

铁和铝离子对土壤水溶性氟化物检测的干扰研究

徐荣, 孙娟, 胡晓乐

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要:通过离子选择电极法测定 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 不同含量的土壤样品中水溶性氟化物试验, 研究 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对测定的干扰与消除方法, 证实了在总离子强度调节缓冲溶液共存下, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对土壤提取液中水溶性氟化物检测结果存在不同程度的负干扰。选择6种代表性土壤样品, 在水溶性氟化物提取液中加入20 mg/L的 Al^{3+} 和100 mg/L的 Fe^{3+} 做干扰试验, 比较了分取不同体积土壤提取液对氟化物检测结果的影响, 结果表明, 对水溶性 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 和 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 高的土壤样品, 可选择减少提取液取样体积来消除干扰。选取的5种标准样品测试结果与标准值相符, 干扰消除方法具有良好的适用性。

关键词:铁、铝离子; 土壤水溶性氟化物; 离子选择电极法; 干扰

中图分类号: O657.15

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2018)03-0021-04

Research on the Interference of Iron and Aluminum Ions to the Detection of Water Soluble Fluoride in Soil

XU Rong, SUN Juan, HU Xiao-le

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

Abstract: The interference and elimination methods of iron and aluminum ions were studied by experiments which were about the determination of water soluble fluoride by ion selective electrode method in soils that contain different levels of iron and aluminum ions. Under the coexistence of the total ion intensity regulation buffer solution, the negative interference of iron and aluminum ions in the detection of water soluble fluoride in soil extracts was confirmed by experiments. 20 mg/L aluminum ions and 100 mg/L iron ions were added to water soluble fluoride extract of the six representative soil samples selected for interference test. The effects of different volume of the soil extracts on fluoride test results were compared. The test results showed that the interference could be eliminated by reducing the sampling volume when the sample was accompanied by high content of water soluble iron and aluminum ions. The test results of the five kinds standard samples selected were all consistent with the standard values which proved that the interference elimination method had good applicability.

Key words: Iron and aluminum ions; Water soluble fluoride in soil; Ion selective electrode method; Interference

土壤中氟是水和食物中氟的重要来源, 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^[1-2]。土壤水溶性氟化物的监控与防治已受到人们的关注, 被国家环境保护部列为土壤无机污染物的重要控制指标之一^[3]。《农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)》中严格规定了农业用地土壤中水溶性氟化物标准限值为5.0 mg/kg。目前常见的氟化物检测方法有离子选择电极法^[4-5]、比色法^[6-7]、离子色谱法^[8-9]等, 其中离子选择电极法因检测线性范围宽、运行成本低、操作更便捷等优势而被广泛

应用^[10-12]。采用超声浸取-离子选择电极法检测土壤水溶性氟化物时, 提取液中的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 因易与氟离子发生络合反应而对检测结果产生一定的干扰^[13-14]。为此选取具有代表性的样品, 研究 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对离子选择电极法检测土壤水溶性氟化物的干扰与消除方法, 以保证准确测定土壤水溶性氟化物含量。

收稿日期: 2018-04-16; 修订日期: 2018-04-20

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: 徐荣(1979—), 男, 高级工程师, 本科, 从事环境监测管理工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ORION 4STAR 型离子计(美国赛默飞世尔科技有限公司),配备 ORION 9609BNWP 型复合氟离子电极;XS205DU 型电子天平(0.1 mg,瑞士梅特勒-托利多集团公司);Elma Ultrasonic S180H 型超声仪(德国艾尔玛公司);Sigma 3K15 型离心机(德国西格玛公司);Milli-Q Reference 型超纯水机(美国密理博公司);100 mL,带盖型聚乙烯瓶(赛默飞世尔科技有限公司)。

氟化物标准溶液(500 mg/L,环保部标准物质研究所);Fe、Al 标准溶液(10 000 mg/L,北京坛墨质检科技有限公司);土壤标准样品(编号 GBW07459、GBW07460、GBW07412a、GBW07413a 和 GBW07415a,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所);柠檬酸三钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);纯水(18.2 M Ω ·cm)。总离子强度调节缓冲溶液(TISAB):1 mol/L 的柠檬酸三钠溶液,称取 294 g 柠檬酸三钠于 1 L 烧杯中,加水约 900 mL 溶解后用 HCl(1+1)溶液调节 pH 值至 6.0~7.0,纯水稀释至 1 L。

1.2 方法原理

土壤样品经纯水常温(25±5)℃超声浸提 30 min 后,在一定量的水溶性氟化物提取液中加入足量的总离子强度调节缓冲溶液,保证 pH 值为 6.0~7.0,与 Al³⁺、Fe³⁺ 形成较稳定的络合物以消除氟离子选择电极法测定中的干扰,溶液中氟离子活度的对数与电极电位呈线性关系。

