56  $\mu\text{g/g}$ 。对茶样进行加标回收实验,样品回收率为 94.8%~102.1%, $RSD < 3.67\%$ 。

称取经预处理的茯砖茶 0.2 g,依照国家标准《砖茶含氟量的检测方法》中所述的氟离子选择电极法及测试条件要求进行测定,测得氟质量分数为 1.67~1.78  $\mu\text{g/g}$ 。

### 3 结论

利用滴涂法制备了银离子复合多壁碳纳米管修饰电极,电极对  $Fe_2(SO_4)_3-NaF$  体系表现出良好的电化学性能,用于氟质量分数的测定,与离子选择电极法测定结果基本一致。该法具有线性范围宽、响应速度快和检出限较低等优点,可作为准确简便测定茶叶中氟质量分数的一种新方法。

#### 参考文献

- [1] 陈诚,章传政.《茶业通报》视域下陈椽茶学思想浅析[J].茶业通报,2017,39(1):44-48.
- [2] 王茹茹,肖孟超,李大祥,等.黑茶品质特征及其健康功效研究进展[J].茶叶科学,2018,38(2):113-124.
- [3] 蒋金星,何华锋,桂安辉,等.中国黑茶的起源与加工工艺[J].中国农学通报,2017,33(25):70-75.
- [4] 刘建宇,刘丹,张辉,等.安化黑茶化学成分及药理活性研究进展[J].中草药,2017,48(7):1449-1457.
- [5] 施莉婷,江和源,张建勇,等.茶叶香气成分及其检测技术研究进展[J].食品工业科技,2018,39(12):347-351.
- [6] 杨金燕,苟敏.中国土壤氟污染研究现状[J].生态环境学报,2017,26(3):506-513.
- [7] 杨成,罗绪强,王娅,等.大气污染影响下凯里植物、土壤氟含量特征[J].中国农学通报,2012,28(19):76-79.
- [8] 钟秋生,林郑和,陈常颂,等.不同品种茶树对氟富集的差异研究[J].茶叶通讯,2018,45(1):20-23.
- [9] 马立锋,石元值,阮建云,等.我国茶叶氟含量状况研究[J].农业环境科学学报,2002,21(6):537-539.
- [10] 董璐,陈伟,姚培杰,等.西安市氟中毒病区水氟含量与儿童氟斑牙和龋齿的关系[J].中国学校卫生,2018,39(1):101-103.
- [11] 戴莉维.饮水氟含量与人体健康[J].中国城乡企业卫生,2017,32(11):30-33.
- [12] 王波涛.地方性氟中毒患者血清化学元素及血清酶含量研究[J].中国地方病防治杂志,2016,31(2):185-186.
- [13] 张卫江,王祥梅,徐姣.氟离子选择电极法测定氟化锂含量[J].现代化工,2015,35(12):165-167.
- [14] Paz S, Jaudenes J R, Gutia © Rrez A J, et al. Determination of fluoride in organic and non-organic wines [J]. Biological Trace Element Research, 2017, 178(1): 153-159.
- [15] Shen J, Gagliardi S, Mccoustra M R, et al. Effect of humic substances aggregation on the determination of fluoride in water using an ion selective electrode [J]. Chemosphere, 2016, 159(1): 66-71.

(下转第 236 页)

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

F-2500 型荧光分光光度计, 日本日立公司生产; pH S-3C 型精密酸度计, 上海虹益仪器仪表有限公司生产。

290.7 mg/L 盐酸米多君 (midodrine hydrochloride, MID) 标准溶液, 质量分数为 99.9%, 中国食品药品检定研究院生产, 批号为 101368-201501, 贮于 4℃ 冰箱中, 用时取适量并用水稀释 100 倍;  $1.00 \times 10^{-4}$  mol/L 复红 (Fuchsin, FUA) 水溶液, 天津市光复精细化工研究所生产;  $4.00 \times 10^2$  mg/L 十六烷基溴化吡啶鎓 (1-hexadecylpyridinium bromide, HPB) 溶液; 百灵威科技有限公司生产; pH 3.0~9.5 Tris (三羟甲基氨基甲烷)-盐酸溶液: 0.20 mol/L Tris 与 0.10 mol/L 盐酸适量混合, 用 pH 计测定并配制而成; 所用试剂均为分析纯, H<sub>2</sub>O 为二次蒸馏水。

