

# 离子选择电极法测定土壤中水溶性氟

张冬英, 周世厥

(安徽省环境监测中心站, 安徽 合肥 230061)

**摘要:** 阐述了离子选择电极法测定土壤中水溶性氟的方法。进行了缓冲液用量、浸取时间、水土比等条件实验。该方法精密度好、准确度高, 适用于不同类型的土壤中水溶性氟的测定。

**关键词:** 离子选择电极法; 土壤; 水溶性氟

中图分类号: O657.15 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2002)04-0037-02

## To Determine Water-Soluble Fluoride in Soil Using Ion Selective Electrode Method

ZHANG Dongying, ZHOU Shirjue

(Anhui Environmental Monitoring Center, Hefei, Anhui 230061, China)

**Abstract:** The method to determine water-soluble fluoride in soil using ion selective electrode method was studied. This method had good precision and accuracy, and was suitable for determining water soluble fluoride of each kinds soil.

**Key words:** Ion selective electrode method; Soil; Water-soluble fluoride

对土壤中水溶性氟的测定, 国内尚未见系统的报道, 现已取得的资料也较分散, 各个方法的测定条件也不相同, 分析数据缺乏可比性。为建立统一的测定方法, 较系统地试验了离子选择电极法测定土壤中水溶性氟的各种条件。

水溶性氟是以中性(纯)水作溶剂浸取的氟, 在大多数情况下, 它能近似地反映自然降水对土壤氟的反应。在土壤氟污染监测中, 它可作为一个特征指标。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器和试剂

所用仪器和氟标准使用液, 0.2 mol/L 柠檬酸钠—1 mol/L 硝酸钠(TISAB II), 1 mol/L 六次甲基四胺—1 mol/L 硝酸钾—0.03 mol/L 钛铁试剂(TISAB III)与文献[1]同; 1 mol/L 柠檬酸钠—0.26 mol/L 冰醋酸(TISAB I pH=6): 称取294 g二水合柠檬酸钠, 加15 mL冰醋酸溶于约500 mL水中, 溶解后, 移入1 000 mL容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。

#### 1.2 标准曲线的绘制

量取氟标准使用液0.20 mL~8.0 mL, 分别置于25 mL烧杯中, 加水至20 mL, 加入总离子强度调节缓

冲液(TISAB I)1.5 mL, 各放入1根玻璃棒, 以浓度由低到高为顺序依次插入电极, 连续搅拌溶液, 待电位稳定后, 读取电位值 $E$ , 在半对数坐标纸上, 以 $E$ (mV)对 $C_F$ (mg/L)作标准曲线。

#### 1.3 样品分析

称取40.0 g风干土样(140目), 置于100 mL三角烧瓶中, 加60 mL水, 混匀后, 静置2.5 h, 然后将此液滤入25 mL比色管中。取20 mL滤液, 按绘制标准曲线步骤, 测定电位值 $E_x$ , 从标准曲线上查出对应的浓度值。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 总离子强度调节缓冲液及其用量的选择

高浓度柠檬酸盐对电极响应不利, 延长了电极响应时间, 又使线性响应低限增大。低浓度柠檬酸盐可以下延电极的线性低限, 有利于低浓度 $F^-$ 的测定<sup>[2]</sup>。土壤中水溶性氟含量都较低, 应尽可能减少过量的

收稿日期: 2002-01-29; 修订日期: 2002-05-18

作者简介: 张冬英(1952—), 女, 安徽全椒人, 工程师, 大学, 现从事环境监测工作。

络合剂。为了选择最佳缓冲液,称取总氟土壤标样(540 mg/kg ± 15 mg/kg),分别用3种不同的总离子强度调节缓冲液测定总氟和水溶性氟以进行比较,结果见表1。

表1 总离子强度调节缓冲液的选择

缓冲液	测定值 $\omega/(mg \cdot kg^{-1})$	
	水溶性氟	总氟
TISAB I	2.80	540
TISAB II	2.40	485
TISAB III	2.30	300

试验表明,3种缓冲液测得总氟和水溶性氟的结果较为接近。而用TISAB I测的总氟结果更接近保证值。因此选用TISAB I作为水溶性氟缓冲液较为合理。又对TISAB I用量进行选择,试验表明TISAB I用量在1.0 mL~2.5 mL范围内,测定结果较为一致。为保证有足够的缓冲能力,以选用1.5 mL为宜。

## 2.2 浸取时间的比较

称取同一土样3份,分别用放置过夜、放置2.5 h和70 °C热水浸取半小时,对这3种浸取时间进行比较,所得结果基本一致。用70 °C热水浸取半小时<sup>[3]</sup>,虽节省时间,但与实际情况不一致;放置过夜<sup>[4]</sup>,则因浸泡时间延长,Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和CaSO<sub>4</sub>等溶出量会逐渐增大。因此,浸取时间以用2.5 h为宜。

## 2.3 水土比的选择

土壤的吸附性离子在水中进行离解时,如果土壤与水的比例不同、水土比与土壤类型不同,水溶性氟的测定结果也不相同。从理论上说,为了使所测得的土壤水溶性氟能代表实际情况,加入水量应与田间土壤实际含水量相符<sup>[4]</sup>,这一般不易做到。为选择一个合适的水土比,用砂姜黑土和红壤分别做了水土比试验,结果见表2。由表2可知,随着水土比的增大,红壤所受的影响较小,重现性好。而砂姜黑土的水溶性氟在一定程度上随稀释倍数的增大而增加,且重现性差。这主要是随着水量增加,被溶解的二价阳离子置换出被吸附的一价阳离子<sup>[4]</sup>。另一方面是含氟矿物中的氟石(CaF<sub>2</sub>),溶解度较小,但也能随着水土比的增大而逐渐增大<sup>[5]</sup>。为了便于各类土壤的比较,今选

择1.5:1的水土比。

表2 水土比的选择( $n=6$ )

土壤类型	水土比	测定值 $\omega/(mg \cdot kg^{-1})$
砂姜黑土	1.25:1	1.45
	1.5:1	2.95
	2.5:1	3.13
	5:1	12.8
	10:1	36.0
红壤	1.25:1	0.100
	1.5:1	0.120
	2.5:1	0.120
	5:1	0.140
	10:1	0.140

## 2.4 土壤样品颗粒大小的比较实验

对相同土样的20目样品和140目样品分别进行测定。试验表明,样品颗粒的大小,对测定结果无影响。

## 2.5 线性范围及检测限

按方法作6条标准曲线(0.1 mg/L~4.0 mg/L),相关系数在-0.9998~-0.9999之间,线性关系良好。最低检测量为2.0  $\mu$ g,取40.0 g土壤样品,检测限为0.05 mg/kg。

## 2.6 精密度与准确度

对4种土壤样品进行6次重复测定,相对标准差为1.5%~3.1%。对6种土壤样品作加标回收试验,回收率在96%~104%之间。

## [参考文献]

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 297.
- [2] 城乡建设环境保护局. 电化学分析在环境监测中的应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 192.
- [3] 方肇伦. 仪器分析在土壤学和生物学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 281.
- [4] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 195-196.
- [5] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组. 土壤和植物中微量元素分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 263-264.