



中华人民共和国国家标准

GB/T 22104—2008

土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法

Soil quality—Analysis of fluoride—Ion selective electrometry

2008-06-27 发布

2008-10-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：农业部环境保护科研监测所、广西壮族自治区农业环境监测管理站。

本标准主要起草人：刘凤枝、徐亚平、战新华、蔡彦明、刘岩、刘铭。

土壤质量 氯化物的测定 离子选择电极法

1 范围

本标准规定了测定土壤中氯化物的离子选择电极法。

本标准适用于离子选择电极法测定土壤中氯化物的含量。

本标准方法的检出限为 $2.5 \mu\text{g}$ 。

2 原理

当氟电极与试验溶液接触时,所产生的电极电位与溶液中氟离子活度的关系服从能斯特(Nernst)方程:

式中:

E ——测得的电极电位;

E_0 ——参比电极的电位(固定值);

S ——氟电极的斜率;

c_{F^-} ——溶液中氟离子的浓度。

当控制试验溶液的总离子强度为定值时,电极电位就随试液中氟离子浓度的变化而变化, E 与 $\log c_{\text{F}^-}$ 呈线性关系。为此通常加入总离子强度缓冲溶液,以消除或减少不同浓度的离子间引力大小的差异,使其活度系数为1,用浓度代替活度。

样品用氢氧化钠在高温熔融后,用水浸取,并加入适量盐酸,使有干扰作用的阳离子变为不溶的氢氧化物,经澄清除去后调节溶液的 pH 至 6.0~7.0,在总离子强度缓冲溶液存在的条件下,直接用氟电极法测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外,均为分析纯试剂,所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

3.1 (1+1)盐酸溶液。

3.2 氢氧化钠(固体):粒片状。

3.3 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 0.80 g 氢氧化钠,溶于水后,用水稀释至 100 mL。

3.4 0.04% 溴甲酚紫指示剂:称取 0.10 g 溴甲酚紫,溶于 9.25 mL 氢氧化钠溶液(3.3)中,用水稀释至 250 mL。

3.5 总离子强度缓冲溶液(TISAB)

3.5.1 1 mol/L 柠檬酸钠(TISAB I):称取 294 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于 1 000 mL 烧杯中,加入约 900 mL 水溶解,用盐酸溶液(3.1)调节 pH 至 6.0~7.0,转入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.5.2 1 mol/L 六次甲基四胺—1 mol/L 硝酸钾—0.15 mol/L 钛铁试剂(TISAB II):称取 140.2 g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 、101.1 g 硝酸钾(KNO_3)和 49.8 g 钛铁试剂($\text{C}_5\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),加水溶解,调节 pH 至 6.0~7.0,转入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.6 氟标准储备溶液:准确称取基准氟化钠(NaF , $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h) 0.2210 g ,加水溶解后,转入 $1\ 000\text{ mL}$ 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,此溶液每毫升含氟 $100\text{ }\mu\text{g}$ 。

3.7 氟标准使用溶液:用无分度吸管吸取氟标准储备溶液(3.6) 10.00 mL ,放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液每毫升含氟 $10.0\text{ }\mu\text{g}$ 。

4 仪器

- 4.1 氟离子选择电极及饱和甘汞电极。
- 4.2 离子活度计或 pH 计(精度 $\pm 0.1\text{ mV}$)。
- 4.3 磁力搅拌器及包有聚乙烯的搅拌子。
- 4.4 聚乙烯烧杯: 100 mL 。
- 4.5 容量瓶: 50 mL 、 100 mL 、 $1\ 000\text{ mL}$ 。
- 4.6 镍坩埚: 50 mL 。
- 4.7 高温电炉:温度可调($0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

5 样品

将采集的土壤样品(约 500 g),摊在聚乙烯薄膜或清洁的纸上,放在通风避光的室内自然风干。风干后用木棒压碎,去除石子和动植物残体等异物,过 2 mm 尼龙筛,过筛样品全部置于聚乙烯薄膜上,充分混匀,用四分法缩分为约 100 g 。用玛瑙研钵研磨土样至全部通过 0.149 mm 尼龙筛,混匀后备用。

6 分析步骤

6.1 试液的制备

准确称取过 0.149 mm 筛的土样 0.2 g (准确至 0.0002 g)于 50 mL 镍坩埚中,加入 2 g 氢氧化钠(3.2),放入高温电炉中加热,由低温逐渐缓缓加热升至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,继续保温 20 min 。取出冷却,用约 50 mL 煮沸的热水分几次浸取,直至熔块完全溶解,全部转入 100 mL 容量瓶中,再缓缓加入 5 mL 盐酸(3.1),不停摇动。冷却后加水至标线,摇匀。放置澄清,待测。

6.2 测定

6.2.1 准确吸取样品溶液的上清液 10.0 mL ,放入 50 mL 容量瓶中,加 1 滴~2 滴溴甲酚紫指示剂(3.4),边摇边逐滴加入盐酸(3.1),直至溶液由蓝紫色刚变为黄色为止。加入 15.0 mL 总离子强度缓冲溶液(3.5),用水稀释至标线,摇匀。

6.2.2 将试液倒入聚乙烯烧杯中,放入搅拌子,置于磁力搅拌器上,插入氟离子选择电极和饱和甘汞电极,测量试液的电位,在搅拌状态下,平衡 3 min ,读取电极点位值(mV)。每次测量之前,都要用水充分冲洗电极,并用滤纸吸去水分。根据测量毫伏数计算出相应的氟化物含量。

6.3 空白试验

不加样品按 6.1 制备全程序试剂空白溶液,并按步骤 6.2 进行测定。每批样品制备两个空白溶液。

6.4 标准曲线的绘制

准确吸取氟标准使用溶液(3.7) 0.00 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 5.00 、 10.0 、 20.0 mL ,分别于 50 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 试剂空白溶液,以下按 6.2 所述步骤,从空白溶液开始由低浓度到高浓度顺序依次进行测定。以毫伏数(mV)和氟含量(μg)绘制对数标准曲线。

7 结果表示

土壤中氟含量 $c(\text{mg/kg})$ 按式(1)计算:

$$c = \frac{m - m_0}{w} \times \frac{V_s}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——样品氟的含量,单位为微克(μg);

m_0 ——空白氟的含量,单位为微克(μg);

w ——称取试样质量,单位为克(g);

$V_{\text{总}}$ ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

V ——测定时吸取试样溶液体积,单位为毫升(mL)。

8 精密度和准确度

按照本标准测定土壤中氟化物,其相对误差的绝对值不得超过10%。在重复条件下,获得的两次独立测定结果的相对偏差不得超过10%。

9 注释

9.1 电极法测定的是游离氟离子,能与氟离子形成稳定络合物的高价阳离子及氢离子干扰测定。根据络合物的稳定常数及实验研究证明, Al^{3+} 的干扰最严重, Zr^{4+} 、 Sc^{3+} 、 Th^{4+} 、 Ce^{4+} 等次之, Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等也有干扰。其他阳离子和阴离子均不干扰。

9.2 在碱性溶液中,当 OH^- 的浓度大于 F^- 浓度的1/10时也有干扰。

9.3 加入总离子强度缓冲溶液可消除干扰,使试液的pH保持在6.0~7.0时,氟电极就能在理想的范围内进行测定。
