

水质 氟化物的测定 离子选择电极法

Water quality—Determination of fluoride—Ion
selective electrode method

1 适用范围

本标准适用于测定地面水、地下水和工业废水中的氟化物。

水样有颜色，浑浊不影响测定。测定时，电极的电位和样品的离解，须使试份与标准溶液的温度相同，并注意调节仪器的温度补偿旋钮，使仪器的温度与试液的温度一致。每日要测定电极的实际斜率。

1.1 检测限

检测限的定义是在规定条件下，能测定的最低值，本方法的最低检测限为含氟化物（以F⁻计）0.05mg/L，测定上限可达1900mg/L。

1.2 灵敏度（即电极的斜率）

根据Nernst方程式，温度在20~30℃之间时，氟离子浓度每改变10倍，电极电位变化58 ± 1 mV。

1.3 干扰

本方法测定的是游离的氟离子，但某些高价阳离子（例如铀、钍、铁、铝、和四价硅）及氢离子能与氟离子络合而有干扰，所产生的干扰程度取决于络合离子的种类和浓度、氟化物的浓度及溶液的pH值等。在碱性溶液中氢氧根离子的浓度大于氟离子浓度的 $\frac{1}{10}$ 时影响测定。其他一般常见的阴、阳离子均不干扰测定。测定溶液的pH为5~8。

氟电极对氟硼酸盐离子（BF₄⁻）不响应。如果水样含有氟硼酸盐或者污染严重，则应先进行蒸馏。

通常，加入总离子强度调节剂以保持溶液中总离子强度，并结合干扰离子，保持溶液适当的pH值，就可以直接进行测定。

2 原理

当氟电极与含氟的试液接触时，电池的电动势E随溶液中氟离子活度变化而改变（遵守Nernst方程）。当溶液的总离子强度为定值且足够时服从关系式（1）：

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \log c_{F^-}^* \quad \dots\dots\dots (1)$$

E与log c_{F⁻}成直接关系， $\frac{2.303RT}{F}$ 为该直线的斜率，亦为电极的斜率。

工作电池可表示如下：



3 试剂

本标准所有试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

* 待测氟离子浓度c_{F⁻} < 10⁻² mol/L时，活度系数为1，可以用c_{F⁻}代替其活度a_{F⁻}。

3.1 盐酸 (HCl) : 2 mol/L。

3.2 硫酸 (H₂SO₄) : $\rho = 1.84\text{g/ml}$ 。

3.3 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)

3.3.1 0.2mol/L 柠檬酸钠-1 mol/L 硝酸钠 (TISAB I) : 称取58.8g二水柠檬酸钠和85g硝酸钠,加水溶解,用盐酸调节pH至5~6,转入1000ml容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

3.3.2 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB II) : 量取约500ml水于1L烧杯内,加入57ml冰乙酸、58g氯化钠和4.0g环己二胺四乙酸 (CDTA, cyclohexane dinitrilo tetraacetic acid),或者1,2环己撑二胺四乙酸 (1,2-diaminocyclohexane N, N, N-tetraacetic acid),搅拌溶解。置烧杯于冷水浴中,慢慢地在不断搅拌下加入6 mol/L NaOH (约125ml)使pH达到5.0~5.5之间,转入1000ml容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

3.3.3 1 mol/L 六次甲基四胺-1 mol/L 硝酸钾-0.03mol/L 钛铁试剂 (TISAB III) : 称取142g六次甲基四胺 ((CH₂)₆N₄)和85g硝酸钾 (KNO₃)、9.97g 钛铁试剂 (C₆H₄Na₂O₈S₂·H₂O),加水溶解,调节pH至5~6,转移到1000ml容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.4 氟化物标准贮备液:称取0.2210g基准氟化钠 (NaF) (预先于105~110℃干燥2h,或者于500~650℃干燥约40min,干燥器内冷却,转入1000ml容量瓶中,稀释至标线,摇匀。贮存在聚乙烯瓶中,此溶液每毫升含氟100μg。

3.5 氟化物标准溶液:用无分度吸管吸取氟化钠标准贮备液 (3.4) 10.00 ml,注入100ml容量瓶中,稀释至标线,摇匀。此溶液每毫升含氟 (F⁻) 10.0μg。

