

DOI: 10.3969/j.issn.1004-4701.2016.01.09

氟离子选择性电极法测定水中氟化物的准确性及影响因素分析

王 1, 李 2, 张 2

(1.江西省宜春水文局,江西 宜春 336000;2.江西省赣州市水文局,江西 赣州 341000)

摘要: 为探究氟离子选择性电极法测定水中氟化物的准确性及影响因素,选取了不同浓度的氟化物标准溶液,在不同pH、温度、搅拌速度、测定顺序等条件下进行测定,结果表明,氟离子选择性电极法测定水中氟化物的准确性受pH、温度、搅拌速度、测定顺序等因素影响,在pH=7.0、温度=23.7℃、搅拌速度=10 min、测定顺序=低到高时,测定结果最准确。

关键词: 氟离子选择性电极;水中氟化物;准确性;影响因素

中图分类号: O661 文献标识码: A 文章编号: 1004-4701(2016)01-0041-03

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、氟试剂比色法等,由于电极法设备简单、灵敏度高、操作简便、选择性好,适用范围宽,不受水样浑浊和颜色影响而被广泛采用。

氟离子选择电极法在使用时主要受pH、温度、搅拌速度、测定顺序等测定条件的影响^[1]。在实验过程中电极在不同浓度的氟溶液中响应时间不同,电极插入样品中电位值在快速变化后会暂时稳定在一个值,本文称此电位值为“伪电位值”,一定时间后,电位会再次跳动,此时的电位值才为最终电位值,本文称此电位为电极最终稳定值。

由于试验操作中容易忽视电极最终的反应时间,进而影响测定结果的准确度。为此,本文就氟电极的响应时间和最后一位电极的稳定时间进行讨论。

1 试验原理

根据离子选择电极法的原理,当氟电极与含氟的溶液接触时,电池的电动势(E)随溶液中氟离子活度的变化而改变(遵守能斯特方程)。当溶液的总离子强度为定值且足够时,服从关系式: $E=E_0-\frac{2.303RT}{F}\log C_{F^-}$ 。

2 试验方法

测试样品中各加入总离子强度缓冲液(TISAB)10 ml,

保持样品的总离子强度,并络合干扰离子,保持样品适当的pH^[2]。室温控制在24.0℃,测试样品温度为23.7℃,在相同的搅拌速度下,水温在10 min中内变化幅度小于1℃。测定顺序浓度由低到高。消除高浓度对低浓度样品的干扰。电极稳定时间以电极插入开始计算,截止时间为终止电位出现时间,最终稳定电位确定依据为稳定后1 min以上电位不再改变。

3 试验结果与讨论

3.1 仪器

仪器为PHS-3E型离子计(上海仪电科学仪器股份有限公司)、PF-1-01氟离子电极、232参比电极、PHSJ-4F精密酸度计(比对试验)、78-1型磁力搅拌器、聚乙烯或聚四氟乙烯包裹的搅拌子。

3.2 测试样品浓度的选取与制备

3.2.1 样品浓度的选择

在GB 3838-2002地表水环境质量标准中规定Ⅰ类、Ⅱ类、Ⅲ类水中氟化物(F^-)浓度小于1.0 mg/l,Ⅳ类和Ⅴ类水中氟化物(F^-)浓度小于1.5 mg/l、2.0 mg/l。为此,文中选择浓度上限为2.0 mg/l。

离子选择电极法理论最低检出限为0.05 mg/l,由于仪器灵敏度和实验条件限制,当检测样浓度低于0.1 mg/L时,毫伏值与之间的能斯特响应较低^[3],使得低氟含量样品的测定偏差较大。为此,文中选择测定浓度下限为

0.1 mg/L。

3.2.2 测试样品的制备

制备 10.0 mg/L 氟标准使用溶液,分别取氟标准使用溶液 0.5 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL 10.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 总离子强度缓冲液,用水稀释至标线,摇匀。按此方法配制的氟化物标准溶液氟化物浓度分别为 $C_1=0.1\text{ mg/L}$, $C_2=0.2\text{ mg/L}$, $C_3=0.6\text{ mg/L}$, $C_4=1.0\text{ mg/L}$, $C_5=1.4\text{ mg/L}$, $C_6=2.0\text{ mg/L}$ 。

3.3 试验过程

(1)浓度与电极响应时间测定:将上述样品按低浓度到高浓度依次移入 100 ml 聚乙烯杯中,放入一搅拌子,插入电极测定电位值。结果见表 1。

(2)准确度的验证:对水利部水环境监测评价研究中心氟化物编号分别为 150 449 和 150 321,真值为 $0.350\text{ mg/L}\pm0.017$ 和 $0.664\text{ mg/L}\pm0.034$ 的两个样品进行测定,结果见表 2 和图 1。

(3)仪器比对分析:为进一步验证实验结果的准确性,选择不同实验室(宜春水资源监测中心、赣州水资源监测中心)、精密度更高的仪器(PHSJ-4F 型离子计)进行比对实验结果,测定结果如表 3。

3.4 结果分析

表 1 中,电极首次稳定时间与浓度的 Pearson 相关性为-0.773,相关性不显著。电极最终稳定时间与浓度的 Pearson 相关性为-0.852,时间差与浓度的 Pearson 相

表 1 浓度与电极响应时间(PHS-3E 型离子计)

浓度/(mg/l)	取样体积/ml	电极首次稳定时间/(min)	“伪电位值”/mV	电极最终稳定时间/(min)	电极最终稳定值/mV	时间差/s
0.1	0.5	2.04	296	2.40	295	0.36
0.2	1.0	1.77	281	2.10	280	0.33
0.6	3.0	0.94	253	1.24	252	0.30
1.0	5.0	0.97	240	1.20	239	0.23
1.4	7.0	1.00	231	1.10	230	0.10
2.0	10.0	0.93	222	1.00	221	0.07