1.3 样品前处理

将土壤样品置于风干盘中,平摊成 2~3 cm 厚的薄层,先剔除植物、昆虫、石块等残体,用木棒压碎土块,每天翻动几次,自然风干。按四分法取混

匀的风干样品,研磨至过 2 mm(10 目)土壤筛。取粗磨样品继续研磨至过 0.149 mm(100 目)土壤筛,装入样品袋或聚乙烯样品瓶中。

1.4 实验方法

分别移取 50.0 mg/L 的氟化物标准使用液 0, 0.10, 0.20, 0.40, 1.00, 2.00 和 4.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 柠檬酸三钠总离子强度调节缓冲溶液(1 mol/L)后用水定容至标线,混匀后转入 50 mL 聚乙烯杯,用氟离子选择电极测试并绘制校正曲线。

准确称取过 0.149 mm(100 目)筛的土样 5 g(精确至 0.01 g),于 100 mL 带盖聚乙烯瓶中,加入 50.0 mL 水,加盖摇匀,于(25±5)℃水浴温度下,超声提取 30 min,静置转移至 50 mL 离心管中,4 000 r/min 离心 5~10 min,准确移取上清液 20.0 mL 至 50 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 柠檬酸三钠总离子强度缓冲溶液(1 mol/L),用纯水稀释至刻度,混匀后待测,同步制备 2 个空白试样。测定时控制样品与标准系列环境温度一致,保持在(25±5)℃,待电极电位响应值波动≤0.2 mV/min 时记录响应读数,根据电极电位读数计算氟离子含量。

2 结果与讨论

2.1 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 干扰试验

在 50 mL 容量瓶中分别加入氟化物的标准溶液,其质量浓度分别为:A 样 0.50 mg/L、B 样 1.00 mg/L 和 C 样 2.00 mg/L。向 A、B、C 样中添加 Fe³⁺(或 Al³⁺),使 Fe³⁺(或 Al³⁺)质量浓度分别为:2.00, 5.00, 10.0, 20.0, 50.0, 100, 150 和 200 mg/L,并加入 10.0 mL 柠檬酸三钠总离子强度缓冲溶液,用氟离子选择电极测定,结果见表 1。

表 1 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 干扰试验(n=3)

$\rho(\text{干扰离子})/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{A 样})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho(\text{B 样})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho(\text{C 样})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	加 Fe ³⁺ 后测得值	加 Al ³⁺ 后测得值	加 Fe ³⁺ 后测得值	加 Al ³⁺ 后测得值	加 Fe ³⁺ 后测得值	加 Al ³⁺ 后测得值
0.00	0.50	0.50	1.00	1.00	2.00	2.00
2.00	0.49	0.47	0.96	0.97	1.97	1.98
5.00	0.48	0.46	0.96	0.94	1.96	1.95
10.0	0.48	0.45	0.95	0.91	1.96	1.83
20.0	0.47	0.41	0.93	0.85	1.92	1.63
50.0	0.46	0.32	0.90	0.72	1.84	1.47
100	0.42	0.29	0.83	0.57	1.73	1.11
150	0.37	0.22	0.78	0.39	1.44	0.85
200	0.31	0.13	0.72	0.24	1.30	0.63

由表 1 可见, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在一定量的总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB) 共存下, 对含氟化物高、中、低 3 个质量浓度标准溶液检测结果产生不同程度的负干扰, 其中 Al^{3+} 的干扰影响较强, Fe^{3+} 的干扰影响较弱, 当溶液中 $\rho(\text{Fe}^{3+}) > 100 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Al}^{3+}) > 20.0 \text{ mg/L}$ 时, 会对氟的测定产生严重负干扰。

2.2 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 干扰消除试验

Fe^{3+} 和 Al^{3+} 易与氟离子络合而引起检测结果偏低, 可通过适当减少试样取样量以避免 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的干扰。选取 6 种代表性土壤样品, 分别向其水溶性氟化物提取液中加入 20.0 mg/L 的 Al^{3+} 和 100 mg/L 的 Fe^{3+} 作为干扰物, 同时加入 5.00 mg/kg 的氟化物标准物质进行加标回收实验, 采取提取液取样体积分别为 10.0 、 5.00 和 2.00 mL , 通过比较样品加标回收率测试结果选择最佳的取样体积, 试验结果见表 2。由表 2 可见, 在 20 mg/L 的 Al^{3+} 和 100 mg/L 的 Fe^{3+} 离子共存条件下, 选择土壤样品水溶性氟化物提取液取样体积为 5.00 mL 的干扰消除效果最佳, 加标回收率为 $88.0\% \sim 106\%$ 。

