

离子选择性电极法测定茶叶及茶水中的氟含量

王小燕, 戴冬梅, 刘润泽, 卜弘凯, 王彦杰, 李会平, 李明华, 高洪涛*

青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042

摘要: 将经典基础化学实验“离子选择性电极法测定水中微量的氟”实验改进为“离子选择性电极法测定茶叶及茶水中的氟含量”。实验内容由自来水中氟含量测定, 拓展到茶叶及茶水氟含量、茶叶氟浸出率的测定; 并增加了茶水比、冲泡温度、冲泡时间、冲泡次数、茶叶粒度对茶叶氟浸出率的影响等研究性内容; 五大代表性茶样氟含量的测定结果表明, 饮用黑茶有氟摄入过量的风险; 此外, 在离子选择性电极法测氟的应用领域及微量氟的其他检测方法等方面将该实验进一步拓展和延伸。研究性内容的引入及分组实验更有利于培养学生的科研思维和团结协作精神; 探索性且具挑战力的实验内容, 提高了学生的创新能力及解决实际问题的能力; 茶与健康通识内容的渗透, 贴近生活, 增强了学生的健康意识。本实验内容丰富, 趣味性强, 易于操作及推广, 适合在本科低年级学生中开设。

关键词: 经典实验改进; 离子选择性电极法; 茶; 氟含量; 创新人才培养

中图分类号: G64; O6-3; O65

Determination of Fluoride Content in Tea Leaves and Tea Water by Ion-Selective Electrode Method

Xiaoyan Wang, Dongmei Dai, Runze Liu, Hongkai Bu, Yanjie Wang, Huiping Li, Minghua Li, Hongtao Gao *

College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, China.

Abstract: The classical basic chemistry experiment “determination of micro-quantitative fluorine in water with ion-selective electrode method” was improved to “determination of fluorine content in tea and tea water with ion-selective electrode method”. The experimental contents for the “determination of fluorine in tap water” were extended to the “determination of fluorine in tea and tea water, fluorine leaching rate of tea leaves.” The effects of tea : water ratio, temperature, brewing time, and tea powder size on the fluorine leaching rate of tea leaves were also investigated. The fluoride content in five kinds of representative tea samples showed that drinking dark tea caused the risk of excessive fluoride intake. In addition, the experiment was further expanded and extended to the ion selective electrode method and other detection methods of trace fluoride. The introduction of research content and grouping experiments was more beneficial to cultivate students’ scientific research thinking and spirit of unity and cooperation. Exploratory and challenging experimental contents improved students’ ability to innovate and solve practical problems. The infiltration of tea and general health knowledge in students’ lives, enhanced their health consciousness. This experiment was rich in content, interesting, easy to operate and promote, and thus suitable for junior undergraduates.

Key Words: Improvement of classical experiment; Ion-selective electrode method; Tea; Fluorine content; Innovative talent cultivation

收稿: 2021-11-14; 录用: 2021-11-22; 网络发表: 2022-04-02

*通讯作者, Email: gaohao@qust.edu.cn

基金资助: 山东省本科教学改革研究项目重点项目(Z2020029, Z2021020); 教育部 2019 年第二批产学合作协同育人项目(201902051006); 青岛科技大学教学研究重点项目

1 引言

“离子选择性电极法测定自来水中微量氟”实验, 通常是为化学、化工、材料、环境等理工类专业的低年级本科生开设的经典基础化学实验之一。学生经过相关的实验课程学习和实验技能训练, 很快就可完成系列氟标准溶液及水样配制、电动势测定的实验内容。现有的实验安排对于学生来讲内容单一, 难度较低, 正常学时内给予学生的技能训练和能力培养不足。因此, 我们将测定对象改为茶叶及茶水, 重新设计并优化了实验过程, 拓展、增加具有研究性、创新性的实验内容及通识内容, 通过合理“增负”, 增加该实验的挑战度^[1-3]。

