

文章编号: 0254-5357(2010)01-0039-04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

燃烧水解-离子选择电极法测定植物样品中氟含量的方法改进

赵怀颖¹, 孙德忠¹, 吕庆斌²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京市计量检测科学研究院, 北京 100029)

摘要: 对燃烧水解-离子选择电极法测定氟离子含量的方法进行改进。采用标准溶液添加法绘制标准曲线, 用去离子水吸收, 操作简单, 减少了误差, 适用于低氟植物样品的测定。方法检测限为 0.45 $\mu\text{g/g}$, 回收率为 90.2% ~ 109.7%。将改进的电极法应用于低氟植物试样的检测, 结果与离子色谱法测定值相符。

关键词: 燃烧水解; 离子选择电极法; 标准溶液添加; 氟化物; 植物样品

中图分类号: O657.15; O613.41 文献标识码: B

Determination of Fluoride in Plant Samples by Combustion Hydrolysis-Ion Selective Electrode Method

ZHAO Huai-ying¹, SUN De-zhong¹, Lü Qing-bing²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Beijing Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: Fluoride in plant samples were determined by improved combustion hydrolysis-ion selective electrode method. Deionized water was substituted of NaOH solution as absorption liquid and standard solution addition method was used for calibration, which obviously simplified the operation and reduced the determination errors. The detection limit of method for fluoride is 0.45 $\mu\text{g/g}$ and the recovery is 90.2% ~ 109.7%. The improved method has been applied to the determination of trace fluoride in plant samples and the results are in agreement with those from ion chromatography method.

Key words: combustion-hydrolysis; ion-selective electrode method; standard solution addition; fluoride; plant sample

生态地球化学调查是一项基础性、公益性的地质调查工作, 为经济、社会、科学的可持续发展提供依据。生物样品中的氟是生态地球化学调查的必测元素, 其含量很低, 甚至只有 0. $x \sim x \mu\text{g/g}$ 。与必需的微量元素一样, 氟化物对人体健康既有益又有害, 因此氟化物含量的准确测定极为重要。测定生物样品中低含量的氟在地质行业实验室一直是个难题, 作者查阅了相关文献^[1-5], 经过实验, 本文确定使用燃烧热解前处理方法, 离子选择电极法测定全量氟, 结果比较理想。

用离子选择电极法测定氟离子含量时须先做标准曲线, 一般方法是配制一系列不同浓度的标准溶液进行测定, 此法程序较复杂, 易引入人为操作误差。而采用标准溶液添加法来制作标准曲线, 仅需在一份缓冲溶液中, 用微量移液器连续添加小体积的标准溶液来制作标准曲线, 操作简单, 经实验验证曲线线性较好。将传统方法 NaOH 溶液作吸收介质改为去离子水作吸收液, 测定前不需调节 pH 值, 简化了操作。用 GBW 07602、GBW 07605 等植物标准物质验证了方法的准确度。

收稿日期: 2009-03-22; 修订日期: 2009-06-23

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助(1212010660902)

作者简介: 赵怀颖(1982-), 女, 新疆克拉玛依市人, 实习研究员, 从事化学分析测试方法研究。

E-mail: rainnowying@gmail.com.

1 实验部分

1.1 仪器

710A 酸度计/离子浓度计(美国 Thermo 公司)。

ORION CHN090 复合式氟离子电极(美国 Thermo 公司)。

1.2 标准和主要试剂

氟标准储备溶液:称取 0.2210 g 经 95 ~ 105℃ 干燥 4 h 冷却后的 NaF,溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀,置于冰箱中保存。此溶液相当于含氟 1.0 mg/mL。

氟标准溶液:临用时,将氟标准储备溶液稀释至含氟 10 μg/mL、100 μg/mL 的标准溶液。

离子强度调节剂(TISAB)^[4]:称取 145 g NaCl、7.35 g 柠檬酸三钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O),量取 143 mL 乙酸,溶于约 600 mL 水中,慢慢加入 400 g/L NaOH 溶液(容量瓶用自来水冷却),用酸度计测定 pH,调节 pH 至 5.0 ~ 5.5,最后用去离子水定容至 1000 mL。

所用试剂均为分析纯,水为新鲜去离子水。

1.3 实验步骤

开启离子浓度计使之稳定,用水冲洗电极后,将电极插入盛有零点溶液(取 5 mL 离子强度调节剂 TISAB,用去离子水稀释至 50 mL)的烧杯中,杯中放有套聚乙烯管的铁搅拌棒,在电磁搅拌中平衡,待电位稳定后(注意必须有充分的时间待电极稳定,较低浓度的样品要保证较高的空白电位绝对值^[6-7],否则测定时浓度会出现负值),即通过连续添加标准液测量其电位值(实验中电位值每 2 min 波动小于 0.7 mV 视其为稳定)。标准溶液电位值测定结束后,用水冲洗电极,再用零点溶液平衡电极,使其空白电位与测定标准曲线前一致,然后再进行样品测试^[8-9],最好保证样品浓度由低到高进行测试。

