

湖泊沉积物中全量氟的测定

——氟离子选择电极法

邓家璜 余源盛

(江苏省地理研究所)

氟的测定方法有重量法、容量法、比色法和电极法等。我们对湖泊沉积物中氟的测定，用多种方法进行了试验。结果表明，重量法与容量法由于需要蒸馏分离，手续烦琐，而不经蒸馏分离的比色法，则因多种干扰离子不易控制而影响比色效果。电极法虽然也存在干扰的问题，但可以用适当的离子强度络合缓冲液加以控制。经过数百个样品的测定，肯定了电极法的实用价值。

表1 标准曲线法与 Gran 作图法测定结果的比较

样品号	Gran 作图法 (F, ppm), x_1	标准曲线法 (F, ppm), x_2	$x_1 - x_2$	$(x_1 - x_2)^2$
1	855	831	24	576
2	855	760	95	9025
3	646	627	19	361
4	646	570	76	5776
5	428	385	43	1849
6	428	380	48	2304
7	495	446	48	2304
8	475	408	67	4489
9	922	843	79	6241
10	864	860	4	16
11	922	938	-16	256
12	893	886	7	49
13	855	810	45	2025
14	855	788	67	4489
15	969	938	31	961
16	1045	900	145	21025
17	428	390	38	1444
18	428	373	55	3025
19	836	767	69	4761
20	741	715	26	676
总和			970	71652
平均			43.5	
标准差 (S_x)	标准误 (S_g)	t 值	$t_{0.05}$	$t_{0.01}$
61.37(ppm F)	13.75(ppm F)	3.16	2.10	2.86

一、标准曲线法与 Gran 作图法的比较

离子选择电极的测定方法有标准曲线法、已知增量法和 Gran 作图法等几种。我们用20个样品对标准曲线法和 Gran 作图法进行了比较试验(表1)和回收试验(表2)。从表1的结果进行统计分析,求得 t 值为 3.16, 当自由度为 19 时, $t_{0.01} = 2.86$, 因 $t > t_{0.01}$, 所以肯定了标准曲线法与 Gran 作图法所测得样品的含氟量是有明显差异的。表2的回收试验的 t 测验说明, Gran 作图法的回收率符合要求 ($t < t_{0.01}$), 而标准曲线法的回收率不符合要求 ($t > t_{0.01}$)。因此,选定了 Gran 作图法为测定湖泊沉积物中氟的方法。

表2 标准曲线法和 Gran 作图法的回收试验 (加入量均为 9.5 微克 F)

样 品 号	标 准 曲 线 法		Gran 作 图 法	
	回 收 量 (微克 F)	回 收 率 (%)	回 收 量 (微克 F)	回 收 率 (%)
1	8.9	94	9.5	100
2	7.7	81	9.5	100
3	8.8	93	9.5	100
4	8.8	93	9.5	100
5	9.0	95	10.1	106
6	8.2	86	8.9	94
7	9.8	103	9.5	100
8	8.4	88	9.5	100
9	9.2	97	9.5	100
10	8.7	92	9.3	98
11	7.8	82	9.1	96
12	10.0	105	9.5	100
13	8.7	92	9.5	100
14	8.0	84	9.5	100
15	7.8	82	9.1	96
16	7.9	83	9.5	100
17	7.4	78	9.5	100
18	8.6	91	9.5	100
19	8.9	94	9.5	100
20	8.5	90	9.5	100
总 和	171.1	1803	189.0	1990
平 均	8.6	90.1	9.4	99.5
标准误差		0.15 微克 F		0.05 微克 F
t		6.0		1.96

$n' = 20 - 1 = 19$ 时, $t_{0.01} = 2.86$

二、助熔剂和掩蔽剂的选择

为了使用氟离子选择电极测定湖泊沉积物中的全量氟, 需要选择适宜的助熔剂和掩蔽剂(或称离子强度络合缓冲液)。根据文献材料, 在助熔剂方面应用较为普遍的有两种:

(1)氢氧化钠(8—10倍于样品量);(2)过氧化钠加碳酸钠(3:2)(8倍于样品量)。控制干扰离子和离子强度的离子强度络合缓冲液的种类较多。湖泊沉积物的主要干扰离子有铝、铁等。为此,选择:(1)以柠檬酸钠为主体的离子强度络合缓冲液(刘开祥,1976),(2)以钛铁试剂为掩蔽剂(张国雄等,1975),(3)以CDTA为主体的离子强度络合缓冲液(王先等,1976),进行了比较试验。试验中用10种湖泊沉积物,组成一个(2×3×10)的复因子均衡试验设计,通过60个组合的实验结果(表3),用方差分析法对上述问题作出回答。由表4可见:

表3 助熔剂和掩蔽剂对测定结果的影响 (F , ppm)

