

氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的 不确定度评定

谭 欣 唐 静 刘忠莹 黄 萍

(四川省食品检验研究院, 四川 成都 610100)

摘要: [目的] 提高砖茶中氟含量检测结果的准确性。[方法] 以砖茶为研究对象, 根据 GB 19965—2005《砖茶含氟量》、CANS-GL006《化学分析中不确定度的评估指南》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》, 对氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的不确定度进行评估。[结果] 在 95% 置信区间下, 砖茶中氟含量结果为 (281 ± 17) mg/kg, $k=2$ 。[结论] 氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的不确定度主要来源为标准曲线中移液管的使用。

关键词: 氟离子选择电极法; 砖茶; 氟含量; 不确定度; 评定

Uncertainty evaluation for fluoride content determination in brick tea by fluoride-ion selective electrode method

TAN Xin TANG Jing LIU Zhongying HUA Ping

(Sichuan Institute of Food Inspection, Chengdu, Sichuan 610100, China)

Abstract: [Objective] To improve the detection result accuracy of the fluoride content of brick tea. [Methods] Brick tea is taken as the research object to evaluate the uncertainty of the fluorine content of brick tea by the fluoride ion-selective electrode method according to GB 19965—2005 "Fluorine content of brick tea", CNAS-GL006 "Guide on Quantifying Uncertainty in Chemical Analysis", and JJF 10591—2012 "Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement". [Results] Under the 95% confidence interval, the fluoride content in brick tea is (281 ± 17) mg/kg, $k=2$. [Conclusion] In fluorine content determination by the fluoride ion-selective electrode method, the primary source of uncertainty is the use of the pipette during standard curve configuration.

Keywords: fluoride ion-selective electrode method; brick tea; fluorine content; uncertainty; evaluation

氟 (fluorine) 是人体生命活动必需的微量元素, 主要分布在人体骨骼、牙齿中, 摄入过多或过少都会影响人体健康^[1]。一般认为, 氟的摄入量以成人 3~5 mg/d, 儿童 1~2 mg/d 为宜。氟摄入不足易使人体出现佝偻、骨质疏松和龋齿等病症; 过量则会引起人体氟中毒, 严重时会引起氟斑牙、氟骨症等病症^[2], 还会影响中枢神经、内分泌和生殖等多个系统^[3]。

砖茶起源于唐代太和年间, 是中国西藏、新疆、内蒙古、宁夏、甘肃等地的少数民族生活的必需品, 种类有黑砖茶、茯砖茶、花砖茶、青砖茶等。由于边疆少数民族日常饮食主要摄入肉、奶制品, 蔬菜较少, 而饮用浓茶既可

消食去腻, 又可补充人体所需的多种维生素和微量元素, 故有“宁可一日无食, 不可一日无茶”之说。但是, 茶树具有较强的氟富集能力^[4], 其叶片为氟的主要积累器官, 茶叶中氟含量会随着叶龄的增长而提高^[5-6]。砖茶则是用茶的粗老叶片、叶梗加工而成, 其氟含量较高。近年来, 有文献报道长期大量饮用砖茶的地区, 已出现“饮茶型氟中毒”现象^[7-11], 市售砖茶氟含量超标的情况也较为常见^[12-15]。根据 GB 19965—2005《砖茶含氟量》, 砖茶中氟的限量为 ≤ 300 mg/kg。饶姍^[11]研究发现, 不同产区的砖茶中氟含量平均值为 501.57 mg/kg。张莉等^[12]研究发现, 2021 年青海省饮用的砖茶含氟量均值为 650 mg/kg; 2019

通信作者: 唐静 (1987—), 女, 四川省食品检验研究院高级工程师, 硕士。E-mail: 261058086@qq.com

收稿日期: 2024-11-21 改回日期: 2025-07-23

引用格式: 谭欣, 唐静, 刘忠莹, 等. 氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2025, 41(9): 52-57.

Citation: TAN Xin, TANG Jing, LIU Zhongying, et al. Uncertainty evaluation for fluoride content determination in brick tea by fluoride-ion selective electrode method[J]. Food & Machinery, 2025, 41(9): 52-57.