1.3.1 常规标准曲线法

分别移取 10 μg/mL 氟标准溶液 0.0、1.0、2.0、5.0 mL 以及 100 μg/mL 氟标准溶液 1.0、2.0 mL 于 50 mL 比色管中,加离子强度调节剂 5 mL,用去离子水定容至刻度,摇匀。分别倒入 50 mL 烧杯中,在电磁搅拌下测定电极电位值。此标准系列相当于含氟 0.0、0.2、0.4、1.0、2.0、4.0 μg/mL。也可根据待测样品氟含量选择其他浓度范围的标准曲线点。

1.3.2 连续标准液添加法绘制标准曲线

取 5 mL 离子强度调节剂,加去离子水稀释至

50 mL,根据所测样品氟离子含量选择合适的标准曲线浓度范围,设计不同的浓度梯度,用微量移液器依次添加不同体积的 10 μg/mL 和 100 μg/mL 的氟标准溶液,待电极稳定后测定电位值^[10]。表 1 为所选定的一个浓度梯度,注意添加总体积不可过大,以免影响溶液的总离子强度。

表 1 连续标准液添加法浓度梯度

Table 1 The concentration gradient of standard solution addition

步骤	$\rho(\text{F})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		$V_{\text{添加}}/\text{mL}$	步骤	$\rho(\text{F})/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		$V_{\text{添加}}/\text{mL}$
	标准浓度	测定值 ^①			标准浓度	测定值 ^①	
1	10	0.02	0.1	6	10	0.57	2.0
2	10	0.04	0.1	7	10	0.91	2.0
3	10	0.08	0.2	8	100	1.80	0.5
4	10	0.12	0.2	9	100	3.54	1.0
5	10	0.20	0.4				

① 测定值为分别向 50 mL 溶液中持续添加 10 μg/mL、100 μg/mL 氟标准溶液后的测定结果,每一步添加的体积为 $V_{\text{添加}}$ 。

1.3.3 试样的处理与测定

植物样品采用高温燃烧水解法处理。温度 1000℃,氧气流量 300 mL/min,电热套加热使蒸馏瓶中水沸腾。称取 1 g(精确至 0.0001 g)试样于瓷舟中,表层用 0.2 g 左右的石英砂覆盖(防止样品爆燃);将装有 15 mL 去离子水的 50 mL 比色管放在冷凝管下端接收冷凝液。

进样时分 3 次将试样推进高温炉,推进时速度不可太快,并且要掌握好推进距离,切勿冒大量黑烟,否则结果偏低。进样时先将瓷舟放置在管式炉低温区部分,停留 4 min,使样品缓慢燃烧、碳化;第 1 次将瓷舟 1/2 推进高温区口,停留 2.5 min;第 2 次将瓷舟全部推进高温区口,停留 2.5 min;最后将瓷舟推至高温区中部,继续停留约 12 min。在整个操作过程中,调节蒸馏瓶内水的蒸发量,使比色管内吸收液控制在(41 ± 3) mL。

燃烧水解完成后,取出瓷舟,移开比色管,加 5 mL 离子强度调节剂,用去离子水定容至刻度,摇匀,倒入 50 mL 烧杯中,在电磁搅拌下测定电极电位值。

1.3.4 标准曲线的绘制

以电极电位值为纵坐标,氟离子浓度的对数为横坐标,由计算机绘制标准曲线。根据试样电位值在曲线上求得试样溶液中氟离子含量。

1.3.5 结果计算

试样中氟的含量按下式进行计算:

$$w(\text{F}) = \frac{\rho(\text{F}) \times V}{m}$$

式中, $w(\text{F})$ —试样中氟的含量 ($\mu\text{g}/\text{g}$); $\rho(\text{F})$ —试样溶液中氟的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$); m —试样质量 (g); V —试样溶液总体积 (mL)。

2 结果与讨论

2.1 吸收介质对测定结果的影响

燃烧水解法测定植物样品中的氟含量,传统方法是采用 NaOH 溶液作为吸收液^[4]。本实验选用含量高低不同的植物标准物质 GBW 07603、GBW 10016、GBW 07605,采用燃烧水解法进行前处理,分别采用 NaOH 溶液和去离子水作为吸收介质吸收,并采用电极法进行测定。其中, NaOH 吸收介质是采用 $15 \text{ mL } 0.2 \text{ mol/L NaOH}$ 溶液作为吸收液,燃烧水解完成后,取出瓷舟,移开比色管,在比色管内加 $1 \sim 2$ 滴酚酞指示剂,用 HNO_3 中和至红色消失,再加入 5 mL 离子强度调节剂,用去离子水定容至刻度,摇匀,测定。

