

离子色谱法测定环境空气中可溶性氟化物含量*

Determination of the Soluble Fluoride Content in Air by Ion Chromatography

龙智翔, 谢涛, 周琳, 黄洪鹏

LONG Zhi-xiang, XIE Tao, ZHOU Lin, HUANG Hong-peng

(广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022)

(Guangxi Research Center of Analysis and Testing, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:通过离子色谱法测定环境空气中氟化物的含量,建立一套环境中可溶性氟化物含量的检测方法。该方法检出限为 $0.083\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$,线性相关系数 $r=0.9999$,精密度的 RSD 为 1.864% ,平均回收率为 97.5% 。与同类检测方法相比,该方法具有灵敏度高,选择性好,操作简单,节省时间等特点,可以为环境中氟化物的监测提供参考。

关键词:离子色谱法 氟化物 空气 监测

中图分类号:O657.7+5 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2010)03-0273-04

Abstract: Ion chromatography is used to determinate the soluble fluoride content in air. The effects of the pickling liquid, wash liquid and ultrasonic cleaning time on the result are discussed. The detected limit of this method is $0.083\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Linear correlation coefficient is 0.9998. RSD is 1.86%. The average recovery is 97.5%. The advantages of this method are high sensitivity, high selectivity, simple operation, saving time, etc. This method can provide a reference for determination of fluoride in ambient air samples.

Key words: ion chromatography, fluoride, air, monitor

离子色谱法已经成为在无机和有机阴、阳离子分析中起重要作用的分析技术^[1,2],目前经常用于检测 F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , 甲酸, 乙酸, 草酸等及 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 等常见离子^[3]。近年来,离子色谱作为官方标准方法的数目迅速增加。

氟是人体必须的微量元素之一。在相当长的一段时间里,它是口腔医学界用来预防龋齿(即“虫牙”)的“救星”。但是,氟过量可能引起慢性或急性中毒^[4,5]。氟也是煤炭中的有害性微量元素之一,在燃烧时煤中的氟以 HF 及少量气态的 SiF_4 、 CF_4 、 H_2SiF_6 , 气雾或生态的 NaF 、 NaAlF_4 + AlF_3 以及它们与水汽结合生成的气溶胶或氟氢酸等排入大气中,这些含氟物易于被人体和粮食、蔬菜、水等吸收

和粘附。目前氟中毒只能预防而无法治愈,因此应积极检测各火电厂周边环境的氟含量。目前氟化物的分析方法主要有离子选择电极法、分光光度法、硝酸钍滴定法等。但是受检测技术的限制,各种检测手段均存在不同程度的缺陷^[6]。鉴于此,本文应用离子色谱法建立一套环境中可溶性氟化物含量的简单快速的检测方法,为环境中氟化物的监测提供一种新的分析方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

使用仪器为 DIONEX ICS1500 型离子色谱仪,配 RFC30 淋洗液自动发生器,IONPA AG11 阴离子保护柱(50mm×4mm),IONPA AS11 阴离子分析柱(250mm×4mm),ASRS-ULTRA II 型阴离子抑制器(4mm);TH-150 系列智能中流量总悬浮微粒采样器;美国 PALL 超纯水系统;KQ-500DB 型数控超声波清洗器。

收稿日期:2010-06-20

作者简介:龙智翔(1978-),男,工程师,主要从事仪器分析工作。

* 广西区属公益性科研院所基本科研业务专项(2008AC204)资助。

F⁻标准溶液(GSB 04-1771-2004)的配置参数为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, HCl、HNO₃、H₂SO₄、K₂HPO₄·3H₂O、无水碳酸钠、醋酸钾、甲酸钠、碳酸氢钠、NaOH 均为分析纯。膜为 $\phi 90\text{mm}$ 玻璃纤维滤膜。

