

超声浸取 - 离子选择电极法测定土壤中水溶性氟

孙娟, 徐荣, 窦艳艳, 乔丹丹

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要:采用水平震荡和超声浸取2种方法进行预处理,离子选择电极法测定土壤中水溶性氟化物。结果显示:土壤中水溶性氟化物的最佳预处理条件为纯水与土壤按10:1混合,常温35 kHz超声浸取30 min。超声浸取-离子选择电极法测定土壤中水溶性氟化物具有较好的精密度和准确性,此法在5.00~500 μg 范围内线性良好,检出限为0.5 mg/kg。对实际样品进行分析,氟的加标回收率为82.0%~110%,相对标准偏差为2.8%~6.4% ($n=6$)。对土壤有证标准物质进行分析,相对标准偏差为2.9%~4.6% ($n=6$),相对误差为-3.9%~2.7%。

关键词:超声浸取;离子选择电极法;土壤;水溶性氟

中图分类号:O657.15

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2015)06-0000-00

Determination of Water-Soluble Fluoride in Soil by Ion Selective Electrode Method with Ultrasonic Extraction

SUN Juan, XU Rong, DOU Yan-yan, QIAO Dan-dan

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: Fluoride in leaching solution of soil was extracted by horizontal vibration and ultrasonic method and then quantified by the ion selective electrode method. The experimental results showed that the best pretreatment conditions for water-soluble fluoride in soil were to mix purified water and soil in a ratio of 10:1, and then extract by ultrasonic leaching for 30 min under 35 kHz frequency at room temperature. The water-soluble fluoride in soil was determined by the ion selective electrode method with good precision and accuracy. The method had a good linearity for fluoride in the range of 5.00~500 μg , and the detection limit of 0.5 mg/kg. The recoveries ranged from 82.0% to 110% and the relative standard deviations were between 2.8% and 6.4% ($n=6$) in real sample determinations. The test results of certified reference materials in soil were qualified, the relative standard deviations were between 2.9% and 4.6% ($n=6$), and the relative errors between the results and the standard results were in the range of -3.9%~2.7%.

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

土壤中的氟化物是水和食物中氟的重要来源,可通过饮用水、降水及飘尘等途径影响人类健康^[1]。氟在土壤中的存在形态极为复杂,其中水溶态氟对植物、动物、微生物及人类有较高的有效性^[2],被国家环保部列为土壤无机污染物的重要控制指标之一^[3]。目前,土壤水溶性氟化物的前处理方法有振荡、超声、热水浴和蒸馏法,检测方法有氟试剂比色法、氟离子选择电极法、离子色谱法等^[4-6],尚无统一的国家标准方法。热水浴和蒸馏法的预处理温度很高,与自然环境下水溶性氟浸取条件存在较大差异,氟试剂比色法和离子色谱法干扰因素较多。因此,现优先选择超声、振荡浸取进行前处理,氟离子选择电极法检测,利用不同质量

含量水平土壤有证标准样品进行准确度、精密度试验,确定最佳预处理条件和仪器分析条件,证实超声浸取-离子选择电极法测定土壤中水溶性氟的方法具有良好的适用性。

1 实验方法

1.1 实验原理

土壤样品经预处理,将水溶性的氟化物浸取出来,当氟电极与浸取溶液接触时,所产生的电极电

收稿日期:2015-04-05;修订日期:2015-07-06

基金项目:2009年环保部标准制修订基金资助项目(1071)

作者简介:孙娟(1983—),女,工程师,大学本科,从事环境监测理化分析。

位 E (mV) 与溶液中氟离子质量含量对数 $\lg m$ 的关系满足能斯特(Nernst)方程^[7]。

1.2 仪器与试剂

赛多利斯 SECURA3102 电子天平; Thermo-ORION 4STAR 离子计主机; ORION 9609BNWP 复合氟离子电极; Elma Ultrasonic S180H 超声波清洗机; Sigma 3K15 离心机; Milli-Q Reference 超纯水机; 容量瓶、移液管、聚乙烯烧杯; 25℃下, 电阻率为 18.2 MΩ·cm 的纯水。

