

文章编号:1003-7837(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 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 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 $pH=6.5$ 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 $98\% \sim 105\%$ 。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:O613.41 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 $Cl^-$ 、 $Na^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $HCO_3^-$ 、 $Br^-$ 、 $Sr^{2+}$ ,其中高价的阳离子,如 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 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 $F^-$ 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 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 等,尤其是 $Al^{3+}$ 能与 $F^-$ 生成很稳定的络合物,严重干扰了 $F^-$ 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 $105 \sim 110^\circ C$ 干燥2h,然后称取0.2210g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  $100 \mu\text{g}$ ,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  $\text{pH} 6 \sim 8$  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>。

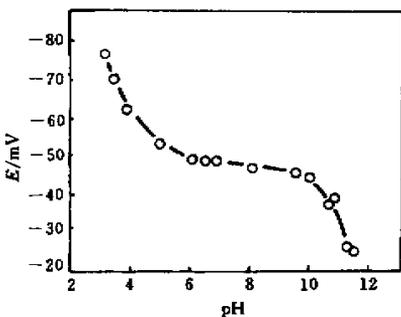


图 1 在  $40 \text{ mL}$  海水 +  $10 \text{ mL}$  TISAB( I )体系中 pH 对电位的影响

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

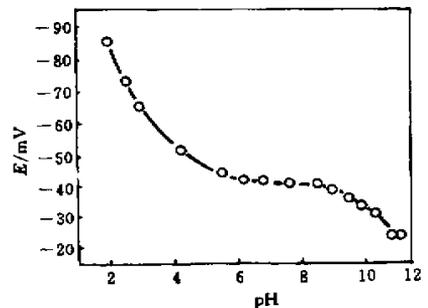


图 2 在  $40 \text{ mL}$  海水 +  $10 \text{ mL}$  TISAB( II )体系中 pH 对电位的影响

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

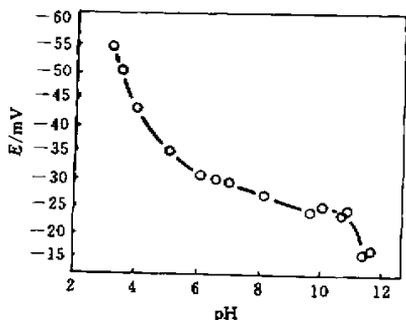


图3 在 40 mL 海水 + 10 mL TISAB ( I ) + 50  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  + 10  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$  体系中 pH 对电位的影响

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  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$

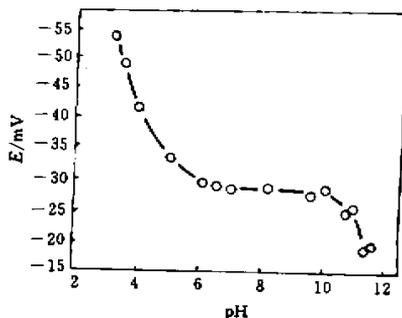


图4 在 40 mL 海水 + 10 mL TISAB ( II ) + 50  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$  + 10  $\mu\text{g}$   $\text{Al}^{3+}$  体系中 pH 对电位的影响

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.

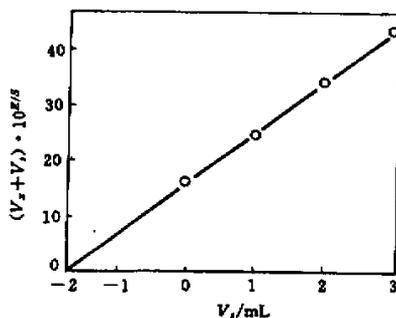


图5 在 TISAB ( II ) 体系中  $(V_x + V_s) \cdot 10^{E/S}$  与  $V_s$  的关系

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 $F^-$ 浓度<br>$\rho$ ( $mg \cdot L^{-1}$ ) | 加氟量<br>$C$ ( $mg \cdot L^{-1}$ ) | 回收 $F^-$<br>$C$ ( $mg \cdot L^{-1}$ ) | 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  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  等离子体的掩蔽剂,可消除  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  等离子体的影响。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  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , 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