2.3 实际样品试验

选取山东沭河棕壤、安徽怀远砂姜土、新疆伊犁灰钙土、江苏溧阳农耕地、山西汾河白土、福建茶园

表 2 分取不同体积提取液测定试验结果 ($n=3$)

样品	取样体积/mL	测定值 ^① / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定均值 ^② / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收率/%
茶园棕黄壤	10.0	2.3	5.6	66.0
	5.00	3.2	8.1	98.0
	2.00	3.4	7.8	88.0
汾河白土	10.0	2.8	6.3	70.0
	5.00	4.0	8.5	90.0
	2.00	4.6	8.6	80.0
溧阳农耕地	10.0	3.5	7.3	76.0
	5.00	5.9	11.2	106
	2.00	6.0	11.8	116
伊犁灰钙土	10.0	4.8	8.7	78.0
	5.00	7.7	12.8	102
	2.00	8.0	12.2	84.0
怀远砂姜土	10.0	6.6	10.4	76.0
	5.00	9.1	13.5	88.0
	2.00	9.4	14.2	96.0
沭河棕壤	10.0	8.2	11.7	70.0
	5.00	12.2	17.0	96.0
	2.00	12.6	18.0	108.0

①加入 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 后; ②加标后。

棕黄壤 6 种土壤样品, 向其提取液中加入 20 mg/L 的 Al^{3+} 和 100 mg/L 的 Fe^{3+} , 分取 5.00 mL 提取液测定, 同步进行加标回收实验。验证结果见表 3。

表 3 实际样品试验结果

土壤样品	ω (加标量)/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ω (土壤样品水溶性氟化物)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)								均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/%	回收率/%
福建茶园棕黄壤	4.0	本底值	3.1	3.4	3.5	3.2	3.6	3.3	3.4	5.6	87.5 ~ 108	
		加标后	7.3	7.1	7.8	6.7	7.4	7.0	7.2	5.2		
山西汾河白土	5.0	本底值	4.3	4.5	3.9	4.1	4.3	4.0	4.2	5.3	90.0 ~ 108	
		加标后	9.0	9.8	9.1	9.5	9.4	8.5	9.2	4.9		
江苏溧阳农耕地	6.0	本底值	5.9	6.2	5.5	5.9	5.7	6.1	5.9	4.4	88.3 ~ 105	
		加标后	12.2	11.9	10.8	12.1	11.5	12.4	11.8	4.9		
新疆伊犁灰钙土	8.0	本底值	7.9	7.1	7.7	7.8	7.2	7.6	7.6	4.3	91.3 ~ 109	
		加标后	16.6	15.4	15.3	15.1	15.8	15.1	15.6	3.7		
安徽怀远砂姜土	10.0	本底值	9.4	9.1	8.9	8.9	9.4	8.8	9.1	2.9	90.0 ~ 106	
		加标后	18.9	18.3	19.5	17.9	18.7	19.4	18.8	3.3		
山东沭河棕壤	15.0	本底值	13.3	12.1	12.7	13.2	12.1	12.8	12.7	4.1	91.3 ~ 108	
		加标后	27.8	26.9	26.4	29.4	28.0	27.3	27.6	3.8		

由表 3 可见, 在土壤水溶性氟化物实际样品的质量比为 $3.4 \sim 12.7 \text{ mg/kg}$ 时的加标回收率达到 $87.5\% \sim 109\%$, 平行检测结果的相对标准偏差为 $2.9\% \sim 5.6\%$, 表明采用稀释法可基本消除 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 干扰。

2.4 土壤标准样品测定

选择 GBW07459 新疆灰钙土 (10.8 ± 1.3) mg/kg 、

GBW07460 陕西黄绵土 (7.7 ± 1.3) mg/kg 、GBW07412a 辽宁棕壤 (5.1 ± 0.6) mg/kg 、GBW07413a 河南黄潮土 (14.6 ± 1.5) mg/kg 、GBW07415a 湖北水稻土 (4.1 ± 0.7) mg/kg 共 5 种土壤有证标准样品, 向其提取液中加入 20 mg/L 的 Al^{3+} 和 100 mg/L 的 Fe^{3+} 干扰物, 采用分取 5.00 mL 提取液测定, 分析结果见表 4。

表 4 土壤标准样品测定结果 (n=6)