离子选择性电极法测定茶叶及茶水中氟含量的方法原理、基本操作与原实验相同, 但自来水中氟含量测定操作简单, 水样不需前处理即可直接测定。而茶叶样品中氟的存在形态有水溶性和非水溶性两种, 测定全氟含量需用高氯酸溶液处理茶叶样品; 测定茶叶中水溶性(茶水)氟含量, 需优化溶解条件。此外, 茶叶中含有多种干扰氟含量测定的金属元素, 其中以铝的影响最大。茶叶是富铝植物, 叶片含量可达2%–3% (干重)^[4]。所以有效消除干扰, 也是实验重要内容之一。实验中还对外类茶(红茶、绿茶、黄茶、白茶和黑茶)的代表性名茶进行了氟含量测定, 并与世界卫生组织对氟摄入量推荐量相对比, 增强了实验的趣味性。此外, 在离子选择性电极法测氟的应用领域及微量氟的其他检测方法等方面将该实验进一步拓展和延伸。

与原实验相比, 改进实验内容丰富, 以独特的视角培养了学生的科研思维及创新性思维, 激发了学生的科研兴趣及创新潜力, 切实体会到学以致用成就感。

2 实验部分

2.1 实验原理

氟是人体必需的微量元素之一, 适量的氟对人体骨骼和牙齿的发育有益, 但氟摄入过多, 对人体健康造成危害^[5]。茶树是富集氟的植物, 叶片是氟累积的主要部位, 茶叶中氟含量较高, 不同种类的茶叶氟含量有明显差异^[6]。因此, 测定茶叶及茶水中的氟含量具有重要的现实意义。

氟离子选择性电极是一种电化学传感器, 它将溶液中待测离子的活度转换成电位信号。氟离子选择性电极的敏感膜是 LaF_3 单晶膜, 内装 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 内参比溶液, $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 为内参比电极。测定 F^- 浓度的方法与测定pH的方法相似。

当氟电极插入溶液时, 其敏感膜对 F^- 产生响应, 在膜和溶液间产生一定的膜电位:

$$\varphi_{\text{膜}} = K - \frac{2.303RT}{F} \lg a(\text{F}^-) \quad (1)$$

在待测溶液中插入氟电极(指示电极)和饱和甘汞电极(参比电极), 组成工作电池:



25 °C时电池电动势为:

$$E = \varphi_{\text{F电极}} - \varphi_{\text{甘汞}} + \Delta \varphi_{\text{L}} = \varphi_{\text{膜}} + \varphi_{\text{内参比}} - \varphi_{\text{甘汞}} + \Delta \varphi_{\text{L}} = K' - 0.0592 \lg a(\text{F}^-) \quad (2)$$

电池电动势 E 在一定条件下与 F^- 活度的对数值成直线关系, 即

$$E = K' - 0.0592 \lg a(\text{F}^-) \quad (3)$$

式中 K' 值为包括内、外参比电极的电位、液接电位等的常数。通过测量电池电动势可以测定 F^- 的活度。实验中一般测定的是浓度, 根据 $a(\text{F}^-) = \gamma c(\text{F}^-)$, 当溶液的总离子强度不变时, 离子的活度系数 γ 为一定值, 即

$$E = K'' - 0.0592 \lg c(\text{F}^-) \quad (4)$$

由公式(4)可知, E 与 F^- 的浓度的对数值成直线关系。为控制溶液的离子强度恒定、酸度合适且消除干扰离子, 在测定氟离子的浓度时, 常在标准溶液与试样溶液中同时加入相等的足够量的总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)。本实验TISAB组成为 NaAc +柠檬酸钠。

当 F^- 浓度在 10^{-1} – $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E 与 pF (F^- 浓度的负对数)成直线关系, 可用标准曲线法或标准加入法进行测定。