样品号	CDTA 缓冲液		柠檬酸钠缓冲液		钛铁试剂	
	氢氧化钠	过氧化钠-碳酸钠	氢氧化钠	过氧化钠-碳酸钠	氢氧化钠	过氧化钠-碳酸钠
1	855	855	903	950	637	770
2	646	646	494	380	694	646
3	428	427	285	304	333	380
4	494	475	333	304	741	475
5	922	865	855	760	855	817
6	922	893	741	808	713	637
7	855	855	798	779	380	665
8	969	1045	760	684	551	646
9	428	428	352	409	304	247
10	836	741	817	684	760	684

表4 方差分析表

变异原因		自由度	平方和	均方	F 值	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
主处理分析	掩蔽剂	2	200803.6	100401.8	4.41	3.55	6.01
	样品	9	1946581.3	216286.8	9.49	2.46	3.60
	误差(主)	18	409988.9	22777.2			
	主处理间	29	2557373.8				
副处理分析	助熔剂	1	2653.3	2653.3			
	主×副	9	55573.2	6174.8			
	误差(副)	20	5882228.5	294111.4			
	总变异		8497828.8				

1. 土样的 F 值等于 9.49, 明显大于 $F_{0.01}$ (2.46), 说明各种样品的含氟量是很不一致的, 电极法能将样品中不同的含氟量区分开来, 并以一定的精密度表达出来。

2. 助熔剂的 F 值 $< F_{0.05}$, 说明选用的两种助熔剂对全氟的作用是一样的, 但氢氧化钠易于将样品从坩埚中转移出来。

3. 掩蔽剂的 F 值等于 4.41, 大于 $F_{0.05}$ (3.55), 说明三种离子强度络合缓冲液是有明显差异的。在进一步对这三种离子强度络合缓冲液进行的回收率试验中(表5), 得出 $t_{\text{CDTA}} < t_{0.05}$, $t_{\text{钛铁}} < t_{0.05}$, 而 $t_{\text{柠檬酸钠}} > t_{0.05}$, ($t_{0.05} = 2.09$), 说明 CDTA 和钛铁试剂的回收率都是合格的, 其中 CDTA 的回收率更好一些。此外, 因 $F_{(\text{钛铁}/\text{CDTA})} > F_{0.01}$, ($F_{(\text{钛铁}/\text{CDTA})}$

$-7.95, F_{0.01} = 3.00$), 说明钛铁试剂的精密度明显低于 CDTA。因此, 从准确度和精密程度综合考虑, CDTA 为主体的离子强度络合缓冲液是较好的一种。

表 5 用三种离子强度络合缓冲液时氟的回收率 (加入量均为 9.5 微克 F)

样 品 号	重 复 号	CDTA 缓 冲 液		柠 檬 酸 钠 缓 冲 液		钛 铁 试 剂	
		回 收 量 (微克 F)	回 收 率 (%)	回 收 量 (微克 F)	回 收 率 (%)	回 收 量 (微克 F)	回 收 率 (%)
1	1	9.5	100	9.5	100	9.7	102
	2	9.5	100	9.5	100	10.1	106
2	1	9.5	100	8.9	94	8.4	88
	2	9.5	100	8.6	90	9.5	100
3	1	10.1	106	9.5	100	9.5	100
	2	8.9	94	9.1	96	9.5	100
4	1	9.5	100	9.7	102	9.3	98
	2	9.5	100	8.6	90	9.9	104
5	1	9.5	100	9.5	100	9.9	104
	2	9.3	98	9.5	100	9.9	104
6	1	9.1	96	8.4	88	9.5	100
	2	9.5	100	8.6	90	8.6	90
7	1	9.5	100	8.4	88	8.9	94
	2	9.5	100	8.6	90	7.6	80
8	1	9.1	96	9.1	96	9.5	100
	2	9.5	100	9.9	104	9.5	100
9	1	9.5	100	9.5	100	9.1	96
	2	9.5	100	9.5	100	8.4	88
10	1	9.5	100	9.5	100	9.1	96
	2	9.5	100	9.5	100	9.1	96
平均 值 (\bar{x})		9.45	99.5	9.16	96.7	9.24	97.2
t 值		0.71		2.17		1.32	
均 方 (S^2)		0.0489		0.2458		0.3886	
显 著 平 准		$t_{0.05} = 2.09, F_{0.01} = 3.00$					

三、结 论

1. 应用氟离子选择电极测定湖泊沉积物中的氟, 以 Gran 作图法较为简单, 准确。
2. 氢氧化钠和过氧化钠-碳酸钠两种助熔剂的作用是一样的。
3. 根据对掩蔽剂的种类及试剂用量的比较试验, 以 CDTA (0.05M)-柠檬酸钠(1M)-