年四川省茶叶专项抽检发现,砖茶中氟含量的不合格率为66.7%。庞雯等^[16]研究发现,2020年四川地区藏民饮用砖茶中氟含量不合格率高达91.61%。

GB 19965—2005《砖茶含氟量》规定了采用氟离子选择电极法测定砖茶中含氟量,但目前尚未见砖茶中氟含量的不确定度评定。试验拟依据CANS-GL06《化学分析中不确定度的评估指南》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》等要求,对影响氟离子测定结果的不确定度分量进行综合分析。通过分析计算出测量过程中各环节的不确定度分量及其占比,从而找出对其不确定度影响较大的分量,并结合实际操作过程对相关环节进行重点控制,为日常样品测量、能力验证以及盲样考核等质量控制提供科学、准确的依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

砖茶:能力验证考核样品,编号为CYF-30,中国计量科学研究院;

氟标准储备液:标准编号GBW(E)080549,浓度1 000 μg/mL,相对扩展不确定度为1%, $k=2$,中国计量科学研究院;

氯化钠、柠檬酸钠、冰乙酸、氢氧化钠:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

试验用水为三级水;

PF-2-01氟离子选择电极、饱和甘汞电极:上海仪电科学仪器股份有限公司;

总离子强度调节缓冲液(TISAB):58 g氯化钠,120 g柠檬酸钠,57 mL冰乙酸,700 mL水,用10 mol/L氢氧化钠溶液调节pH值为5.0~5.5,定容至1 000 mL。

1.1.2 主要仪器设备

电子天平:ME204型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

雷磁精密pH计:PHSJ-5型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

磁力搅拌器:MS7-H550-Pro型,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;

恒温水浴振荡器:SW22型,福斯分析仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 工作曲线的配制 根据GB 19965—2005《砖茶含氟量》附录A,配制100.0 mg/L的氟标准使用液I与10.0 mg/L的氟标准使用液II。分别移取1.25,2.50,5.00,10.00 mL氟标准使用液II和2,3 mL氟标准使用液I,加去离子水定容。配制成氟质量浓度分别为0.25,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00 mg/L的系列标准曲线溶液。

1.2.2 试样制备 称取0.2 g粉碎过筛后的砖茶样品于50 mL三角瓶中,加入40.0 mL水。沸水浴15 min,取出冷却至室温。

1.2.3 分析步骤

(1) 电极活化:氟离子电极使用前需在0.1 mg/L的氟标准溶液中浸泡2 h,参比电极使用前需在饱和氯化钾溶液中浸泡2 h。

(2) 电极标定:使用0.1,1.0 mg/L氟离子标液分别测量电极的电位差,将此电位差除以氟离子标液浓度对数差,得到的结果即为电极的斜率,除以理论斜率(59.16)再乘100得到斜率的百分比。依照产品说明书氟离子电极标定斜率为94%~100%时,可以正常使用。

(3) 样品测定:各吸取10.0 mL上述标准系列溶液和样品溶液于50 mL塑料烧杯中,分别加入10.0 mL TISAB溶液,插入氟电极和饱和甘汞电极,开启磁力搅拌器(搅拌速度以无试液溅出为准,注意保证每次测定的搅拌速度恒定),标准溶液由低浓度到高浓度依次读取平衡电位。按照GB 19965—2005要求,以电极电位 <0.5 mV/min即为平衡电位。在半对数纸上绘制 $E-\lg C_{F^-}$ 曲线。每个样品测定结束后需用纯水冲洗电极并用滤纸擦干才能测定下一个试样。使用完毕后,应清洗并吸干电极表面水分,干燥保存。

1.2.4 数学模型 根据GB 19965—2005《砖茶含氟量》附录A,氟离子选择电极的氧化镧单晶膜对氟离子产生选择性的响应,在氟电极和饱和甘汞电极的电极对中,电位差可随溶液中氟离子活度的变化而改变,电位变化规律符合能斯特(Nernst)方程^[17]:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \lg C_{F^-}, \quad (1)$$

式中:

E ——电池电动势,mV;

E° ——在一定的试验条件下为一定值,mV;

R ——摩尔气体常数,8.314 41 J/(mol·K);

T ——热力学温度,K;

F ——法拉第常数,96 486.70 C/mol;

C_{F^-} ——氟离子浓度,mol/L;