由表 2 可知,采用去离子水就能很好地吸收燃烧过程中释放出的氟,即使高含量样品 (GBW 07605) 也不会丢失。采用去离子水作为吸收介质,首先测定前不需要调节 pH 值,操作简单;其次样品溶液基体简单,标准溶液和样品溶液基体更加接近,而且有利于其他方法 (如离子色谱法) 的测定。

表 2 不同吸收介质分析结果比较

Table 2 Analytical results of F in National Standard Reference Materials with different absorbing media

标准物质 编号	标准值	$w(\text{F})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			
		NaOH 吸收液		去离子水吸收液	
		分次测定值	平均值	分次测定值	平均值
GBW 07603	23 ± 4	22.1 20.5 19.4	20.7	21.7 21.4 19.3	20.8
GBW 10016	52 ± 14	60.5 57.6	61.2	57.2 63.9	61.4
		60.3 66.4		60.9 63.5	
GBW 07605	320 ± 31	337 330 310	316	302 304 305	315
		291 314		315 349	

2.2 连续标准液添加法标准曲线

采用表 1 连续标准液添加法浓度梯度测定,绘制标准曲线,结果如图 1 所示,可以得到良好的线性相关性。与常规标准曲线法相比,只需配制一份溶液,操作简单,减少了误差,而且电极能更快地达到电位平衡,大大缩短了电极响应时间。对于低氟植物样品,方便将标准曲线上的点做得更加密集,保证了实验的准确性。

此外,改用连续标准液添加法绘制标准曲线后,可以先测定样品溶液的电位值,再测定标准溶

液的电位值。这样可根据样品的电位值来确定标准溶液的连续添加量,即确定标准曲线的最低和最高浓度,在实际测定中比常规方法要方便,避免了标准曲线浓度范围不合适的问题。

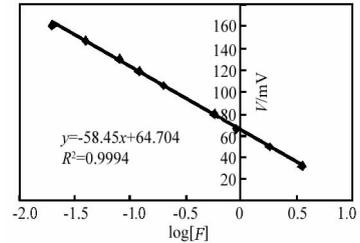


图 1 连续标准液添加法标准曲线

Fig. 1 The calibration curve of standard solution addition

2.3 两种标准曲线测定植物标准物质结果比较

分别采用常规标准曲线法和连续标准溶液添加法来测定,绘制标准曲线,进行植物标准物质的测定,由表 3 结果看出,采用两种标准曲线测定结果接近,与标准值的相对误差均较小,数据准确可靠,测定结果可信。

表 3 两种标准曲线测定植物标准物质

Table 3 Analytical results of F in plant National Standard Reference Materials with two calibration methods

标准曲线 绘制法	标准物质 编号	$w(\text{F})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				相对误差 RE/%
		标准值	分次测定值	平均值		
常规标准 曲线法	GBW 07602	24 ± 3	20.6 24.0 22.1	21.2	-11.67	
	GBW 07603	23 ± 4	19.7 19.9 22.2	20.6	-10.43	
	GBW 07605	320 ± 31	358 335 306 315 310	325	1.56	
连续标准 液添加法	GBW 07602	24 ± 3	19.4 22.1 20.5	20.7	-13.75	
	GBW 07603	23 ± 4	21.7 21.4 19.3	20.8	-9.57	
	GBW 07605	320 ± 31	296 337 330 314 310	317	-0.94	

2.4 方法检测限

检测限是指某一分析方法在给定的可靠程度内可以从样品中检测待测物质的最小浓度或最小量。离子选择电极法规定某一方法的标准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时,其交点所对应的浓度值即为检测限^[11]。

经多次试验,由标准曲线计算得到吸收液的检测限为 9.00 ng/mL ,对应样品检测限为 $0.45 \mu\text{g}/\text{g}$ 。此外实验中发现,电极平衡时间越久,空白电位的绝对值越大,检测限越低,所以对于低浓度

样品的测定必须有充分的时间待电极稳定。

2.5 低氟植物样品的加标回收率

采用标准液添加法绘制标准曲线,测定低氟植物样品中的氟含量。由于低氟植物样品没有合适的定值标准物质,实验测定了样品的加标回收率。

处理植物样品小麦粉 BGS-1、大米粉 BGS-2 时,另外平行称取两份试样于瓷舟中,在样品中部分别加入 1 μg 氟标准溶液(即 100 μL 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),先用样品覆盖再覆盖石英砂,测定样品的回收率(R)。表 4 数据表明,采用电极法测定低氟植物样品中氟的含量,加标回收率为 90.2% ~ 109.7%。