仪器分析条件:淋洗液流速为 $1.0\text{ml}/\text{min}$, 抑制器抑制电流为 80mA , 进样体积为 $25\mu\text{l}$, 运行时间为 7min , 淋洗液为 KOH($20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 测定方法为标准曲线法, 采用峰面积读数方法。

1.2 实验方法

1.2.1 滤膜的制备

将滤膜放入浸渍液中完全浸湿后, 沥干(每次用少量浸渍液, 浸渍 4~5 张后, 换新的浸渍液), 摊放在大只玻璃表面皿上(干净, 无氧); 于 50C 下烘干, 装入塑料袋中, 密封好放入干燥器中备用(干燥器中不加干燥剂)。按此法分别制备 K₂HPO₄、HCOONa、CH₃COOK、碳酸钠、氢氧化钠 5 种不同的浸渍液的滤膜。

1.2.2 采样及其处理

选用 $100\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量, 采样时间设为 24h , 在同一点位使用数台仪器同时采样, 采集平行样。将采集结束后的滤膜样品小心从采样夹中取出, 对折, 放入聚乙烯塑料袋中, 现场密封, 编号, 同时做好相关记录。将样品膜剪成小碎块(约 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$), 放入 50ml 聚乙烯塑料杯中, 加入提取溶液 25.0ml , 先搅拌后, 使用超声波清洗器中提取。加入 NaOH 溶液, 搅拌, 过滤。调节至适合的 pH 值, 定容至 100ml 。混匀即可进样到仪器测定。

1.2.3 标准曲线的绘制

取 $1000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟标准溶液 1ml , 稀释至 10ml , 配制成 $100\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的贮备标准溶液。取贮备标准溶液配制成系列标准溶液: $0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $1.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $3.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $5.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $10.0\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将此系列标准溶液依次注入离子色谱仪中, 以测得的氟离子的峰面积(表 1)对浓度作出工作曲线(图 1)。线性回归方程为: $y = 0.4702x - 0.0299$, $r = 0.9999$; 氟离子浓度在 $0\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的范围内线性良好。

表 1 标准溶液系列的峰面积

标准溶液浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	标准溶液浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	峰面积 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)
0	0	3.0	1.5865
0.5	0.2168	4.0	2.6644
1.0	0.4700	10.0	5.1464

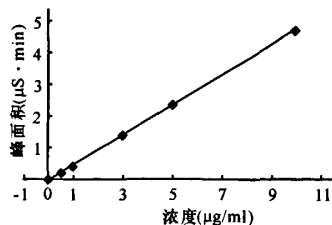


图 1 标准曲线

2 结果与分析

2.1 仪器分析条件的选择

仪器条件即色谱条件, 实验只对测定结果有较大影响的淋洗液流速和淋洗液 KOH 的浓度这两个因素进行研究, 并找出较优的数值。

2.1.1 淋洗液流速对 F⁻测定结果的影响

淋洗液流速和保留时间之间存在一种反比的关系, 但是流速的增加受分离柱最大操作压力的限制。

图 2 结果表明, 淋洗液流速在 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, F⁻峰和 Cl⁻峰得到较好的分离, 而不受 Cl⁻峰的干扰。此时 F⁻峰的保留时间为 2.77min , Cl⁻峰的保留时间为 3.29min 。

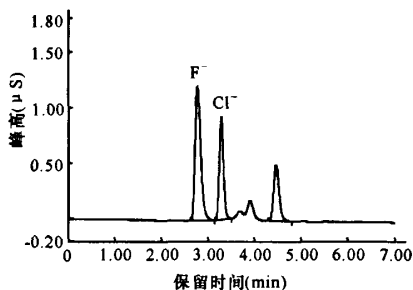


图 2 色谱峰分离

2.1.2 淋洗液 KOH 的浓度对 F⁻测定结果的影响

改变淋洗液 KOH 的浓度, 分别设置为 $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 并进样观察其分离效果。图 3、图 4 结果表明, 淋洗液 KOH 的浓度在 20mmol 时, 各阴离子基团的分离效果较好。