2.2 实验试剂及材料

实验试剂及材料详见表1。

表1 实验试剂及材料

名称	纯度	制造商	配制方法
氟化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氟标准贮备液: 称取于120 °C烘4 h的NaF 1.106 g, 溶解、定容至500 mL, 摇匀, 贮存于聚乙烯瓶中
高氯酸	70%–72%	山东政成化学试剂有限公司	0.1 $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 高氯酸溶液: 取8.4 mL 70%–72%高氯酸, 用水稀释至1000 mL, 得到0.1 $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的高氯酸溶液
柠檬酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	总离子强度调节缓冲溶液(TISAB): 57 g柠檬酸钠+6.0 g乙酸钠, 溶解转移至500 mL容量瓶中, 定容摇匀
乙酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	
茶叶(某正山小种, 某崂山绿茶, 某霍山黄芽, 某白毫银针, 某安化茯砖茶)			烘干, 置于干燥器中备用

2.3 实验仪器

主要实验仪器详见表2。

表2 主要实验仪器

名称	型号	制造商
酸度计	PHS-3C型	上海仪电科学仪器股份有限公司
氟离子选择性电极	PF-2-01型	上海仪电科学仪器股份有限公司
饱和甘汞电极	232型	上海仪电科学仪器股份有限公司
电磁搅拌器	85-1型	金坛市医疗仪器厂
恒温水浴锅	DK-98-II型	天津市泰斯特仪器有限公司

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 氟离子标准溶液的配制及电动势测定

将氟离子标准贮备液(1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)稀释, 得到100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 F^{-} 标准使用液。准确移取10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ F^{-} 标准溶液1.00、6.00、10.00 mL于3个100 mL容量瓶中, 准确移取100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ F^{-} 标准溶液2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL于5个100 mL容量瓶中, 分别加入25 mL TISAB, 定容、摇匀。得到0.10、0.60、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 F^{-} 标准溶液。

将标准系列溶液按低浓度到高浓度依次转入聚乙烯烧杯中, 插入氟电极和饱和甘汞电极, 用电磁搅拌器搅拌1 min, 停止搅拌, 读取平衡电位 E , 做出 $E-\lg c_{\text{F}^{-}}$ 标准曲线。

2.4.2 茶叶氟含量的测定

按照农业部标准NY/T 838-2004, 用氟离子选择性电极法测定茶叶中的氟含量^[7]:

准确称取一定量制备的茶样于聚乙烯烧杯中, 加入25 mL 0.1 $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 高氯酸溶液, 搅拌30 min, 继续加入12.50 mL TISAB, 插入氟电极和饱和甘汞电极, 搅拌30 min。读取 E 值, 计算氟含量。

2.4.3 茶水氟含量的测定

准确称取一定量的某茶样于烧杯中, 加入一定量去离子水, 置于恒温水浴锅中保温30 min。将

冷却后的茶水转入100 mL容量瓶中，洗涤茶渣后定容摇匀。

准确移取一定量的茶汤于50 mL容量瓶中，准确加入一定体积的TISAB，定容，摇匀，氟离子选择性电极法测定其中氟含量。

在不同的实验条件(茶水比，冲泡温度，冲泡时间，冲泡次数及茶叶粒度)下测定茶水的氟含量。测定茶叶及茶水中的氟含量，所用样品均为某绿茶。

计算茶叶氟的浸出率，计算公式如下：

$$\text{氟浸出率} = \frac{\text{茶水氟含量}}{\text{茶叶氟含量}} \times 100\% \quad (\text{茶水为等量茶叶冲泡}) \quad (5)$$

3 结果与讨论

3.1 样品中共存离子的干扰与消除

茶叶中含有的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等能与 F^- 生成沉淀或配合物，干扰测定，需加入柠檬酸钠、EDTA等掩蔽剂消除干扰，本实验选择柠檬酸钠为掩蔽剂。通过加入TISAB，消除干扰的同时控制酸度。

3.2 茶水比对茶中氟浸出的影响

分别准确称取一定质量的茶样，加入一定体积的去离子水，使茶水比分别为1:25、1:50、1:75、1:100、1:125，置于80 °C恒温水浴锅中恒温后，按2.4.3实验方法测定茶水中的氟含量。

