

文章编号:1003-783X(2002)01-0068-04

# 海水中微量氟的测定

孙红英

(广州有色金属研究院分析检测研究中心, 广东 广州 510651)

**摘要:**用柠檬酸钠和EDTA来消除 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等干扰离子的影响,采用标准加入法消除盐类对电位的影响,在 $\text{pH}=6.5$ 时,用氟离子选择电极测海水中氟的电位,最后,通过格氏作图法测得海水中氟的含量,回收率为98%~105%。此方法分析快速、结果准确、可靠。

**关键词:**氟离子选择电极;氟;海水

**中图分类号:**O 613.41 **文献标识码:**A

常用的测定氟的方法有离子选择电极法<sup>[1]</sup>和分光光度法<sup>[2]</sup>,但海水的成分复杂,迄今为止已在海水中发现了八十多种元素,主要元素有 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ ,其中高价的阳离子,如 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等与氟结合,干扰了氟的测定。目前,海水中氟的测定方法鲜有报道。若采用蒸馏分离杂质的方法,非常烦琐,且因氟含量较低,测定值不太稳定<sup>[2]</sup>。

本文采用直接电极法,比较了用柠檬酸钠-硝酸钾和柠檬酸钠-硝酸钾-EDTA作离子强度调节缓冲液(TISAB)两种体系的电位稳定条件,采用标准加入法消除盐类对电位的影响,探讨直接电极法测定海水中氟的方法。

## 1 原理

离子选择电极法测 $\text{F}^-$ 是以 $E - \lg \alpha$ 关系为基础的<sup>[3]</sup>。海水中存在多种的离子影响了总离子强度,其中一些干扰离子,如 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等,尤其是 $\text{Al}^{3+}$ 能与 $\text{F}^-$ 生成很稳定的络合物,严重干扰了 $\text{F}^-$ 的测定,所以必须加入TISAB来维持一定的离子强度,消除溶液中离子浓度的差别,释放金属氟络合物,消除干扰离子对测定的影响。因此选择最佳的TISAB、掩蔽剂、适宜的 $\text{pH}$ 范围是准确测定海水中氟含量的关键。

## 2 试验部分

### 2.1 仪器及试剂

氟离子选择电极(长沙半导体材料厂),GD型固体参比电极(北京化工冶金研究院),PXS-215型离子活度计(上海雷磁仪器厂),电磁搅拌器。

氟化物标准液:预先将基准氟化钠在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 干燥2 h,然后称取0.2210 g置于1000

收稿日期:2001-06-19

作者简介:孙红英(1967-),女,湖南宁乡人,工程师,硕士。

万方数据

mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 置于聚乙烯瓶中. 此溶液每毫升含氟  $100\text{ }\mu\text{g}$ , 取适量再配制成氟质量浓度为  $50\text{ mg/L}$  的标准溶液.

铝标准溶液: 质量浓度为  $10.0\text{ mg/L}$ .

离子强度调节缓冲液: TISAB( I )—— $1\text{ mol/L}$  柠檬酸钠 -  $20\text{ g/L}$  硝酸钾; TISAB( II )—— $1\text{ mol/L}$  柠檬酸钠 -  $20\text{ g/L}$  硝酸钾 -  $20\text{ g/L}$  EDTA.

氨水, HCl 均为分析纯.

2.2 分析步骤

用移液管量取  $40\text{ mL}$  海水, 置于  $50\text{ mL}$  容量瓶中, 用 HCl 或  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  调节 pH 至  $6.5$  左右. 加入  $10\text{ mL}$  TISAB( II )液, 摇匀. 置于  $100\text{ mL}$  聚乙烯杯中, 放入一只搅拌子, 插入电极, 连续搅拌溶液. 待电位稳定后, 读取电位值并记录. 分  $3$  次加入质量浓度为  $50\text{ mg/L}$  的  $\text{F}^-$  标准溶液, 每次加  $0.5\text{ mL}$ , 依次记录稳定电位.

2.3 数据处理方法

以加标准溶液的体积为横坐标  $(V_x + V_s) \cdot 10^{E/S}$  为纵坐标, 用计算机作图, 进行线性回归. 在  $y=0$  处, 求得  $V_s^0$ , 再根据  $C_x = -C_s \cdot V_s^0 / V_x$  计算试样的氟离子质量浓度值<sup>[4]</sup>.

上式中,  $V_x$  为试样体积,  $V_s$  为每次加标准溶液体积,  $E$  为电位,  $S$  为实际电极系数,  $C_s$  为氟标准溶液质量浓度.