表 4 回收率试验

Table 4 Recovery test of the method

样品	$w(\text{F})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率 $R/\%$
BGS-1	1.08	90.2
(小麦粉)	1.21	105.3
BGS-2	1.23	109.7
(大米粉)	1.50	105.8

2.6 电极法与离子色谱法测定结果比较

吸收液用 0.45 μm 水性滤膜过滤后,离子色谱法测定(色谱条件:戴安 DX-600 色谱仪,AS18 色谱柱,18 mmol/L NaOH 淋洗液,抑制器电流 45 mA)。表 5 数据对比表明,电极法所得结果与离子色谱法测定结果相近。

表 5 低氟植物样品测定

Table 5 Analytical results of trace fluoride in plant samples

样品 编号	样品 种类	$w(\text{F})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		样品 编号	样品 种类	$w(\text{F})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
		电极法	色谱法			电极法	色谱法
BGS-1	小麦粉	1.15	1.20	GSB-25	胡萝卜	2.14	1.77
BGS-2	大米粉	1.37	1.43	GSB-26	芹菜	6.67	5.02
GSB-22	四川米	1.49	1.44	GSB-27	山东大葱	12.0	10.2
GSB-23	岳阳米	1.50	1.10	GSB-30	绿茶	121	125
GSB-24	河南小麦	1.33	1.08				

3 结语

(1) 用燃烧水解法测定植物样品中的氟含量,将传统方法 NaOH 溶液作吸收介质改为去离子水作吸收介质,不仅能很好地吸收燃烧过程中释放出的氟,高含量样品也不会丢失;而且测定前不需要调 pH 值,操作简单,标准溶液和样品溶液基体更加接近,有利于其他方法的测定。

(2) 改用标准溶液添加法绘制标准曲线,仅需

配制一份缓冲溶液,通过添加不同体积的标准溶液来达到浓度梯度,不需配制一系列标准溶液;操作简单,省时省力,而且可以避免配制多份溶液的人为误差;在测量过程中,电极始终浸泡在缓冲溶液中,改进了传统方法转换标准时需要把电极从溶液中取出的操作,减少了电极在不同浓度尤其是低浓度标准溶液中达到平衡所需的响应时间,减少了测量误差。在植物标准物质的测定中,与传统方法结果一致。

(3) 改进的电极法,吸收液的检测限为 9.00 ng/mL,对应样品检测限为 0.45 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。应用于低氟植物样品 BGS-1、BGS-2 的测定时,加标回收率在 90.2% ~ 109.7%。

(4) 本实验用改进的电极法测试不同种类的植物样品,并用离子色谱法进一步验证了测定结果的准确性。为保证实验的准确度和精密度,须注意下列事项:必须有充分的时间待电极稳定,较低的浓度须更长的时间,保证有较高的空白电位值;搅拌速度须一致;测量温度、测量标准曲线和样品时的空白电位应尽量保持一致。

4 参考文献

- [1] 徐霞,应兴华,段彬伍. 食品中氟的赋存形态及其分析方法[J]. 分析与检测,2005,31(9):79-81.
- [2] 吕玉新,陈辉霞,潘峰. 生物及矿物样品中总氟测定方法的比较[J]. 黑龙江环境通报,2001,25(1):51-54.
- [3] 薛媛红. 生物及矿物总氟测定研究[J]. 河南机电高等专科学校学报,2001,9(2):29-33.
- [4] 冯福建,刘晓平,虞江萍. 环境样品中氟的测定[J]. 卫生研究,2004,33(3):288-291.
- [5] 高宏宇,杨祥,宋桢桢,周朝昕. 热水解-离子选择电极法测定海相碳酸盐岩石中的氟[J]. 岩矿测试,2009,28(2):139-142.
- [6] 谢协忠,贾传义,张玉镭,蒋惠,曹颖. 标准校正法测定水中的 F^- [J]. 山东农业大学学报:自然科学版,2004,35(2):251-253.
- [7] 黄泽南,黄畅. 论氟电极的空白电位值及其对测定结果的影响[J]. 理化检验:化学分册,1999,35(6):270-273.
- [8] 赵雅芳. 离子选择电极测定氟常见的问题[J]. 甘肃环境研究与监测,1999,12(4):181-184.
- [9] 王俊荣. 离子选择电极法测定氟化物过程中的质量控制[J]. 中国测试技术,2005,31(3):113-114.
- [10] 苏筱军,王清华. 微量注射器加标测定水中氟的离子选择电极法[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(3):362.
- [11] 朱辉. 环境监测中的检测限问题[J]. 青海环境,1997,7(3):142-143.