

水蒸气蒸馏-离子选择电极法测定矿冶废水中氟化物

关念云¹, 谢鹏程¹, 黄亮¹, 朱乐杰^{2*}

(1. 韶关生态环境监测中心站, 广东 韶关 512026; 2. 韶关学院, 化学与土木工程学院, 广东 韶关 512026)

摘要:建立了采用水蒸气蒸馏进行预处理,用离子选择电极法测定矿冶废水中的氟化物的方法。实验表明,以硫酸为蒸馏试剂,最佳蒸馏条件为,硫酸用量 50 mL,蒸馏温度 140 ~ 150 °C,蒸馏时间 30 min,方法检出限 0.05 mg/L。将该方法用于实际样品分析,测定结果的相对标准偏差为 2.0%,加标回收率为 93.1%。该方法能够有效消除重金属的干扰,方法简单,便于操作,具有良好的精密度与准确度。

关键词:水蒸气蒸馏;离子选择电极法;矿冶废水;氟化物

中图分类号:X832;O657.15

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)01-0045-04

Ion Selective Electrode Method for Determination of Fluoride in Mining and Metallurgy Waste Water with Steam Distillation

GUAN Nian-yun¹, XIE Peng-cheng¹, HUANG Liang¹, ZHU Le-jie^{2*}

(1. Shaoguan Ecological and Environmental Monitoring Center, Shaoguan, Guangdong 512026, China; 2. School of Chemistry & Civil Engineering, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512026, China)

Abstract: A method for determination of fluoride in mining and metallurgy waste water was established by using ion selective electrode method followed by steam distillation. The experiments indicated that the best distillation temperature were in the range of 140 °C to 150 °C in 30 minutes when sulfuric acid was used as distillation reagent with a dose of 50ml. The method detection limit was 0.05 mg/L. The results of real sample analysis showed the relative standard deviation was 2.0%, and the recovery was 93.1%. The method could effectively eliminate the interference of heavy metals, and is simple and easy to operate, precision and accuracy are both good as well.

Key words: Steam distillation; Ion selective electrode method; Mining and metallurgy waste water; Fluoride

氟化物广泛存在于天然水体中。有色冶金、钢铁和铝加工、焦炭、玻璃、陶瓷、电子、电镀、化肥、农药等生产相关企业排放的废水,以及含氟矿物的废水中常存在氟化物。目前水中氟化物的测定方法主要有离子色谱法、氟离子选择电极法、氟试剂比色法、茜素磺酸锆比色法和硝酸钍滴定法^[1-10]。氟离子选择性电极能快速、连续、无损地对溶液中氟离子活度进行选择性检测,在自动分析和工业流程控制中已被广泛应用。一般情况下,氟离子选择电极测试时不受浊度和色度影响,无须进行样品预处理,由于其选择性好,测量范围宽,且价格便宜,

已被广泛使用^[11]。但是,若溶液呈碱性或存在大量 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等阳离子时,氟离子选择电极晶体膜上的三氟化镧(LaF_3)将与这些离子结合成稳定的配合物,从而影响测定结果,虽然可使用总离子强度剂(TISAB)消除干扰,但对于矿冶废水,由于其成分复杂,污染物种类多且含量高,干扰仍然存在,常常导致测定结果偏低。

现采用水蒸气蒸馏法对矿冶废水进行预处理,探索以硫酸为蒸馏试剂的最佳蒸馏条件,建立水蒸气蒸馏-离子选择电极法测定矿冶废水中氟化物的方法,为准确分析矿冶废水中氟化物提供参考。

收稿日期:2021-07-31;修订日期:2021-09-08

作者简介:关念云(1984—),女,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

* 通讯作者:朱乐杰 E-mail:229015878@qq.com

1 实验部分

1.1 仪器

7320 型离子计(德国 WTW 公司);7230 型 pH 计(德国 WTW 公司)。

1.2 试剂

硫酸(1.830 5 g/mL, 化学纯, 广州化学试剂厂);六次甲基四胺、硝酸钾、钛铁试剂(化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司);氟化物标准溶液(500 mg/L, 环境保护部标准样品研究所), 稀释至 10 mg/L 后使用(氟化物标准使用液);氟化物标准样品(201747, 标准值 1.80 ± 0.09 mg/L, 环境保护部标准样品研究所)。