由表3可知，茶水比越小，茶叶氟的浸出率越高，结合人们日常的饮茶习惯，确定适宜的茶水比为1:75。

表3 茶水比对茶水氟含量的影响

茶水比	茶叶质量/g	$c/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	水浸出氟含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	浸出率/%
1:25	3.2025	1.7955	112.13	57.40
1:50	1.6011	1.0681	133.43	68.29
1:75	1.0670	0.8076	151.37	77.48
1:100	0.8013	0.6354	158.60	81.18
1:125	0.6390	0.5204	162.87	83.36

3.3 冲泡温度对茶中氟浸出的影响

固定茶水比1:75，在不同冲泡温度下，测定茶水中的氟含量，计算茶叶氟的浸出率。

如表4所示，冲泡温度越高，茶叶氟的浸出率越高，但冲泡温度过高，会破坏茶叶中其他营养物质和有益成分，而且不同种类的茶适宜的冲泡温度也有差别，实验确定茶的冲泡温度为80 °C。

表4 冲泡温度对茶水氟含量的影响

温度/°C	茶叶质量/g	$c/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	水浸出氟含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	浸出率/%
21.5 (室温)	1.3330	0.5917	88.78	45.44
40.0	1.3340	0.6631	99.42	50.89
60.0	1.3348	0.7431	111.35	56.99
80.0	1.3330	0.8018	120.29	61.57
100.0	1.3348	0.9693	145.24	74.34

3.4 冲泡时间对茶中氟浸出的影响

固定茶水比1:75，冲泡温度80 °C，改变茶的冲泡时间，测定茶水中的氟含量，计算茶叶中氟的

浸出率。

从表5结果可知, 冲泡时间由10 min增加到50 min, 茶中氟的浸出率增加了19.68%, 考虑人们日常饮茶冲泡等待时间约5–15 min, 本实验茶水冲泡时间控制为15 min。

表5 冲泡时间对茶水氟含量的影响

时间/min	茶叶质量/g	$c/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	水浸出氟含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	浸出率/%
10	1.0629	0.6228	117.19	59.99
20	1.0600	0.6228	117.51	60.15
30	1.0685	0.6485	121.39	62.14
40	1.0668	0.7625	142.95	73.17
50	1.0624	0.8268	155.65	79.67

3.5 冲泡次数对茶中氟浸出的影响

准确称取3份茶样于3个100 mL烧杯中(茶水比为1:75)。另取3个100 mL烧杯, 分别加入80 mL去离子水, 置于80 °C的恒温水浴锅中恒温后, 将去离子水倒入盛有茶样的烧杯中, 水浴恒温10 min后, 得到冲泡一次后的茶水。另取80 mL 80 °C去离子水, 加入盛有茶渣的烧杯中, 水浴中继续恒温10 min, 为第二泡茶水。以此类推, 得到第三、四、五泡茶水。

由表6可知, 冲泡次数越多, 茶水中的氟含量越低。第一泡茶水是第二泡茶水氟含量的4倍。因此对于黄茶和白茶等氟含量较低的茶, 可直接饮用第一泡的茶水。但对于黑茶和普洱砖茶等氟含量较高的茶, 可弃去第一泡茶水, 饮用第二泡茶水, 且宜采用冲泡而不是熬煮的方式, 以降低氟的溶出率^[8]。

表6 冲泡次数对茶水氟含量的影响

冲泡次数	水浸出氟含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	浸出率/%
1	109.27	53.24
2	27.59	13.45
3	17.65	9.04
4	15.79	8.72
5	13.60	6.88