3 结果分析

3.1 两种 TISAB - 海水体系中 pH 对电位的影响

图 1 为  $40\text{ mL}$  海水 +  $10\text{ mL}$  TISAB( I )体系中, 电位与 pH 的关系曲线. 图 2 为  $40\text{ mL}$  海水 +  $10\text{ mL}$  TISAB( II )体系中, 电位与 pH 的关系曲线. 从图 1、图 2 可以看出: 在  $\text{pH}6\sim8$  范围内, 电极仅对  $\text{F}^-$  响应, 对 pH 变化不敏感, 电位较稳定; 在  $\text{pH}<6$  的酸性溶液, 电极指示的  $\text{F}^-$  浓度随着酸度的增大而减小, 这是由于部分  $\text{F}^-$  生成了无电极响应的 HF, 随着酸度的增大, 生成 HF 越多,  $\text{F}^-$  的活度越小; 当  $\text{pH}>8$  时, 由于  $\text{OH}^-$  直接干扰, 电极反映出的  $\text{F}^-$  表观浓度的增大, 是电极对  $\text{OH}^-$  的响应导致的<sup>[5]</sup>.

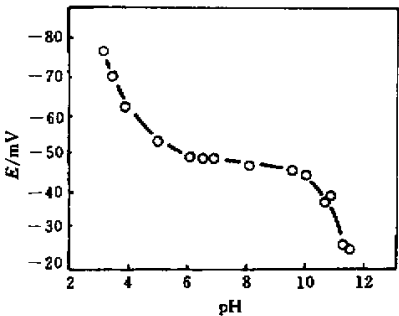


图 1 在  $40\text{ mL}$  海水 +  $10\text{ mL}$  TISAB( I )体系中 pH 对电位的影响

Fig.1 Effect of pH on potential in the system of  $40\text{ mL}$  seawater and  $10\text{ mL}$  TISAB( I )  
万方数据

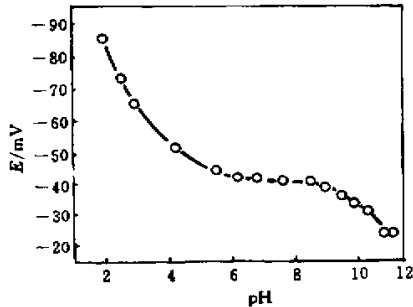


图 2 在  $40\text{ mL}$  海水 +  $10\text{ mL}$  TISAB( II )体系中 pH 对电位的影响

Fig.2 Effect of pH on potential in the system of  $40\text{ mL}$  seawater and  $10\text{ mL}$  TISAB( II )

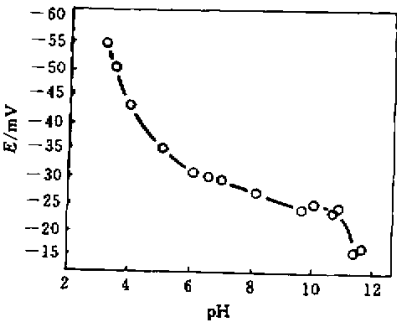


图 3 在 40 mL 海水+10 mL TISAB( I )+50  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  +10  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$  体系中 pH 对电位的影响

Fig.3 Effect of pH on potential in the system of 40 mL seawater , 10 mL TISAB( I ) , 50  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  and 10  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$

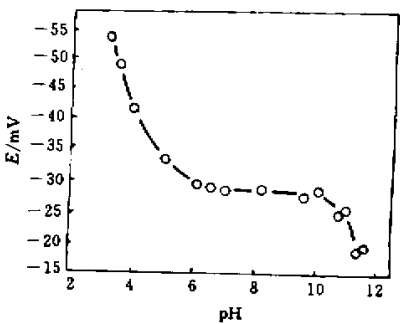


图 4 在 40 mL 海水+10 mL TISAB( II )+50  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  +10  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$  体系中 pH 对电位的影响

Fig.4 Effect of pH on potential in the system of 40 mL seawater , 10 mL TISAB( II ) , 50  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  and 10  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$

3.2  $\text{Al}^{3+}$  离子的影响

在 40 mL 海水+10 mL TISAB+50  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  标准溶液 +10  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$  标准溶液体系中,由于  $\text{Al}^{3+}$  的存在, $\text{F}^-$  和  $\text{Al}^{3+}$  形成难离解的络合物,影响  $\text{F}^-$  的测定.当加入 TISAB 时,TISAB 中的柠檬酸钠和 EDTA 与  $\text{Al}^{3+}$  的络合能力更强,从而将  $\text{F}^-$  取代出来,消除了  $\text{Al}^{3+}$  的影响.在 TISAB( I )体系中,pH 在 6~7 时电位较稳定(见图 3),但在 TISAB( II )体系中,pH 在 6~8 时电位非常稳定(见图 4).这说明当  $\text{Al}^{3+}$  的含量较高时,采用 EDTA 和柠檬酸钠联合掩蔽,效果更好.联合掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$  的效果相同.