总离子强度调节缓冲溶液:称取 142 g 六次甲基四胺、85 g 硝酸钾、9.97 g 钛铁试剂, 加水溶解, 调节 pH 值至 5~6, 定容至 1 000 mL。

1.3 实验方法

1.3.1 预处理装置

预处理装置由 2 部分组成, 分为水蒸气发生器和样品蒸馏装置。水蒸气发生器是在 1 L 圆底烧瓶中加入约 1/2 的纯水, 在圆底烧瓶上塞上已开两孔的橡胶塞, 一孔插入细玻璃管, 注意插入圆底烧瓶内的纯水液面下, 另一孔插入 T 型玻璃管, 不须插入纯水面;T 型玻璃管另外 2 个接口分别连接橡胶管, 其中一根橡胶管套上弹簧夹(一般情况关紧), 另一根橡胶管套上螺丝夹后与样品蒸馏装置连接。样品蒸馏装置为 500 mL 三口烧瓶, 中间口用橡胶塞塞上, 并插入水银温度计;其中一个烧瓶口塞上已插入弯角玻璃管的橡胶塞, 并与水蒸气发生器的橡胶管相连, 弯角玻璃管须插入三口烧瓶的底部, 预处理时该管在液面下;另一个烧瓶口连接蛇形冷凝管, 用锥形瓶接收馏出液。

1.3.2 预处理过程

取 50 mL 水样于三口烧瓶中, 并缓慢加入硫酸, 摇匀。加热水蒸气发生器, 使之产生水蒸气, 此时关闭螺丝夹;加热三口烧瓶, 待其内部溶液的温度到达指定温度后, 打开螺丝夹, 通入水蒸气;控制蒸馏速度, 收集馏出液并用纯水定容至 200 mL, 待测。

1.3.3 样品测定

移取 25 mL 样品, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液, 用纯水稀释至刻度线, 摇匀, 将其倒入 100 mL 聚乙烯杯中, 放入搅拌子, 插入电极测量。待电位稳定后读取电位值。

根据测得的电位值 E , 由校准曲线上查找氟化物的含量, 在每次测量前, 用纯水充分冲洗电极, 并用滤纸吸干水分。

1.4 校准曲线

分别吸取 0.5, 1, 2, 4, 8, 10 和 20 mL 氟化物标准使用液, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液, 用纯水稀释至刻度线, 摇匀, 将其倒入 100 mL 聚乙烯杯中, 放入搅拌子, 插入电极测量。待电位稳定后读取电位值 E 。在半对数坐标纸上绘制 $E(\text{mV}) - \lg C_{F^-}$ (mg/L) 校准曲线, 质量浓度标示在对数分格上, 最低质量浓度标示在横坐标的起点线上, 表示为 $\lg C_{F^-} = b \times E + a$, a 为曲线截距, b 为曲线斜率, E 为电位值。

1.5 计算方法

测试溶液按公式(1)计算出结果后, 按照样品是否进行预处理进行最后计算, 样品直接测试按照公式(2)计算, 样品经蒸馏预处理按照公式(3)计算。

$$\rho_1 = 10^{b \times E + a} \times K \quad (1)$$

$$\rho = \rho_1 \times \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

$$\rho = \rho_1 \times \frac{V_0}{V} \times \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

式中: ρ_1 ——测试浓度, mg/L; b ——曲线斜率; E ——电位值, mV; a ——曲线截距; K ——稀释倍数; V_0 ——分析时定容体积, mL; V ——分析时取样体积, mL; V_2 ——馏出液定容体积, mL; V_1 ——预处理样品体积, mL。

2 结果与分析

2.1 硫酸用量选择

取 5 mL 氟化物标准使用液至 50 mL 容量瓶中(蒸馏体系氟含量 50 μg), 用纯水定容, 并倒入三口烧瓶中, 加入不同体积硫酸, 加热烧瓶(控制温度在 130 $^{\circ}\text{C}$), 调节水蒸气发生器的水蒸气流量为 5 mL/min, 0.5 h 后停止蒸馏并用纯水定容至 200 mL。按照 1.3 节进行测定, 计算回收率, 以确定最佳硫酸用量。不同硫酸用量下氟化物的回收率见表 1。

由表 1 可见, 在相同的蒸馏温度和蒸馏时间条件下, 回收率开始随着硫酸用量的增加而增加, 但硫酸用量 > 50 mL 后, 回收率又逐渐下降。该蒸馏方法的原理是利用高沸点酸置换低沸点酸, 当硫酸