标准样品	ω (土壤样品水溶性氟化物)/(mg·kg ⁻¹)					均值/(mg·kg ⁻¹)		RSD/%	标准值/(mg·kg ⁻¹)
GBW07415a	4.3	4.1	3.9	4.1	4.3	4.4	4.2	4.4	4.1±0.7
GBW07412a	5.5	5.2	4.8	5.1	5.3	5.2	5.2	4.5	5.1±0.6
GBW07460	7.5	7.4	7.2	7.7	8.0	7.6	7.6	3.6	7.7±1.3
GBW07459	10.5	10.2	10.3	10.5	10.1	9.9	10.3	2.3	10.8±1.3
GBW07413a	14.2	14.7	14.9	13.9	13.5	14.5	14.3	3.7	14.6±1.5

由表 4 可见,在土壤水溶性氟化物标准样品的质量比为 4.1~14.6 mg/kg 时,平行检测结果的相对标准偏差为 2.3%~4.5% 时,与标准值相符,说明当样品中水溶性 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 和 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 较高时,可以通过减少测定取样量来消除干扰。

3 结论

土壤水溶性氟化物提取液中较高 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 和 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 对检测产生负干扰,当其提取液中 $\rho(\text{Fe}^{3+}) > 100 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Al}^{3+}) > 20.0 \text{ mg/L}$ 时,对氟化物检测的干扰显著。经对实际土壤和标准样品试验结果证明,在满足土壤水溶性氟化物检测方法检出限要求的前提下,通过减少试样取样量可避免 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的干扰。方法操作便捷、效果较佳,具有良好的适用性。

[参考文献]

[1] 杨金燕,苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 2017,26(3):506-513.

[2] 易春瑶,汪丙国,靳孟贵. 水-土-植物系统中氟迁移转化规律的研究进展[J]. 安全与环境工程,2013,20(6):59-64.

[3] 董国力. 微量元素铁、锌、碘、硒、氟与人体健康的相关性探

究[J]. 中国当代医药,2013,20(6):183-184.

[4] 蔡漫霞,刘福平,刘宏江,等. 离子选择电极法测定氟离子的影响因素分析[J]. 铜业工程,2017,143(1):68-70.

[5] 陈建梅,顾浩. 分析化学实验中氟离子选择电极测定法有关问题的探讨和研究[J]. 化学世界,2015,56(12):732-737.

[6] 胡玉嵘,董海龙. 水样中氟化物检测方法的应用进展[J]. 硅谷,2015,26(3):170,177.

[7] 韩张雄,董抒浩,段旭,等. 环境监测中氟化物的检测方法综述[J]. 当代化工,2017,46(1):184-186.

[8] 董冬莹. 离子色谱法单独测定清洁水样中的氟化物[J]. 福建分析测试,2014,23(1):39-41.

[9] 龙麟,罗国兵,周俊. 浸提-离子色谱法测定污泥中可溶性氟化物[J]. 化学工程师,2016,30(6):25-26,7.

[10] 宁国东. 铜矿粉中砷铅镉汞氟的测定方法研究[J]. 世界有色金属,2016,465(11):36-37.

[11] 乔晓平. 滤膜氟离子选择电极法测定大气中氟化物的改进[J]. 环境监测与预警,2015,7(5):31-33.

[12] 孙娟,徐荣,乔丹丹,等. 碱熔浸取-离子选择电极法测定沉积物中总氟[J]. 环境监测管理和技术,2016,28(1):54-57.

[13] 郜红建,张显晨,蔡荟梅,等. 水中氟化物测定过程中总离子强度调节缓冲液的对比与优化[J]. 环境化学,2010,29(4):754-758.

[14] 郎五可,唐银,孙静. 高浓度 $\text{F}^- - \text{Al}^{3+}$ 体系的热力学分析及氟的测定[J]. 应用化学,2016,33(7):848-854.

· 简讯 ·

生态环境部发布 2018 年六五环境日主题

生态环境部发布 2018 年六五环境日主题:“美丽中国,我是行动者”。生态环境部有关负责人表示,确立该主题,旨在推动社会各界和公众积极参与生态文明建设,携手行动,共建天蓝、地绿、水清的美丽中国。

党的十九大报告明确提出,加快生态文明体制改革,建设美丽中国,把我国建设成为富强民主文明和谐美丽的社会主义现代化强国。“美丽”二字首次被写入全面建设社会主义现代化强国奋斗目标。今年的政府工作报告提出,“我们要携手行动,建设天蓝、地绿、水清的美丽中国”。

生态环境部有关负责人表示,确定“美丽中国,我是行动者”为今年环境日主题,就是希望全社会积极参与生态环境事务,尊重自然,顺应自然,保护自然,像爱护眼睛一样爱护生态环境,像对待生命一样对待生态环境,加快形成绿色生产方式和生活方式,使我们国家天更蓝、山更绿、水更清、环境更优美,让绿水青山就是金山银山的理念在祖国大地上更加充分地展示出来。

摘自 www.hbt.jiangsu.gov.cn 2018-03-23