3.6 茶叶粒度和氟浸出率的关系

相同实验条件下, 分别测定研碎过40目筛的茶叶与茶叶原叶的氟含量, 并进行对比。

由表7结果可知, 粉碎过筛后的茶冲泡时溶出氟的量比茶叶原叶略高, 冲泡时间30 min时, 浸出率相差最大为11%。

3.7 五类茶氟含量的测定

在确定的实验条件下, 分别测定了黄茶、白茶、红茶、绿茶和黑茶的五种代表性茶样的氟含量及茶叶氟的浸出率。

由表8可知, 黄茶样品浸出的氟含量最低, 而所测黑砖茶浸出的氟含量是绿茶氟含量的十倍还多, 主要原因是黑茶是加工成茶砖的粗茶。而根据我国农业部《茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量》(NY659-2003)^[9]中的规定: 每公斤茶叶中氟化物含量应低于200 mg, 该黑砖茶已超标近7倍。世界卫生组织推荐的人均每天适宜的氟摄入量为2.5–4.0 mg, 而中国居民膳食氟适宜摄入量为成人每天1.5 mg, 可耐受最高摄入量为成人每天3.0 mg^[10]。如此推算, 这几类茶的摄入量上限分别是: 黄

茶, 94 g; 白茶, 33 g; 红茶, 24 g; 绿茶, 14 g; 黑茶, 1 g。因此, 除了饮用黑茶时要注意少量, 饮用其他茶一般不会有氟摄入过量的风险。对于氟含量较高的黑茶, 为防止氟中毒, 最好每日饮用不要超过1 g, 或在饮用时弃去第一次冲泡的茶水。此外, 引导学生进一步分析, 五类茶中除了黑茶, 为何崂山绿茶的氟含量最高?

表7 茶叶粒度及冲泡时间对茶水氟含量的影响

冲泡时间/min	茶样	茶叶质量/g	$c/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	水浸出氟含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	浸出率/%
10	原叶	1.0629	0.6228	117.19	59.99
	研碎	1.0675	0.7032	131.75	67.44
20	原叶	1.0600	0.6228	117.51	60.15
	研碎	1.0643	0.7032	132.15	67.64
30	原叶	1.0685	0.6485	121.39	62.14
	研碎	1.0673	0.7625	142.88	73.14
40	原叶	1.0668	0.7625	142.95	73.17
	研碎	1.0624	0.7940	149.47	76.51
50	原叶	1.0624	0.8268	155.65	79.67
	研碎	1.0656	0.8609	161.59	82.71

表8 五类茶氟含量的测定

样品	水浸出平均氟含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	茶叶氟含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均浸出率/%
某黄茶(霍山黄芽)	15.78	21.62	73.00
某白茶(白毫银针)	47.83	61.70	77.52
某红茶(正山小种)	64.52	88.63	72.80
某绿茶(崂山绿茶)	109.27	195.37	53.24
某黑茶(安化茯砖茶)	1326.04	1538.58	86.19

3.8 实验拓展与延伸

(1) 离子选择性电极法除了测定茶叶或茶水中的氟含量, 还能用于测定哪些实际样品呢? 我们选取了某河水、某尿样、某品牌牙膏, 通过标准加入法分别测其氟含量, 结果见表9。由此可知, 离子选择性电极法可广泛应用于环境、医学、日用化学品等领域。

(2) 随着化学学科的发展, 除了离子选择性电极法测定微量氟, 还有哪些检测方法呢? 它们各自的优缺点是什么? 学生带着问题去查阅资料, 展开讨论, 最后教师总结, 向学生介绍一些在权威期刊上发表的具有代表性的检测方法, 如分光光度法^[11]、离子色谱法^[12]等, 拓展学生的视野, 调动学生的科研探索的兴趣。

表9 不同样品氟含量的测定

样品	样品用量	氟含量
环境水样1	25.00 mL	$1.28\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
环境水样2	25.00 mL	$1.49\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
尿液	25.00 mL	$1.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
牙膏	0.1027 g	$1.43\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$

