

文章编号: 0254-5357(2009)02-0173-03

离子色谱法测定土壤中有有效氟

陈 静, 王 焱, 王敏捷

(河南省岩矿测试中心, 河南 郑州 450012)

摘要: 利用离子交换-电导检测离子色谱法对土壤中有有效氟进行测定。选用 30 mmol/L 氢氧化钾溶液作为淋洗液, 流速 1.20 mL/min, 准确测定有效态(可提取态)氟含量。方法加标回收率为 95%~108%, 精密度好, 检出限低, 操作简单, 对环境无污染, 适合于土壤污染状况的调查。

关键词: 离子色谱法; 有效氟; 土壤

中图分类号: O657.75; O613.41; S151.93

文献标识码: B

Determination of Available Fluorine in Soil Samples by Ion Chromatography

CHEN Jing, WANG Ye, WANG Min-jie

(The Geoanalysis Laboratory of Henan Province, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: An ion chromatographic method with ion-exchange and conductivity detection was used to determine available fluorine in soil samples. Using 30 mmol/L of KOH solution as eluent and at flow rate of 1.20 mL/min, the content of available fluorine in sample solution could be determined. The recovery of method for available fluorine was 95%~108%. The method provides the advantages of good precision, lower detection limit, simple operation, environment friendly and can be used in the soil contamination survey.

Key words: ion chromatography; available fluorine; soil

氟是自然界分布最广的元素之一,也是人体必要的微量元素^[1];但是长期过量摄入氟会对人体产生危害。作为一种生物活性元素,氟能被土壤吸收并被植物富集。当氟浓度超过一定量时,植物就有可能中毒,并通过食物链危害动物和人类的健康^[2]。土壤氟主要以 F⁻ 形式存在,赋存形态包括水溶态、离子交换态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态等^[3]。一般认为,在衡量土壤氟的生物有效性或生物毒性方面,以土壤总氟作为指标的意义不是很大^[4-5];而土壤有效氟含量能较好地反映土壤氟的生态和环境效应。

近几年来,为了更好地保护生态环境,合理利用土壤资源,我国开展了较大规模的土壤普查工作。土壤普查工作的开展为土壤分类、土地资源开发利用、土壤改良、合理施肥等提供依据。因此,使用先进科学的现代分析仪器,探讨新的测定手段,

对加快分析速度、提高分析结果的精密度和准确度至关重要。氟的测定方法主要有离子选择性电极法、分光光度法、气相色谱法、离子色谱法^[6-12]。离子色谱技术是近几年来发展起来的一种集分离、检测于一体的分析方法,将其运用于土壤普查中有有效氟的测定,具有方法简单,操作方便,灵敏度高等特点^[13]。本文结合工作实际,采用阴离子交换分离柱和电导检测器,以保留时间和标准样品比较定性,采用标准曲线外标法,以峰高定量,测定土壤中有有效氟的含量,取得了良好效果。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

ICS-2000 型离子色谱仪(美国戴安公司), Chromeleon 色谱工作站;HY-8A 大容量振荡器(金坛市顺华仪器有限公司);0.45 μ m 微孔滤膜;

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-10-21

作者简介: 陈静(1976-),女,河南郑州人,工程师,从事化学分析测试与研究工作。E-mail: liminggui@zzedu.net.cn。

0.22 μm 过滤膜;氟离子标准储备液(1 mg/mL),通过逐步稀释储备液而得到系列标准溶液;所有用水均为超纯水。

1.2 色谱条件

色谱柱及其操作条件的选择是离子色谱法的核心,柱色谱理论和离子交换原理是选择最佳分离条件的理论依据。实验选用离子色谱操作条件为:IonPac AG11-HC 型保护柱(50 mm \times 4.0 mm);IonPac AS11-HC 型阴离子分析柱(250 mm \times 4.0 mm);抑制器装置:电化学抑制器(自循环再生模式);抑制器电流 100 mA;淋洗液为 30 mmol/L 的 KOH 溶液,流速 1.20 mL/min;进样体积 25 μL ;电导池温度 35 $^{\circ}\text{C}$;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 样品预处理