2.2 浸渍滤膜种类的选择

考虑到大气中氟化物的含量比较少, 故滤膜的空白值的大小对测定结果的影响相当重要。依滤膜的制作方法, 分别使用 $0.33\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH、K₂HPO₄、CH₃COOK、HCOONa 和 Na₂CO₃ 溶液制作滤膜各 10 张, 并测定其空白值。表 2 结果表明, CH₃COOK 和 HCOONa 滤膜的空白值非常大, NaOH、K₂HPO₄ 和 Na₂CO₃ 滤膜的空白值较小。故应选用 NaOH、K₂HPO₄ 和 Na₂CO₃ 滤膜, 但由于 NaOH、Na₂CO₃ 滤膜表面比较脆硬, 采样时容易破

裂。而 K_2HPO_4 滤膜比较柔韧,且吸收效率更好,空白值更低,因此,最佳滤膜为 K_2HPO_4 滤膜。

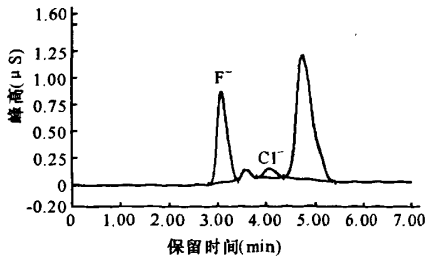


图3 20mmol · L⁻¹ KOH 的色谱

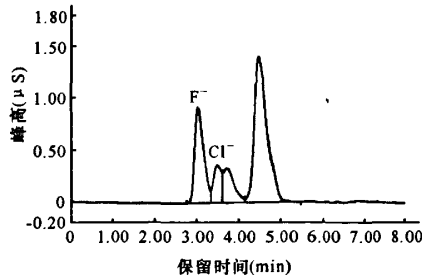


图4 25mmol · L⁻¹ KOH 的色谱

表2 不同浸渍滤膜的空白值

种类	空白值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	种类	空白值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
NaOH	2.1769	HCOONa	95.5396
K_2HPO_4	2.2530	Na_2CO_3	3.0263
CH_3COOK	33.4284		

2.3 样品预处理的条件优化

样品处理的条件主要有:洗脱液种类、超声波清洗的时间以及样品溶液的 pH 值。

2.3.1 不同洗脱液对测定结果的影响

本实验制作碱滤膜采集大气中的氟化物,所以洗脱液使用酸类。在相同酸度的条件下,对加有相同量的 F^- 的滤膜进行洗脱,其他条件一致。比较其测定结果,寻找洗脱效率较高的洗脱液。表3结果表明, HNO_3 作为洗脱液时,洗脱效果最好。

表3 不同洗脱液洗脱结果

洗脱液种类	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	平均值 (μg)	加入量 (μg)	洗脱率 (%)
HCl	2.149	211.6	300	70.5
	2.082			
HNO_3	2.493	246.3	300	82.1
	2.434			
H_2SO_4	2.392	234.3	300	78.1
	2.294			

2.3.2 超声波提取时间对测定结果的影响

在其他条件相同的情况下,改变超声波清洗的时间,对加有相同量 $100\mu\text{g} \cdot \text{ml} F^-$ 的滤膜进行清洗。清洗时间分别为 10min, 15min, 20min, 25min, 30min。图5结果表明,超声波清洗时间在 20min 时,测定结果已达到最大值。

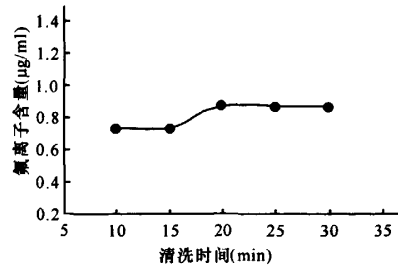


图5 不同清洗时间的测定结果

2.3.3 样品溶液 pH 值对测定结果的影响

实验使用的淋洗体系为 KOH 溶液体系,进样溶液的 pH 值为 7~12。按实验方法处理样品,以 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} NaOH$ 调一系列不同 pH 值的样品溶液。图6结果表明,进样溶液的 pH 值为 11~12 时,测定结果最好。