$2.303RT/F$ ——直线的斜率(25 °C时为59.16)。

砖茶中氟含量的测量不确定度数学模型为:

$$C_F = \frac{C_0 \times V}{m}, \quad (2)$$

式中:

C_F ——样品中氟含量,mg/kg;

C_0 ——样液中氟质量浓度,mg/L;

V ——样液定容体积,mL;

m ——称样量,g。

2 结果与分析

2.1 不确定度来源分析

影响砖茶中氟含量测定结果的各不确定度分量可根据标准检测过程和数学模型分析其来源。最终的不确定度来源分析如图 1 所示。

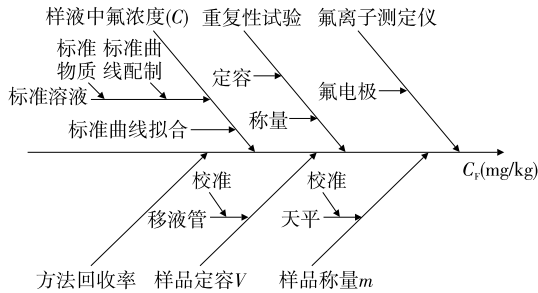


图 1 不确定度来源分析

Figure 1 Uncertainty source analysis

2.2 不确定度评估

2.2.1 A 类不确定度分量

(1) 拟合引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(A_1)$: 标准曲线的测定结果见表 1, 对其进行线性拟合得曲线方程 $A_i = a(\lg c_i) + b$, 计算得斜率 $a = -59.915\ 5$, 截距 $b = 262.958\ 9$ 。根据贝塞尔公式, 残差标准偏差 (S_R)^[18] 为 $S_R =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (a \lg c_i + b)]^2}{n-2}} = 0.326$$
, 浓度的方差和 $\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}_1)^2 = 25.802\ 1$ 。

根据拟合标准曲线上得到的标准不确定度为:

$$u_{(A_1)} = \frac{S_R}{a} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c}_1)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}_1)^2}}, \quad (3)$$

式中:

n ——测试标准溶液的次数;

p ——测试样品的次数;

$\bar{c}_1$ ——标准溶液质量浓度的平均值, $2.292\ \mu\text{g/mL}$;

c_0 ——试样溶液中氟的质量浓度的平均值, $1.453\ \mu\text{g/mL}$;

i ——测试标准溶液的次数。

相对不确定度为

$$u_{\text{rel}}(A_1) = \frac{u(A_1)}{c_0} = \frac{0.007\ 52}{1.453} = 0.005\ 18。$$

(2) 样品重复性测定引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(A_2)$: 取同一试样分别称取 6 份, 按照标准操作步骤进行测定分析, 6 次含量测试结果分别为 274.4、278.8、285.1、277.9、286.6、284.9 mg/kg, $\bar{X} = 281.3\ \text{mg/kg}$, $n = 6$, 根据贝塞尔公式, 标准偏差为:

表 1 标准曲线结果

Table 1 Standard curve results

标准系列浓度点	标准浓度点 1	标准浓度点 2	标准浓度点 3	标准浓度点 4	标准浓度点 5	标准浓度点 6
质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
待测元素实际平衡电位响应值/mV	299.35	280.79	262.51	245.13	227.07	216.28
理论响应值($b + a \lg c_i$)/mV	299.031 7	280.995 3	262.958 9	244.922 5	226.886 1	216.335 5
实测响应值—理论响应值/mV	0.318 3	-0.205 3	-0.448 9	0.207 5	0.183 9	-0.055 5

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} = 4.917。$$

标准不确定度为:

$$u(A_2) = \frac{S_x}{\sqrt{n}} = 2.007\ 6。$$

则相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(A_2) = \frac{u(A_2)}{\bar{X}} = 0.007\ 14。$$

(3) 方法回收率引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(A_3)$: 通过回收率检测以评定试样前处理引入的不确定度, 在已称好的砖茶样品中, 添加 $1\ 000\ \mu\text{g/mL}$ 的氟标准溶液 $0.04\ \text{mL}$, 再加入 $40.0\ \text{mL}$ 水, 随后的步骤同样品的前处理过程。结果显示, 加标回收率分别为 91.88% 和 92.82%, 平均回收率 (Rec) 为 92.4%, 标准偏差 $S_{(\text{Rec})}$ 为 0.665%, 则相对不确