关性为-0.975,两者与浓度的相关性显著。

3.5 准确度验证

根据上述监测结果绘制 $E(\text{mV})-\log C_{F^-}(\text{mg/L})$ 标准曲线图,回归方程为 $y = -57.376\ 70\ x + 238.74103$, $R^2 = 0.999\ 23$ (见图 1),对水利部水环境监测评价研究中心氟化物编号分别为 150 449 和 150 321,真值为

$0.350\text{ mg/L}\pm0.017$ 和 $0.664\text{ mg/L}\pm0.034$ 的两个样品进行测定,测定结果见表 2。

从表 2 中的测定结果可以看出,根据“伪电位值”和最终稳定电位值计算的结果都在标准范围内,根据最终稳定电位计算的结果与真值相比偏差较小,说明根据电极最终稳定时间测定的结果准确度更高。

3.6 仪器比对分析

为进一步验证实验结果的准确性,选择精密度更高的仪器(PHSJ-4F 型离子计)进行比对实验,测定结果如表 3。

表 3 中,电极最终稳定时间与浓度的 Pearson 相关性为-0.860,时间差与浓度的 Pearson 相关性为-0.891。进一步验证了这两个参数与时间存在显著相关性。

4 结论

根据表 2、表 3、分析结果看出:

(1)浓度与最终稳定时间、时间差相关性显著,浓度与首次稳定时间相关性不显著;

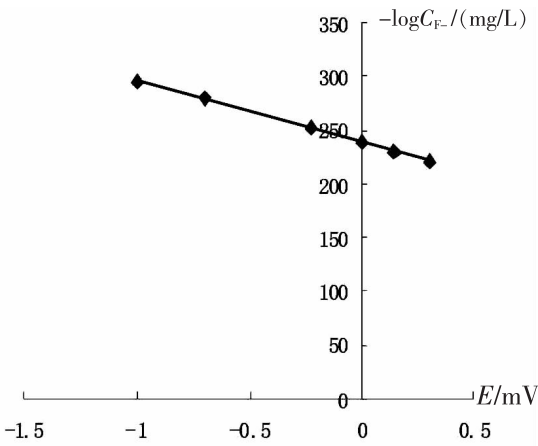


图 1 标准曲线图

表 2 标准物质测定结果

标准物质	“伪电位值” /mV	“伪电位值”浓 度/(mg/L)	浓度偏差 /%	电极最终稳定 数/mV	最终稳定浓度 /(mg/L)	浓度偏差 /%	真值/(mg/L)
150449	267	0.643	3.16	266	0.67	0.90	0.664±0.034
150321	283	0.339	3.14	282	0.352	0.57	0.350±0.017

表 3 浓度与电极响应时间(PHSJ-4F 型离子计)

浓度	取样体积 /ml	首次稳定时间 /min	“伪电位值” /mV	最终稳定时间 /min	最终稳定值 /mV	时间差 /min
0.1	0.5	6.2	328.5	7.02	328.4	0.82
0.2	1.0	3.65	311.8	4.2	311.7	0.55
0.6	3.0	1.97	281.1	2.35	281	0.38
1.0	5.0	1.45	270.3	1.55	270.4	0.10
1.4	7.0	0.95	261.3	1.03	261.4	0.08
2.0	10.0	0.53	252.9	0.58	252.8	0.05

(2)相关系数为负值,说明浓度越高响应时间越短;

(3)“伪电位值”出现后时间差也随浓度的增高成负相关性。“伪电位值”在低浓度保持较长时间,这也是低浓度氟化物测定易出现偏差的原因;

(4)实验结果也进一步验证:氟电极平衡时间以 3~5min 为最佳。

(5)根据“伪电位值”和最终稳定电位值计算的标准物质结果都在范围内,但根据最终稳定电位计算的结果与真值相比偏差较小。

(6) 实验室间比对试验进一步验证了试验结果的

准确性。

根据分析结果,在日常测定样品时,氟电极要保证足够的反应时间,进而增加实验结果的准确性。

参考文献:

- [1] 离子选择电极法测定氟化物的关键因素分析 [J]. 基础与前沿研究, 2012,20:46.
- [2] 国家环保总局等编.水和废水的监测分析方法(第四版 增补本)[M].北京:中国环境科学出版社,2002,8.
- [3] 张志瑜,翟城,等.氟电极毫伏值数据转换方法研究[J].实验室研究与探索,2008,27(10):19~21.

编辑:张绍付

Analysis of response times in fluoride ion selective electrode

WANG Hui ¹, ZHOU Shaomei ²

1. Yichun Hydrology Bureau of Jiangxi Province, Yichun 336000, China; 2. Ganzhou Municipal Hydrology Bureau of Jiangxi Province, Ganzhou 341000, China

Abstract: The fluoride ion selective electrode method is widely used in the determination of fluorine ions in water column. Electrode potential has selective response to a certain ion in the solution, which could use to measure the ionic activity by the fluorine ion selective electrode method, subsequently calculate the concentration of the ion. In the present study, response times of fluorine electrode were analyzed in standard fluorine solution of different concentration. Results showed that the response times were shorter in higher concentration of fluorine solution. There was negative correlation of fluorine concentrations with the time lags of pseudo potential value and eventually potential value.

Key words: Fluorine ion selective electrode method; Response time; Concentration

• > ° £ " ‡