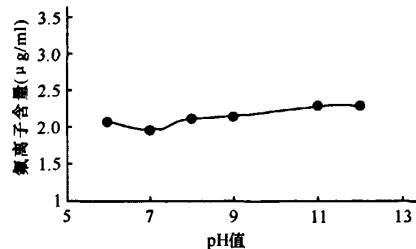


图6 不同 pH 值的测定结果

2.4 共存阴离子的干扰试验

配制 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 等阴离子浓度均为 $5\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的混合溶液,测试其干扰情况。图7结果表明,常见阴离子在本实验条件下均能与 F^- 很好的分离,不干扰 F^- 的测定。

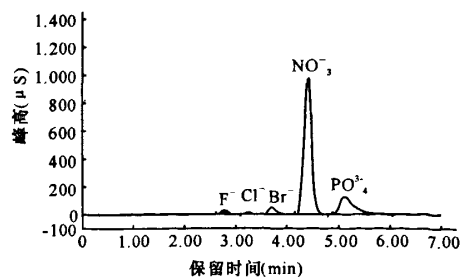


图7 阴离子干扰实验

2.5 方法精密度及检出限

取同一天采样的样膜 5 张,按优化的实验样品

处理方法处理,然后上机进样测定,结果见表4。经计算, RSD 为1.846%,精密度良好。

表4 方法精密度试验

样品编号	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	样品编号	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
1	2.302	4	2.287
2	2.294	5	2.340
3	2.353		

取10张 K_2HPO_4 浸渍的空白膜,依优化的实验样品处理的方法处理空白膜,测定其空白值并计算其检出限。测定结果见表5。经计算,实验标准偏差为0.01299,检出限($k=3$)为 $0.083\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$,结果达到环境监测的要求。

表5 检出限试验

样品编号	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	样品编号	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
1	0.225	6	0.240
2	0.230	7	0.237
3	0.241	8	0.222
4	0.211	9	0.213
5	0.203	10	0.231

2.6 稳定性和重现性实验

在选定条件下,对样品溶液配制后立即测定和放置1h、24h、48h后进行测定。表6结果表明,放置不同时间测定的结果均无明显变化,表明体系稳定性良好。

表6 稳定性试验

放置时间 (h)	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	放置时间 (h)	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
0	3.033	24	3.048
1	3.131	48	3.136

配制 $5\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的平行样7个,并分别测定。结果见表7, RSD 为0.535%,表明本实验方法的重现性良好。

表7 重现性试验

样品编号	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	样品编号	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
1	5.085	5	5.109
2	5.132	6	5.082
3	5.084	7	5.110
4	5.047		

2.7 加标回收试验

在选定条件下,往空白滤膜中加入一定量的 F^- 标准溶液,按优化的样品处理方法处理,测定其结果

如表8所示,平均回收率为97.50%。

表8 回收率试验结果

加入量(μg)	测定值(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)
500	485.25	97.05	97.50
500	487.54	97.51	
540	526.59	97.52	
540	528.23	97.82	

2.8 样品测定

选用 $100\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量,采样时间设为24h,在南宁市同一点位使用5台仪器同时采用 K_2PO_4 滤膜采集平行样品。将采集结束后的滤膜样品小心地从采样夹中取出,对折,放入聚乙烯塑料袋中,现场密封,编号,同时做好相关记录。将样品膜剪成小碎块(约 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$),放入50ml聚乙烯塑料杯中,加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液25.0ml,先搅拌后,使用超声波清洗器中提取20min。加入13.0ml $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,搅拌,过滤。定容至100ml,此时 pH 值约为11。混匀、进样到仪器测定。表9测定结果显示,南宁空气中 F^- 的日均值含量为 $1.64\mu\text{g}/\text{m}^3$ (换算成标准状态),低于国家环境空气质量标准(污染物浓度限值:日均值 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