将采集的土样风干,用木棒压碎,过孔径为 2 mm 尼龙筛,过筛的土壤必须经过反复磨碎、过筛,对分析 F^- 的样品应再过孔径 0.147 mm 细筛。

称取粒度小于 0.147 mm 的风干土壤样品 1.00 g 于 250 mL 塑料瓶中,加入 50 mL 超纯水,样品于振荡器上常温(25 $^{\circ}\text{C}$)以 120 r/min 频率振荡 30 min,静置过夜澄清,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。

1.4 样品测定

将 1.3 节过滤好的溶液再经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后按 1.2 节色谱条件进行测定,以峰高定量,根据标准曲线可以求出 F^- 的含量。

2 结果与讨论

2.1 测量条件的选择

2.1.1 定量分析条件

在待测滤液中含有水溶性有机物,包括各种可溶性低分子化合物,如某些糖类和有机酸,由于保留时间与被测成分相似而干扰测定。在用峰面积定量分析,积分处理时,会将这些干扰化合物包括进去,使结果偏高。用梯度淋洗的方法可以将 F^- 和有机酸的峰定性分开,但操作周期加长,不适宜成批样品的测定。通过试验发现 F^- 含量并不是很高时,改用峰高定量得到 F^- 的含量,通过加标回收试验表明此分析条件方便、可靠、周期短。

2.1.2 淋洗液流速

淋洗液的流速影响色谱柱和系统的压力,离子的分离度、洗脱时间也会影响检测的灵敏度。

由 Van Deemter 曲线可知,理论塔板高度仅在非常低的流速时才改变,此后达到平衡状态,因此

可由增加流速来缩短保留时间而并不明显降低分离效率。

本文选用 KOH 溶液作为淋洗液,淋洗液浓度设为 30 mmol/L,改变淋洗液流速,考察 F^- 保留时间来选择最佳流速。结果表明,淋洗液流速为 0.8 mL/min、1.2 mL/min、1.6 mL/min, F^- 的保留时间分别为 3.55 min、2.52 min、1.98 min,可见保留时间与淋洗液流速成反比。当流速为 1.6 mL/min 时分离柱压力增加较多,接近系统操作压力的限值。综合考虑保留时间和分离柱压力两者的影响,选择淋洗液流速为 1.20 mL/min 比较理想。

2.1.3 淋洗液浓度

淋洗液的浓度影响离子的保留时间。从图 1 可以看出, F^- 的保留时间随淋洗液浓度的增加而缩短。这是因为淋洗离子浓度越高,淋洗液从固定相置换溶质离子越有效,因此溶质离子的保留时间越短。但当淋洗液浓度增加到 30 mmol/L 后,保留时间随淋洗液浓度增加而缩短的现象不再显著。因此,从保留时间和经济成本角度综合考虑,选择淋洗液浓度为 30 mmol/L。

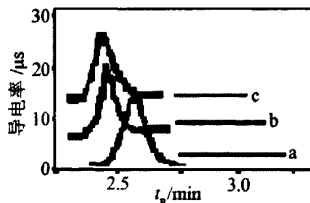


图1 不同淋洗液浓度的氟离子色谱图

Fig.1 Chromatogram of fluoride with different eluent concentration
a—20 mmol/L; b—30 mmol/L; c—40 mmol/L。

2.2 标准曲线

吸取 1 mg/mL 氟标准储备溶液 4 mL 置于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,得到 4 mg/L 氟标准溶液,然后逐级稀释得到 2.0 mg/L、1.0 mg/L、0.8 mg/L、0.4 mg/L、0.2 mg/L、0.1 mg/L 的氟标准系列,将上述氟标准溶液分别用 0.22 μm 微孔滤膜过滤进样,测定 F^- 的保留时间为 2.52 min,以峰高定量,得到氟离子的标准曲线,相关系数为 0.9997。

2.3 检出限

按样品处理方法和色谱条件进行 10 个空白溶液的分析,以峰高定量得到 F^- 的浓度,再以 3 倍标准偏差计算 F^- 的检出限为 0.011 mg/L。

2.4 精密度和回收率

准确称取3份1.00 g样品,分别加入0.4 mg/L氟标准溶液5 mL,加45 mL水,按1.3节处理,测定F⁻的含量,计算方法的精密度(RSD)和回收率(R)。由表1结果可见,10次测定值的RSD均小于3%,方法加标回收率为95%~108%。