氯化钠 (1M), 用量 40% 为适宜于湖泊沉积物中全量氟测定的离子强度络合缓冲液。

附 录

湖泊沉积物中全量氟的测定

一、试剂的制备

1. 标准氟溶液: 将分析纯氟化钠在 120℃ 下干燥二小时(或在 500℃ 中烘十分钟), 取出稍冷, 放入干燥器。称取 4.200 克, 溶于去离子水中, 定容至 1 升, 摇匀, 即为 0.1M。

2. 离子强度络合缓冲液: 称取 CDTA (环己二胺四乙酸) 17.3 克, 二水柠檬酸钠 294 克, 氯化钠 58.5 克, 溶于水中, pH 值调为 6.8, 稀释至 1 升(CDTA 必须先逐滴加入 10% NaOH 溶液至溶解为止)。

3. 溴甲酚紫溶液: 0.1% 的酒精溶液。

二、仪器:

1. PXD-2 型通用离子计。

2. 氟离子选择电极。

3. 参比电极: 甘汞电极。

三、操作步骤

1. 称取样品 0.5—1.0 克于镍坩锅中, 加入分析纯的固体氢氧化钠 5 克(样品重量的 8—10 倍), 置茂福炉内逐渐加热, 在 300℃ 左右停留 10 分钟左右, 以去除氢氧化钠的水分, 再升温至 500℃, 二十分后取出稍冷, 放入盛有 50—60 毫升去离子水的 200 毫升的烧杯中, 洗出坩锅后, 加入 4 毫升浓 HNO₃, 加盖表面皿后在沸水浴上保温 1—1.5 小时, 冷后定容至 250 毫升, 过滤或离心分离沉淀, 留取清液为测氟的制备液(亦可静置过夜后吸取上面清液测氟)。

2. 吸取制备液 10 毫升于 25 毫升的容量瓶中, 加入 10 毫升 CDTA 缓冲液, 摇匀, 加一滴溴甲酚紫指示剂, 用 1:1 HNO₃ 调至紫色将褪为止 (pH 6.8), 定容后将此待测液全部倒入 50 毫升的烧杯中, 将烧杯放在磁力搅拌器上并插入氟离子选择电极和甘汞电极, 搅拌 5 分钟, 静止后读取电位值(毫伏), 再搅拌 3 分钟, 读取电位值, 直至稳定为止。此为 E₁ 值, 然后加入氟标准溶液 2 次(每次加入的体积为待测液的 1%, 浓度视待测液浓度量级而定, 使加入前后电位值相差 15 毫伏左右), 搅拌 5—8 分钟, 分别测得稳定电位值 E₂ 和 E₃。

3. 作图和计算。在离子电极用的反对数坐标纸上作图, 以加入的氟标准液的体积为横坐标, 测得的电位值为纵坐标, 将各点连成一直线, 并延长至与横坐标相交, 求出待测液的浓度(即从 25 毫升中相应的标准液毫升数计算而得)。例如样品 0.5 克, 定容 250 毫升, 吸取清液 10 毫升制成 25 毫升待测液, 所添加的氟标准溶液浓度为 10⁻³ M, 则换算成样品中氟的含量 (F, ppm) 如下:

$$F = 950 \times V$$

V 为在 Gran 作图纸上求出的氟标准溶液的毫升数。

注: V 中已减去空白测定的毫升数。

参 考 文 献

- 王一先、钱志鑫, 1976: 应用氟离子选择电极测定岩石和矿物中的氟。地球化学第 4 期, 285—291 页。
 刘开祥, 1977: 国内氟离子选择电极研究动态。分析化学, 第 4 期, 317—322 页。
 张国雄、尹杏娟、汪厚基, 1975: 氧化铝中少量氟的测定。化学通报, 第 2 期, 36—37 页。

DETERMINATION OF TOTAL FLUORINE IN LACUSTRINE SEDIMENTS BY ION SELECTIVE ELECTRODE METHOD

Deng Jia-huang and Yu Yuan-sheng

(*Jiangsu Institute of Geography*)

Summary

The determination of total fluorine in lacustrine sediments using a fluorine ion-selective electrode was studied.

The sample was brought into solution by fusion with sodium hydroxide or sodium peroxide and sodium carbonate. It is found that same results were obtained with the two fluxes, but sodium hydroxide was preferable owing to its ready removal from crucible.

The interference of Al, Fe and other metal ions might be eliminated by the addition of mixed solution of complexing agents —CDTA (0.05 *M*), sodium citrate (1 *M*) and sodium chloride (1 *M*). The proportion of the mixed solution to the test solution used in this method was 4:6.

It has been shown that Gran's graphical method is simpler and more accurate than other methods for the calculation of the fluorine content determined by the ion selective electrode.