表9 样品测定结果

样品	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	样品	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
空白1	0.247	空白5	0.211
空白2	0.213	样品1	2.343
空白3	0.239	样品2	2.248
空白4	0.203	样品3	2.474

3 结束语

本文采用离子色谱法对空气中氟化物的测定进行研究。通过一系列试剂选择与条件试验,找到了离子色谱法测定空气中氟化物的合适色谱条件、采样的滤膜以及样品预处理的条件。在选定仪器条件下,用该方法测定空气中氟化物的含量,平均结果为 $1.64\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。平均回收率为97.50%;检出限为 $0.083\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$;精密度试验中, RSD 为1.864%;重现性试验的 RSD 为0.535%。与传统的国标方法氟离子选择电极法相比,离子色谱法的突出优点是能同时分析多组分,样品前处理简单。从分析方法与结果来看,离子色谱法灵敏度高,检出限低,选择性好,操作简单,节省时间等特点,用于实际样品的检

(下转第279页)

表6 样品含量测定结果

批号	平均含量 (mg/g)	批号	平均含量 (mg/g)
20080401	16.70	20090404	16.93
20081201	15.94	20090801	18.66
20081202	16.25	20091201	14.84

3 结束语

通过对双山颗粒剂的提取溶剂、提取方法和提取时间等因素进行考察,确定最佳的提取条件为50%乙醇超声30min。根据含量较多的3,5位羟基黄酮类化合物可与硝酸铝试液显色后在一定波长下有最大吸收峰的特点,在供试品溶液中加入硝酸铝,又加入亚硝酸钠和氢氧化钠,使其在碱性溶液中呈红色,显色反应在60min内稳定。实验考察了亚硝酸钠-硝酸铝-氢氧化钠显色系统中,不同加入量与不同放置时间对实验结果的影响,最终确定加入5%

亚硝酸钠溶液1ml,摇匀,放置6min,再加入10%硝酸铝溶液1ml,放置6min,再加入1mol/L的氢氧化钠溶液5ml,放置15min后测量。所得结果最佳。

本文实验表明,使用分光光度法测定双山颗粒中总黄酮的含量,该方法简便、快速、准确,可以作为双山颗粒剂的质量控制方法。

参考文献:

- [1] 郭亚健,范莉,王晓强,等.关于 NaNO_2 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - NaOH 比色法测定总黄酮方法的探讨[J].药物分析杂志,2002,22(2):97-98.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:2005年版:一部[M].北京:化学工业出版社,2005:576.
- [3] 罗兰,郭丽冰,曾常青.大山楂丸总黄酮的含量测定[J].时珍国医国药,2007,18(9):2207-2208.

(责任编辑:韦廷宗)

(上接第276页)

测,结果令人满意。由于滤膜法采样本身的不稳定性,它不像碱液吸收法的空白值那么稳定。而空白值的不稳定会直接影响测定结果的准确性,为了降低空白值对分析结果的影响,必须在每次分析中,将每批经磷酸氢二钾浸渍过的空白滤膜随机抽取5张左右,按样品测定方法测定其氟含量,取平均值为该批滤膜的空白值。

参考文献:

- [1] 傅若农,牟世芬.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [2] 吴伟杰.氟离子检测方法的改进及离子色谱法的应用

[J].广东化工,2005(8):69.

- [3] 邹汉法,张玉奎,卢佩章.高效液相色谱法[M].北京:科学出版社,1998.
- [4] 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.
- [5] GB/T 15434-1995,环境空气氟化物质量浓度的测定—滤膜-氟离子选择电极法[S].
- [6] 陈宁,于彦彬,刘嵘.离子色谱法测定氟化物的干扰及其消除[J].理化检验2化学分册,2000,36(2):70.

(责任编辑:韦廷宗)