表1 方法精密度和回收率

Table 1 Precision and recovery tests of the method

试样 编号	$\rho_F/(mg \cdot L^{-1})$			精密度		回收率
	本底值	加入量	分次测定值	平均值	RSD/%	
1	0.52	0.40	0.91	0.92	1.57	95~105
			0.90			
			0.93			
			0.90			
2	0.70	0.40	1.11	1.11	1.72	95~108
			1.12			
			1.10			
			1.09			
3	0.65	0.40	1.06	1.05	1.36	95~105
			1.07			
			1.07			
			1.05			

3 实际样品测定

应用本法对土壤样品中的氟进行测定,按下式计算有效氟的含量,结果见表2。

$w(\text{有效 } F^-) = \rho V / m_s$

式中, ρ —由标准曲线所得到F⁻的质量浓度(mg/L); V —加入水的体积(mL); m_s —试样的质量(g)。

表2 实际样品土壤中有有效氟的测定结果

Table 2 Analytical results of available fluorine in soil samples

试样编号	$H/\mu S$	$\rho(F^-)/(mg \cdot L^{-1})$	$w(\text{有效氟})/(mg \cdot kg^{-1})$
1	1.66	0.27	13.5
2	3.42	0.69	34.5
3	3.25	0.65	32.5
4	2.07	0.37	18.5
5	2.38	0.44	22.0
6	2.64	0.50	25.0
7	2.28	0.42	21.0
8	2.50	0.47	23.5
9	3.81	0.78	39.0
10	4.93	1.05	52.5

4 结语

采用离子色谱法,选用IonPac AG11-HC型保护柱、IonPac AS11-HC分析柱,经样品前处理对土壤中有有效氟进行测定。方法精密度好,检出限低,操作简单、方便、劳动强度低,对环境无污染,是快速、灵敏、准确测定土壤中有有效氟含量的一种有效的分析手段。

5 参考文献

[1] 许惠英,金建忠. 样品中微量氯化物的测定方法[J]. 广州化学,2002,29(2):62-66.

[2] 环境监测分析方法编写组. 环境监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1986:359-361.

[3] 徐莉英,邢光熹. 土壤中的氟 I. 土壤中氟的分布[J]. 土壤,1993,27(4):191-194.

[4] Gilpin L, Johnson A H. Fluoride in the agricultural soils of southeastern Pennsylvania [J]. *Soil Science Society of America Journal*,1980,44:255-258.

[5] Amesen A K M, Abrahamsen G, Sandvik G. Aluminum smelters and fluoride pollution of soil and soil solution in Norway [J]. *Science of the Total Environment*,1995,163:39-53.

[6] 时维平,宗济宁. 顶空气相色谱法测定矿泉水中的氟[J]. 海峡预防医学杂志,2002,8(3):54-55.

[7] 郑和辉. 离子选择电极和离子色谱法测定水中氟化物的比较[J]. 环境与健康杂志,2003,20(1):37-39.

[8] 朱振涛,李典友. 离子色谱法测定地下水中的氟化物及氟含量[J]. 安徽农学通报,2007(10):52,220.

[9] 林丽钦. 土壤中水溶性氟化物离子色谱测定方法研究[J]. 海峡科学,2007(6):106-108.

[10] 金芸. 自动进样/离子色谱法测定土壤样品中的氟离子[J]. 武汉科技学院学报,2005,18(10):65-67.

[11] 张宁,张小明,陈青. 离子色谱法测定磷酸氢钙中的氟化物[J]. 化学分析计量,2002(2):9-10.

[12] 舒晓金. 电极法测定植物低浓度氟影响因素浅析[J]. 贵州环保科技,2001,7(2):31-33.

[13] 杜汉根,阮秀秀,胡正良. 离子色谱法同时测定氟、磷酸根和六氟磷酸根离子[J]. 理化检验:化学分册,2001,37(7):313-315.

[14] 朱和平. 水蒸气蒸馏-离子色谱法测定岩石中的氟和氯[J]. 矿产与地质,1999(5):317-319.

[15] 王来锋,马广存,秦玉琴. 离子色谱法测定水中的微量氟[J]. 山东科学,1991(1):50-53.

[16] 陈德勋,梁汉文. 离子色谱法同时测定地质样品中氟氯磷硫[J]. 岩矿测试,1991,10(3):189-192.