氟标准使用液: 移取 10 mL 储备液($\rho_{F^-} = 500$ mg/L, 环境保护部标准样品研究所)至 100 mL 容量瓶, 纯水定容作为标准使用液, $\rho_{F^-} = 50.0$ mg/L。

土壤有证标准样品: 土壤有效态成分分析标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所) GBW07415a [ASA-4a, (4.1 ± 0.7) mg/kg]、GBW07412a [ASA-1a, (5.1 ± 0.6) mg/kg]、GBW07460 [ASA-9, (7.7 ± 0.8) mg/kg]、GBW07459 [ASA-8, (10.8 ± 1.3) mg/kg]、GBW07461 [ASA-10, (11.4 ± 1.3) mg/kg]、GBW07413a [ASA-2a, (14.6 ± 1.5) mg/kg]。

总离子强度缓冲溶液(TISAB): 称取 294 g 柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)置于 1 000 mL 烧杯中, 加入 850 mL 纯水, 混匀, 所得溶液 $c = 1.0$ mol/L, 盐酸($\varphi = 50\%$)调节溶液 pH 值至 6.0 ~ 7.0, 贮于聚乙烯瓶中, 2 ~ 5℃条件下可保存 7 天。

1.3 土壤样品预处理

称取 5.0 g 过 100 目筛的土壤样, 置于 100 mL 聚乙烯瓶中, 加 50 mL 纯水, 加盖于室温下浸取 30 min, 静置分层, 取 40 ~ 45 mL 上清液至 50 mL 聚乙烯离心管中, 4 000 r/min 离心 5 ~ 10 min, 移取 10.0 mL (可根据土壤样品氟化物质量含量调整, 体积最大不超过 40 mL) 上清液至 50 mL 容量瓶中, 加入 10.0 mL TISAB, 纯水定容后待测。不加样品, 按同样操作方法做一份试剂空白溶液。

1.4 样品测定

将待测液转入 100 mL 聚乙烯杯中, 采用 ORION 9609BNWP 复合氟离子电极进行测定, 控制样品与标准系列测定温度保持一致(25 ± 5)℃, 响应稳定后读取电位值。

2 结果与讨论

2.1 预处理条件的选择

依据《土壤分析技术规范》第 2 版“土壤水溶态氟的测定”, 选取 GBW07415a [ASA-4a, (4.1 ± 0.7) mg/kg]、GBW07460 [ASA-9, (7.7 ± 0.8) mg/kg] 和 GBW07461 [ASA-10, (11.4 ± 1.3) mg/kg] 3 种质量含量水平的土壤有证标准物质, 纯水与土壤按 10:1 比例混合, 分别采用水平振荡(240 r/min)和超声(35 kHz)方式浸取 30 min, 平行测定 6 次, 比较 2 种方式的浸取效果, 结果见表 1。

表 1 样品预处理结果

样品属性	水平振荡浸取						RSD /%	RE /%	超声浸取						RSD /%	RE /%
	测试结果/(mg·kg ⁻¹)								测试结果/(mg·kg ⁻¹)							
	1	2	3	4	5	6			1	2	3	4	5	6		
ASA-4a 湖北水稻土	4.0	3.8	3.9	4.1	3.6	3.4	6.8	-7.3	4.1	4.3	4.0	4.2	4.4	4.2	3.3	2.4
ASA-9 陕西黄棉土	7.0	6.9	7.6	6.9	7.8	7.0	5.4	-6.5	7.8	8.2	7.6	8.1	8.0	7.7	3.0	2.6
ASA-10 安徽潮土	10.2	10.7	10.1	11.7	10.2	11.3	6.3	-6.1	11.6	10.9	11.5	11.8	12.2	11.6	3.6	1.8

结果显示, 3 种质量含量水平的土壤有证标准物质经水平振荡和超声 2 种方法处理后的测定结果均满足证书要求。水平振荡的相对标准偏差为 5.4% ~ 6.8%, 相对误差为 -7.3% ~ -6.1%; 超声预处理的相对标准偏差为 3.0% ~ 3.6%, 相对误差为 1.8% ~ 2.6%。与水平振荡法相比, 超声法测试结果精密度更好, 准确度更高。因此, 选择纯水与土壤按 10:1 比例混合, 常温 35 kHz 超声浸取 30 min 为土壤水溶性氟化物的最佳预处理条件。

