

地下水氟含量测定及测定影响因素研究

Determination of Fluoride Content in Ground Water and Studying on the Affective Factors of the Determination

孙 义,曾玉香

SUN Yi, ZENG Yu-xiang

(天津渤海职业技术学院,天津 300402)

(Tianjin Bohai Vocational & Technological College, Tianjin, 300402, China)

摘要:采用电位法测定天津市北辰区西堤头镇地下水氟含量并研究影响测定的条件。取原始水样 10.00 ml,测得地下水含氟量为 4.37 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。测定结果的线性回归方程为 $E = -64.711\lg c(F^-) + 355.94, r = 0.9997$,回收率为 97%~101.3%。测定离子含量较低时,离子强度对测定结果影响不大,但是 pH 值对测定结果影响较大,当控制 pH 值为 5 时,测定结果准确。

关键词:氟 标准曲线法 离子强度 pH 值

中图分类号:O656 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2013)02-0162-03

Abstract: The fluoride content of ground water in Siditou Town of Beichen District of Tianjin was determined with potentiometric method, of which the affective factors were analyzed. The liner regression equation was $E = -64.711\lg c(F^-) + 355.94, r = 0.9997$ and the recovery was 97%~101.3%, indicating that the method was accurate. The influence of the ionic strength on the determination was limited when the fluoride content was low, however the solvent pH had a big effect on determination. The result was accurate when the pH value of the solvent was 5.

Key words: fluoride, calibration, ionic strength, pH value

氟是人体内重要的微量元素之一,氟化物与人体生命活动及牙齿、骨骼组织代谢密切相关。氟是牙齿及骨骼不可缺少的成分。人体中的氟主要从外界环境如水、食物、空气中摄入^[1],呼吸高氟含量的空气和饮用高氟含量的水将导致氟在体内沉淀,造成氟中毒。我国《生活饮用水卫生标准(GB5749-85)》规定饮用水的含氟量为 1.0 mg/L。文献[2]介绍饮用水的含氟量在 0.5~1.0 mg/L 为宜,饮用水中的含氟量不宜超过 1.5 mg/L。天津市北辰区西堤头镇地下水氟含量较高,当地居民长期饮用地下水对身体健康会产生一定的影响,用地下水浇灌农作物,会使农作物的含氟量增高。本文实际测定天津市北辰区西堤头镇地下水中氟含量,希望对当地用水情况提供数据参考。目前测定氟的方法主要有电位法^[3~5]、离子色谱法^[6]、流动注射法^[7,8]和高效液相色谱法^[9]。由于电位分析法灵敏度、选择性和准确度都很高,而且仪器设备都很简单,所以本文采用电位法以氟离子选择

性电极为指示电极,以饱和甘汞电极为参比电极,以标准曲线法为定量方法测定天津市北辰区西堤头镇地下水氟含量,研究溶液中离子强度和 pH 值对测定结果的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器有:离子计(雷磁),氟离子选择电极(雷磁),饱和甘汞电极,磁力搅拌器,容量瓶(100 ml),吸量管(10 ml)。

100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NaF 标准溶液是称取 0.2211 g 经 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 后于干燥器中冷却的 NaF,溶于去离子水中,移入 1000 ml 容量瓶中,稀释到刻度,摇匀制得,贮于聚乙烯塑料瓶中。10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NaF 标准溶液是使用时,取 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ NaF 标准溶液的试剂稀释得到。总离子强度调节缓冲剂(TISAB)是于 1000 ml 烧杯中,加入 500 ml 去离子水和 60 ml 冰醋酸,58 g NaCl,12 g 二水柠檬酸钠,搅拌至溶解,将烧杯放在冷水浴中,缓缓加入 6 mol \cdot L⁻¹ NaOH 溶液,直到 pH 值约等于 5,冷却至室温,转入 1000 ml 容量瓶中,定容、摇匀制得。1 mol/L NaCl 溶液是取 5.8

收稿日期:2013-02-16

收稿日期:2013-03-26

作者简介:孙 义(1972-),女,副教授,主要从事分析检测研究。

gNaCl 溶于 100 ml 水中制得。pH 值缓冲溶液是于 1000 ml 烧杯中,加入 500 ml 去离子水和 60 ml 冰醋酸,搅拌至溶解,将烧杯放在冷水浴中,缓缓加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,直到 pH 值约等 5,冷至室温即得。