4 结语

(1) 如表10所示,改进后的实验,更加贴近生活,内容从单一样品测定改变为多项条件实验和多样品定量测定。要求学生学习文献查阅、茶叶样品的前处理、体系中共存干扰物的消除、实验条件确定、实验结果评价等科研的基本步骤和方法。通过整理数据、实验总结,以小论文形式书写实验报告。和原来的实验要求相比较,改进实验的广度、难度和深度均有所提高,且理论密切联系实际,激发了学生的学习热忱,现有实验的教学功能得到拓展与升级。

表10 改进前后实验对比

对比项目	改进前	改进后
实验类型	验证性实验	探究性综合实验
试样	单一样品(自来水或饮用水)	多样品(五类茶茶叶、茶水)
样品预处理	无	用高氯酸溶液处理茶样
待测量	水样氟含量	茶叶及茶水氟含量,茶叶氟浸出率
研究性内容	无	分组测定茶水比、冲泡温度、冲泡时间、冲泡次数、茶叶粒度对茶叶氟浸出率的影响;五大代表性茶样氟含量的测定
拓展与延伸	无	将氟离子选择性电极法拓展应用于日用化学品、环境、医学等领域;对微量氟的检测方法优缺点进行比较
实验结果表达	实验报告	小论文
文献查阅及阅读能力	未涉及	有较大提高
团队协作与交流能力	弱	有较大提高
科研思维与创新能力	弱	有较大提高
实验趣味性	弱	强(贴近生活,茶与健康通识内容的渗透)

(2) 本实验操作简便,有利于本科教学推广,实验设计如表11分三步进行。

表11 建议实验设计

实验环节	教学内容
课前	在实验前一周布置实验内容,引导学生查阅文献,进行实验原理和方法讨论,解析影响实验结果的相关因素,设计可行的实验方案
课上	先各自完成标准溶液配制、标准曲线制作,后分组完成各项条件实验及各样品测定项目
课后	整理汇总实验数据并进行分析,以小论文形式写出实验报告。课后开展研讨,教师总结点评

三步循序渐进,全班同学分工协作,可操作性强。该实验内容丰富,不仅巩固了称量、移液、定容、研磨、过筛、酸度计的使用等基本操作,而且避免了“照方抓药”式教学,使本实验由一个验证性实验升华为在教师引导下的探究性实验,培养了学生的综合能力和创新性思维。教学实践证明学生对该实验兴趣浓厚,教学效果良好。

5 创新性/特点/特色声明

与大学低年级学生的知识、操作水平相适应,以能力发展与思维培养为目标,对现行实验进行了创新设计,具体包括:

- (1) 增加茶叶氟浸出率的影响因素等研究性内容,培养学生的科研思维;
- (2) 五类名茶氟含量测定及实验拓展,学以致用,培养学生的创新能力;
- (3) 茶与健康通识内容的渗透,提高实验趣味性,培养学生的健康意识。

参 考 文 献

- [1] 教育部关于一流本科课程建设的实施意见(教高(2019)8号). [2021-11-10].
http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/201910/t20191031_406269.html
- [2] 孟皓, 张霞. 化学教育, **2016**, 37 (14), 49.
- [3] 沐宝泉, 张淑霞. 化学教育, **2020**, 41 (12), 75.
- [4] Gao, H. J.; Zhao, Q.; Zhang, X. C.; Wan, X. C.; Mao, J. D. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, 62 (10), 2313.
- [5] 陈利燕. 中国茶叶, **2012**, No. 7, 20.
- [6] 赵平花. 福建茶叶, **2016**, 38 (2), 28.
- [7] 农业部. NY/T 838-2004 茶叶中氟含量测定氟离子选择电极法.
- [8] 刘淑娟, 钟兴刚, 覃事永, 罗意, 谭正初. 茶叶通讯, **2016**, 43 (3), 41.
- [9] 农业部. NY 659-2003 茶叶中铬、镉、汞、砷及氟化物限量.
- [10] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 234–240.
- [11] 向晓霞, 罗军, 刘汉林, 简春, 刘溢. 环境卫生学杂志, **2020**, 10 (1), 94.
- [12] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 39305–2020 再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根的测定 离子色谱法.