定度为:

$$u_{\text{rel}}(A_3) = \frac{S_{(\text{Rec})}}{\sqrt{n} \times \text{Rec}} = 0.005\ 09。$$

A 类相对不确定度

$$u_{\text{rel}}(A) = \sqrt{u_{\text{rel}}(A_1)^2 + u_{\text{rel}}(A_2)^2} = 0.010\ 2。$$

2.2.2 B 类不确定度分量

(1) 标准溶液引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(B_1)$:

① 标准物质的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(B_{1.1})$: 氟标准物质证书编号为 GSB04-1712-2004, 批号为 19A005-8, 质量浓度为 $1\ 000\ \mu\text{g/mL}$, 不确定度为 1.0%, $k=2$, $u_{\text{rel}}(B_{1.1}) = \frac{1.0\%}{2} = 0.005。$

② 标准曲线配制的测量不确定度 $u_{\text{rel}}(B_{1.2})$: 校准曲线的工作范围为 $0.25 \sim 6.00\ \mu\text{g/mL}$, 移取 $10\ \text{mL}$ 标准溶液

(1 000 $\mu\text{g/mL}$)至100 mL容量瓶中,以去离子水定容,得到100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。移取10 mL标准储备液(100 $\mu\text{g/mL}$)至100 mL容量瓶中,以去离子水定容,得到10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液。再分别移取1.25, 2.50, 5.00, 10.00 mL标准工作液(10 $\mu\text{g/mL}$)和2, 3 mL标准储备液(100 $\mu\text{g/mL}$)至50 mL容量瓶中,以去离子水定容,得到质量浓度分别为0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00 $\mu\text{g/mL}$ 的系列标准曲线。

使用容量瓶的不确定度 $u_{\text{rel}}(B_{1.2a})$: 单个100 mL容量瓶允差为 ± 0.1 mL, 单个50 mL容量瓶允差为 ± 0.05 mL, 按照矩形分布(均匀分布, $k=\sqrt{3}$), 使用8个容量瓶(2个100 mL, 6个50 mL)是相互独立的, 所以合成标准不确定

$$u_{\text{rel}}(B_{1.2b}) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.02}{\frac{\sqrt{3}}{10}} \right)^2 + 1 \times \left(\frac{0.05}{\frac{\sqrt{3}}{10}} \right)^2 + 1 \times \left(\frac{0.05}{\frac{\sqrt{3}}{1.25}} \right)^2 + 1 \times \left(\frac{0.05}{\frac{\sqrt{3}}{2.5}} \right)^2 + 1 \times \left(\frac{0.05}{\frac{\sqrt{3}}{5}} \right)^2 + 1 \times \left(\frac{0.025}{\frac{\sqrt{3}}{2}} \right)^2 + 1 \times \left(\frac{0.025}{\frac{\sqrt{3}}{3}} \right)^2} = 0.0280。$$

标准溶液配制使用容量瓶和移液管引入的测量不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(B_{1.2}) = \sqrt{u_{\text{rel}}(B_{1.2a})^2 + u_{\text{rel}}(B_{1.2b})^2} = 0.0281。$$

标准溶液引入的不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(B_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}(B_{1.1})^2 + u_{\text{rel}}(B_{1.2})^2} = 0.0285。$$

(2) 天平的测定不确定度 $u_{\text{rel}}(B)$: 样品称样量为0.2 g, 校准证书给出的天平允许偏载误差限值为0.000 3 g, 则

$$u_{\text{rel}}(B_{2.1}) = \frac{0.0003}{0.2} = 0.000866。$$

校准证书给出的天平允许重复性误差限值为0.000 4 g, 则

$$u_{\text{rel}}(B_{2.2}) = \frac{0.0004}{0.2} = 0.00115。$$

校准证书给出的天平的示值误差限值为0.000 4 g, 则

$$u_{\text{rel}}(B_{2.3}) = \frac{0.0004}{0.2} = 0.00115。$$

因此, 天平带来的相对测量不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(B_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}(B_{2.1})^2 + u_{\text{rel}}(B_{2.2})^2 + u_{\text{rel}}(B_{2.3})^2} = 0.00185。$$