### 1.2 样品处理

取市售盐酸米多君片 (不同生产厂家) 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 各 10 片, 用水溶解、过滤, 滤液转入 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容。取该液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 即得盐酸米多君待测液。

### 1.3 实验方法

于 10 mL 比色管中依次加入一定量的 2.907 mg/L MID 标准溶液、3.00 mL  $1.00 \times 10^{-4}$  mol/L FUA 溶液、1.50 mL pH 3.46 Tris-盐酸溶液和 0.40 mL  $4.00 \times 10^2$  mg/L HPB 溶液, 用水稀至刻度, 摇匀, 放

置 10 min。在荧光分光光度计上以  $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}} = 220$  nm、测定狭缝 5.0 nm 进行同步扫描, 记录 370 nm 和 620 nm 处体系的共振瑞利散射强度  $I_{\text{RRS}(370)}$  和  $I_{\text{RRS}(620)}$  及相应试剂空白的共振瑞利散射强度  $I_{0(370)}$  和  $I_{0(620)}$ , 并用双波长共振瑞利散射法求出体系和试剂空白的  $I_{\text{RRS}(370+620)}$  及  $I_{0(370+620)}$ , 计算双波长共振瑞利散射增强强度  $\Delta I_{\text{RRS}} = I_{\text{RRS}} - I_0$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双波长共振瑞利散射的光谱特征

MID-FUA-HPB 的 RRS 光谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, MID、FUA 及 HPB 自身的共振瑞利散射十分微弱, FUA 及 HPB 的酸性溶液、FUA 与 MID 在酸性介质中形成的二元体系的共振瑞利散射强度仍很微弱, 不能用于米多君的定量分析。当在酸性介质中, FUA 与 HPB 及 MID 反应后, 三元混合体系 (从 3 种物质的结构式可知, 他们是以静电引力结合生成离子缔合物) 的共振瑞利散射强度显著增强, 并产生具有 2 个较强峰的新共振瑞利散射光谱。最大共振瑞利散射峰位于 620 nm 处, 次大 RRS 峰位于 370 nm, 在此二波长处, 随着 MID 浓度的增大, 三元体系的 RRS 强度随之增强。当用双波长叠加 RRS 法测定时, 三元体系的 RRS 强度与一定浓度范围的 MID 的质量浓度呈线性关系。由于双波长 RRS 法比单波长 RRS 法有更高的灵敏度 (双波长 RRS 法的灵敏度约为单波长 RRS 法的 2 倍), 故选用双波长 RRS 法定量检测 MID 的含量。

(上接第 234 页)

- [16] Kaushik Sanyal, Misra N L. Direct determination of fluorine in high-purity water samples using vacuum sample chamber total reflection X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 3(5): 876-882.
- [17] Liu S H, Yuan Q D, Chen P, *et al.* Determination of the content of fluorine and chlorine in inorganic insulation materials by ion chromatography [J]. *Key Engineering Materials*, 2018, 768(4): 41-45.
- [18] Zhang C, Koepke J, Wang L, *et al.* A practical method for accurate measurement of trace level fluorine in Mg- and Fe-bearing minerals and glasses using electron probe microanalysis [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2016, 40(3): 351-363.
- [19] 严鹏飞, 吴亮, 姚静, 等. 原位水解-硝酸铜电位滴定法测定钛合金化铈腐蚀溶液中总氟化物 [J]. *应用化学*, 2018, 35(6): 729-734.
- [20] 谭和平, 周黎黎. 茶叶中氟化物的测试方法研究 [J]. *中国测试*, 2014, 40(5): 58-60.
- [21] Hakan Çiftçi, Yasemin Öztekin, Uğur Tamere, *et al.* Development of poly(3-aminophenylboronic acid) modified graphite rod electrode suitable for fluoride determination [J]. *Talanta*, 2014, 18(3): 202-207.
- [22] Najari S, Bagheri H, Monsef-Khoshhesab Z, *et al.* Amperometric hydrazine sensor using a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes [J]. *Ionics*, 2018, (1): 1-11.
- [23] 齐国鹏, 姜峰. 银纳米粒子复合材料在电化学传感器中的应用研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(9): 12-16.
- [24] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 18-19.
- [25] 陈巧玲, 胡叶碧, 李忠海. 砖茶中氟的释放条件与饮用摄入量的研究 [J]. *现代食品科技*, 2010, 26(9): 934-936.
- [26] 黄压压. 泾渭茯砖茶水溶性氟浸出量研究 [J]. *食品科技*, 2013, 38(2): 83-85. ■