1.2 实验方法

电极准备是将氟离子选择性电极使用前在 0.001 mol/L 的 NaF 溶液中浸泡 $1 \sim 2 \text{ h}$,进行活化,再用去离子水清洗到空白电位(氟离子在水中的电位,约 300 mV);使用前注意电极晶片上不能附有气泡。标准曲线法测定是准确吸取 $10 \mu\text{g/ml}$ 的氟标准溶液 2.00 ml 、 3.00 ml 、 4.00 ml 、 5.00 ml 、 6.00 ml 、 8.00 ml 、 10.00 ml 分别放入 100 ml 的容量瓶中,各加入 10 ml 的 TISAB 溶液,用去离子水稀释到刻度,摇匀,然后由低浓度到高浓度依次转入烧杯中,插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极,电磁搅拌 2 min ,静置 1 min 读取平衡电位值。样品测定是准确吸取地下水水样 10.00 ml ,放入 100 ml 的容量瓶中,加入 10 ml 的 TISAB 溶液,用去离子水稀释到刻度,摇匀,然后用与标准曲线法相同的方法测定水样的电位。

2 结果与分析

2.1 测定结果

根据图 1 标准曲线法测定结果可得线性回归方程为 $E = -64.711 \lg c(F^-) + 355.94$, $r = 0.9997$,线性较好。按照样品测定方法测定样品的电位为 250 mV 。在图 1 曲线上查得 $-\lg c(F^-) = -1.64$,得 $c(F^-) = 43.7 \mu\text{g/ml}$,测定时取原始水样为 10.00 ml ,即可得:地下水含氟量为 $4.37 \mu\text{g/ml}$,含氟量高。

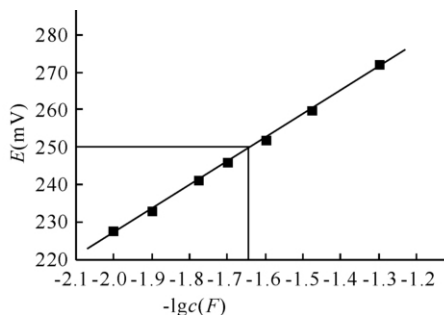


图 1 F^- 标准曲线

Fig. 1 The calibration curve of F^-

2.2 离子强度影响

准确吸取 $10 \mu\text{g/ml}$ 的氟标准溶液 10.00 ml 12 个放入 100 ml 的容量瓶中,分别加入 0.00 ml 、 1.00 ml 、 2.00 ml 、 4.00 ml 、 6.00 ml 、 8.00 ml 、 10.00 ml 、

12.00 ml 、 14.00 ml 、 16.00 ml 、 18.00 ml 、 20.00 ml 1 mol/L NaCl 溶液,各加入 10 ml 的 pH 值缓冲溶液,用去离子水稀释到刻度,摇匀,然后依次转入烧杯中,插入氟电极和参比电极,电磁搅拌 2 min ,静置 1 min 读取平衡电位值(图 2)。从图 2 可以看出离子强度影响不大。这是因为待测离子的浓度很低,其活度系数约为 1,所以测得电位值变化不大。从图 2 也可以看出当加入 $6 \sim 14 \text{ ml}$ 1 mol/L NaCl 时溶液的电位值基本稳定,因此选择加入 10 ml 1 mol/L NaCl 作为离子强度调节剂。

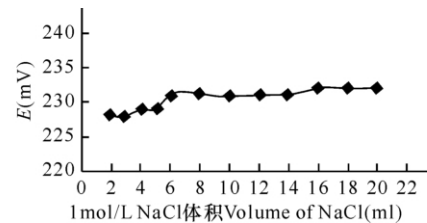


图 2 E 与 1 mol/L NaCl 溶液加入体积关系曲线

Fig. 2 The relationship between E and volume of NaCl

2.3 溶液 pH 值影响

准确吸取 $10 \mu\text{g/ml}$ 的氟标准溶液 10.00 ml 14 个放入 100 ml 的容量瓶中,各加入 10 ml 的 1 mol/L NaCl 溶液,分别调节 pH 值为 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 、 11 、 12 、 13 、 14 ,用去离子水稀释到刻度,摇匀,然后依次转入烧杯中,插入氟电极和参比电极,电磁搅拌 2 min ,静置 1 min 读取平衡电位值(图 3)。由图 3 可知,pH 值为 $3 \sim 6$ 时,电位值基本稳定,pH 值对测定影响很小。这是因为在较高酸度时由于形成 HF 或 HF_2^- 而降低氟离子活度,在碱性溶液中,由于 OH^- 发生干扰而使电极响应的表观 F^- 浓度增大,因此,溶液的酸度对测定有影响,应控制一定的酸度。本次实验测定时调节溶液 pH 值为 5 。