(3) 样品定容过程及吸取测定液引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(B_3)$: 50 mL A级刻度移液管最大示值允许误差为0.1 mL, $k=\sqrt{3}$, 移取水的体积为40 mL; 10 mL A级刻度移液管最大示值允许误差为0.05 mL, $k=\sqrt{3}$, 移取样液和缓冲液各1次, 共2次。

度为:

$$u_{\text{rel}}(B_{1.2a}) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.1}{\frac{\sqrt{3}}{100}} \right)^2 + 6 \times \left(\frac{0.05}{\frac{\sqrt{3}}{50}} \right)^2} = 0.00163。$$

使用移液管的不确定度 $u_{\text{rel}}(B_{1.2b})$: 10 mL单标线移液管2支, 10 mL刻度移液管1支, 分别移取10.00, 5.00, 2.50, 1.25 mL; 5 mL刻度移液管1支, 分别移取3, 2 mL。其中10 mL单标线移液管(A级)的容量允差为 ± 0.02 mL, 10 mL刻度移液管(A级)的容量允差为 ± 0.05 mL, 5 mL刻度移液管(A级)的容量允差为 ± 0.025 mL, 按照均匀分布($k=\sqrt{3}$), 则移液管校准引入的合成标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(B_3) = \sqrt{1 \times \left(\frac{0.1}{\frac{\sqrt{3}}{40}} \right)^2 + 2 \times \left(\frac{0.05}{\frac{\sqrt{3}}{10}} \right)^2} = 0.00433。$$

(4) 仪器引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(B_4)$: 雷磁精密pH计的检定证书给出的氟电极引入的不确定度为0.2 mV, $k=2$, 结合实际测定平均电位值为253.2 mV, 其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(B_4) = \frac{0.2}{253.24 \times 2} = 0.000395。$$

B类相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(B) =$$

$$\sqrt{u_{\text{rel}}(B_1)^2 + u_{\text{rel}}(B_2)^2 + u_{\text{rel}}(B_3)^2 + u_{\text{rel}}(B_4)^2} = 0.0290。$$

合成标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}(A)^2 + u_{\text{rel}}(B)^2} = 0.0308。$$

2.2.3 相对扩展不确定度 U 取置信概率 $p=95\%$, $k=2$, 得 $U = u_{\text{rel}} \times X \times k = 0.0308 \times 281 \times 2 = 17 \text{ mg/kg}$, 氟离子的测量结果为 $(281 \pm 17) \text{ mg/kg}$ 。

2.3 讨论与建议

2.3.1 各类相对不确定度分量及贡献值 在试验过程中, 从标准曲线的配制、样品的称量、定容及测定、样品的重复性试验, 再到氟离子测定仪以及方法回收率, 每个环节均会引入不确定度, 这些相对标准不确定度分量的具体数值及贡献见表2。

由表2可知, 影响砖茶中氟离子测定的主要因素按影响大小排序为标准曲线中移液管的使用 > 样品重复性试验 > 标准曲线的拟合 > 方法的回收率 > 标准物质的称量。其中标准曲线中移液管的使用对不确定度贡献值最

大,达到了 47.86%。这主要是因为 在移取标准溶液时,使用同一根 10 mL 刻度移液管来吸取 2.50,1.25 mL 小体积溶液,而没有根据移液管的 最佳量程进行选择。因此,建议根据实际需要移取溶液的 体积,选择合适规格的移液管,以减少不确定度。

表 2 分量及贡献值

Table 2 Components and their contributions			
不确定度来源	不确定度分量	相对不确定度	贡献值/%
标准曲线配制	标准曲线的拟合	0.005 18	8.82
	标准物质	0.005	8.52
	容量瓶	0.001 63	2.78
	移液管	0.028 1	47.86
方法的回收率	方法的回收率	0.005 09	8.67
样品重复性试验	样品重复性试验	0.007 14	12.16
样品测定	称量	0.001 85	3.15
	定容以及移取溶液测定	0.004 33	7.37
	氟电极测定仪	0.000 392	0.67
共计		0.058 7	100.00

2.3.2 砖茶氟含量测定的注意事项 在氟离子电极选择法测定砖茶氟含量过程中,应该遵循 4 个方面。

(1) 试验人员应以科学严谨的工作态度对待测试样品,一定要严格按照国家标准、实验室作业指导书的规定,并从操作环境和操作规范等多方面加强质量控制,体现实验室的真实能力,以获得权威的认可,为日常检测提供技术支撑。