用量 < 50 mL 时, 溶液中硫酸浓度太低, 较多的水会溶解部分氟化氢, 导致回收率偏低; 当硫酸用量 > 50 mL 时, 高浓度的硫酸具有很强的吸水性, 造成氟离子释放的速度变慢, 导致回收率降低。因此, 选择硫酸用量为 50 mL。

表1 不同硫酸用量下氟化物的回收率

序号	硫酸体积/mL	回收率/%
1	30	71.6
2	40	81.5
3	50	87.1
4	60	82.0
5	70	80.3

2.2 溶液温度选择

取 5 mL 氟化物标准使用液至 50 mL 容量瓶中 (蒸馏体系氟含量 50 μg), 用纯水定容, 倒入三口烧瓶中, 加入 50 mL 硫酸, 加热烧瓶, 控制在实验温度, 调节水蒸气发生器的水蒸气流量为 5 mL/min, 0.5 h 后停止蒸馏并用纯水定容至 200 mL。按照 1.3 节进行测定, 计算回收率, 以确定最佳溶液温度。不同溶液温度下氟化物的回收率见表 2。

表2 不同溶液温度下氟化物的回收率

序号	溶液温度/℃	回收率/%
1	120	78.7
2	130	87.1
3	140	93.7
4	150	93.4
5	160	89.6
6	170	87.3

由表 2 可见, 在相同的硫酸用量和蒸馏时间条件下, 回收率随溶液温度的升高而升高, 温度达到 140 ~ 150 ℃ 时, 回收率最高且较稳定, 当温度 > 150 ℃ 时, 回收率下降。其原因是当蒸馏温度过低, 反应不完全, 导致回收率偏低; 当蒸馏温度过高, 硫酸分解加剧, 导致溶液中硫酸含量降低, 氟不能完全释放, 导致回收率偏低。因此, 选择蒸馏温度为 140 ~ 150 ℃。

2.3 蒸馏时间选择

取 5 mL 氟化物标准使用液至 50 mL 容量瓶中 (蒸馏体系氟含量 50 μg), 用纯水定容, 并倒入三口烧瓶中, 加入 50 mL 硫酸, 加热烧瓶, 并控制蒸馏温度在 140 ~ 150 ℃, 调节水蒸气发生器的水蒸气

流量为 5 mL/min, 改变蒸馏时间, 收集馏出液后用纯水定容至 200 mL。按照 1.3 节进行测定, 计算回收率, 以确定最佳蒸馏时间, 结果见表 3。

表3 不同蒸馏时间下氟化物的回收率

序号	蒸馏时间/min	回收率/%
1	10	62.1
2	20	79.4
3	30	93.7
4	40	94.0
5	50	93.8

由表 3 可见, 在相同的硫酸用量和溶液温度条件下, 回收率随蒸馏时间的增加而提高, 蒸馏时间 > 30 min 时, 回收率较为稳定, 说明蒸馏较完全。因此, 选择蒸馏时间为 30 min。

2.4 综合实验

取 5 mL 氟化物标准使用液至 50 mL 容量瓶中, 用纯水定容, 并倒入三口烧瓶, 加入 50 mL 硫酸, 控制烧瓶的温度在 140 ~ 150 ℃, 蒸馏 30 min, 收集馏出液, 并用纯水定容至 200 mL, 按照 1.3 节进行测定。实验结果表明, 回收率达到 92.7% ~ 94.3%。

2.5 方法检出限

取 7.5 mL 氟化物标准使用液至 500 mL 容量瓶中, 用纯水定容, 配成质量浓度为 0.15 mg/L 的空白加标溶液。每次量取上述溶液 50 mL, 按照 2.4 节的条件蒸馏、定容, 进行 7 次实验。测试结果分别为 0.12, 0.10, 0.12, 0.13, 0.14, 0.14 和 0.11 mg/L, 标准偏差 (S) 为 0.015 mg/L, 按照公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限^[12]。查 t 值表^[12] 得 n = 7 时, t = 3.143, 方法检出限为 0.05 mg/L。

2.6 精密度与准确度实验

2.6.1 有证标准样品测定

将配制好的氟化物标准样品倒入三口烧瓶内, 按照 2.4 节的条件进行预处理, 进行 5 次测定, 测试结果分别为 1.73, 1.78, 1.76, 1.75 和 1.75 mg/L, 标准样品测试结果均合格, 平均值为 1.75, 相对标准偏差为 1.0%。