2.2 标准曲线与检出限

2.2.1 标准曲线绘制

准确吸取氟标准使用液 0.00, 0.10, 0.20, 0.40, 1.00, 2.00, 4.00 和 10.0 mL, 分别于 50 mL 容量瓶中, 依次加入 10.0 mL 试剂空白溶液、10.0 mL TISAB, 纯水定容, 混匀后测定。根据能斯特方程, 以氟化物电位响应值 E 与氟离子质量含量对数 $\lg m$ 为参数绘制标准曲线, 结果见表 2。标准系列测试温度为 23.7℃, 空白平行测定其电位分别为 164.7 和 165.1 mV, 带入曲线换算其含量

均值为 2.2 μg; 该标准曲线斜率为 -57.1, 满足灵敏度要求^[8]; $r = 0.9998$, 相关性良好。

表2 氟化物标准曲线测试数据

项目名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m (氟离子)/μg	0	0	5	10	20	50	100	200	500
氟离子质量含量对数(lgm)	-	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699
电位(E)/mV	164.7	165.1	144.3	126.7	109.2	85.6	68.9	53.2	29.7
标准曲线	$E = -57.1lg m + 184$								
相关性	$r = 0.9998$								

2.2.2 检出限与检测下限

移取 0.10 mL 质量浓度为 50.0 mg/L 的氟化物标准使用液至 50 mL 的容量瓶中, 纯水定容, 制得空白低浓度 (氟化物质量为 5.0 μg) 加标样品, 统计平行 10 次测试结果的标准偏差 (S) 为 0.850 μg, 按照公式 $MDL = t_{(0.99, n-1)} \times S$ 计算方法检出限^[9], 查表得 $n = 10$ 时, $t = 2.821$, 计算方法检出限为 2.4 μg, 当取样量为 5.0 g 时, 检出限为 0.5 mg/kg, 检测下限以检出限的 4 倍计算, 结果为 2.0 mg/kg。

2.3 准确度和精密度

2.3.1 有证标准物质测定

将 6 种土壤有证标准物质 GBW07415a [ASA - 4a, (4.1 ± 0.7) mg/kg]、GBW07412a [ASA - 1a, (5.1 ± 0.6) mg/kg]、GBW07460 [ASA - 9, (7.7 ± 0.8) mg/kg]、GBW07459 [ASA - 8, (10.8 ± 1.3) mg/kg]、GBW07461 [ASA - 10, (11.4 ± 1.3) mg/kg] 和 GBW07413a [ASA - 2a, (14.6 ± 1.5) mg/kg] 进行带标检测, 结果见表 3。

表3 有证标准物质中水溶性氟测试结果

土壤编号与属性	测试结果/(mg · kg ⁻¹)						RSD/%	RE/%
	1	2	3	4	5	6		
ASA - 8 新疆灰钙土	10.2	10.7	10.4	10.1	11.3	11.1	4.6	-1.9
ASA - 9 陕西黄棉土	7.7	7.9	8.1	8.2	7.6	8.0	2.9	2.6
ASA - 10 安徽潮土	11.8	10.9	11.5	11.6	12.2	11.7	3.7	1.8
ASA - 11 辽宁棕壤	4.7	5.1	5.0	4.8	4.7	5.0	3.5	-3.9
ASA - 12 河南黄潮土	14.4	15.4	14.1	15.3	15.7	15.0	4.1	2.7
ASA - 13 湖北水稻土	4.0	4.3	4.2	4.1	4.4	4.2	3.3	2.4

由表 3 可见, 土壤水溶性氟浓度在 4.1 ~ 14.6 mg/kg 之间的有证标准样品测试结果均合格, 平行 6 次测试结果的相对标准偏差为 2.9% ~ 4.6%, 相对误差为 -3.9% ~ 2.7%, 满足土壤标准样品中水溶性氟分析测试的精密度和准确度质量控制要求。