(2) 移液管等耗材应定期校准并加强相关使用培训,以减少由于移液管使用不当引入的误差。在移液管的不确定度评定计算公式中可以看出,采用 10 mL 刻度移液管移取 1.25,2.50 mL 两个体积,是引入不确定度的主要来源,因此在进行小量程的分度移取时,需要采用小量程的刻度移液管,如分别采用 2,5 mL 量程的刻度移液管,将大大降低由此引入的误差。人员对移液管的正确使用也是避免误差引入的一个重要方面,在使用移液管时需要正确了解移液管的使用方法以及注意事项。

(3) 由于砖茶一般采用粗老的叶片和部分茎柄压制而成,且称样量较小(仅 0.2 g),因此会出现同一样品中氟含量结果的精密度比较大,样品重复性试验引入的不确定度也会较大。因此试验中应按照国家标准进行样品过筛、烘干,使得样品的均匀性尽可能达到一致,减少均匀性带来的误差,同时增加平行测定次数,规范操作步骤,提高检验人员的操作技能,以降低样品复杂性引入的不确定度。

(4) 考虑到砖茶中氟含量限量为 ≤ 300 mg/kg,试验

样品中氟含量属于边缘值数据,因此宜将所建立的氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量的不确定度评价方法应用于日常的氟含量检测中,能有效避免接近不合格检测结果的误判,确保检测结果对产品合格判定具有指导意义。

3 结论

研究应用氟离子选择电极法测定砖茶中氟含量,并建立了一套应用于该分析方法的砖茶中氟不确定度评定体系。通过对标准曲线拟合、样品的重复性测定、方法回收率等多个环节的不确定度分量进行计算与评定,得出各环节的相对标准不确定度分量值。基于此方法测得的砖茶中氟含量不确定度为 0.030 8,扩展不确定度为 17 mg/kg。因此,移液管的正确选择与使用、定期检定校准等条件为影响砖茶氟含量的重要因素。

参考文献

[1] 刘佩,杨小静,陈敬,等. 2011—2015 年四川省燃煤污染型地方性氟中毒监测结果分析[J]. 预防医学情报杂志, 2018, 34(1): 70-74.
LIU P, YANG X J, CHEN J, et al. Surveillance results of coal-burning-borne endemic fluorosis in Sichuan Province from 2011 to 2015[J]. Journal of Preventive Medicine Information, 2018, 34(1): 70-74.

[2] 何令令,何守阳,陈琢玉,等. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境, 2020, 48(1): 87-95.
HE L L, HE S Y, CHEN Z Y, et al. Fluorine pollution in the environment and human fluoride effect[J]. Earth and Environment, 2020, 48(1): 87-95.

[3] 张小磊,何宽,马建华. 氟元素对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(6): 66-67.
ZHANG X L, HE K, MA J H. Influence of fluorine on human health[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2006, 23(6): 66-67.

[4] 周才碧,张敏星,穆瑞禄,等. 茶叶中氟的研究进展[J]. 饮料工业, 2014, 17(7): 10-14.
ZHOU C B, ZHANG M X, MU R L, et al. Advances in research on fluorine in tea[J]. Beverage Industry, 2014, 17(7): 10-14.

[5] 宋雁,包汇慧,隋海霞,等. 边销茶中氟暴露的评估[J]. 毒理学杂志, 2016, 30(2): 118-121.
SONG Y, BAO H H, SUI H X, et al. Exposure assessment of fluoride in tea for sale in border areas[J]. Journal of Toxicology, 2016, 30(2): 118-121.

[6] 周密,韩智,朱正伟,等. 核磁共振波谱法结合氧弹燃烧测定茶叶中的总氟[J]. 食品与机械, 2021, 37(4): 58-62.
ZHOU M, HAN Z, ZHU Z M, et al. Determination of total fluorine in tea by nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with oxygen bomb combustion[J]. Food & Machinery, 2021, 37(4): 58-62.