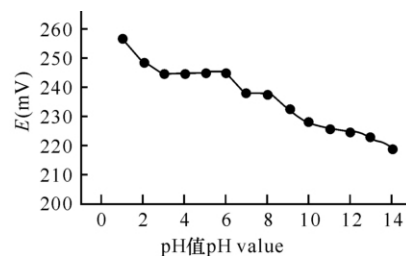


图 3 E 与 pH 值关系曲线

Fig. 3 The relationship between E and pH value

2.4 回收率

按实验方法进行加标回收实验的结果如表 1 所示。从表 1 可得采用标准曲线法测定氟含量回收率为 $97\% \sim 101.3\%$,方法的准确度高。

表 1 回收率

Table1 The recovery

试液号 No.	本底值 Background value(μg)	加入值 Dosage value(μg)	E (mV)	测得值 Messured value(μg)	回收率 Recovery (%)
1	43.7	10	244	53.7	100.0
2	43.7	20	240	63.1	97.0
3	43.7	30	236	74.1	101.3

3 结论

本文采用电位法测定天津市北辰区西堤头镇地下水中的氟含量结果表明,测定方法准确度高。测定条件的研究表明:测定离子含量较低时,离子强度影响不大;pH 值对测定影响较大,当控制 pH 值为 5 时,测定结果准确。通过本方法测定天津市北辰区西堤头镇地下水氟含量为 4.37mg/L,天津市北辰区西堤头镇地下水中氟含量较高,建议当地有关部门在饮用地下水和使用地下水浇灌时进行除氟处理。

参考文献:

[1] 杨克敌,张天宝,王爱国,等. 微量元素与健康[M]. 北京:科学出版社,2003:242.

[2] 王中民. 关于自来水加氟的问题[J]. 西南给排水,2000(4):5-6.

[3] 马瑾,周永章,窦磊,等. 广东韩江三角洲南部农作物氟的累积特征[J]. 农业环境科学学报,2008,27(2):493-496.

[4] 凌育赵. 氟电极选择性系数及自来水中氟的测定[J]. 韶关学院学报:自然科学版,2004,25(6):78-80.

[5] 何璐君. 贵阳市蔬菜中氟含量的测定[J]. 贵州农业科学,2009,37(10):240-241.

[6] 陈小丽,沈珑珑,朱建晖. 离子色谱法测定牙膏中的氟化物[J]. 中国卫生检验杂志,2001,11(1):56.

[7] 宋元林. 流动注射光度法测定矿井水中微量氟化物[J]. 分析化学研究简报,2002,30(6):706-708.

[8] Themelis D G, Paraskevas D Tzanavaras, Harisis D Tzanavaras. Simple, Rapid reagent-injection spectrophotometric determination of fluorides in pharmaceutical formulations[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2001, 25: 971-976.

[9] 路国慧,沈亚婷,何俊,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄河河口段水中全氟化合物的初步研究[J]. 岩矿测试,2012,31(1):147-153.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 161 页 Continue from page 161)

[4] Liu J, Tang Y, Wu K, et al. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol [J]. Carbohydrate Research, 2012, 350: 20-24.

[5] Yan H, Yang Y, Tong D, et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over $\text{SO}_2^-/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_2^-/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ solid acid catalysts [J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 1558-1563.

[6] 王军,张春鹏. 微波辅助蔗糖制备 5-羟甲基糠醛[J]. 精细石油化工, 2008(5): 19-22.

[7] Benvenuti F, Carlini C, Patrono P, et al. Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 193(1-2): 147-153.

[8] Su Y, Brown H M, Huang X, et al. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 361(1-2): 117-122.

[9] Seri K, Inoue Y, Ishida H. Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents [J]. Chemistry Letters, 2000, 29: 22-23.

[10] Carlini C, Patrono P, Calletti A M R, et al. Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde [J]. Applied Catalysis A: General, 2004(275): 111-118.

[11] Zhang Z, Zhao Z. Production of 5-hydroxymethylfur-

fural from glucose catalyzed by hydroxyapatite supported chromium chloride [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(4): 3970-3972.

[12] Yuan Z, Xu C, Cheng S, et al. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethyl furfural using inexpensive co-catalysts and solvents [J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(13): 2019-2023.

[13] 林鹿,陈天明. 阳离子交换树脂和 Al_2O_3 催化葡萄糖制取 5-羟甲基糠醛[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2010(11): 69-73.

[14] 陈平. $\text{H}\beta$ 沸石催化环己醇脱水制备环己烯[J]. 化学试剂, 2004, 26(5): 299-301.

[15] 成源海,胡耀池,李慧,等. 稀土改性 HZSM-5 催化乙醇脱水制乙烯[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2009, 31(4): 32-35.

[16] 李秉正,黎演明,吴学众. 乙醇中铜盐催化果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛的研究[J]. 广西科学, 2011, 18(2): 158-160, 168.

[17] Moreau C, Durand R, Pourcheron C, et al. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and precursors over H-form zeolites [J]. Industrial Crops and Products, 1994, 3(1-2): 85-90.

[18] Rasrendra C B, Soetedjo J N M, Makertihartha I G B N, et al. The catalytic conversion of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO using metal salts [J]. Topics in Catalysis, 2012, 55(7): 543-549.

(责任编辑:邓大玉)