3.6 乙酸钠 (CH₃COONa) : 称取15g乙酸钠溶于水,并稀释至100 ml。

3.7 高氯酸 (HClO₄) : 70~72%。

4 仪器和装置

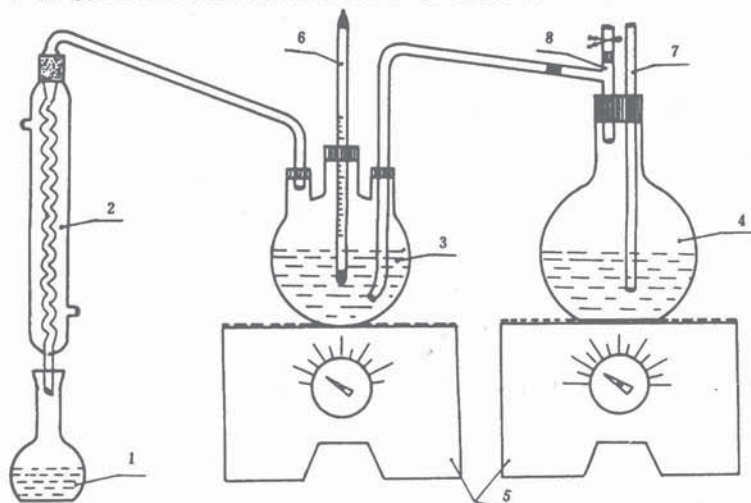
通常的实验室设备及:

4.1 氟离子选择电极。

4.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

4.3 离子活度计、毫伏计或pH计:精确到0.1 mV。

4.4 磁力搅拌器:具备覆盖聚乙烯或者聚四氟乙烯等的搅拌棒。



氟化物水蒸气蒸馏装置

- 1—接收瓶 (200ml容量瓶); 2—蛇形冷凝管; 3—250ml直口三角烧瓶; 4—水蒸气发生瓶; 5—可调电炉; 6—温度计; 7—安全管; 8—三通管 (排气用)

- 4.5 聚乙烯杯：100 ml；150 ml。
4.6 氟化物的水蒸气蒸馏装置：见上图。

5 采样与样品

5.1 试样：实验室样品应该用聚乙烯瓶采集和贮存。如果水样中氟化物含量不高，pH在7以上，也可以用硬质玻璃瓶存放。采样时应先用水样冲洗取样瓶3~4次。

5.2 试份：试样如果成份不太复杂，可直接取出试份。如果含有氟硼酸盐或者污染严重，则应先行蒸馏。

在沸点较高的酸溶液中，氟化物可形成易挥发的氢氟酸和氟硅酸与干扰组分按以下步骤分离：

准确取适量（例如25.00 ml）水样，置于蒸馏瓶中，并在不断摇动下缓慢加入15 ml高氯酸（3.7），按图连接好装置，加热，待蒸馏瓶内溶液温度约130℃时，开始通入蒸汽，并维持温度在 140 ± 5 ℃，控制蒸馏速度约5~6 ml/min，待接收瓶馏出液体积约150 ml时，停止蒸馏，并用水稀释至200 ml，供测定用。

6 步骤

- 6.1 仪器的准备，按测定仪器及电极的使用说明书进行。
6.2 在测定前应使试份达到室温，并使试份和标准溶液的温度相同（温差不得超过 ± 1 ℃）。
6.3 测定

用无分度吸管，吸取适量试份，置于50 ml容量瓶中，用乙酸钠（3.6）或盐酸（3.1）调节至近中性，加入10 ml总离子强度调节缓冲溶液（3.3.2），用水稀释至标线，摇匀，将其注入100 ml聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌棒，插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌时读取电位值 E_x 。在每一次测量之前，都要用水充分冲洗电极，并用滤纸吸干。根据测得的毫伏数，由校准曲线上查找氟化物的含量。

6.4 空白试验

用水代替试份，按6.3的条件和步骤进行空白试验。

6.5 校准

6.5.1 校准曲线法

用无分度吸管分别吸取1.00、3.00、5.00、10.0、20.0 ml氟化物标准溶液（3.5），置于50 ml容量瓶中，加入10 ml总离子强度调节缓冲溶液（3.3.2），用水稀释至标线，摇匀，分别注入100 ml聚乙烯杯中，各放入一只塑料搅拌棒，以浓度由低到高为顺序，分别依次插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌时读取电位值 E 。在每一次测量之前，都要用水冲洗电极，并用滤纸吸干。在半对数坐标纸上绘制 E (mV)- $\log c_{F^-}$ (mg/L)校准曲线，浓度标示在对数分格上，最低浓度标示在横坐标的起点线上。

6.5.2 一次标准加入法

当样品组成复杂或成份不明时，宜采用一次标准加入法，以便减小基体的影响。

先按6.3测定出试份的电位值 E_1 ，然后向试份中加入一定量（与试份中氟含量相近）的氟化物标准溶液（3.4或3.5），在不断搅拌下读取平衡电位值 E_2 。 E_2 与 E_1 的毫伏值以相差30~40 mV为宜。