2.3.2 实际土壤样品测定

以 3 种不同氟化物质量含量水平的实际土壤

样品为研究对象, 进行精密度和加标回收同步测试, 根据土壤样品中水溶性氟质量含量水平确定加标量, 向矿产地区灰白土、农业用地黄棕土和河道沉积物棕黑土样品待测液中分别加入 0.50, 1.00 和 2.00 mL 的 $\rho_{F-} = 50.0$ mg/L 的氟化物标准溶液进行加标回收试验, 则其各自对应的理论加标量分别为 5.0, 10.0 和 20.0 mg/kg, 检测结果见表 4。

表4 实际样品的水溶性氟测试结果

土壤属性	测试结果/(mg · kg ⁻¹)						均值/(mg · kg ⁻¹)	加标质量浓度/(mg · kg ⁻¹)	RSD/%	加标回收率范围/%
	1	2	3	4	5	6				
矿产地区 加标前	3.3	3.6	3.4	3.1	3.1	3.4	3.3	/	5.9	/
灰白土 加标后	7.9	8.5	8.0	8.5	8.2	7.5	8.1	5.0	4.7	82.0 ~ 108
农业用地 加标前	7.4	7.9	7.7	8.1	7.6	8.0	7.8	/	3.4	/
黄棕土 加标后	16.3	18.5	18.7	16.5	16.7	16.5	17.2	10.0	6.4	84.0 ~ 110

续表

土壤属性	测试结果/(mg·kg ⁻¹)						均值/ (mg·kg ⁻¹)	加标质量浓度 /(mg·kg ⁻¹)	RSD /%	加标回收 率范围/%
	1	2	3	4	5	6				
河道沉积物 加标前	16.1	14.8	14.9	15.2	14.3	15.7	15.2	/	4.3	/
棕黑土 加标后	33.4	35.5	33.8	33.5	33.5	35.3	34.2	20.0	2.8	86.5~104

由表4可见,实际土壤样品水溶性氟质量浓度在3.3~15.2 mg/kg之间,平行6次测试结果的相对标准偏差为2.8%~6.4%,加标量在5.0~20.0 mg/kg内的样品加标回收率在82.0%~110%之间,方法的精密度和准确度均满足土壤实际样品水溶性氟的测试要求。

3 结语

水土按10:1混合,纯水常温超声(35 kHz)浸提,离子选择电极法测定土壤水溶性氟的分析方法具有良好的适用性。该方法在氟含量为5.00~500 μg范围内线性良好,方法检出限为0.5 mg/kg;土壤水溶性氟浓度在3.3~15.2 mg/kg之间平行6次测试结果的RSD为2.8%~6.4%,加标量在5.0~20.0 mg/kg内的样品加标回收率为82.0%~110%;氟浓度在4.1~14.6 mg/kg之间的土壤有证标准样品测试结果均合格,RE为-3.9%~2.7%。由此可见,超声浸取-离子选择电极法测定土壤中水溶性氟的分析方法线性范围宽、干扰因素少、重现性好、准确度高等特点,同时由于其具有操作便捷易掌握、设备简单易获得、化学试剂用量少等优点,可满足矿产区、农业用地和

河道沉积物等多种功能型、区域型土壤中水溶性氟化物的批量测试要求。

[参考文献]

- [1] 蒋倩,韩勇,孙晓丽,等. 酸性土壤中水溶性氟浸提方法的研究[J]. 土壤,2012,44(1):140-143.
- [2] 周艺,陈新,李程,等. 去离子水浸提土壤中水溶性氟最佳条件的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(8):2073-2074.
- [3] 张璘,杜浩,张艳艳,等. 完善省级土壤环境质量监督管理的思考[J]. 环境监控与预警,2012,4(3):53-56.
- [4] 姚剑婷,王晖,王前. 离子选择电极法测定土壤中氟化物的方法研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(5):1899-1900.
- [5] 王文宝,王小春,腾颖,等. 江苏省不锈钢产业集聚区土壤重金属污染评价与分析[J]. 环境监控与预警,2010,2(5):40-43.
- [6] 陈静,王焯,王敏捷. 离子色谱法测定土壤中有效氟[J]. 岩矿测试,2009,28(2):173-175.
- [7] 中华人民共和国农业部. GB/T 22104-2008 土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [8] 中华人民共和国环境保护部. GB 7484-87 水质 氟化物的测定 离子选择电极法[S]. 北京:中国标准出版社,1987.
- [9] 中华人民共和国环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.