- [7] 尚文杰, 尚睿智, 王庆华, 等. 甘南州饮茶型地方性氟中毒流行现状分析[J]. 疾病预防控制中心通报, 2021, 36(2): 32-34.
- SHANG W J, SHANG R Z, WANG Q H, et al. Analysis of epidemic status of tea drinking endemic fluorosis in Gannan Tibetan autonomous prefecture[J]. Bulletin of Disease Control & Prevention (China), 2021, 36(2): 32-34.
- [8] 张显晨. 氟在茶树体内的富集规律研究与测定方法优化[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011: 1-36.
- ZHANG X C. Accumulation and optimal design for determination of fluoride in *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011: 1-36.
- [9] 杨依, 张茹, 李永华. 西藏高原饮茶型氟中毒研究进展[J]. 预防医学, 2022, 34(2): 156-160.
- YANG Y, ZHANG R, LI Y H. Research progress on brick-tea type fluorosis in Tibet Plateau[J]. Preventive Medicine, 2022, 34(2): 156-160.
- [10] 漫格库丽·哈提木拉提, 黄佳, 加娜尔·胡沙英汗. 2020年新疆伊犁州饮茶型地方性氟中毒监测结果分析[J]. 中国校医, 2022, 36(5): 383-384, 398.
- MANGAKURI H, HUANG J, JANAR H K. Analysis of the monitoring results of tea-drinking endemic fluorosis in Yili Prefecture, Xinjiang in 2020[J]. Chinese Journal of School Doctor, 2022, 36(5): 383-384, 398.
- [11] 饶娜. 青海省牧区成年牧民砖茶氟暴露风险评估研究[D]. 西宁: 青海大学, 2023: 1-47.
- RAO S. Risk assessment of fluoride exposure in brick tea of adult herdsmen in pastoral areas of Qinghai Province[D]. Xining: Qinghai University, 2023: 1-47.
- [12] 张莉, 尹春艳, 余婷婷, 等. 砖茶氟含量现状分析与高质量发展路径探讨[J]. 中国茶叶, 2024, 46(2): 37-43.
- ZHANG L, YIN C Y, YU T T, et al. Situation analysis of fluorine content in brick tea and discussions of high-quality development path[J]. China Tea, 2024, 46(2): 37-43.
- [13] 吴远兰, 贺军辉, 高兵财, 等. 安化黑茶含氟量测定方法验证及氟含量现状分析[J]. 茶叶通讯, 2024, 51(7): 538-544.
- WU Y L, HE J H, GAO B C, et al. Validation of fluoride content determination methods and analysis of fluoride content situation for Anhua dark tea[J]. Journal of Tea Communication, 2024, 51(7): 538-544.
- [14] 刘美秀, 王一鸣. 市售黑茶产品中氟含量的抽样检测与分析[J]. 食品安全导刊, 2023(19): 79-82.
- LIU M X, WANG Y M. Sampling detection and analysis of fluorine content in dark tea products on the market[J]. China Food Safety Magazine, 2023(19): 79-82.
- [15] 吴金春, 张季, 李姿瑶, 等. 贵州边销茶氟含量检测差异及影响因素初探[J]. 贵茶, 2022(2): 33-42.
- WU J C, ZHANG J, LI Z Y, et al. Investigation on the source of fluorine content of border tea and related fluoride reduction measures in Guizhou Province[J]. Journal of Guizhou Tea, 2022(2): 33-42.
- [16] 庞雯, 杨小静, 徐道韞, 等. 2020年四川省饮茶型地氟病监测结果分析[J]. 职业卫生与病伤, 2022, 37(4): 218-223, 228.
- PANG W, YANG X J, XU D Y, et al. Analysis of the monitoring results of drinking-tea-type endemic fluorosis in Sichuan Province in 2020[J]. Occupational Health and Damage, 2022, 37(4): 218-223, 228.
- [17] 张明峰, 王纯喜, 马琼. 饲用磷酸盐的脱氟生产及品质检测[J]. 饲料工业, 1998, 19(10): 12-14.
- ZHANG M F, WANG C X, MA Q. Defluoridation production and quality testing of forage phosphate[J]. Feed Industry, 1998, 19(10): 12-14.
- [18] 王伟, 赵嵩卿, 王晶晶. 标准偏差计算公式的一种讲解方法[J]. 教育教学论坛, 2020(44): 293-294.
- WANG W, ZHAO S Q, WANG J J. An explanation method of standard deviation formula[J]. Education Teaching Forum, 2020(44): 293-294.