2.6.2 实际样品测定

取同一个矿冶废水样品分别按照直接法分析和蒸馏法进行前处理后分析, 同时进行相同加标量的加标实验。加标回收率可反映测试结果的准确度, 以此判断结果的准确性。

直接法分析:取 25 mL 矿冶废水样品置于 50 mL 容量瓶中,按照 1.3 节进行测试,待电位稳定后读取电位值,根据公式(1)和(2)计算结果。加标实验为:在 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL 氟化物标准溶液,然后用样品定容至刻度线,测试时,取 25 mL 进行分析。样品测试与加标实验分别进行 5 次,结果见表 4。

蒸馏法前处理后分析:取 50 mL 矿冶废水样品于三口烧瓶,按照 2.4 节的条件进行预处理,待电位稳定后读取电位值。加标实验为:在 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL 氟化物标准溶液,然后用样品定容至刻度线,按照 2.4 节的条件进行预处理和测试,根据公式(1)和(3)计算结果。样品测试与加标实验分别进行 5 次,结果见表 4。

表 4 实际样品的精密度与准确度试验

方法	项目	测定结果/(mg · L ⁻¹)					均值/ (mg · L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5			
直接法	样品值	4.76	4.55	4.63	4.50	4.72	4.63		2.3
	加标测量值	9.62	9.85	10.1	9.51	9.58	9.73	51.9	2.4
蒸馏法	样品值	15.6	15.5	15.4	15.6	16.2	15.6		2.0
	加标测量值	24.1	24.3	25.4	23.8	25.1	24.6	93.1	2.7

由表 4 可见,利用离子选择电极法直接测定未经预处理的矿冶废水,平行测定 5 次,虽然直接测试法的重复性较好,但是加标回收率偏低(51.9%),说明矿冶废水中的基体干扰较大,直接测定的结果不准确。样品经水蒸气蒸馏处理后,样品平行测定 5 次,测试结果相对标准偏差(RSD)为 2.0%,重复性好,回收率为 93.1%,说明水蒸气蒸馏过程能很好地消除矿冶废水的干扰。

3 结论

矿冶废水由于含有高浓度的金属离子,基体复杂,离子选择电极法直接测定其中的氟化物时,结果偏低。采用水蒸气蒸馏-离子选择电极法测定矿冶废水中的氟化物时,采用硫酸作为蒸馏试剂,取量 50 mL,在 140 ~ 150 °C 蒸馏 30 min,可有效将氟化物与重金属分离,将该前处理方法应用于实际样品分析,具有良好的精密度与准确度,可为分析矿冶废水中的氟化物提供参考。

[参考文献]

[1] 杨红晓,周爱东. 治理氟污染,实现可持续发展[J]. 有色矿

冶,2005,21(1):45-50.

[2] 徐霞,应兴华,段彬伍. 植物样品中痕量氟的离子色谱法分析[J]. 分析测试学报,2008,27(1):57-59.

[3] 谢静,杨树科,戴建军,等. 离子色谱法测定瓶装水中阴离子[J]. 理化检验-化学分册,2011,47(7):808-810.

[4] 吕立群. 离子色谱法测定大气降水中的氟离子、乙酸、甲酸、氯离子、硝酸根和硫酸根离子[J]. 中国环境监测,2011,27(5):21-23.

[5] 滕洪辉,周晓光,任百祥. 水体环境中氟化物的测定方法研究[J]. 中国环境监测,2007,23(4):17-19.

[6] 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]. 环境监测管理与技术,2016,28(1):54-57.

[7] 艾智. 负吸光度法测定微量氟化物[J]. 中国环境监测,2001,17(5):38-40.

[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 铁矿石 氟含量的测定 硝酸钍滴定法:GB/T 6730.26-2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[9] 李中贤,赵灿方,刘小培,等. 水中氟化物的氟试剂分光光度法测定[J]. 河南科学,2012,30(1):55-57.

[10] 赵怀颖,孙德忠,吕庆斌. 燃烧水解-离子选择电极法测定植物样品中氟含量的方法改进[J]. 岩矿测试,2010,29(1):39-42.

[11] 马运明,马蔚. 氟化物的分析方法进展[J]. 环境与健康杂志,2003,20(2):125-126.

[12] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168-2020[S]. 北京:中国环境出版集团,2020.