结果的计算如式（2）：

$$c_x = \frac{c_s \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right)}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \left(\frac{V_x}{V_x + V_s} \right)} \quad \dots \dots \dots (2)$$

如以 $Q(\Delta E)$ 表示 $(\frac{V_s}{V_x + V_s}) / [10^{\Delta E/S} - (\frac{V_x}{V_x + V_s})]$

则得式 (3) :

$$c_x = c_s Q(\Delta E) \dots\dots\dots (3)$$

式中: c_x ——待测试份的浓度, mg/L;

c_s ——加入标准溶液的浓度, mg/L;

V_s ——加入标准溶液的体积, ml;

V_x ——测定时所取试份的体积, ml;

E_1 ——测得试份的电位值, mV;

E_2 ——试份加入标准溶液后测得的电位值, mV;

S ——电极的实测斜率;

ΔE —— $E_2 - E_1$ 。

当固定 V_s 与 V_x 的比值, 可事先将 $Q(\Delta E)$ 用计算器算出, 并制成表供查用, 实际分析时, 按测得的 ΔE 值由表 (见附录第 8 条) 中查出相应的 $Q(\Delta E)$ 。

6.6 电极的存放

电极用后应用水充分冲洗干净, 并用滤纸吸去水分, 放在空气中, 或者放在稀的氟化物标准溶液中, 如果短时间不再使用, 应洗净, 吸去水分, 套上保护电极敏感部位的保护帽, 电极使用前应充分冲洗, 并去掉水分。

7 结果的表示

7.1 计算方法: 氟含量, 以 mg/L 表示。

根据测定所得的电位值, 从校准曲线上, 查得相应的以 mg/L 表示的氟离子含量。

测定结果, 可以用氟离子的 mg/L 表示, 也可以用其他认为方便的方式表示。

如果试份中氟化物含量低, 则应从测定值中扣除空白试验值。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 含氟 $1.0\mu\text{g/ml}$ 、10倍量的铝(III)、200倍的铁(III)及硅(IV)的合成水样, 九次平行测定的相对标准偏差为 0.3%, 加标回收率为 99.4%。

7.2.2 化工厂、玻璃厂、磷肥厂等的十几种工业废水、二十三个实验的分析, 回收率均在 90% ~ 108% 之间。

附录 A

(参考件)

A.1 总离子强度调节缓冲溶液的配方可不局限于3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, 加入柠檬酸钠或CDTA可优先络合浓度5.0mg/L的铝, 钛铁试剂可优先络合10mg/L以下的铝, 并释放出氟离子。当水样成分复杂、偏酸(pH 2左右)或者偏碱性(pH 12左右), 用TISAB III (3.3.3), 可不调节试份的pH值。

A.2 不得用手指触摸电极的膜表面, 为了保护电极, 试份中氟的测定浓度最好不要大于40mg/L。

A.3 插入电极前不要搅拌溶液, 以免在电极表面附着气泡, 影响测定的准确度。

A.4 搅拌速度应适中, 稳定, 不要形成涡流, 测定过程中应连续搅拌。

A.5 如果电极的膜表面被有机物等沾污, 必须先清洗干净后才能使用。清洗可用甲醇、丙酮等有机试剂, 亦可用洗涤剂。例如, 可先将电极浸入温热的稀洗涤剂(1份洗涤剂加3份水), 保持3~5min。必要时, 可再放入另一份稀洗涤剂中, 最后用水冲洗。要在1+1的盐酸中浸30s, 最后用水冲洗干净, 用滤纸吸去水分。

A.6 根据氟化物的络合物稳定常数属于研究对象的干扰离子有: Al³⁺的干扰最严重, Zr⁴⁺、Sc³⁺、Th⁴⁺、Ce⁴⁺等次之, 高浓度的Fe³⁺、Ti⁴⁺、Ca²⁺也干扰。加入适当的络合剂可以消除它们的干扰。

A.7 一次标准加入法所加入标准溶液的浓度应比试份浓度(c_x)高10~100倍, 加入的体积为试份的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$, 以使体系的TISAB浓度变化不大。

A.8 附表为25℃, 体积变化10%时, E_{F} 与 A_{F} 的对应值。

A.9 水蒸汽蒸馏比直接蒸馏安全。当水样中含有有机质, 应用硫酸代替高氯酸, 以防发生爆炸。

A.10 对化学污泥、制酸污泥、钢铁厂等工业废渣的水浸提液的分析, 加标回收率均在90%~110%之间。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人王素芳。

本标准由中国环境监测总站负责解释。