3.3 样品测定的精密度

按分析手续测定样品,用计算机处理  $\text{F}^-$  浓度值.根据在 TISAB( II )体系中所测数据,作出  $(V_x + V_s) \cdot 10^{E/S}$  与  $V_s$  的关系曲线(见图 5).根据上述 2.3 节公式计算海水的氟离子浓度为 1.01 mg/L.用标准加入法测得的海水氟离子浓度的结果见表 1.

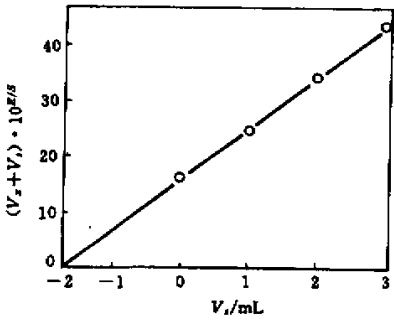


图 5 在 TISAB( II )体系中  $(V_x + V_s) \cdot 10^{E/S}$  与  $V_s$  的关系

Fig.5 Relation between  $(V_x + V_s) \cdot 10^{E/S}$  and  $V_s$  in the TISAB( II ) system

表 1 用标准加入法测得海水中  $\text{F}^-$  浓度的结果

Table 1 Concentration of  $\text{F}^-$  in seawater determined by standard addition

样品	测得 $\rho(\text{F}^-)$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )					平均值 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	标准偏差	变动系数/%
海水	1.02	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	0.0055	0.54

3.4 加标回收试验

取上述海水试样 5 份 ,分别加入不同量的氟标准溶液 ,按分析手续测定 ,回收率为 98 % ~ 105 % . 试验结果见表 2.

表 2 回收试验结果  
Table 2 Results of the recovery test

海水中 F <sup>-</sup> 浓度 ρ/( mg·L <sup>-1</sup> )	加氟量 /( mg·L <sup>-1</sup> )	回收 F <sup>-</sup> /( mg·L <sup>-1</sup> )	回收率 / %
1.01	0.2	0.21	105.0
1.01	0.4	0.41	102.5
1.01	0.6	0.59	98.3
1.01	0.8	0.84	105.0
1.01	1.0	0.99	99.0

4 结论

用柠檬酸钠 - EDTA 作海水中 Al<sup>3+</sup> ,Fe<sup>3+</sup> 等离子的掩蔽剂 ,可消除 Al<sup>3+</sup> ,Fe<sup>3+</sup> 等离子的影响 . 在 pH6.5 左右时 ,采用氟离子选择电极直接测量海水中氟的电位 ,通过格氏作图法 ,可测得海水中氟的含量 . 该方法快速、结果准确、可靠 ,回收率为 98 % ~ 105 % .

参考文献：

[ 1 ] 吴邦灿 . 用离子选择电极法测定水中氟 - 以 EDTA 作 TISA[ J ] . 云南环境科学 ,1996 ,15( 2 ) :55 - 58 .  
[ 2 ] 何荣恒 ,修焕红 . 三元络合物抑制分光光度法测定痕量氟[ J ] . 环境科学 ,1996 ,17( 4 ) :63 - 66 .  
[ 3 ] 刘立行 ,张启凯 . 关于离子选择电极分析中的等电位差 - 标准加入法的探讨[ J ] . 光谱实验室 ,1996 ,13( 6 ) :35 - 41 .  
[ 4 ] 徐培方 . 电化学分析 : 仪器分析( 一 ) [ M ] . 北京 : 地质出版社 ,1992 . 53 - 60 .  
[ 5 ] 黄德培 ,沈子深 ,吴国梁 , *et al* . 离子选择电极的原理及应用[ M ] . 北京 : 新时代出版社 ,1982 . 226 - 232 .

Determination of trace fluorine in seawater

SUN Hong-ying

( Analytical & Testing Research Centre , Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals , Guangzhou 510651 , China )

**Abstract :** By addition of sodium citrate and EDTA to eliminate the effects of interfering ions , such as Al<sup>3+</sup> ,Fe<sup>3+</sup> , etc . , by the standard addition method to eliminate the effects of salt , the trace fluorine in seawater was determined with fluoride ion selective electrode determining the potential in seawater at pH=6.5 and through Gran chart. The results of reclamation show recovery is 98 % ~ 105 % . The method was proven to be rapid , accurate and reliable.

**Key words :** fluoride ion selective electrode ; fluorine ; seawater